



HAL
open science

Élaboration et caractérisation de capteurs de gaz à base de nanofils de ZnO

Clotaire Chevalier César

► **To cite this version:**

Clotaire Chevalier César. Élaboration et caractérisation de capteurs de gaz à base de nanofils de ZnO. Autre. Université Paris-Est, 2013. Français. NNT : 2013PEST1173 . tel-00975072

HAL Id: tel-00975072

<https://theses.hal.science/tel-00975072>

Submitted on 7 Apr 2014

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Thèse de doctorat d'Université Paris-Est

Champ disciplinaire

Science des matériaux

AUTEUR

Clotaire CHEVALIER-CESAR

TITRE

Elaboration et caractérisation d'un réseau de nanofils de ZnO par méthode hydrothermale et son application à la détection de gaz

Thèse soutenue le 18 décembre 2013

Jury :

Rapporteurs :

M. Gilles LERONDEL

Professeur - Université Technologique de Troyes

M. Yong CHEN

Professeur - Ecole Normale Supérieure de Paris

Examineurs :

M. Tarik BOUROUINA

Professeur - Université Paris-Est ESIEE

Mme Fatima Zahra BOUANIS

Chargé de Recherche - Ecole Polytechnique de Palaiseau

Mme Martine CAPO-CHICHI

Ingénieur de Recherche - Université Paris-Est MLV

Directrice :

Mme Yamin LEPRINCE-WANG

Professeur - Université Paris-Est MLV

A celle qui a toujours été présente depuis le premier jour.

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein de l'équipe Nanomatériaux du Laboratoire de Physique des Matériaux Divisés et Interfaces (LPMDI) de l'Université Paris-Est Marne-la-Vallée.

Je tiens tout d'abord à remercier le Professeur Madame Yamin Leprince-Wang, directrice de cette thèse, et Madame Martine Gnambodoe Capo-Chichi, Ingénieur de Recherche du LPMDI, qui m'ont dirigé, encadré et soutenu tout au long de cette thèse, d'avoir fait preuve de patience et de m'avoir donné des conseils avisés. Je leur exprime ainsi toute ma reconnaissance.

Je tiens à remercier Monsieur Gilles Lerondel, Professeur de l'Université Technologique de Troyes et Monsieur Yong Chen, Professeur de l'Ecole Normale Supérieure de Paris d'avoir accepté de rapporter les travaux de cette thèse.

J'adresse mes remerciements à Monsieur Dapeng Yu, Professeur de l'Université de Pékin en Chine, pour nous avoir permis d'effectuer des caractérisations de photoluminescence et de microstructure durant cette thèse.

Je voudrais exprimer un profond remerciement et un amical salut à feu Monsieur Gilles Catillon, Ingénieur de Recherche du Laboratoire Géomatériaux et Environnement (LGE) pour son aide sur les mesures DRX et sa bonne humeur en toutes circonstances.

Je souhaite également remercier Monsieur Hubert Sizun, responsable du pôle de conception mécanique du LPMDI, pour son travail et sa disponibilité chaleureuse lors de la construction des différents dispositifs et accessoires nécessaires à ce travail.

Je remercie enfin tous les chercheurs et doctorants du laboratoire pour leur accueil et leur sympathie à mon égard durant ces trois années.

Table des matières

Introduction générale	5
Chapitre I. Introduction et état de l'art	
I-1. Les capteurs de gaz	9
I-1-1. Généralités sur les capteurs de gaz	9
I-1-2. Capteurs à base d'oxydes métalliques	12
I-1-2-1. Oxydes métalliques	12
I-1-2-2. Principaux paramètres d'un capteur de gaz	13
I-1-2-3. Morphologie et dimensions caractéristiques d'un capteur	16
I-1-3. Conception d'un capteur	18
I-2. Principe d'interaction gaz/capteur	20
I-2-1. Principes physiques	20
I-2-1-1. Adsorption	21
I-2-1-2. Désorption	22
I-2-2. Mécanismes réactionnels	24
I-2-2-1. Principe général	24
I-2-2-2. Gaz réducteur/oxydant (cas de EtOH, NH ₃ , CH ₃ -CO-CH ₃)	33
I-2-2-3. Influence de l'humidité et de la température	38
I-2-2-4. Influence du dopage	41
I-2-3. Interaction gaz/capteur nanostructuré 1D	45
Conclusions du Chapitre I	54
Bibliographie	55
Chapitre II. Elaboration et caractérisation d'un réseau de nanofils d'oxyde de zinc ZnO	
II-1. Généralités et applications de ZnO (Etat de l' Art)	65
II-1-1. Généralités sur ZnO	65
II-1-2. Nanostructures de ZnO	68
II-1-3. Applications des nanostructures de ZnO	76
II-2. Synthèse de nanofils de ZnO	85
II-2-1. Méthodes de synthèse de nanofils de ZnO	85

II-2-2. Synthèse de nanofils de ZnO par voie hydrothermale	97
II-2-2-1. Réactifs et substrats.....	97
II-2-2-2. Dépôt d'une couche tampon	98
II-2-2-3. Croissance de nanofils par voie hydrothermale	100
II-3. Etude de l'influence des paramètres de croissance sur les propriétés des nanofils de ZnO	102
II-3-1. Influence de la méthode d'élaboration	102
II-3-1-1. Influence du réacteur.....	102
II-3-1-2. Influence de la température initiale.....	105
II-3-2. Effet du pH de la solution de croissance	108
II-3-3. Effet de la température de croissance.....	112
II-3-4. Effet du temps de croissance	114
II-3-5. Effet du recuit sur les propriétés optiques des nanofils de ZnO.....	129
Conclusions du chapitre II.....	138
Bibliographie.....	139

Chapitre III. Propriétés de détection des gaz d'un réseau de nanofils ZnO

III-1. Capteurs à base de nanofils de ZnO (état de l'art)	154
III-1-1. Méthodes de mesures	154
III-1-1-1. Mesures électriques	154
III-1-1-2. Mesures optiques	158
III-1-2. Etude bibliographique des protocoles de mesures	161
III-1-2-1. Température de travail.....	161
III-1-2-2. Prétraitement de l'échantillon.....	162
III-1-2-3. Mode de mesures et conditionnement du gaz cible.....	163
III-1-3. Différentes conception d'un capteur.....	163
III-2. Dispositif de mesure.....	168
III-2-1. Elaboration du capteur à base de nanofils de ZnO	168
III-2-1-1. Choix du substrat	168
III-2-1-2. Réalisation des électrodes.....	168
III-2-2. Conception d'une chambre de mesure	170
III-2-2-1. Installation et enceinte de mesure.....	170
III-2-2-2. Méthodes de mesure	171

III-2-2-3. Mode opératoire.....	172
III-3. Propriétés de détection des gaz	172
III-3-1. Propriétés électriques des nanofils de ZnO.....	172
III-3-2. Caractérisation de détection des gaz par spectroscopie UV	175
III-3-3. Caractérisation électrique de détection des gaz.....	183
III-4. Perspectives	190
Conclusions du Chapitre III.....	192
Bibliographie	194
Conclusion générale et perspectives.....	199
Annexes.....	201

Introduction générale

Le domaine de la détection d'espèces potentiellement nocives représente un important axe de recherche pour des raisons d'hygiène & sécurité. Bien que l'économie actuelle impacte sur les statistiques, celles-ci ont montré une augmentation du marché des capteurs depuis ces 5 dernières années selon les rapports O-S-D de IC Insight¹ dont les ventes devraient atteindre un nouveau record dans les prochaines années. Les capteurs de gaz ont de nombreux domaines d'applications parmi lesquels nous pouvons citer :

- Domestique : détection de fuite de monoxyde de carbone et méthane (chaudières à gaz), de butane (bouteilles de gaz), de fumées, etc.
- Industriel : détection de vapeurs de solvants toxiques (chloroforme, acétone, hexane, etc...) ou de gaz explosifs (hydrogène, propane).
- Automobile : éthylométrie, contrôle de la qualité de l'air dans l'habitacle, détection dans les pots catalytiques, capteurs de fuite pour les batteries à hydrogène.
- Environnemental : détection du niveau de pollution en zone urbaine, dans les lieux publics à forte fréquentation ou milieux confinés (sous-sols, parkings, salles blanches, aéro-spatial).
- Militaire : détection de gaz mortels tels que : monoxyde de carbone, phosgène, sarin, VX.
- Recherche : contrôle et suivi du niveau de gaz selon les domaines tels que l'hydrogène pour le stockage de l'énergie, les solvants dans la chimie, des

¹ <http://www.icinsights.com/news/bulletins/Record-Sales-Continue-In-Optoelectronics-Sensors-And-Discretes/>

hydrocarbures dans le domaine biologique et la détection de dioxyde de carbone, d'ozone, de particules fines d'échappement dans le domaine environnemental.

Cette liste non exhaustive d'applications montre le réel besoin d'une technologie fiable en la matière de détection.

Parmi les principaux types de capteurs de gaz, ceux à base de semi-conducteurs présentent plusieurs avantages tels qu'une intégration aisée dans un système complet de détection, des faibles coûts de production et d'entretien. De plus, ils se montrent sensibles à une grande variété de gaz différents avec des temps de réponse relativement courts. Toutefois, ces capteurs souffrent d'une faible sélectivité.

Plusieurs oxydes métalliques ont été étudiés (WO_3 , SnO_2 , TiO_2 ,...) parmi lesquels ZnO suscite un engouement croissant depuis ces dernières années. ZnO présentent des propriétés physico-chimiques intéressantes qui sont envisagées dans des domaines comme l'optique avec les lasers, la récupération d'énergie piézoélectrique ou photovoltaïque, la détection d'espèces gazeuses ou liquides.

L'émergence des nanotechnologies, grâce à des méthodes d'élaboration contrôlées, a montré une amélioration des performances des capteurs constitués de ces nanostructures grâce à leur grand rapport *Surface/Volume*. Une grande variété de nanostructures de ZnO peut être obtenue, certaines ont montré une nette amélioration des performances par rapport à des couches minces, une diminution de la température de fonctionnement et une augmentation de la sensibilité.

Le travail de cette thèse est focalisé sur la synthèse d'un réseau de nanofils de ZnO par méthode hydrothermale, une méthode peu onéreuse et facile à mettre en œuvre ; ainsi que sur l'étude de ses propriétés de détection des gaz.

Ainsi, le premier chapitre expose l'état de l'art dans le domaine des capteurs de gaz à base d'oxydes métalliques et l'influence de la morphologie de la couche sensible.

Les principes fondamentaux à l'interaction gaz/capteurs sont rappelés et les mécanismes réactionnels présentés avec l'influence de paramètres tels que l'humidité, la température ou le dopage sur ces mécanismes. Un modèle d'interaction basé sur un capteur nanostructuré unidimensionnel est proposé.

Le second chapitre présente l'état de l'art dans la synthèse de nanostructures de ZnO. Les différentes nanostructures de ZnO actuellement étudiées dans le domaine de la recherche et leurs applications sont présentées. Les principales méthodes de synthèse de nanofils de ZnO sont détaillées. Ensuite, nous avons présenté de façon détaillée les différentes étapes de la synthèse de nanofils de ZnO par voie hydrothermale, choisie dans ce travail. Plusieurs paramètres d'influence sont étudiés et discutés tels que la température et le pH de la solution de croissance, mais également l'influence du temps de croissance sur la morphologie et les propriétés optiques des nanofils.

Le troisième chapitre étudie les propriétés de détection des gaz des nanofils de ZnO précédemment synthétisés. Cette caractérisation est effectuée à l'aide de deux méthodes : une méthode basée sur la mesure électrique et la variation de la résistance en présence de gaz ; la seconde méthode est une mesure optique par spectroscopie UV. Les nombreuses perspectives sont proposées à la fin de ce chapitre pour compléter les travaux non achevés dans cette thèse.

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

Chapitre I

Introduction et état de l'art

Ce chapitre expose les notions générales concernant la détection des gaz. Nous présenterons les différents types de capteurs à l'étude et commercialisés, avec une attention particulière portée sur les capteurs à base d'oxydes métalliques. Nous verrons les caractéristiques essentielles à un capteur ainsi que les mécanismes fondamentaux de la détection des gaz.

Les capteurs de gaz

Cette partie porte essentiellement sur la présentation des détecteurs, leurs fonctionnements et les différents éléments qui les composent.

I-1-1. Généralités sur les capteurs de gaz

Un capteur de gaz peut être décrit comme un système capable de réagir et de nous avertir de la présence d'un gaz, grâce à la modification d'une ou plusieurs de ses propriétés aisément mesurables telles que la conductivité en surface, l'absorption spectroscopique, etc. Par exemple, une réaction chimique entre un gaz et un composant du détecteur peut être suivie et quantifiée par des méthodes d'analyses spectroscopique

ou chromatographique. Ainsi le capteur apparaît comme un des maillons composant le système de mesure au complet (Figure I-1).

Dans un premier temps, le matériau hôte du capteur va recevoir et réagir avec le gaz (Figure I-1(a)). L'information résultante de l'interaction entre les deux sera ensuite détectée et analysée (Figure I-1(b)). La réception et l'analyse des informations seront finalement effectuées au moyen d'un appareil de mesure spécifique qui dépend du type de réactions mises en jeu (Figure I-1(c)) [1].

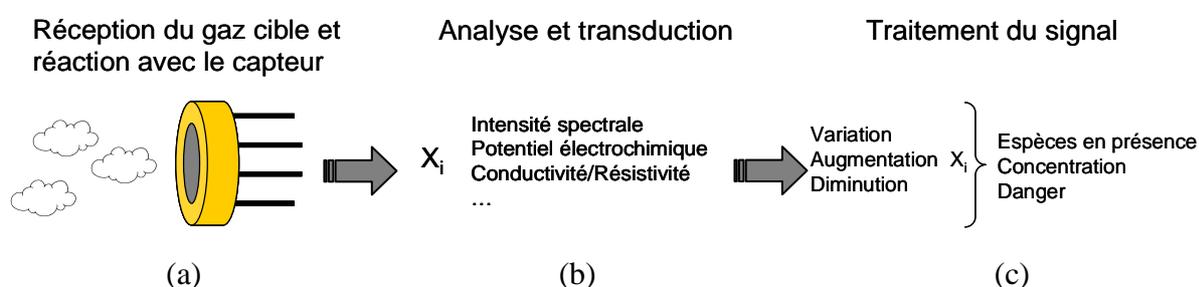


Figure I-1. Schéma représentatif des différentes parties composant un détecteur de gaz.

En effet, plusieurs techniques permettent de mettre en évidence les réactions liées à la détection d'espèces gazeuses, telles que des mesures électriques, des techniques spectroscopique ou chromatographique. Les techniques basées sur la spectroscopie et la chromatographie permettent de mettre en évidence la formation ou la disparition d'espèces gazeuses, tandis que celles basées sur la mesure électrique n'en sont pas capables. Mais pour la conception des capteurs, les dispositifs de mesure électrique peuvent être aisément intégrés dans des systèmes « embarqués », alors que des appareils de mesure spectroscopique nécessitent un équipement plus important ou l'utilisation de technologie plus onéreuse. Ceci illustre aussi la complexité du choix du système de l'analyse, puisque les moyens mis en place pour la mesure dépendent de la grandeur que l'on souhaite étudier. Ainsi, plusieurs grandes familles de capteurs de gaz apparaissent suivant le type de mesures réalisées. Parmi ces familles, nous pouvons citer

les détecteurs électrochimiques, les détecteurs basés sur la combustion catalytique et les détecteurs semi-conducteurs avec une variation de la résistance. Un récapitulatif des caractéristiques des différents types de détecteurs est présenté dans le Tableau I-1.

	Electrochimique	Combustion catalytique	Semi-conducteur	Conductivité thermique	Absorption Infrarouge
Sensibilité	+	+	++	--	++
Sélectivité	+	--	-	--	++
Précision	+	+	+	+	++
Temps de réponse	-	+	++	+	-
Stabilité	--	+	+	+	+
Solidité	-	+	+	+	++
Entretien	+	++	++	+	-
Coût	+	++	++	+	-
Intégration dans un système embarqué	-	+	++	+	--
légende					

Tableau I-1. Etude comparative des caractéristiques des grandes familles de capteurs [2].

A partir du Tableau I-1, nous pouvons conclure qu'aucun matériau miracle n'existe pour obtenir un détecteur idéal et que nous devons faire des compromis nécessaires pour optimiser la performance. Nous pouvons aussi constater que les détecteurs à base de semi-conducteurs présentent un grand nombre d'avantages par rapport aux autres types de détecteurs. En effet, ces derniers montrent une grande sensibilité pour un temps de réponse parmi les plus courts, ils sont économiques et leur miniaturisation notamment dans le domaine de l'électronique, permet de les intégrer aisément dans un système complet de détection. Les capteurs de gaz à base de semi-

conducteurs apparaissent donc comme des candidats très prometteurs et à ce titre, ils ont suscités beaucoup d'attention dans le domaine de la recherche depuis ces dix dernières années.

Dans le cadre de cette thèse, nous focalisons nos études sur les capteurs de gaz à base de semi-conducteurs, sachant que le matériau hôte choisi est l'oxyde de zinc (ZnO) grâce à ses propriétés semi-conductrices. Nous allons donc développer dans les paragraphes suivants les méthodes de conception de ces capteurs ainsi que les mécanismes physiques liés à leur détection.

I-1-2. Capteurs à base d'oxydes métalliques

Pour répondre à un besoin croissant et exigeant, les détecteurs doivent être performants. Cela signifie que le capteur doit être sensible à une faible (voire très faible) quantité de gaz ; il doit être sélectif vis-à-vis d'un gaz ; le processus doit être réversible et son temps de réponse doit être le plus court possible ; le dispositif doit être facilement miniaturisé avec à terme, comme objectif, une production industrielle. A ce jour, aucun matériau ne remplit simultanément tous ces critères et seuls les capteurs à base d'oxydes métalliques ; incluant les semi-conducteurs. Un des éléments essentiels constituant ces capteurs est la couche sensible semi-conductrice dont la conductivité dépend de l'environnement avec lequel elle interagit.

I-1-2-1. Oxydes métalliques

Beaucoup d'oxydes métalliques ont été étudiés et utilisés dans les capteurs de gaz. Le Tableau I-2 présente les principaux oxydes métalliques commercialisés et étudiés dans le domaine de la détection de gaz. Une grande variété d'oxydes a été

étudiée tels que des oxydes binaires, des oxydes ternaires, mais aussi des oxydes complexes.

Modèle de détecteurs commercialisés	Gaz détectés
HS129 (SnO ₂)	Isobutane, propane, éthanol, hydrogène
HS131 (SnO ₂)	Isobutane, méthane, propane
HS134 (SnO ₂)	Monoxyde de carbone
Oxydes étudiés [Références]	Gaz détectés
SnO ₂ [3, 4]	Ethanol, monoxyde de carbone, dioxyde d'azote
In ₂ O ₃ [5]	Dioxyde d'azote
ZnO [6-13]	Ethanol, méthanol, acétone, ammoniac, benzène, chlorobenzène, toluène,
TiO ₂ [14, 15]	Monoxyde de carbone, dioxyde d'azote, dioxygène
WO ₃ [16, 17]	Dioxyde d'azote, ammoniac
SnWO ₄ [18]	Sulfure d'hydrogène, dihydrogène
Mg _x Zn _y Fe _z O [19]	Dihydrogène, monoxyde de carbone, oxyde de diazote

Tableau I-2. Principaux oxydes métalliques commercialisés et étudiés dans le domaine de la détection de gaz.

I-1-2-2. Principaux paramètres d'un capteur de gaz

Parmi les grandeurs caractéristiques qui décrivent les performances d'un capteur, la sensibilité, la sélectivité et le temps de réponse sont des paramètres essentiels.

La sensibilité correspond à la variation de la grandeur mesurée, engendrée par une variation de la concentration en gaz. Elle se définit par la relation suivante :

$$Sensibilit\acute{e}(X)_p = \left| \frac{\Delta X}{\Delta C} \right|_p \quad (\acute{E}quation I-1)$$

Avec X la grandeur mesurée (par exemple, R pour une résistance, U pour une tension, I pour une intensité électrique ou ϕ pour une intensité lumineuse),

C la concentration du gaz,

pour un jeu de paramètres p (température, pression, humidité).

Mais dans la pratique, [la réponse relative](#) est la grandeur la plus souvent employée dans la littérature, qui correspond au rapport entre les grandeurs mesurées dans l'air (R_{air} , U_{air}) et en présence du gaz (R_{gaz} , U_{gaz}). Elle s'exprime, dans le cas d'un gaz oxydant, par :

$$R ponse_{relative} = \frac{R_{gaz}}{R_{air}} \quad \text{ou} \quad R ponse_{relative} = \frac{R_{gaz} - R_{air}}{R_{gaz}} \quad \acute{E}quation I-2$$

et dans le cas d'un gaz réducteur, par :

$$R ponse_{relative} = \frac{R_{air}}{R_{gaz}} \quad \text{ou} \quad R ponse_{relative} = \frac{R_{air} - R_{gaz}}{R_{air}} \quad \acute{E}quation I-3$$

Un capteur est d'autant plus sensible qu'une faible variation de concentration du gaz entraînera une variation importante de la résistance mesurée. La sensibilité (ou la réponse relative) est un des points forts des capteurs à base d'oxydes métalliques dont la variation de la résistance peut être mesurée pour des concentrations de l'ordre du ppm (partie par million) voir de la centaine ppb (partie par milliard) [20].

[La sélectivité](#) d'un capteur est également un paramètre déterminant. Cette sélectivité va permettre de discriminer un gaz cible au sein d'un mélange de gaz. Elle se

définit comme le rapport des sensibilités (ou des réponses relatives) entre deux gaz pour une même concentration en gaz :

$$Sélectivité_{gaz1/gaz2} = \frac{Réponse_{relative(gaz1)}}{Réponse_{relative(gaz2)}} \quad \text{Équation I-4}$$

Contrairement à la sensibilité, la sélectivité des capteurs conçus à base d'oxydes métalliques apparaît comme leur point faible. En effet, ceux-ci apparaissent peu sélectifs vis-à-vis d'un gaz en particulier à moins de recourir à des traitements de dopage du semi-conducteur.

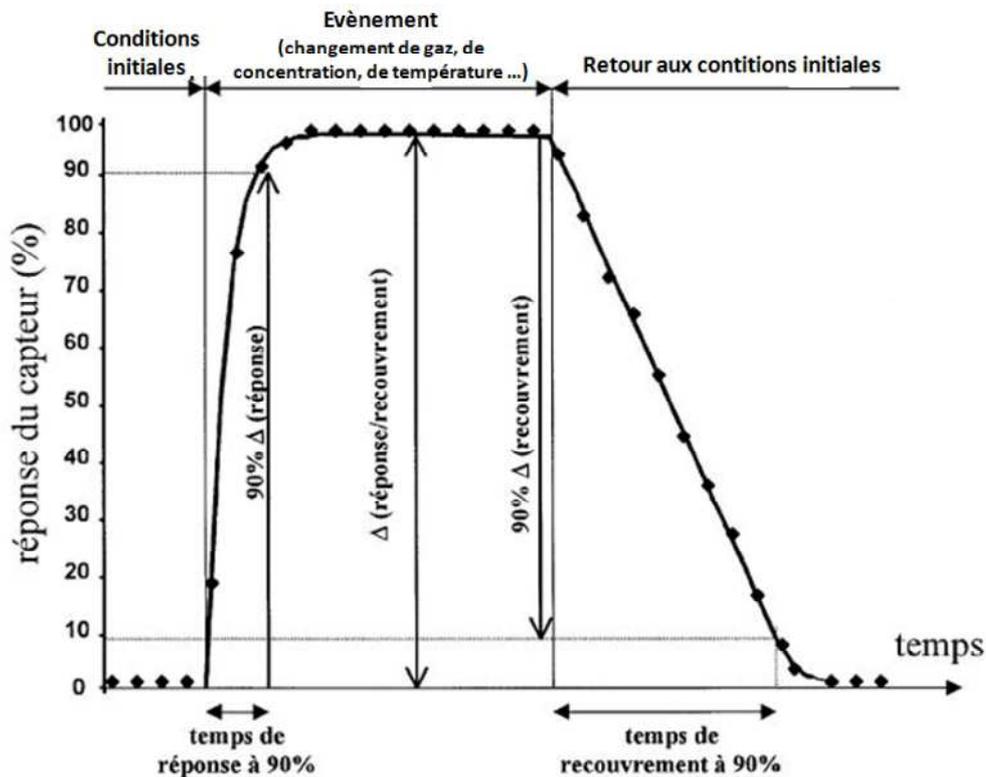


Figure I-2. Schéma représentatif des temps de réponse et de recouvrement d'un capteur de gaz à base de semi-conducteur [21].

Le troisième paramètre critique d'un capteur est son temps de réponse qui correspond au temps mis par le capteur pour réagir suite à la mise en présence d'un gaz.

A l'inverse, le temps de réaction suite au retrait du gaz est appelé le temps de recouvrement. En pratique ces temps caractéristiques sont pondérés d'un facteur 0,9, puisque au-delà de 90%, le temps de réaction n'évolue plus linéairement, ceci est valable aussi bien pour la mise en présence que pour le retrait du gaz (voir Figure I-2).

I-1-2-3. Morphologie et dimensions caractéristiques d'un capteur

La surface d'interaction entre le gaz et le matériau hôte, appelée surface spécifique, est primordiale pour un capteur. En effet, elle est le siège du mécanisme réactionnel qui va conduire à la détection du gaz. Plus cette surface sera importante, plus le signal résultant de l'interaction sera intense. L'augmentation de cette surface est donc un moyen d'améliorer la réponse du détecteur et au final sa sensibilité. Dans le passé, beaucoup d'études ont été réalisées sur des films d'oxydes métalliques [16, 22-30]. Or la surface spécifique dans le cas d'un film compact n'est autre que la surface géométrique, le gaz ne peut accéder au volume du matériau. Dans le cas des matériaux poreux, le gaz peut pénétrer dans le volume grâce aux pores et sa surface spécifique est donc beaucoup plus importante que la simple surface géométrique [24, 31-33]. L'un des challenges scientifiques a été d'augmenter cette surface spécifique tout en minimisant le volume qui ne participe pas à l'interaction avec le gaz. La mise au point de nouvelles méthodes d'élaboration adaptées a conduit à l'émergence des matériaux nanostructurés. Les propriétés de ces nanomatériaux permettent de contourner les limites/barrières rencontrées avec les matériaux sous forme de couche mince.

Grâce à leurs structures nanométriques, les nanomatériaux possèdent une surface spécifique très importante pour un faible volume occupé, leur conférant ainsi un grand facteur d'aspect, ce dernier est défini comme :

$$\text{Facteur d'aspect} = \frac{\text{Surface spécifique}}{\text{Volume du matériau}} \quad \text{Équation I-5}$$

La valeur du facteur d'aspect dépend de la morphologie du matériau synthétisé. Une grande variété de morphologies de tailles nanométriques peut être obtenue à ce jour, telles que des nanoparticules [34], nanofils [35-37], nanotiges [38, 39], nanotubes [15, 40], nano-bandes, nano-hélices, nano-anneaux, nano-brosses, nano-fleurs [41], nano-étoiles [42-44], nano-disques [45].

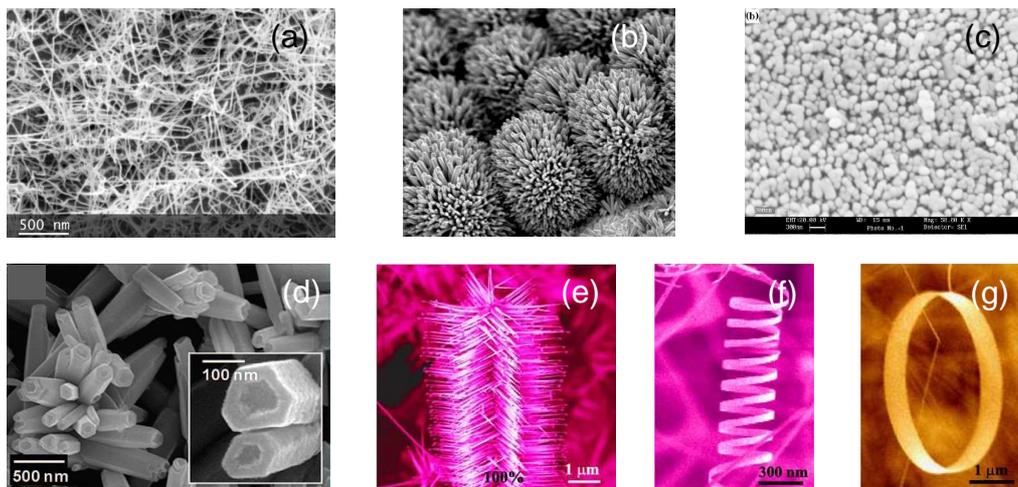


Figure I-3. Différentes morphologies de nanostructures telles que des nanofils (a)[46], des nano-oursins (b)[47], des nanoparticules(c)[48], des nanotubes (d), des nano-brosses (e)[49], des nano-hélices (f)[50], des nano-anneaux (g)[51].

Ces nanostructures peuvent être élaborées directement sur un substrat solide [9, 52] ou bien synthétisées dans une première étape en solution ou en poudre, puis déposées sur un support solide dans une seconde étape [13, 53]. Quel que soit le mode d'élaboration choisi, celui-ci doit préserver une surface de réaction la plus grande possible. Il n'est donc pas judicieux de synthétiser le matériau hôte sous forme de nano-disque si l'une des surfaces sert de contact avec le support, dans ce cas la surface spécifique potentielle serait divisée par deux. Dans le même raisonnement, si le matériau hôte est composé des nanotiges/nanofils, ils ne doivent pas être couchés sur le substrat afin de préserver au maximum la surface spécifique. A partir de ces exemples,

nous pouvons constater l'importance du contrôle de l'orientation des nanostructures lors de l'élaboration du matériau hôte d'un capteur.

I-1-3. Conception d'un capteur

Les capteurs réalisés à base d'oxydes métalliques sous forme solide sont constitués généralement de :

- une couche sensible d'oxyde/semi-conducteur, qui va interagir directement avec le gaz cible.
- des électrodes afin d'effectuer des mesures électriques et de suivre le processus d'interaction.
- un système chauffant (facultatif) permettra de contrôler et réguler la température de la couche sensible.

Ces différents éléments sont généralement répartis selon le schéma de la Figure I-4. La simplicité de conception d'un tel système fait du capteur à base d'oxyde métallique un matériau très adapté et économique pour la production de détecteurs de gaz.

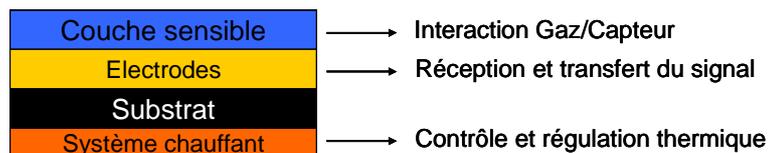


Figure I-4. Schéma des différentes parties constituant un capteur solide.

Les électrodes vont permettre d'établir un contact électrique avec la couche sensible de manière à mesurer sa réponse au gaz en conduisant les charges du matériau hôte au circuit de mesure extérieur. La géométrie et la nature du matériau choisi pour les électrodes doivent favoriser le transfert d'un maximum de charges de la couche sensible

vers le circuit de mesure. Le matériau le plus couramment utilisé pour réaliser les électrodes est l'or (Au) pour sa stabilité à long terme en milieu gazeux et sous température. Bien que d'autres éléments tels que le platine (Pt) ou l'aluminium (Al) soient également employés pour l'élaboration des électrodes dans les capteurs de gaz.

La Figure I-5 représente quelques exemples de géométries d'électrode parmi les plus répandues dans la littérature.

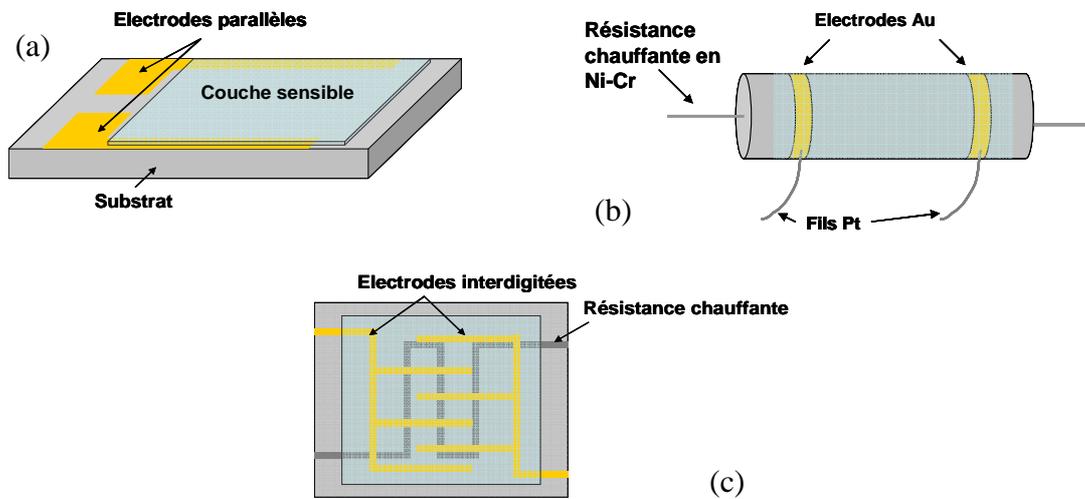


Figure I-5. Exemples de géométries d'électrode : parallèles (a) et (b), ou inter-digitées (c).

Il existe aussi d'autres géométries beaucoup plus complexes, comme le montre la Figure I-6, où les distances entre les électrodes inter-digitées sont contrôlées permettant la mesure de temps de diffusion.

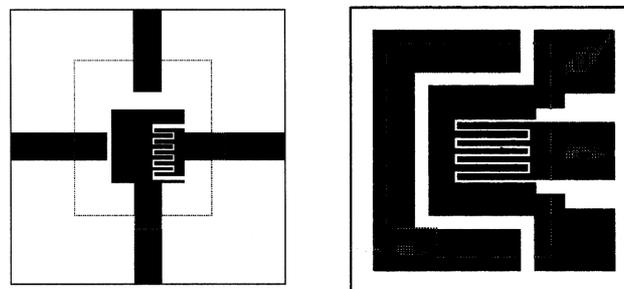


Figure I-6. Exemples de multi-électrodes à géométrie complexe [54].

L'élément chauffant situé en dessous de la couche sensible et des électrodes, permet de contrôler et réguler la température de la couche sensible. En effet, l'interaction entre le gaz et la couche sensible, comme beaucoup de réactions, est thermiquement activée. Dans ce cas, la température joue alors un rôle important dans la détection du gaz. Par conséquent, le matériau utilisé et la géométrie des électrodes sont donc également des paramètres à prendre en compte lors de la conception d'un capteur de gaz. L'utilisation des métaux tels que le platine (Pt), le titane (Ti), l'alliage nickel/chrome (Ni/Cr) garantie une stabilité sur une large gamme de température et également une bonne longévité. Une autre méthode de chauffage consiste à placer la cavité de mesures dans un four. Ainsi il n'est pas nécessaire de placer un système chauffant sur le substrat.

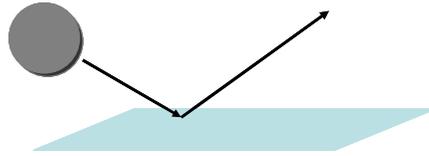
I-2. Principe d'interaction gaz/capteur

Cette partie traite essentiellement des mécanismes élémentaires de physique des surfaces, relatifs au fonctionnement d'un capteur de gaz.

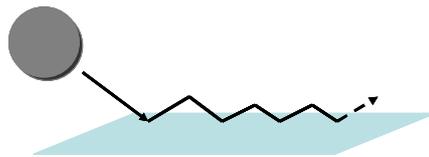
I-2-1. Principes physiques

Lorsqu'une surface est mise en présence d'un milieu gazeux, celle-ci va interagir avec le milieu. Les molécules de gaz vont entrer en collision avec la surface du matériau hôte de par l'agitation thermique. Nous pouvons alors distinguer trois cas de figure :

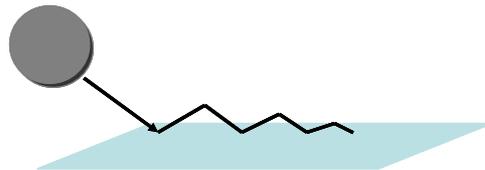
- Le phénomène de « scattering », la molécule gazeuse percute la surface sous un choc élastique, perd très peu d'énergie et rebondit sur la surface.



- Le phénomène de « trapping », la molécule gazeuse perd de l'énergie lors de la collision mais en conserve suffisamment pour être mobile en surface.



- Le phénomène de « sticking », la molécule gazeuse dissipe beaucoup d'énergie et reste immobile en surface après la collision. C'est le phénomène sur lequel s'établit l'interaction gaz-captateur où se basera notre travail.



I-2-1-1. Adsorption

Le mécanisme de fixation d'une molécule gazeuse sur la surface d'un solide est appelé adsorption. La molécule gazeuse (appelée *adsorbat*) est adsorbée sur la surface du solide (appelé *adsorbant*) par des sites d'adsorption : atomes de métal ou d'oxygène, ou des lacunes. Selon la force de l'interaction entre les deux objets considérés, on distingue deux types d'adsorption : la physisorption et la chimisorption.

La dénomination de physisorption signifie une faible interaction entre la molécule gazeuse et la surface du solide (le matériau hôte en l'occurrence). Des forces de type Van der Waals ou électrostatiques sont mises en jeu, avec des chaleurs d'adsorption de 1 à 20 kJ/mol, mais aucun échange électronique n'a lieu entre la

molécule et la surface du matériau. Cette interaction ne nous permet pas de caractériser aisément la mise en présence d'un gaz.

Si l'interaction entre la molécule gazeuse et la surface fait intervenir des forces d'énergies plus élevées, avec des chaleurs d'adsorption de l'ordre de 40 à 200 kJ/mol, avec des échanges électroniques ayant lieu en même temps, il s'agit alors d'une adsorption de type chimique ou « chimisorption ». Ce type d'interaction est l'un des pivots dans le processus de détection de gaz puisque l'échange d'électrons entre les deux espèces va modifier les propriétés électroniques en surface du matériau hôte. La Figure I-7 illustre le principe de la chimisorption avec ses caractéristiques électriques. La chimisorption peut être moléculaire ou dissociative si la molécule se décompose en surface de l'adsorbant pour former des ions (aussi appelée ionosorption).

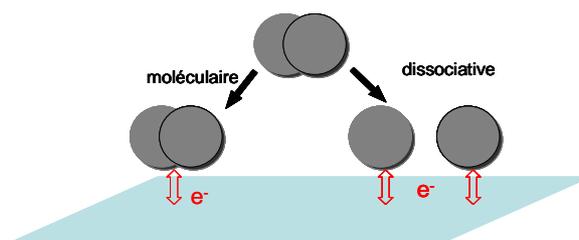


Figure I-7. Principe de la chimisorption moléculaire et dissociative.

Si l'on prend l'exemple d'une molécule d'oxygène (O_2), la chimisorption moléculaire s'effectue sous la forme O_2^- , alors que la chimisorption dissociative va conduire à la formation d'ions O^- à la surface de la couche sensible.

I-2-1-2. Désorption

La molécule ou ion adsorbé en surface peut quitter celle-ci sous certaines conditions, c'est le phénomène de désorption. Selon l'interaction envisagée, l'énergie nécessaire au départ de l'adsorbat sera plus ou moins importante. Ainsi, la physisorption

est aisément réversible alors que la chimisorption nécessitera un apport d'énergie plus important (chauffer et/ou pomper) et sera dans certains cas irréversible, on parle alors d'empoisonnement du matériau hôte pour un capteur.

Des recombinaisons entre les espèces adsorbées sur la surface et celles dans la phase gazeuse peuvent également conduire à la désorption. Les espèces adsorbées en surface (atomes, ions ou molécules) sont en équilibre thermique et peuvent se recombiner entre elles lors de leurs diffusions, et finalement elles se désorbent avec un apport d'énergie d'activation suffisante. Ce mécanisme est nommé recombinaison de Langmuir-Hinshelwood (Figure I-8).

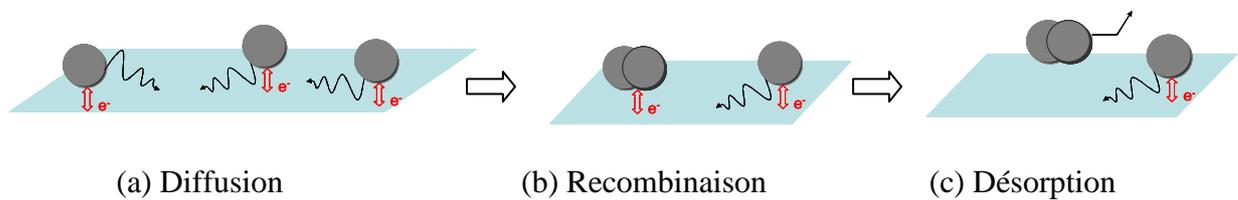


Figure I-8. *Recombinaison de Langmuir-Hinshelwood.*

Le second type de recombinaison observée correspond à un mécanisme de catalyse hétérogène nommé recombinaison de Eley-Rideal (Figure I-9). Dans ce mécanisme, une espèce en phase gazeuse va réagir avec une espèce adsorbée en surface du matériau hôte, de par l'équilibre des échanges entre ces deux milieux. La molécule (ou ion) dans la phase gazeuse va rentrer en collision avec une adsorbée sur la surface du matériau hôte conduisant à une réaction rapide entre les deux et une désorption du produit.

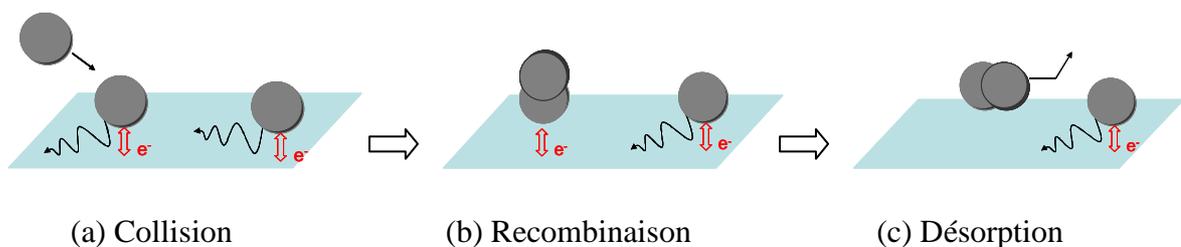


Figure I-9. *Recombinaison de Eley-Rideal.*

I-2-2. Mécanismes réactionnels

Nous venons de voir les principes relatifs à l'adsorption d'un gaz sur la surface du matériau hôte ainsi que sa désorption et les mécanismes de recombinaison qui l'accompagnent. Nous allons maintenant présenter les mécanismes qui se déroulent lors de la réaction d'adsorption. Dans une première partie, nous rappellerons les principes fondamentaux du mécanisme d'adsorption ; puis en seconde partie, nous l'illustrerons dans le cas des deux grandes familles de gaz oxydants et réducteurs.

I-2-2-1. Principe général

Nous avons vu précédemment que le phénomène d'adsorption regroupe deux types d'interactions selon les énergies mises en jeu. L'adsorption chimique ou chimisorption fait intervenir un échange de charges entre l'adsorbé et l'adsorbant, cet échange peut donc être suivi au cours de la réaction. L'étude de la réaction d'adsorption d'un gaz sur une surface solide montre l'établissement d'un équilibre dans l'échange entre les molécules adsorbées en surface et celles de la phase gazeuse, on parle alors d'isotherme d'adsorption. Plusieurs modèles d'isotherme d'adsorption existent, nous présenterons ici les deux modèles les plus souvent rencontrés.

Modèle de Langmuir

Etabli par Irving Langmuir en 1916 [55], ce modèle considère un taux de recouvrement uniforme de la surface du solide par une monocouche de molécules de gaz. Ce modèle est basé sur les hypothèses suivantes :

- L'adsorption s'effectue sur des sites déterminés (sites d'adsorption) et identiques avec une enthalpie d'adsorption fixe. Une seule molécule peut être adsorbée par site.

- Aucune interaction ne survient entre les molécules adsorbées, l'énergie de liaison entre la molécule adsorbée et son site d'adsorption ne dépend pas de la présence (ou de l'absence) d'autres molécules.
- Le nombre de sites d'adsorption est une donnée fixe caractéristique de la surface et ne dépend pas de la température ou du taux de recouvrement.

Modèle de Wolkenstein

Dans le modèle décrit par Wolkenstein [56], l'énergie d'activation de l'adsorption et la chaleur d'adsorption ne sont pas considérées uniformes et dépendent du taux de recouvrement de la surface de l'adsorbant. Ce modèle fait la distinction entre deux types de chimisorption :

- La chimisorption « faible » dans laquelle la molécule adsorbée interagit avec son site d'adsorption sans transfert de charge.
- La chimisorption « forte » où un défaut du matériau, électron ou trou, intervient dans la liaison conduisant à un transfert de charge. Plusieurs types de liaisons peuvent être identifiés selon leur caractère ionique ou homopolaire.

Une isotherme d'adsorption plus générale découle de ce modèle prenant en compte les niveaux d'énergie en surface du matériau adsorbant. Dans le cas d'un niveau donneur d'électrons à la surface d'un semi-conducteur de type n, elle se définit par :

$$\theta(p) = \frac{\beta p}{\beta p + 1} \quad \text{Équation I-6}$$

Avec θ le taux de recouvrement de la surface,

p la concentration en trous,

et β un facteur définit par :

$$\beta = b \left\{ f^0 \left[1 + \frac{\nu^-}{2\nu^0} \left(\frac{E_F - E_C}{k_B T} \right) \right] \right\}^{-1} \quad \text{Équation I-7}$$

b la constante d'adsorption du gaz (Pa^{-1})

f^0 la probabilité d'occupation des états chimisorbés faibles par des électrons

ν^- et ν^0 les fréquences des phonons

E_F et E_C les énergies des niveaux de Fermi et du bas de la bande de conduction

La molécule initialement dans la phase gazeuse va s'adsorbée en surface du matériau selon les mécanismes précédemment décrits. Dans le cas de la molécule chimisorbée (chimisorption forte), celle-ci va conduire à la formation des niveaux localisés en surface, de type accepteur (accepteurs d'électrons) qui vont être peuplés d'électrons ou de type donneur (donneurs d'électrons) qui vont être peuplés par des trous. Les espèces chimisorbées peuvent être alors considérées comme des impuretés dopantes qui introduisent des états de surface. Ces états en surface vont être chargés créant ainsi une charge de surface. La densité de charges par unité de surface est donnée par :

$$N^\pm = N^0(T; P) \exp\left(\frac{\nu^\pm - \varepsilon_s^\pm}{k_B T}\right) \quad \text{Équation I-8}$$

avec N_0 la densité de porteurs de charge,

où ν^\pm et ε_s^\pm sont illustrés dans la Figure I-10.

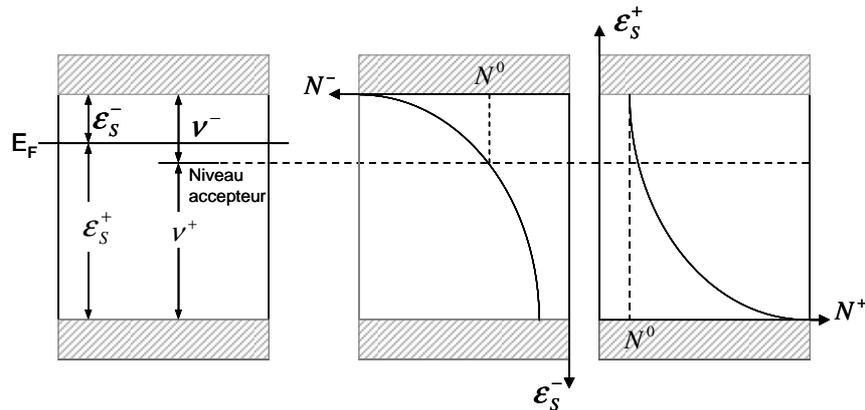


Figure I-10. Evolution des états de charges en fonction du niveau de Fermi du semi-conducteur.

Nous constatons alors que la concentration de ces états de charges dépend non seulement du niveau de Fermi du semi-conducteur étudié, mais aussi des niveaux formés dans la bande interdite du gaz.

Ces états de surface vont provoquer un phénomène de courbure de bandes en surface du matériau du fait des transferts de charges et du potentiel électrique qui en résulte (Figure I-11). Cet effet va dépendre du taux de recouvrement de la surface. Le matériau peut alors être considéré en deux parties : une couche en surface dont les propriétés sont altérées par la présence du gaz, appelée zone de déplétion, et d'une partie interne non influencée par le gaz (Figure I-11). La profondeur de cette zone de déplétion z_0 est directement liée à la longueur de Debye λ_D , qui dépend des propriétés électroniques du matériau (ici ZnO).

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_{ZnO} \epsilon_0 k_B T}{q^2 n_c}} \quad \text{Équation I-9}$$

- avec ϵ_{ZnO} la permittivité électrique du ZnO,
 n_c la densité volumique de porteur de charges dans le ZnO,
 q la charge élémentaire.

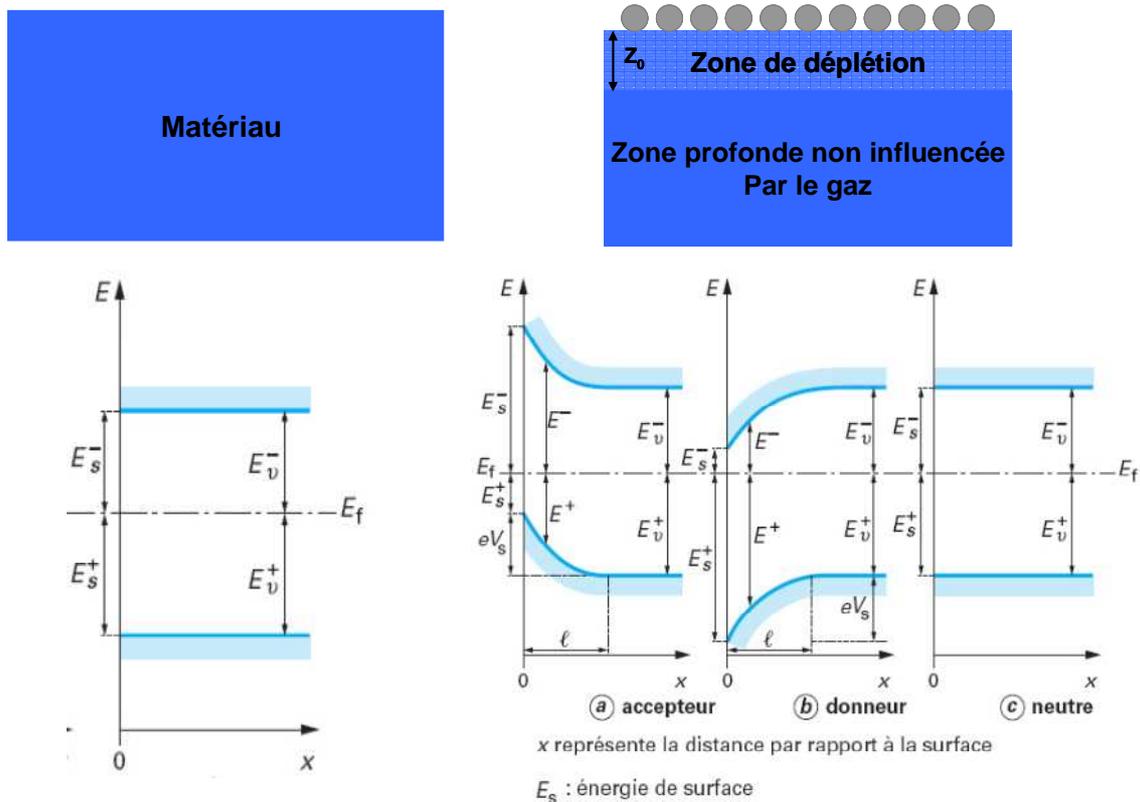


Figure I-11. Influence des niveaux de surfaces sur le diagramme de bandes d'énergie du matériau. A gauche, le matériau placé sous vide et à droite sous une atmosphère gazeuse suivant si les états de surface sont de types accepteurs (a), donneurs (b) ou neutres (c) [57].

Les échanges de charges entre le gaz et la surface du matériau engendreront une diminution ou une augmentation d'un certain type de charge qui modifiera la conductivité électrique en surface. Cette variation de la conductivité est la base du mécanisme de détection de gaz dans un capteur. Elle va être mesurée et nous renseignera sur la présence d'un gaz. La relation entre la conductivité et la pression partielle/concentration du gaz n'est pas toujours évidente, qui est d'autant plus difficile lorsqu'il y a un mélange de gaz.

Influence de la morphologie sur le modèle de conduction

Il est connu que la morphologie du matériau hôte joue un rôle très important, de par la surface spécifique vue précédemment mais également vis-à-vis des propriétés de transport à l'intérieur du matériau. Par exemple, si la couche sensible est un film épais (épaisseur $\gg z_0$), seul le volume correspondant à la zone de déplétion z_0 sera le siège de la réaction d'adsorption et de sa transduction, laissant le reste du matériau in affecté par les réactions en surface (Figure I-12(a)).

La densité des porteurs de charge ainsi que leurs mobilités varient suivant la profondeur dans le matériau, la conductivité évolue suivant la profondeur dans le matériau selon la relation suivante :

$$\sigma(z) = q \cdot n(z) \cdot \mu(z) \qquad \text{Équation I-10}$$

$n(z)$ la densité de porteur de charge,

$\mu(z)$ la mobilité des porteurs de charge.

La conduction se déroulant principalement dans la zone profonde non affectée par les réactions de surface, appelé canal de conduction (conductive channel). La zone de déplétion peut être considérée alors comme une perturbation.

Au contraire, si l'épaisseur du matériau est de l'ordre de z_0 (ex. le matériau hôte sous forme de film mince), il peut être entièrement affecté par les réactions de surface. Dans ce cas, la conductivité reste constante à travers tout le matériau et est gouvernée par les réactions qui se déroulent en surface (Figure I-12(b)).

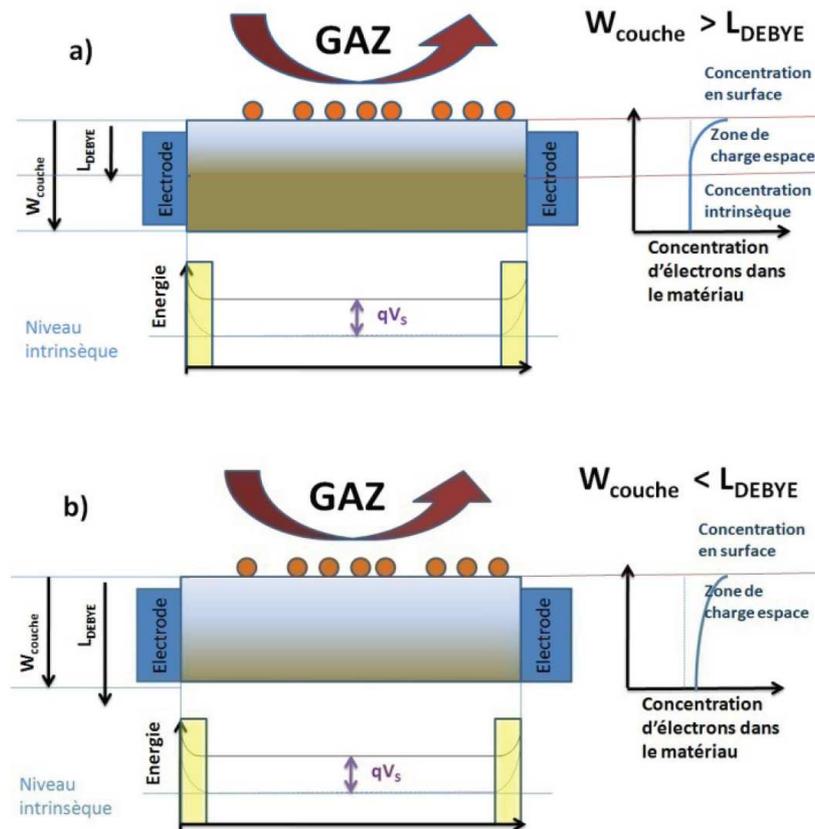


Figure I-12. Influence de l'épaisseur du matériau sur les propriétés de conduction intrinsèque.

Si nous considérons maintenant le fait que le matériau peut être compact ou poreux. Dans le cas des matériaux poreux, ceux-ci sont généralement constitués d'un agglomérat de grains laissant apparaître des contacts entre les grains, sources de barrières d'énergie (Figure I-13). La taille des grains joue un rôle prépondérant car suivant leurs dimensions par rapport à la zone de déplétion z_0 , la conduction des porteurs de charge dans le grain ne sera pas gouvernée par les mêmes phénomènes.

S'il existe un canal de conduction entre les grains avec l'apparition d'une faible barrière énergétique due à l'effet des joints de grains, alors la conduction reste gouvernée par les propriétés de transport intrinsèques du matériau. La conductance de la couche sensible s'exprime sous la forme :

$$G = A \sigma_b \exp\left(\frac{-qV_s}{k_B T}\right) \quad \text{Équation I-11}$$

avec A un facteur géométrique (m),
 σ_b la conductivité de cœur des grains (S/m),
 V_s la courbure de bande en surface du grain (V).

Si, au contraire, il n'existe aucun canal de conduction alors il y a une formation d'une barrière énergétique (barrière de Schottky) au niveau des joints de grains (Figure I-13(c)). Cette barrière va s'opposer au passage des électrons (dans un matériau de type n) et ainsi limiter la conduction.

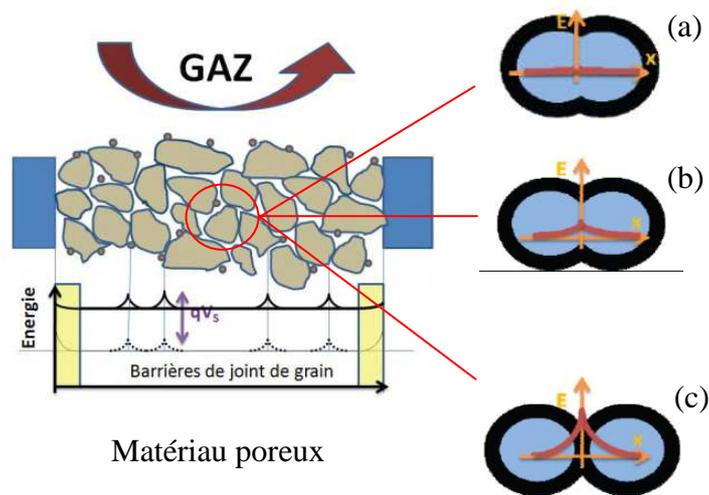


Figure I-13. Influence des joints de grain sur le modèle de conduction dans un matériau poreux.

Adsorption de l'oxygène

Le principe de fonctionnement des capteurs à base d'oxydes semi-conducteurs repose sur les variations de la conductivité due au dopage par l'adsorption de gaz sur la surface du matériau hôte. Le mécanisme réactionnel qui se déroule entre le capteur et le gaz cible (ou l'air), repose sur l'interaction entre ce dernier et les espèces oxygénées

adsorbées à la surface du matériau hôte [58-60]. Les oxydes métalliques étant constitués des lacunes d'oxygène dont leur concentration dépend de la méthode d'élaboration, ils vont naturellement réagir avec le dioxygène présent dans l'environnement. L'oxygène est donc le précurseur de la réaction de détection. Adsorbé en surface, il peut exister sous plusieurs formes suivant la température [61, 62], chaque forme ayant sa propre réactivité. A température ambiante, l'oxygène est présent en surface sous forme physisorbée $O_{2,phys.}$, mais il ne participe pas au mécanisme de détection. Pour des températures supérieures (à partir de $T = 160^{\circ}\text{C}$), l'oxygène va être chimisorbé sous la forme $O_{2,ads}^-$. A plus haute température ($T > 300^{\circ}\text{C}$), la chimisorption s'opérera sous forme dissociative O_{ads}^- et O_{ads}^{2-} (forme instable). Si toutefois la température est devenue trop importante ($T > 600^{\circ}\text{C}$), les oxygènes du réseau vont alors se mettre à migrer vers la surface et se désorber (Figure I-14).

Les équilibres correspondants sont les suivants [52, 63, 64]:

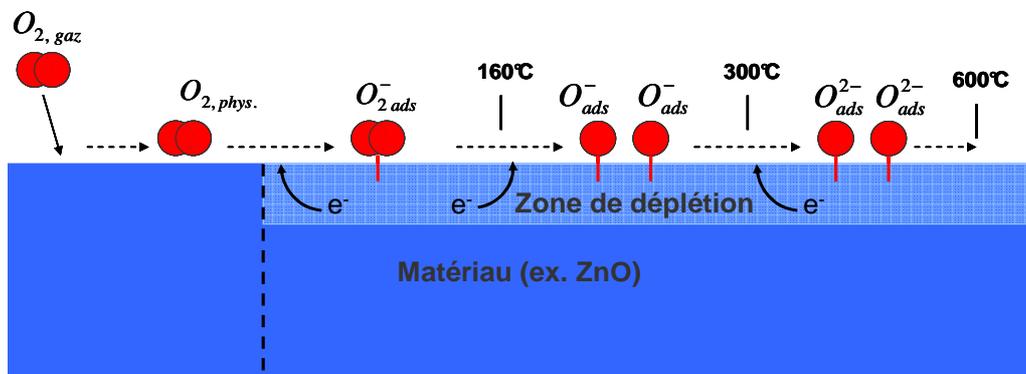
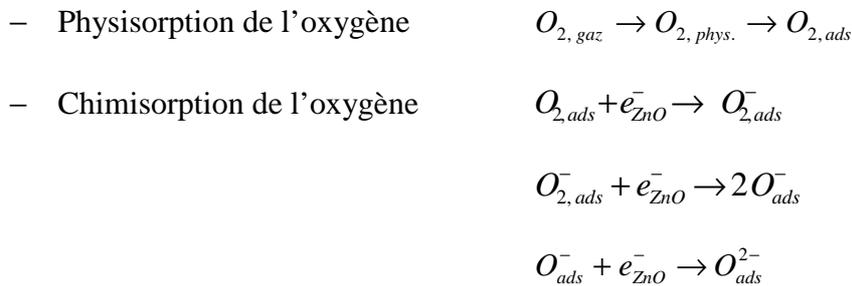


Figure I-14. Principe d'adsorption de l'oxygène sur la surface du capteur [64].

L'oxygène adsorbé en surface de la couche sensible, de par ses propriétés oxydantes, va capter des électrons de la bande de conduction du matériau hôte (ZnO), et ainsi laisser une zone appauvrie en électron à la surface de la couche sensible, la zone de déplétion. Cette déplétion électronique aura pour conséquence immédiate de diminuer la conductivité (ou augmenter la résistivité) en surface. L'effet inverse peut être observé chez des capteurs utilisant des semi-conducteurs de type p comme matériau hôte.

L'oxygène présent dans la phase gazeuse est à tout instant en équilibre avec l'oxygène adsorbé sur la surface du matériau hôte. De ce fait, tout phénomène à l'origine d'une variation de la quantité d'oxygène (en phase gazeuse ou adsorbé) entraîne une variation de la résistance.

I-2-2-2. Gaz réducteur/oxydant (cas de EtOH, NH₃, CH₃-CO-CH₃)

Nous venons de voir que pour la détection dans l'air, le gaz cible interagissait avec l'oxygène adsorbé en surface du matériau hôte. En général, devant les semi-conducteurs (type n et type p), les gaz peuvent être classés dans deux catégories suivant leur caractère oxydant ou réducteur.

Les gaz avec un caractère oxydant, tels que l'ozone O₃, le dioxyde d'azote NO₂ ou bien le dichlore Cl₂, vont capter les électrons de la bande de conduction du matériau hôte. Dans le cas de la détection dans l'air, des oxygènes sont adsorbés sur la surface du matériau hôte et le gaz va interagir avec ces oxygènes et piéger des électrons. Les mécanismes exacts conduisant à la détection du gaz sont encore méconnus et plusieurs phénomènes peuvent rendre délicat l'interprétation de la variation de conductivité. En effet, si l'oxygène est désorbé, soit par une diminution de la teneur en oxygène dans la phase gazeuse, soit par catalyse hétérogène avec le gaz cible, il laissera derrière lui un

site vacant (site d'adsorption) qui sera le siège d'une compétition entre plusieurs gaz susceptibles de s'y adsorber (Figure I-15).

Dans le cas d'un semi-conducteur de type n , la conduction est principalement électronique, la réaction avec le gaz oxydant va entraîner une diminution de la densité électronique à la surface du matériau et donc une diminution de la conductance. A savoir que pour un semi-conducteur de type p la conduction est lacunaire, le gaz va tout d'abord capter les électrons de la bande de conduction du matériau (qui sont en très faible quantité) puis ceux de la bande de valence laissant des trous derrière eux. Ce mécanisme va engendrer une augmentation de la concentration de lacunes et donc une augmentation de la conductivité en surface du matériau de type p . Le comportement d'un matériau de type p est donc l'inverse de celui d'un matériau de type n .

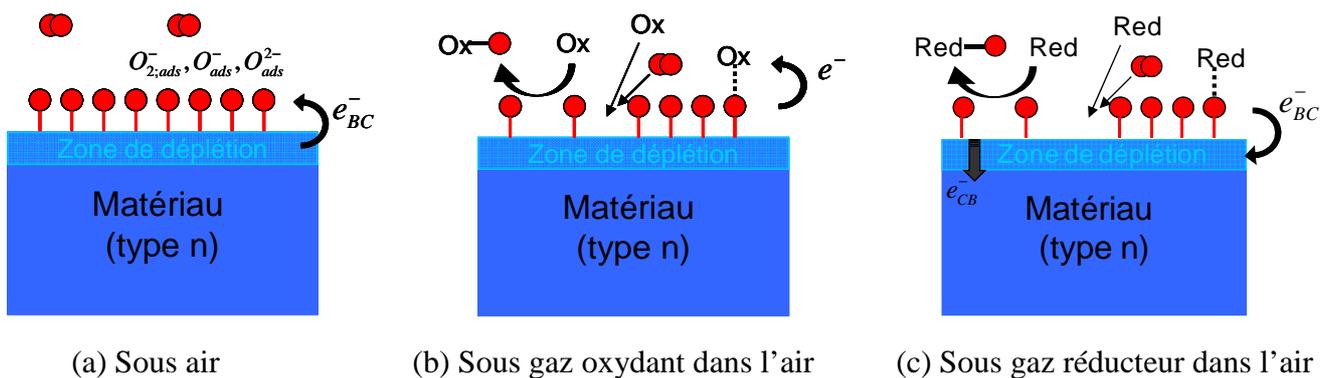


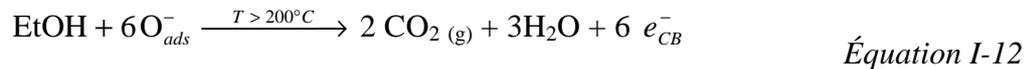
Figure I-15. Réaction d'un gaz oxydant (b) ou réducteur (c) sur un capteur sous air dont le matériau hôte est un semi-conducteur de type n .

Dans le cas des gaz réducteurs on observe l'effet inverse, à savoir une augmentation de la conductivité en surface du matériau (type n). Les gaz réducteurs tels que l'éthanol $EtOH$, l'acétone, l'ammoniac NH_3 , le monoxyde de carbone CO , le benzène C_6H_6 ou l'hydrogène H_2 vont interagir avec les oxygènes adsorbés en surface et libérer les électrons précédemment capturés par ces derniers (Figure I-15(c)). Ces électrons vont alors peupler la zone de déplétion et augmenter la densité électronique

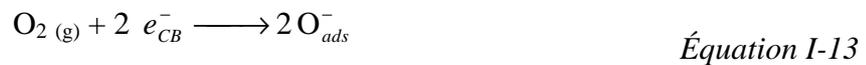
dans cette région ce qui a pour conséquence d'augmenter la conductivité en surface du matériau hôte.

Adsorption de l'éthanol EtOH

Plusieurs mécanismes réactionnels sont proposés dans la littérature suivant le gaz considéré, ainsi lorsque le matériau est soumis à des vapeurs d'éthanol pour des températures supérieures à 200°C Santra *et al.* [52] propose un mécanisme passant par une dégradation de l'éthanol pour former du gaz carbonique et de l'eau suivant la réaction suivante :



La réversibilité du processus est assurée par la ré-adsorption de l'oxygène ambiant impliquant des électrons de la bande de conduction du semi-conducteur :



Le second mécanisme suggéré pour la détection de l'éthanol rend compte de la formation d'acétaldéhyde CH₃-CHO selon le mécanisme suivant [53, 65-68]:



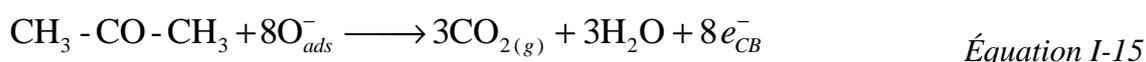
La réversibilité s'effectuant suivant le processus décrit par l'Équation I-13.

Adsorption de l'acétone

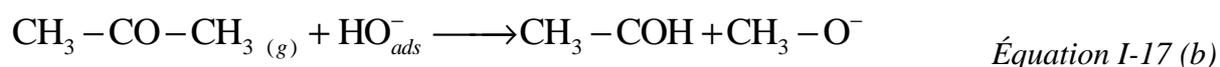
L'acétone est un solvant largement utilisé dans les laboratoires de recherche et dans l'industrie des peintures et des colles. Il est classé comme toxique, car il est absorbé à environ 75% par voie pulmonaire de par sa haute volatilité. Il provoque une irritation des muqueuses oculaires et respiratoires, une atteinte du système nerveux

entraînant une perte de motricité et dans certains cas une atteinte rénale. Son exposition doit donc être contrôlée et tout risque de fuite doit être prévenu.

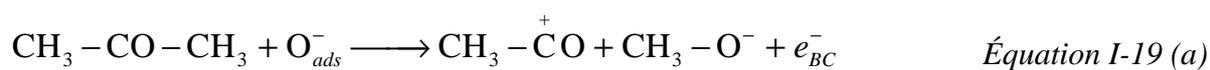
La détection d'acétone par une surface semi-conductrice a été beaucoup étudiée dans la littérature, et des mécanismes relatifs à son adsorption ont été proposés. Le mécanisme principal consiste en la dégradation de l'acétone pour former du dioxyde de carbone selon la réaction suivante :



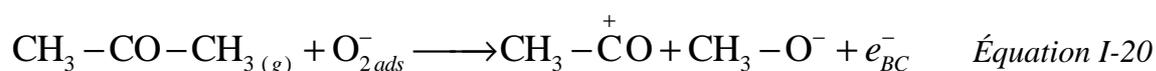
Sahay et *al.* [69, 70] propose deux mécanismes détaillés possibles pouvant se dérouler. Le premier consiste en l'oxydation de l'acétone pour former un acide :



Le second mécanisme consiste en la rupture homolytique C-C entre le groupe-carbonyle et le groupe méthyle de l'acétone :



Un mécanisme relativement similaire a été reporté par Ahn et *al.* [71] et Chakraborty et *al.* [72], dans lequel l'acétone est décomposée en un groupement carbonyle et un groupement méthoxy suivant la réaction :



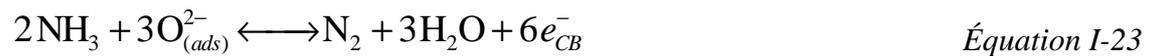
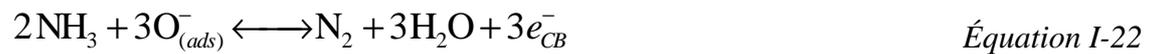
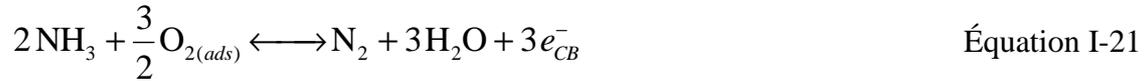
Gunawan et *al.* [73] ont suivi par DRIFTS (Diffusive Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy) la réaction d'adsorption de l'acétone sur une surface d'hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) recouverte par 3% massique d'or ou de platine. Les résultats obtenus montrent que la déposition de particules de catalyseurs sur la surface ne modifie pas le mécanisme réactionnel mais que l'ajout de catalyseurs permet d'améliorer les réactions de rupture de liaisons C-C conduisant à la formation de plusieurs espèces en surface incluant CO_2 . Dans le cas de l'utilisation de particules d'or, les spectres obtenus lors de la réaction avec l'acétone (températures 200°C) montrent l'apparition de bandes caractéristiques des vibrations de groupements carboxylate COO^- , ainsi que celles du CO_2 . L'apparition de bandes relatives aux carboxylates laisse supposer la rupture d'une liaison C-C et la formation probable d'un groupement méthoxy $\text{CH}_3\text{-O}^-$ comme sous-produit de la réaction. Ceci dit, ce dernier reste difficilement identifiable dans le cas présent comme le montre les travaux de Gunawan et *al* [73].

Ces exemples illustrent bien la difficulté et le manque de connaissance actuelle en ce qui concerne les étapes d'une telle réaction. Il serait donc hasardeux de statuer préférentiellement sur l'un des mécanismes présentés ci-dessus.

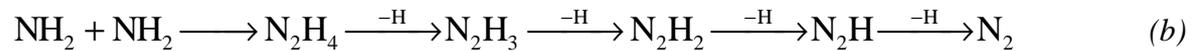
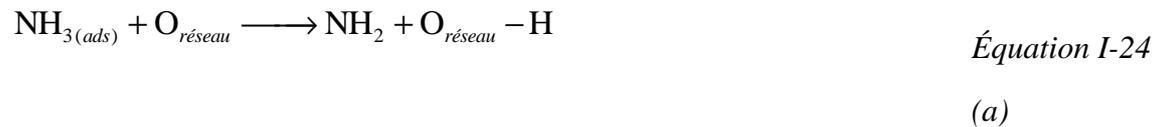
Adsorption de l'ammoniac NH_3

L'ammoniac sous forme gazeuse est toxique et entraîne des irritations et des brûlures du système respiratoire et oculaire provoquant des lésions pulmonaires sévères. Il apparaît donc vital de pouvoir détecter sa présence dans des lieux où son utilisation et sa fréquentation sont répétées. Des recherches ont été menées dans ce sens, ainsi l'étude de l'adsorption de NH_3 par une surface d'oxyde métallique a été réalisée. Mais les mécanismes restent à ce jour encore mal connus. Daihua et *al.* [74-76] ont travaillé sur des nanofils d'oxyde d'indium, Van Hieu et *al.* [77] ont étudié l'adsorption de NH_3 sur des matériaux composites à base d'oxyde d'étain SnO_2 [68, 78] ainsi que sur des nanofils d'oxyde de tungsten (WO_3) [77]. Dans le cas de ce dernier, ils ont reporté un

mécanisme de réaction avec l'ammoniac, il repose sur la réaction entre les molécules d'ammoniac et l'oxygène adsorbé en surface de WO_3 :



Ce même mécanisme a également été proposé par Wagh *et al.* [79]. Shao *et al.* [80] ont modélisé l'adsorption de NH_3 sur une surface (110) de SnO_2 , le mécanisme retenu consiste en une chaîne de réaction de déshydrogénation de NH_3 pour former du diazote N_2 :



Les mécanismes proposés conduisent tous à la formation de N_2 à l'issue de l'adsorption de l'ammoniac. Mais à notre connaissance, aucune étude n'a été menée sur la composition du milieu réactionnel afin de déterminer les espèces et les intermédiaires de réaction en présence.

I-2-2-3. Influence de l'humidité et de la température

Il est maintenant indéniable que l'humidité relative de l'environnement dans lequel est placé le capteur va influencer la conductivité de surface du matériau hôte [37,

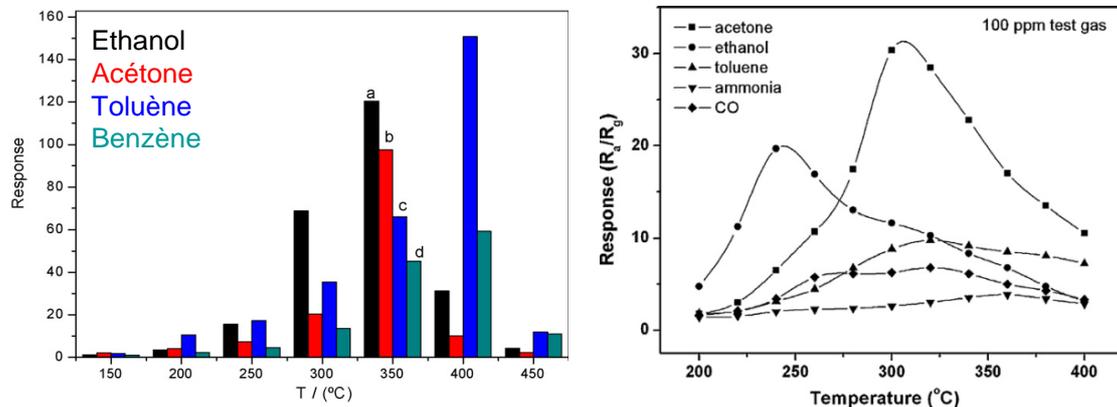
52]. L'eau va s'adsorber en surface du matériau et rentrer en compétition avec l'oxygène ambiant. L'adsorption de l'eau peut se faire sous forme moléculaire H_2O pour des températures inférieures à $150^\circ C$; soit sous forme de groupements hydroxyles HO^- qui ont une température de désorption de $250^\circ C$.

Une fois adsorbée, l'eau va modifier la réactivité de la surface et bloquer des sites d'adsorption avec dans certains cas une absorption d'hydrogène dans le réseau du capteur [81].

Des études ont montré que dans le cas du SnO_2 , la sensibilité au CO était accrue en présence d'humidité [82]. Des mécanismes hypothétiques ont été avancés pour expliquer ces phénomènes, impliquant une diminution du nombre de sites disponibles pour l'oxygène suite à l'adsorption d'eau ou encore la création de sites HO^- qui catalyseraient la réaction de décomposition du CO. La présence d'humidité n'a donc pas forcément un effet néfaste sur les réactions d'adsorption mais complique grandement leurs interprétations.

Une façon de contourner le problème rencontré avec la présence d'eau est de se placer à des températures supérieures à celles de la désorption des groupes HO^- . De plus les réactions d'adsorptions sont endothermiques et l'apport de chaleur va favoriser ces réactions. L'élévation de la température va donc augmenter le transfert de charges, les électrons dans le cas d'un semi-conducteur de type n , influant directement sur les propriétés de surface et sur la sensibilité du matériau. L'augmentation de la température de fonctionnement va dans le sens d'une accélération de la cinétique et d'une diminution des temps caractéristiques de réponse et de recouvrement. Pour une surface donnée, chaque espèce gazeuse présentera une température de fonctionnement optimale. Il apparaît ainsi que la température de fonctionnement soit un moyen d'améliorer la sélectivité vis-à-vis des gaz. Les figures I-16(a) et (b) représentent l'évolution de la réponse relative en fonction de la température de fonctionnement pour un capteur à base de nanotiges de ZnO non orientées [63] et un réseau de nanotiges de ZnO [8],

respectivement, sous différentes atmosphères gazeuses. On observe clairement une variation de la sélectivité, pour un gaz donné, suivant la température de fonctionnement.



(a) Nanotiges de ZnO non orientées [63].

(b) Réseau de nanotiges de ZnO [8].

Figure I-16. Exemples de réponses relatives de capteurs sous différentes atmosphères.

Néanmoins, l'utilisation de hautes températures de fonctionnement ($> 100^{\circ}\text{C}$) demeure un inconvénient majeur. En effet, l'emploi de telles températures nécessite l'apport de chaleur et donc une consommation en énergie mais surtout un risque en présence de vapeurs de combustibles et peut donc nécessiter l'installation d'un système de refroidissement pour limiter l'effet de la convection thermique.

Beaucoup d'efforts ont été faits dans ce sens afin de diminuer la température de fonctionnement tout en conservant une sensibilité mesurable. Ainsi Li et *al.* [83] ont reporté l'étude des propriétés de détection de nanofils d'oxyde d'indium In_2O_3 à la température ambiante. Geng et *al.* [84] ont étudié la détection de vapeurs d'éthanol et d'acétone par des nanostructures sphériques composées de multi-couches de ZnO à une température de 150°C et ont montré une évolution linéaire de la réponse vis-à-vis de la concentration en gaz cible. De façon générale, la plupart des équipes qui ont travaillé dans ce domaine déterminent en premier lieu la température optimale de fonctionnement. Celle-ci peut varier selon la morphologie, la méthode d'élaboration et

des propriétés électroniques du matériau hôte. Il apparaît qu'un grand nombre de capteurs étudiés présente une réponse mesurable à des températures inférieures à celles de leurs températures optimales de fonctionnement. Par exemple Chen et *al.* [9] ont étudié les propriétés de détection de l'éthanol par des nanotiges de ZnO arrangées en forme de fleur. Les résultats montrent que la réponse à 140°C ($S \sim 10,9$) est seize fois inférieure à celle obtenue à 300°C ($S \sim 176,8$).

En conclusions, bien que la température soit un paramètre important qui permette d'augmenter la sensibilité et diminuer les temps caractéristiques de réaction au travers de la cinétique, la température peut se révéler être un inconvénient nécessitant des dispositifs supplémentaires.

I-2-2-4. Influence du dopage

Nous avons vu que la sélectivité des capteurs à base d'oxydes semi-conducteurs apparaît comme étant leur principal inconvénient et que dans certains cas il peut être contourné au moyen de la température de fonctionnement. Or, si l'on fixe la température de travail, pour des raisons pratiques et/ou de sécurités, l'amélioration de la sélectivité n'est plus possible.

La méthode la plus couramment employée pour améliorer la sélectivité de ces capteurs est de recourir au dopage. Le principe consiste en l'ajout en faible quantité d'un métal ou d'un oxyde. L'effet du dopage est multiple : la sensibilité pour un gaz donné est augmentée mais en parallèle, les sensibilités pour les autres gaz sont diminuées. On observe également une amélioration des temps de réaction et une modification de la température optimale de fonctionnement.

Matériau@dopants	Gaz cibles	Références
SnO ₂ @PdO ou Ag ₂ O	CO	[85]
SnO ₂ @CuO	H ₂ S	[85]
SnO ₂ @La ₂ O ₃	CO ₂	[85]
SnO ₂ @TiO ₂	EtOH	[68]
ZnO@SnO ₂	Toluène	[86]
ZnO@RuO ₂	NH ₃ ; H ₂ S	[79]
ZnO@Sn	EtOH	[87]
ZnO@Pd	NH ₃	[88]
ZnO@Pt	EtOH	[89]
ZnO@Ti	EtOH	[90]
ZnO@Ce	EtOH	[58]
ZnO@Cd	NO ₂	[63]
ZnO@Ni	Acétone	[71]
ZnO@In	Acétone	[70]
ZnO@Au	Acétone	[91]
ZnO@Co	EtOH ; CO	[92]
ZnO@Al	CO ; LPG*	[93, 94]
ZnO@CuO	H ₂	[32]
ZnO@Cu	H ₂ S	[95]

Tableau I-3. Liste des dopants pour les oxydes métalliques reportés dans la littérature.

(* LPG = Gaz de Pétrole Liquéfié)

Malgré la grande variété de dopants existant il demeure difficile d'associer un dopant à un gaz spécifique et le recours à un dopage mixte peut s'avérer nécessaire afin de détecter un gaz au sein d'un mélange.

Sun et *al.* [60] ont étudié l'influence de la température sur la réponse d'un capteur à base de nanotiges de ZnO (non orientées), la réponse obtenue en présence de 100 ppm d'éthanol est maximale pour une température de 330°C. L'ajout de 0,5% massique d'argent permet d'améliorer la sensibilité et d'obtenir une réponse de 19, contre 11 pour l'échantillon non dopé, à la même température de 330°C. De cette façon,

à réponse égale, l'ajout d'argent a permis de diminuer la température de fonctionnement passant de 330°C à 240°C. De même Zeng et *al.* [96] ont observé une augmentation de la sensibilité d'un facteur quatre, pour 100 ppm de toluène à 275°C, suite au dopage de nanostructures de ZnO par de l'oxyde de titane TiO₂. Néanmoins la sélectivité n'est pas améliorée et il n'est pas possible de discriminer la présence de toluène au milieu d'autres gaz.

A savoir que plusieurs formes de dopage existent, le dopage dans le réseau du matériau constituant le capteur et le dopage en surface du matériau hôte. Ces deux formes de dopage peuvent conduire à des comportements de détection différents, Wagh et *al.* [79] ont effectué un dopage de films épais de ZnO par du ruthénium (Ru) et les résultats obtenus montrent que les films traités en surface ont une réponse nettement supérieure à ceux contenant du RuO₂ dans le réseau.

Malgré ces améliorations, la communauté scientifique n'est pas unanime en ce qui concerne les mécanismes à l'origine de ces changements de propriétés. Deux mécanismes sont proposés [97]:

- Le premier est un mécanisme basé sur l'effet de « *spillover* » de l'additif.

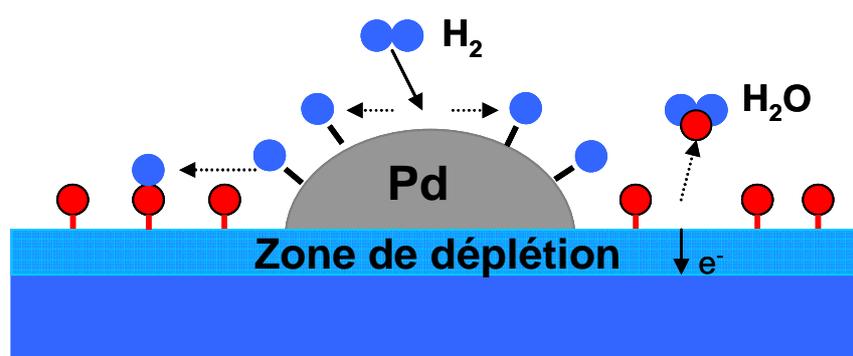


Figure I-17. Mécanisme catalytique de *spillover* : les molécules de gaz (H_2 , O_2) sont dissociées à la surface de l'additif puis migrent vers les espèces oxygénées en surface avant d'être désorbées. Ce mécanisme n'affecte pas la résistance du semi-conducteur.

Dans ce mécanisme, le dopant va dissocier les molécules telles que O_2 ou H_2 à sa surface et celles-ci vont ensuite migrer vers la couche sensible ; de manière similaire à la dissociation de H_2 sur les particules de palladium (Pd). Ceci ayant pour conséquence d'augmenter la concentration en surface des espèces actives (H_2) et donc d'augmenter les transferts de charges entre la couche sensible et les oxygènes en surface.

- Le second mécanisme repose sur un transfert d'électrons entre le dopant et le matériau sensible. L'additif en surface va être oxydé par les espèces oxygénées et à son tour va accepter les électrons de la couche sensible. Du fait de la présence du dopant, la quantité d'espèces oxygénées adsorbée en surface est plus importante.

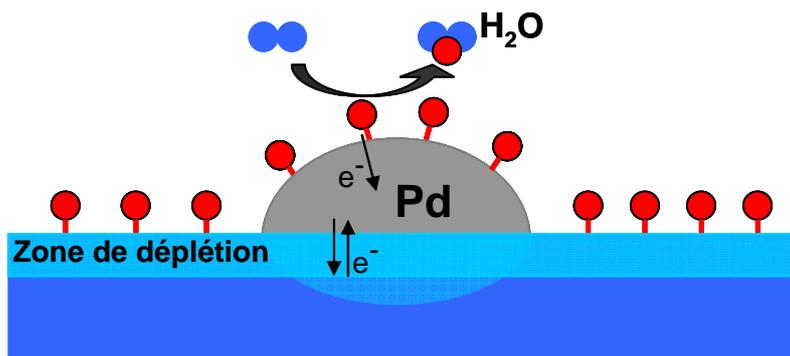


Figure I-18. Mécanisme catalytique d'interaction électronique additif-adsorbant : les espèces oxygénées sont adsorbées en surface de l'additif. Un échange électronique apparaît entre l'additif et les espèces adsorbées.

Le dopage d'une couche sensible d'oxyde métallique semble être un moyen d'améliorer les défauts de sélectivités de ceux-ci et d'augmenter leurs sensibilités. Il faut toutefois veiller à ne pas empoisonner la surface par un ajout trop important de dopants.

I-2-3. Interaction gaz/capteur nanostructuré 1D

Nous avons vu précédemment qu'en présence d'air ambiant, l'oxygène va naturellement s'adsorber à la surface du matériau hôte sous différentes formes selon la température. Une zone de déplétion va alors se former en surface du matériau soumis à l'environnement ambiant. Le gaz cible présent dans l'air va interagir directement avec l'oxygène adsorbé en surface. Selon la nature du gaz, des électrons vont être retirés (gaz oxydant) ou injectés (gaz réducteur) dans la bande de conduction du semi-conducteur/matériau hôte entraînant ainsi une augmentation ou une diminution de la résistance de surface, respectivement.

Si nous étudions l'exemple de l'éthanol, les réactions qui vont alors se dérouler (selon la température) sont les suivantes :



où X_1 , X_2 et X_3 désignent les produits issus des réactions respectives.

A partir de ces réactions, nous pouvons établir les lois cinétiques qui se rapportent à l'évolution des électrons.

$$\frac{dn}{dt} = k_1(T) [\text{O}_{2,ads}^-] [\text{EtOH}] \quad \text{Équation I-28}$$

$$\frac{dn}{dt} = k_2(T) [\text{O}_{ads}^-] [\text{EtOH}] \quad \text{Équation I-29}$$

$$\frac{dn}{dt} = k_3(T) [\text{O}_{ads}^{2-}]^{1/2} [\text{EtOH}]^{1/2} \quad \text{Équation I-30}$$

Ces équations peuvent être généralisées sous la forme :

$$\frac{dn}{dt} = k_i(T) \left[O_{ads}^\alpha \right]^b \left[EtOH \right]^b \quad \text{Équation I-31}$$

qui après intégration donne :

$$n = k_i(T) \left[O_{ads}^\alpha \right]^b \left[EtOH \right]^b t + n_0 \quad \text{Équation I-32}$$

La résistance électrique en surface du matériau est directement reliée à la densité électronique par la relation suivante :

$$R = \frac{A}{n} \quad \text{Équation I-33}$$

où A est une constante géométrique.

La résistance du matériau en présence du gaz est alors décrite par la relation :

$$R_g = \frac{A}{k_i(T) \left[O_{ads}^\alpha \right]^b \left[EtOH \right]^b} \cdot \frac{1}{t_{\text{équi}}} + \frac{A}{n_0} \quad \text{Équation I-34}$$

avec

$$R_{air} = \frac{A}{n_0} \quad \text{Équation I-35}$$

et $t_{\text{équi}}$ le temps minimum nécessaire à l'établissement de l'isotherme d'adsorption.

La réponse relative est alors définie par :

$$S_g = \frac{R_{air}}{R_g} = \frac{k_i(T) \left[O_{ads}^\alpha \right]^b \left[EtOH \right]^b}{n_0} t_{\text{équi}} + 1 \quad \text{Équation I-36}$$

Souvent représentée dans la littérature sous la forme :

$$S_g = a C_g^b + 1 \quad \text{Équation I-37}$$

avec

$$a = \frac{k_i(T) \left[O_{ads}^\alpha \right]^b t_{\text{équi}}}{n_0} \quad \text{Équation I-38}$$

Les paramètres morphologiques du matériau interviennent dans la relation au travers du taux de recouvrement :

$$\Theta = \frac{\left[O_{ads}^\alpha \right] V_{\text{Cham}}}{S_A} \quad \text{Équation I-39}$$

où V_{Cham} volume de la chambre de mesure,
 S_A surface spécifique du matériau.

$$\left[O_{ads}^\alpha \right] = \frac{\Theta S_A}{V_{\text{Cham}}} = \frac{\Theta S_A}{V_T} \cdot \frac{V_T}{V_{\text{Cham}}} = \Theta \phi \frac{V_T}{V_{\text{Cham}}} \quad \text{Équation I-40}$$

où V_T volume total du matériau,
 ϕ le facteur d'aspect.

La réponse relative s'exprime alors par :

$$S_g = \frac{k_i(T) [\text{EtOH}]^b}{n_0} \cdot \left(\frac{\Theta \phi V_T}{V_{\text{Cham}}} \right)^b t_{\text{équi}} + 1 \quad \text{Équation I-41}$$

Au niveau de la surface du matériau, l'interaction avec le gaz génère une zone de charge. Celle-ci peut être décrite par le modèle de « couche de déplétion ».

L'appauvrissement (ou l'enrichissement) du taux d'électrons dans cette zone de par l'interaction entraîne la formation d'une différence de potentiel. Cette différence de potentiel est décrite par l'équation de Poisson :

$$\Delta V = -\frac{\rho}{\epsilon} \quad \text{Équation I-42}$$

- avec V le potentiel électrique,
 ρ la densité de charge dans la zone de déplétion,
 ϵ la permittivité électrique du matériau.

Dans le cas d'un matériau nanostructuré à une dimension (nanofils, nanotiges, nanobandes, etc...), la conduction se déroule dans la direction parallèle à la surface, appelé le canal de conduction. Les dimensions de ce canal dépendent principalement de la profondeur de la zone de déplétion et des dimensions du matériau nanostructuré.

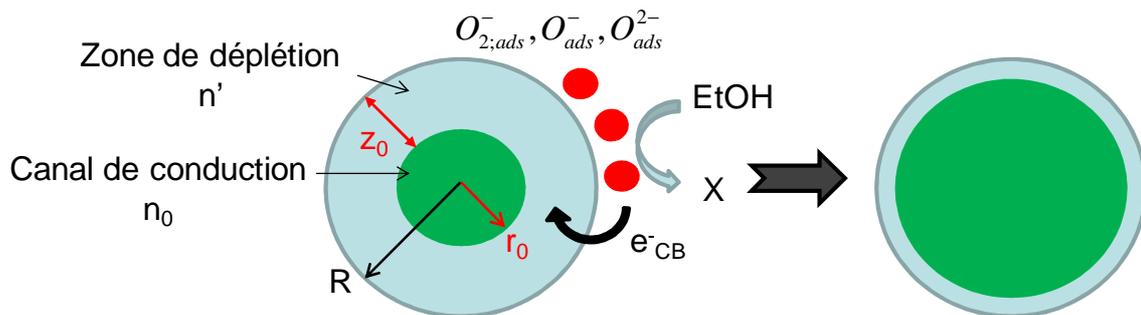


Figure I-19. Schéma représentatif de l'évolution de la zone de déplétion dans un nanofil en présence d'un gaz réducteur, ici l'éthanol.

Dans le cas de nanofils ou de nanotiges, le matériau peut être décrit par un système cylindrique, auquel cas la relation de Poisson (Équation I-42) devient alors la suivante :

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial V(r)}{\partial r} \right) = \frac{\rho(r)}{\epsilon \epsilon_0} \quad \text{Équation I-43}$$

La densité de charge va dépendre de la profondeur dans le matériau.

$$\rho(r) = q n(r) \quad \text{Équation I-44}$$

avec

$$n(r) = n_0 \exp\left(\frac{qV(r)}{k_B T}\right) \quad \text{Équation I-45}$$

- où
- q la charge élémentaire,
 - k_B constante de Boltzmann,
 - n_0 densité de porteurs de charge dans le matériau sous vide,
 - $V(r)$ potentiel électrique dans le matériau.

La densité de charge dans cette zone correspond au produit de la charge par la densité de porteurs de charge.

L'Équation I-43 peut alors s'écrire sous la forme :

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial V(r)}{\partial r} \right) = \frac{q n_0}{\epsilon \epsilon_0} \exp\left(\frac{qV(r)}{k_B T}\right) \quad \text{Équation I-46}$$

avec pour conditions aux limites :

$$\left. \frac{dV(r)}{dr} \right|_{r=r_0} = 0 \quad \text{Équation I-47}$$

$$V(r) \Big|_{r=R} = V_S \quad \text{Équation I-48}$$

L'équation ainsi obtenue n'est analytiquement solvable qu'en ayant recours à des approximations. L'une d'entre elles serait de négliger la concentration de porteurs dans la zone de charge [98, 99].

Deux cas différents peuvent être distingués selon la taille des nanofils :

- Le premier cas où le rayon du nanofil est supérieur à la profondeur de la zone de déplétion $R > z_0$.

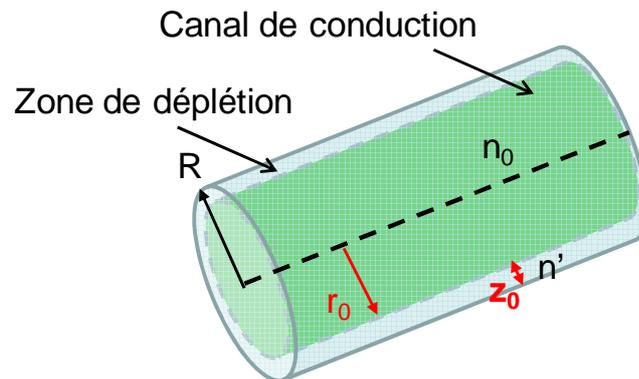


Figure I-20. Schéma représentatif de la zone de déplétion impliquant la surface d'un nanofil de rayon R et du canal de conduction intrinsèque de rayon r_0 .

La profondeur de la zone de déplétion z_0 est inférieure au rayon R du nanofil, le rayon du canal de conduction est proche de celui du nanofil. Dans ce cas le nanofil est entièrement influencé par les réactions de surfaces. La densité électronique n_0 est considérée identique suivant le diamètre et la résistance (ou conductance) mesurée est due uniquement à la réaction entre le matériau et le gaz.

La relation de Poisson devient alors :

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial V(r)}{\partial r} \right) = \frac{qn_0}{\epsilon\epsilon_0} \quad \text{Équation I-49}$$

Après résolution on obtient que le potentiel électrique dans la zone de déplétion s'exprime :

$$V(r) = \frac{qn_0}{4\epsilon\epsilon_0} \cdot (r - r_0)^2 \quad \text{Équation I-50}$$

La courbure des bandes d'énergie ΔE générée en surface du nanofil se déduit à partir de la relation,

$$E = qV \quad \text{Équation I-51}$$

avec

$$E|_{r=0} = E_0 \quad \text{Équation I-52}$$

$$\Delta E = E(r) - E_0 = \frac{q^2 n_0}{4\epsilon\epsilon_0} (r^2 - R^2) \quad \text{Équation I-53}$$

La profondeur de la zone de déplétion est alors déduite à partir de l'Équation I-48 :

$$V(R) = \frac{qn_0}{4\epsilon\epsilon_0} (R - r_0)^2 = V_s \quad \text{Équation I-54}$$

avec

$$R = r_0 + z_0 \quad \text{Équation I-55}$$

et

$$z_0 = \sqrt{\frac{4\epsilon\epsilon_0 \cdot V_s}{qn_0}} \quad \text{Équation I-56}$$

ou en utilisant la formule de Debye,

$$z_0 = \lambda_D \sqrt{\frac{4qV_s}{k_B T}} \quad \text{Équation I-57}$$

avec

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon\epsilon_0 k_B T}{q^2 n_0}} \quad \text{Équation I-58}$$

Dans la littérature, la profondeur de la zone de déplétion est quelquefois approximée à la longueur de Debye [100]. Ceci est vrai dans le cas où,

$$V_s \approx \frac{k_B T}{4q}$$

Équation I-59

soit $V_s = 0,013 \text{ V}$ (à 25°C)
 $V_s = 0,016 \text{ V}$ (à 100°C)
 $V_s = 0,020 \text{ V}$ (à 200°C)
 $V_s = 0,024 \text{ V}$ (à 300°C)

La réponse relative va alors s'exprimer selon l'Équation I-41 :

$$S_g = \frac{k_i [\text{EtOH}]^b}{n_0} \cdot \left(\frac{\Theta \phi V_T}{V_{\text{Cham}}} \right)^b t_{\text{équi}} + 1$$

Équation I-41bis

- Le second cas correspond à celui où le rayon du nanofil est de l'ordre de $R \sim 2r_0$.

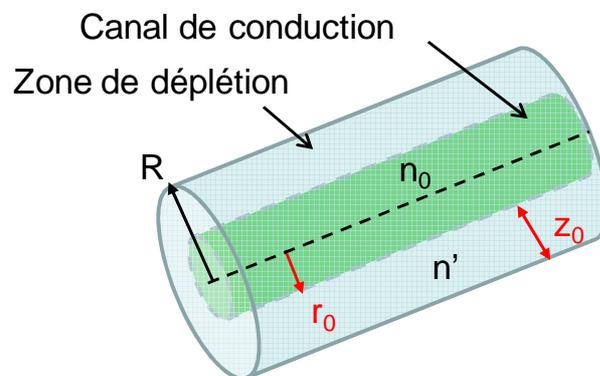


Figure I-21. Schéma représentatif de la zone de déplétion impliquant la quasi-totalité du nanofil.

Dans ce cas, la conduction n'est pas la même suivant le rayon du nanofil. Pour une valeur du rayon comprise entre le centre et r_0 , la densité électronique est n_0 alors que dans la zone de déplétion la densité électronique n' a été modifiée par l'interaction

avec le gaz. La densité de porteurs de charge dans la zone de déplétion est approximée par la relation suivante,

$$n' = n_0 \exp\left(-\frac{qV_s}{k_B T}\right) \quad \text{Équation I-60}$$

Dans ce cas, la relation de Poisson s'écrit:

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial V(r)}{\partial r} \right) = \frac{qn_0}{\epsilon \epsilon_0} \exp\left(\frac{qV_s}{k_B T}\right) \quad \text{Équation I-61}$$

Le potentiel au sein de la zone de déplétion est décrit par :

$$V(r) = \frac{qn_0}{4\epsilon \epsilon_0} \exp\left(\frac{qV_s}{k_B T}\right) \cdot (r - r_0)^2 \quad \text{Équation I-62}$$

Dans ce cas, la réponse relative peut être exprimée par :

$$S_g = \frac{k_i [\text{EtOH}]^b}{n_0} \cdot \left(\frac{\Theta \phi V_T}{V_{\text{Cham}}} \right)^b t_{\text{équi}} \exp\left(\frac{qV_s}{k_B T}\right) + 1 \quad \text{Équation I-63}$$

Conclusions du Chapitre I

La synthèse de matériaux nanostructurés a relancé le domaine de la recherche avec de nouvelles perspectives d'études. Ces nanomatériaux présentent une grande variété de morphologies avec des propriétés tout aussi variées et intéressantes.

Le ZnO est un semi-conducteur II-VI « grand-gap » largement étudié dans de nombreuses applications dont la détection d'espèces chimiques.

Les nanostructures à base de ZnO ont montré une amélioration des propriétés de détection des gaz en comparaison des matériaux à base de couche mince. Une augmentation de la sensibilité alliée à une diminution des temps de réaction et de la température de fonctionnement ont été observées pour des capteurs à base de nanostructures de ZnO. Le point faible pour les capteurs à base de ZnO est leur sélectivité quasi absente, mais elle peut être améliorée grâce au dopage par d'autres éléments.

Les mécanismes à l'origine des performances de ces nanostructures sont basés principalement sur leurs faibles dimensions. En plus, l'augmentation considérable du rapport *Surface/Volume* a conduit les réactions de surface à devenir un phénomène gouvernant dans la réactivité de ces nanomatériaux.

Ces différentes propriétés font des nanostructures de ZnO un matériau hôte très prometteur dans la détection des gaz.

Bibliographie

1. A. Hulanicki, S. Glab, and F. Ingman, *Chemical sensors definitions and classification*, Pure and Applied Chemistry, **3** (1991) 1247-1250.
2. G. Korotcenkov, *Metal oxides for solid-state gas sensors: What determines our choice?*, Materials Science and Engineering B, **139** (2007) 1-23.
3. E. Comini, G. Faglia, G. Sberveglieri, Z. Pan, and Z.L. Wang, *Stable and highly sensitive gas sensors based on semiconducting oxide nanobelts*, Applied Physics Letters, **81** (2002) 1869-1871.
4. A. Komalkov, Y. Zhang, G. Chen, and M. Moskovits, *Detection of CO and O₂ using SnO₂ Nanowires sensors*, Advanced Materials, **15** (2003) 997-1000.
5. C. Li, D. Zhang, X. Liu, S. Han, T. Tang, J. Han, and C. Zhou, *In₂O₃ nanowires as chemical sensors*, Applied Physics Letters, **82** (2003) 1613-1615.
6. T. Gao and T.H. Wang, *Synthesis and properties of multipod-shaped ZnO nanorods for gas-sensors applications*, Applied Physics A, **80** (2005) 1451-1454.
7. W.Y. Wu, J.M. Ting, and P.J. Huang, *Electrospun ZnO Nanowires as Gas Sensors for Ethanol Detection*, Nanoscale Research Letters, **4** (2009) 513.
8. Y. Zeng, T. Zhang, M. Yuan, M. Kang, G. Lu, R. Wang, H. Fan, Y. He, and H. Yang, *Growth and selective acetone detection based on ZnO nanorod arrays*, Sensors and Actuators B, **143** (2009) 93.
9. Y. Chen, C.L. Zhu, and G. Xiao., *Reduced-Temperature ethanol sensing characteristics of flower-like ZnO nanorods synthesized by sonochemical method*, Nanotechnology, **17** (2006) 4537-4541.
10. Y. Lv, L. Guo, H. Xu, and X. Chu, *Gas-sensing properties of well-crystalline ZnO nanorods grown by a simple route*, Physica E, **36** (2007) 102-105.
11. Z. Jing and J. Zhan, *Fabrication and Gas-Sensing Properties of Porous ZnO Nanoplates*, Advanced Materials, **20** (2008) 4547.

12. Z. Zhang, X. Li, C. Wang, L. Wei, Y. Liu, and C. Shao, *ZnO Hollow Nanofibers: Fabrication from Facile Single Capillary Electrospinning and Applications in Gas Sensors*, *Journal of Physical Chemistry C*, **113** (2009) 19397.
13. Z. Bai, C. Xie, S. Zhang, L. Zhang, Q. Zhang, W. Xu, and J. Xu, *Microstructure and gas sensing properties of the ZnO thick film treated by hydrothermal method*, *Sensors and Actuators B*, **151** (2010) 107-113.
14. A. Kolmakov, Y. Zhang, G. Cheng, and M. Moskovits, *Detection of CO and O₂ using TiO₂ Nanowire sensors*, *Advanced Materials*, **15** (2003) 997-1000.
15. J. Qiu, S. Zhang, and H. Zhao, *Recent applications of TiO₂ nanomaterials in chemical sensing in aqueous media*, *Sensors and Actuators B*, **160** (2011) 875-890.
16. X. He, J. Li, X. Gao, and L. Wang, *NO₂ sensing characteristics of WO₃ thin film microgas sensor*, *Sensors and Actuators B*, **93** (2003) 463-467.
17. V. Srivastava and K. Jain, *Highly sensitive NH₃ sensor using Pt catalyzed silica coating over WO₃ thick films*, *Sensors and Actuators B*, **133** (2008) 46-52.
18. H. Dong, Z.D. Li, H. Pan, X. Wang, and X. Fu, *Nanoplates of α -SnWO₄ and SnW₃O₉ prepared via a facile hydrothermal method and their gas-sensing property*, *Sensors and Actuators B*, **140** (2009) 623-628.
19. K. Mukherjee and S.B. Majumder, *Synthesis of embedded and isolated Mg_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ nano-tubes and investigation on their anomalous gas sensing characteristics*, *Sensors and Actuators B*, **177** (2013) 55-63.
20. J. Polleux, A. Gurlo, N. Barsan, U. Weimar, M. Antonietti, and M. Niederberger, *Template-Free Synthesis and Assembly of Single-Crystalline Tungsten Oxide Nanowires and their Gas-Sensing Properties*, *Angewandte Chemie*, **45** (2006) 261-265.
21. F. Menil, *Modélisation des temps de réponse des capteurs chimiques*, *Chemistry*, **4** (2001) 899-905.

22. B. Thomas, S. Benoy, and K.K. Radha, *Influence of Cs doping in spray deposited SnO₂ thin films for LPG sensors*, Sensors and Actuators B, **133** (2008) 404-413.
23. G. Korotcenkov, A. Cerneavschi, V. Brinzari, A. Vasiliev, M. Ivanova, A. Cornet, J. Morante, A. Cabot, and J. Arbiol, *In₂O₃ films deposited by spray pyrolysis as a material for ozone gas sensors*, Sensors and Actuators B, **99** (2004) 297-303.
24. C. Garzella, E. Comini, E. Tempesti, C. Frigeri, and G. Sberveglieri, *TiO₂ thin films by a novel sol-gel processing for gas sensor applications*, Sensors and Actuators B, **68** (2000) 189-196.
25. G.S. Trivikrama and D.T. Rao, *Gas sensitivity of ZnO based thick film sensor to NH₃ at room temperature*, Sensors and Actuators B, **55** (1999) 166-169.
26. P. Mitra, A.P. Chatterjee, and H.S. Maiti, *ZnO Thin Film Sensor*, Materials Letters, **35** (1998) 33-38.
27. S.M.A. Durrani, *CO-sensing properties of hafnium oxide thin films prepared by electron beam evaporation*, Sensors and Actuators B, **120** (2007) 700-705.
28. K. Laurent, B.Q. Wang, D.P. Yu, and Y. Leprince-Wang., *Structural and optical properties of electrodeposited ZnO thin films*, Thin Solid Films, **517** (2008) 617-621.
29. K. Galatsis, Y.X Li, W. Wlodarski, and K. Kalantar-zadeh, *Sol-gel prepared MoO₃-WO₃ thin-films for O₂ gas sensing*, Sensors and Actuators B, **77** (2001) 478-483.
30. K. Arshak and I. Gaidan, *Development of a novel gas sensor based on oxide thick films*, Materials science and Engineering B, **118** (2005) 44-49.
31. Z. Jin, H.J. Zhou, Z.L.Jin, R.F. Savinell, and C.C. Liu, *Application of nano-crystalline porous tin oxide thin film for CO sensing*, Sensors and Actuators B, **52** (1998) 188-194.

32. H.Y. Bae and G.M. Choi, *Electrical and reducing gas sensing properties of ZnO and ZnO-CuO films fabricated by spin-coating method*, Sensors and Actuators B, **55** (1999) 44-54.
33. H.W. Ryu, B.S. Park, S.A. Akbar, W.S. Lee, K.J. Hong, Y.J. Seo, D.C. Shin, J.S. Park, and G.P. Choi, *ZnO sol-gel derived porous film for CO gas sensing*, Sensors and Actuators B, **96** (2003) 717-722.
34. K. Nejati, Z. Rezvani, and R. Pakizevanal, *Synthesis of ZNO Nanoparticles and Investigation of the Ionic Template Effect on their Size and Shape*, International Nano Letters, **1** (2011) 75-81.
35. M.H. Huang, S. Mao, H. Feick, H.Q. Yang, Y.Y. Wu, H. Kind, E. Weber, R. Russo, and P.D. Yang, *Room temperature ultraviolet nanowire nanolasers*, Science, **292** (2001) 1897-1899.
36. H.Z. Zhang, Solid State Communications, **109** (1999) 677-732.
37. Q. Kuang, C. Lao, Z.L. Wang, Z. Xie, and L. Zheng, *High-Sensitivity Humidity Sensor Based on a single SnO₂ Nanowire*, Journal of American Chemistry Society, **129** (2007) 6070-6071.
38. L. Bin and S.A. Eray, *Growth of Oriented Single-Crystalline Rutile TiO₂ Nanorods on Transparent Conducting Substrates for Dye-Sensitized Solar Cells*, Journal of American Chemical Society, **131** (2009) 1985-3990.
39. Z.X. Cheng, X.B. Dong, Q.Y. Pan, J.C. Zhang, and X.W. Dong, *Preparation and characterization of In₂O₃ nanorods*, Materials Letters, **60** (2006) 3137-3140.
40. Y. Sun, N.G. Ndifor-Angwafor, D.J. Riley, *Synthesis and photoluminescence of ultra-thin ZnO nanowire/nanotube arrays formed by hydrothermal growth*, Chemical Physics Letters, **431** (2006) 352-357.
41. Z.L. Wang, *Novel nanostructures of ZnO for nanoscale photonics, optoelectronics, piezoelectricity and sensing*, Applied Physics A, **88** (2007) 7-15.

42. Z. Zhu, D. Yang, and H. Liu., *Microwave-assisted hydrothermal synthesis of ZnO rod-assembled microspheres and their photocatalytic performances.*, *Advanced Powder Technology*, **22** (2011) 493-497.
43. J.M. Jang, S.D. Kim, H.M. Choi, J.Y. Kim, and W.G. Jung, *Morphology change of self-assembled ZnO 3D nanostructures with different pH in the simple hydrothermal process.*, *Materials Chemistry and Physics*, **113** (2009) 389-394.
44. L.Y. Jiang, X.L. Wu, Y.G. Guo, and L.J. Wan, *SnO₂-Based Hierarchical Nanomicrostructures: Facile Synthesis and Their Applications in Gas Sensors and Lithium-Ion Batteries*, *Journal of Physical Chemistry*, **113** (2009) 14213-14219.
45. S. Cho, S-H. Jung, and K-H. Lee, *Morphology-Controlled Growth of ZnO Nanostructures Using Microwave Irradiation: from basic to complex structures*, *Journal of Physical Chemistry*, **112** (2008) 12769-12776.
46. E. Comini, C. Baratto, G. Faglia, M. Ferroni, and G. Sberveglieri, *Single Crystal ZnO nanowires as optical and conductometric chemical sensor*, *Journal of Applied Physics*, **40** (2007) 7255-7259.
47. J. Elias, L. Philippe, J. Michler, and C. Lévy-Clément, *Mechanism of formation of urchin-like ZnO*, *Electrochimica Acta*, **56** (2011) 9532-9536.
48. K. Govender, D.S. Boyle, P.B. Kenway, and P. O'Brien, *Understanding the factors that govern the deposition and morphology of thin films of ZnO from aqueous solution*, *Journal of Materials Chemistry*, **14** (2004) 2575-2591.
49. P.X. Gao and Z.L. Wang, *Nanopropeller arrays of ZnO*, *Applied Physics Letters*, **84** (2004) 2883-2885.
50. X.Y. Kong and Z.L. Wang, *Spontaneous Plarozation-Induced Nanohelixrd, Nanosprings and Nanorings of Piezoelectric Nanobelts*, *Nano Letters*, **3** (2003) 1625-1631.
51. P.X. Gao and Z.L. Wang, *Nanoarchitectures of semiconducting and piezoelectric ZnO*, *Journal of Applied Physics*, **97** (2005) 044304.

52. S. Santra, P.K. Guha, S.Z. Ali, P. Hiralal, H.E. Unalan, J.A. Covington, G.A.J. Amaratunga, W.I. Milne, J.W. Gardner, and F. Udrea., *ZnO nanowires grown on SOI CMOS substrate for ethanol sensing*, *Sensors and Actuators B*, **146** (2010) 586-590.
53. L. Wang, Y. Kang, X. Liu, S. Zhang, W. Huang, and S. Wang., *ZnO nanorod gas sensor for ethanol detection*, *Sensors and Actuators B*, **162** (2012) 237-243.
54. D. Williams, *Semiconducting oxides as gas-sensitive resistors*, *Sensors and Actuators B*, **57** (1999) 1-16.
55. I. Langmuir, *The constitution and fundamental properties of solids and liquids*, *Journal of American Chemistry Society*, **39** (1916) 2221-2295.
56. Th. Wolkentein, *Physico-chimie de la surface des semi-conducteurs*, Edité par Mir. 1977, Moscou.
57. M. Beliquy, *Capteur de gaz à semi-conducteurs*, dans *Mesures physiques*, Techniques de l'Ingénieur, Référence R2385 (Online) (2006).
58. C.Q. Ge, C.S. Xie, S.Z. Cai, *Preparation and gas-sensing properties of Ce-doped ZnO thin-film sensors by dip-coating*, *Materials Science and Engineering B*, **137** (2007) 53-58.
59. P.P. Sahay and R.K.Nath, *Al-doped ZnO thin films for liquid petroleum gas (LPG) sensors*, *Sensors and Actuators B*, **133** (2008) 222-227.
60. Z.P. Sun, L. Liu, L. Zhang, and D.Z. Jia, *Rapid synthesis of ZnO nano-rods by one-step, room-temperature, solid-state reaction and their gas-sensing properties*, *Nanotechnology*, **17** (2006) 2266-2270.
61. T.J. Hsueh, Y.W. Chen, S.J. Chang, S.F. Wang, C.L. Hsu, Y.R. Lin, T.S. Lin, I.C. Chen, *ZnO Nanowire-based CO Sensors Prepared on Patterned ZnO:Ga/SiO₂/Si Templates*, *Sensors and Actuators B*, **125** (2007) 498-503.
62. N. Le Hung, *Synthesis and gas sensing properties of ZnO Nanostructures*, *Journal of the Korean Physical Society*, **57** (2010) 1784-1788.

63. S. Bai, L. Chen, D. Li, W. Yang, P. Yang, Z. Liu, A. Chen, and C.C. Liu, *Different morphologies of ZnO nanorods and their sensing property*, Sensors and Actuators B, **146** (2010) 129-137.
64. J.F. McAleer, P.T. Moseley, J.O.W. Norris and D.E. Williams, *Tin dioxide gas sensors. Part 1.—Aspects of the surface chemistry revealed by electrical conductance variations* Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases **1** (1987) 1323-1346.
65. B.B. Rao, *Zinc Oxide ceramic semi-conductor gas sensor for ethanol vapour*, Materials Chemistry and Physics, **64** (2000) 62-65.
66. A. Tricoli, M. Righettoni, A. Teleki, *Semiconductor Gas Sensors: Dry Synthesis and Application*, Angewandte Chemie International Edition, **49** (2010) 7632-7659.
67. W. Guo, T. Liu, H. Zhang, R. Sun, Y. Chen, W. Zeng, and Z. Wang, *Gas-sensing performance enhancement in ZnO nanostructures by hierarchical morphology*, Sensors and Actuators B, **166** (2012) 492-499.
68. N. Van Duy, N. Van Hieu, P. Thanh Huy, N. Duc Chien, M. Thamilselvan, and J. Yi, *Mixed SnO₂/TiO₂ included with carbon nanotubes for gas-sensing application*, Physica E, **41** (2008) 258-263.
69. P.P.Sahay, *Zinc oxide thin film gas sensor for detection of acetone*, Journal of Materials Science, **40** (2005) 4383-4385.
70. C.S. Prajapati and P.P. Sahay, *Influence of In doping on the structural, optical and acetone sensing properties of ZnO nanoparticulate thin films*, Materials Science in Semiconductor Processing, **16** (2013) 200-210.
71. Y.W. H. Ahn, S.H. Jee, M. Park, Y.S. Yoon, D.J. Kim, *Enhanced UV activation of electrochemically doped Ni in ZnO nanorods for room temperature acetone sensing*, Chemical Physics Letters, **511** (2011) 331-335.
72. S. Chakraborty, D. Banerjee, I. Ray, and A. Sen, *Detection of biomarker in breath: A step towards a noninvasive diabetes monitoring*, Current Science, **94** (2008) 237-242.

73. P. Gunawan, L. Mei, J. Teo, J. Ma, J. Highfield, Q. Li, and Z. Zhong, *Ultrahigh Sensitivity of Au/1D α -Fe₂O₃ to Acetone and the Sensing Mechanism*, *Langmuir*, **28** (2012) 14090-14099.
74. C. Li, D. Zhang, B. Lei, S. Han, X. Liu, and C. Zhou, *Surface Treatment and Doping Dependence of In₂O₃ Nanowires as Ammonia Sensors*, *Journal of Physical Chemistry B*, **107** (2003) 12451-12455.
75. D. Zhang, C. Li, X. Liu, S. Han, T. Tang, and C. Zhou, *Doping dependent NH₃ sensing of indium oxide nanowires* *Applied Physics Letters*, **83** (2003) 1845-1847.
76. D. Zhang, Z. Liu, C. Li, T. Tang, X. Liu, S. Han, B. Lei, and C. Zhou, *Detection of NO₂ down to ppb Levels Using Individual and Multiple In₂O₃ Nanowire Devices*, *Nano Letters*, **4** (2004) 1919-1924.
77. N. Van Hieu, V. Van Quang, N. Duc Hoa, and D. Kim, *Preparing large-scale WO₃ nanowire-like structure for high sensitivity NH₃ gas sensor through a simple route*, *Current Applied Physics*, **11** (2011) 657-661.
78. N. Van Hieu, L. Thi Bich Thuy, and N.D. Chien, *Highly sensitive thin film NH₃ gas sensor operating at room temperature based on SnO₂/MWCNTs composite*, *Sensors and Actuators B*, **129** (2008) 888-895.
79. M.S. Wagh, G.H. Jain, D.R. Patil, S.A. Patil, and L.A. Patil, *Modified zinc oxide thick film resistors as NH₃ gas sensor*, *Sensors and Actuators B*, **115** (2006) 128-133.
80. F. Shao, M.W.G. Hoffmann, J.D. Prades, J.R. Morante, N. López, and F. Hernández-Ramírez, *Interaction Mechanisms of Ammonia and Tin Oxide: A Combined Analysis Using Single Nanowire Devices and DFT Calculations*, *Journal of Physical Chemistry C*, **117** (2013) 3520-3526.
81. K. Watanabe, T. Ohgaki, N. Saito, I. Sakaguchi, S. Hishita, H. Haneda, and N. Ohashi. *Interaction of Water Vapor with SnO₂*. *Proceeding The 14th International Meeting on Chemical Sensors* (2012).

82. N. Bârsan and U. Weimar, *Understanding the fundamental principles of metal oxide based gas sensors; the example of CO sensing with SnO₂ sensors in the presence of humidity*, Journal of Physics: Condensed Matter, **15** (2003) R 813-R839.
83. C. Li, D. Zhang, X. Liu, S. Han, T. Tang, J. Han, and C. Zhou, *In₂O₃ Nanowires as Chemical Sensors*, Applied Physics Letters, **82** (2003) 1613-1615.
84. B. Geng, J. Liu, and C. Wang, *Multi-layer ZnO architectures: Polymer induced synthesis and their application as gas sensors*, Sensors and Actuators B, **150** (2010) 742-748.
85. N. Yamazoe, *New approaches for improving semiconductor gas sensors*, Sensors and Actuators B, **5** (1991) 7-19.
86. S. Wei, Y. Zhang, and M. Zhou, *Toluene sensing properties of SnO₂-ZnO hollow nanofibers fabricated from single capillary electrospinning*, Solid State Communications, **151** (2011) 895-899.
87. X. Jia, H. Fana, M. Afzaalb, X. Wuc, and P. O'Brien, *Solid state synthesis of tin-doped ZnO at room temperature: Characterization and its enhanced gas sensing and photocatalytic properties*, Journal of Hazardous Materials, **193** (2011) 194-199.
88. X. Wang, J. Zhang, Z. Zhu, and J. Zhu, *Effect of Pd²⁺ doping on ZnO tetrapods ammonia sensor*, Colloids and Surfaces A: PhysicoChemistry Engineering Aspects **276** (2006) 59-64.
89. X.Y. Xue, Z.H. Chen, L.L. Xing, C.H. Ma, Y.J. Chen, and T.H. Wang, *Enhanced Optical and Sensing Properties of One-Step Synthesized Pt-ZnO Nanoflowers*, Journal of Physical Chemistry C, **114** (2010) 18607-18611.
90. K. Zheng, L. Gu, D. Sun, X. Mo, and G. Chen, *The properties of ethanol gas sensor based on Ti doped ZnO nanotetrapods*, Materials Science and Engineering B, **166** (2010) 104-107.
91. S.J. Chang, T.J. Hsueh, I.C. Chen, S.F. Hsieh, S.P. Chang, C.L. Hsu, Y.R. Lin, and B.R. Huang, *Highly Sensitive ZnO Nanowire Acetone Vapor Sensor With Au*

- Adsorption*, IEEE TRANSACTIONS ON NANOTECHNOLOGY, **7** (2008) 754-759.
92. Y.J. Li, K.M. Li, C.Y. Wang, C.I. Kuo, and L.J. Chen., *Low-temperature electrodeposited Co-doped ZnO nanorods with enhanced ethanol and CO sensing properties*, Sensors and Actuators B, **161** (2012) 734-739.
93. J.F. Chang, H.H. Kuo, I.C. Leu, and M.H. Hon, *The effects of thickness and operation temperature on ZnO:Al thin film CO gas sensor*, Sensors and Actuators B, **84** (2002) 258-264.
94. P.P. Sahay and R.K. Nath, *Al-doped zinc oxide thin films for liquid petroleum gas (LPG) sensors*, Sensors and Actuators B, **133** (2008) 222-227.
95. M. Zhao, X. Wang, L. Ning, J. Jia, X. Li, and L. Cao, *Electrospun Cu-doped ZnO nanofibers for H₂S sensing*, Sensors and Actuators B, **156** (2011) 588-592.
96. Y. Zeng, T. Zhang, L. Wang, M. Kang, H. Fan, R. Wang, and Y. He, *Enhanced toluene sensing characteristics of TiO₂-doped flowerlike ZnO nanostructures*, Sensors and Actuators B, **140** (2009) 73-78.
97. N. Yamazoe, G. Sakai, and K. Shimano, *Oxide semiconductor gas sensors*, Catalysis Surveys from Asia, **7** (2003) 63-75.
98. N. Bârsan and U. Weimar, *Conduction Model of Metal Oxide Gas Sensors*, Journal of Electroceramics, **7** (2001) 143-167.
99. E. Comini, G. Faglia, and G. Sberveglieri, *Solid State Gas Sensing*, (2008) Springer, ISBN: 978-0-387-09664-3.
100. A. Kolmakov, Y. Zhang, G. Cheng, and M. Moskovits, *Detection of CO and O₂ using TiO₂ Nanowire sensors*, Advanced Materials, **15** (2003) 997-1000.

Chapitre II

Elaboration et caractérisation d'un réseau de nanofils d'oxyde de zinc ZnO

Ce chapitre présente les propriétés générales de l'oxyde de zinc (ZnO), qui est un oxyde métallique et semi-conducteur II-VI sur lequel repose l'essentiel de notre travail. Nous présenterons ses principales propriétés et ses potentielles applications. Les différentes méthodes d'élaboration de nanostructures de ZnO existantes seront aussi brièvement présentées. Nous nous focaliserons sur la synthèse des nanofils de ZnO par voie hydrothermale, méthode choisie dans ce travail pour sa mise en œuvre relativement simple et peu onéreuse. Nous détaillerons également les principaux facteurs d'influence sur la formation de nanofils de ZnO par cette méthode de synthèse.

II-1. Généralités et applications de ZnO (Etat de l'Art)

II-1-1. Généralités sur ZnO

Le ZnO se trouve à l'état naturel sous forme de zincite, il se cristallise dans une structure hexagonale de groupe d'espace C_{6mc} ($P6_{3mc}$) appartenant à la famille structurale Würtzite. Deux autres phases cubiques métastables existent également, mais la structure Würtzite est thermodynamiquement la plus stable. Les paramètres de maille

de la structure Würtzite sont $a=0,3296$ nm et $c=0,5207$ nm. Il ne possède pas de centre de symétrie et sa structure peut être décrite comme l'alternance successive de plans constitués de tétraèdres d'ions Zn^{2+} et O^{2-} , empilés le long de l'axe c (Figure II-1). La moitié des sites tétraédriques est occupée par les ions Zn^{2+} et tous les sites octaédriques demeurant inoccupés.

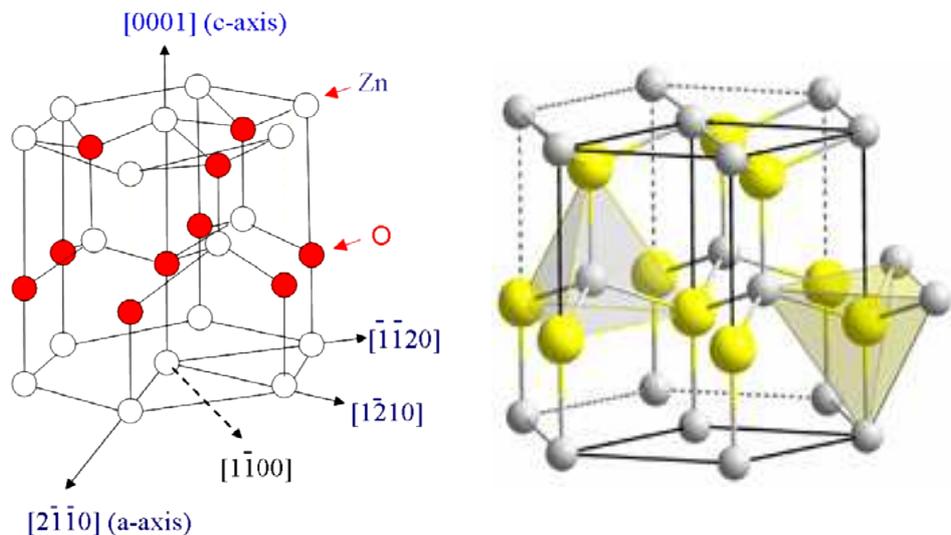


Figure II-1. Structure cristalline de ZnO Würtzite.

L'alternance de plans d'ions de charges opposées, positive $(0001)\text{-Zn}$ et négative $(000\bar{1})\text{-O}$, crée naturellement une polarité de ces surfaces. Celles-ci sont refermées par des surfaces non polaires $(10\bar{1}0)$ et $(11\bar{2}0)$. Cette structure laisse apparaître une polarisation le long de l'axe c . Cette polarisation et l'absence de centre de symétrie de la structure Würtzite confèrent au ZnO des propriétés piézoélectriques exploitables dans le domaine des générateurs d'électricité pour des dispositifs auto-alimentés [1].

ZnO est un semi-conducteur de type II-VI à large gap direct (3,37 eV). Le zinc appartient à la colonne IIb de la classification des éléments (table de Mendeleïev), sa structure électronique est similaire à celle de l'Argon avec un remplissage des couches

$3d^{10} 4s^2$. L'ionisation sous forme Zn^{2+} se fait par délocalisation des électrons de la couche 4s, la structure électronique devient alors $[Ar] 3d^{10} 4s^0$, le zinc peut alors être perçu comme un donneur d'électrons. L'élément oxygène de la colonne VI de la classification périodique possède une structure électronique $1s^2 2s^2 2p^4$. De par son électronégativité supérieure au zinc, il s'ionise sous forme O^{2-} et sa structure électronique devient alors $1s^2 2s^2 2p^6$.

ZnO possède une énergie excitonique de 60 meV et une bande interdite (appelé aussi gap en empruntant le terme anglais) large de 3,37 eV, qualifiée de directe du fait que le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction se situe dans la même direction dans l'espace réciproque (Figure II-2).

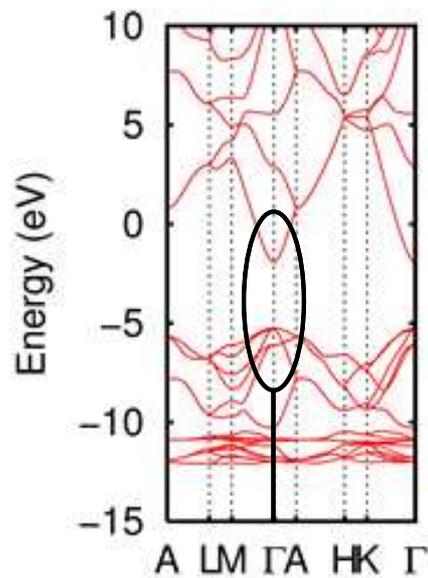


Figure II-2. Structure de bande du diagramme en énergie de ZnO.

Il possède un dopage intrinsèque de type n, les électrons sont les porteurs de charge majoritaires. Le dopage est attribué aux zincs interstitiels (Zn_i), aux lacunes d'oxygène (V°_O ; V°_O). Les niveaux associés à ces défauts sont localisés dans la bande interdite (Figure II-3).

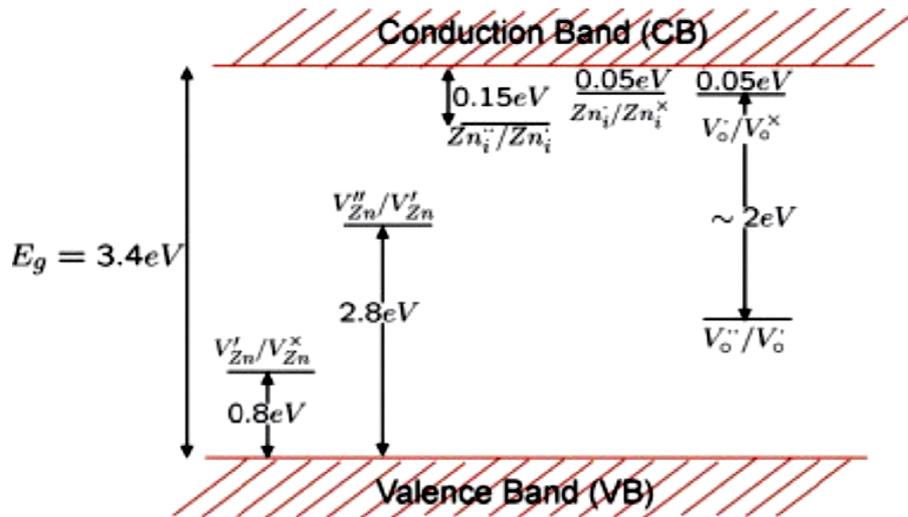


Figure II-3. Niveaux d'énergie des défauts intrinsèques dans ZnO [2].

Le taux de défauts contenu dans le matériau n'est pas fixe et varie selon la méthode d'élaboration et les traitements thermiques effectués post élaboration.

II-1-2. Nanostructures de ZnO

L'émergence des nanostructures a permis de contourner les barrières rencontrées avec les matériaux « massifs ». ZnO n'a pas fait figure d'exception et il est, à l'heure actuelle, décliné sous plusieurs modèles nanostructurés. Parmi les nanostructures les plus souvent rencontrées se trouvent les nanofils, les nanotiges, les nanotubes, ils présentent un facteur d'aspect élevé pour des diamètres aussi fins que 3 nm [3] et des longueurs pouvant atteindre plusieurs dizaines de microns. Mais des formes plus complexes peuvent être obtenues telles que des nano-fleurs/étoiles, des nano-brosses, des nano-disques, des nano-anneaux ou encore des nano-hélices.

Toutes ces structures naissent de considérations faites sur la réactivité des différentes surfaces cristallographiques de ZnO. Ces structures ont aussi des applications spécifiques.

Nanofils/ Nanorods

La structure cristalline hexagonale est formée de deux faces polaires (0001) et (000 $\bar{1}$), constituées d'atomes Zn et O respectivement, et de six faces non polaires {10 $\bar{1}$ 0}.

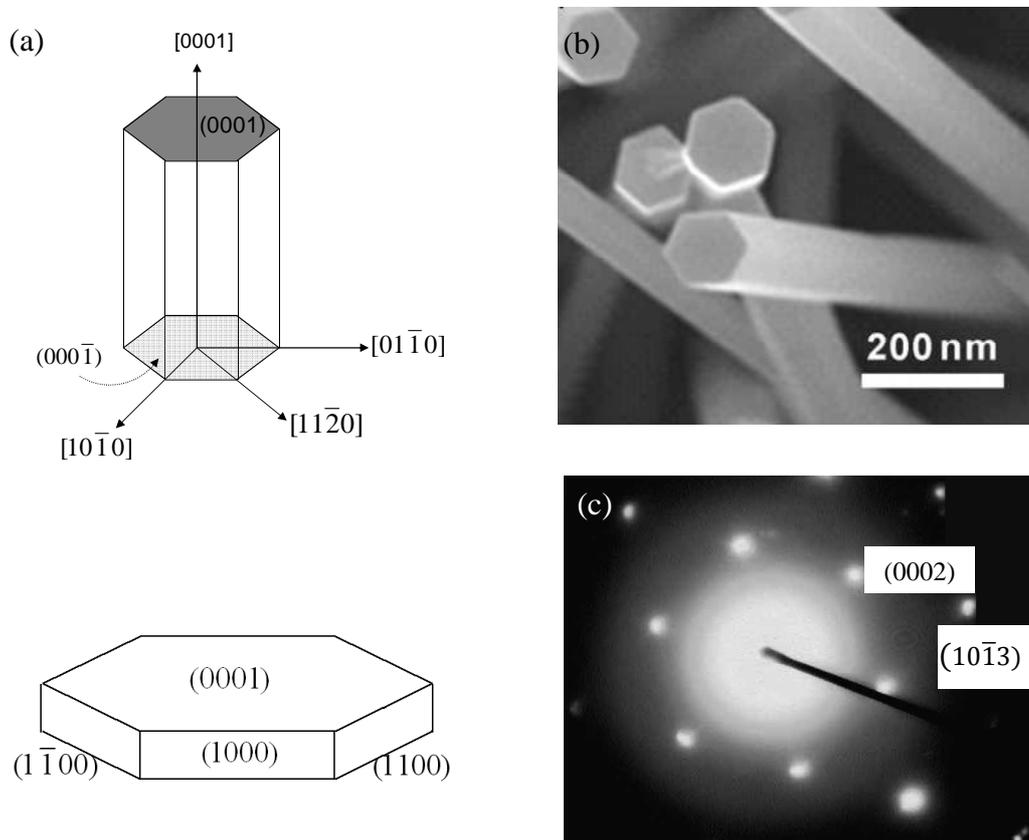


Figure II-4. (a) Structure hexagonale d'un cristal de ZnO, faces cristallographiques indexées des indices de Miller, (b) image MEB d'un nanofil de ZnO et (c) son cliché de diffraction électronique illustrant la structure hexagonale.

La structure peut être représentée par un empilement successif de tétraèdres formés par les O^{2-} avec Zn^{2+} en leurs centres.

Chaque tétraèdre peut se partager avec un sommet, un bord ou une face d'un autre tétraèdre. La croissance de chaque face cristallographique est liée aux éléments présents et leurs réactivités. Ainsi, un élément situé à un sommet du tétraèdre est susceptible de se lier à trois tétraèdres au maximum, alors qu'un élément localisé sur un bord ne peut être partagé que par deux tétraèdres contre un seul si l'élément appartient à une face. A partir de ces considérations, on constate que les faces hexagonales qui présentent des sommets appartenant aux tétraèdres de coordination (0001) et $(000\bar{1})$ ont une réactivité plus importante et donc une cinétique de croissance supérieure à celles qui contiennent des bords ou des faces de ces tétraèdres (i.e. $\{10\bar{1}0\}$) [4].

Nanotubes

L'élaboration des structures tubulaires a été reportée par de nombreuses équipes de recherche. Vayssières *et al.* [5] a d'abord reporté la synthèse par voie hydrothermale de micro-fils, lesquels, pour des temps d'élaboration croissants, évoluent vers des micro-fils avec un cratère à leur terminaison avant de former des micro-tubes [6]. Le mécanisme évoqué consiste en un processus de vieillissement durant lequel les faces qui présentent une haute énergie de surface, (0001) et $(000\bar{1})$, subissent une dissolution au profit des surfaces non polaires $\{10\bar{1}0\}$. Li *et al.* [7] reporte un mécanisme similaire dans lequel la dissolution proviendrait d'une décomplexation de composés organométalliques à base de zinc aux centres des nanofils. De même, le mécanisme proposé par Gao *et al.* [8] pour la synthèse de nanotubes de ZnO en phase solide-vapeur, repose sur la formation de fils hexagonaux dont le centre subi une dissolution (Figure II-5).

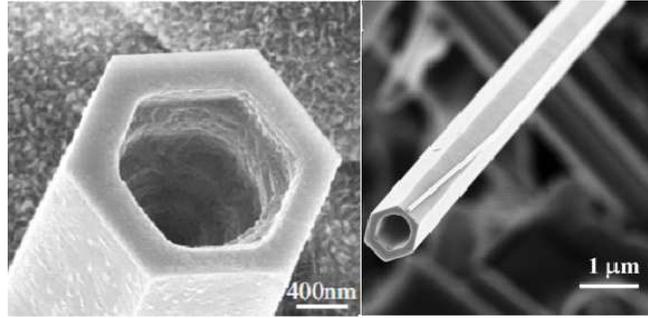


Figure II-5. Nanotubes de ZnO synthétisés par un procédé en phase solide-vapeur [8].

Nanobelt/nanoribbon

La formation de nano-ceinture/bande a été réalisée par des méthodes d'élaboration à hautes températures ($T \sim 1350^\circ\text{C}$). La structure cristalline de ces nano-bandes peut varier selon la présence de défauts structuraux. Ainsi, Pan *et al.* [9] ont synthétisé deux types de nano-bandes selon les mêmes conditions d'élaboration. Le premier type de nano-bandes croît selon la direction axiale $[0001]$, enfermé par les faces $\pm (2\bar{1}\bar{1}0)$ et $\pm (01\bar{1}0)$ (Figure II-6(a)). Le second type de nano-bandes possède une direction de croissance latérale $[01\bar{1}0]$ et est fermée par les faces $\pm (2\bar{1}\bar{1}0)$ et $\pm (0001)$ (Figure II-6(b)).

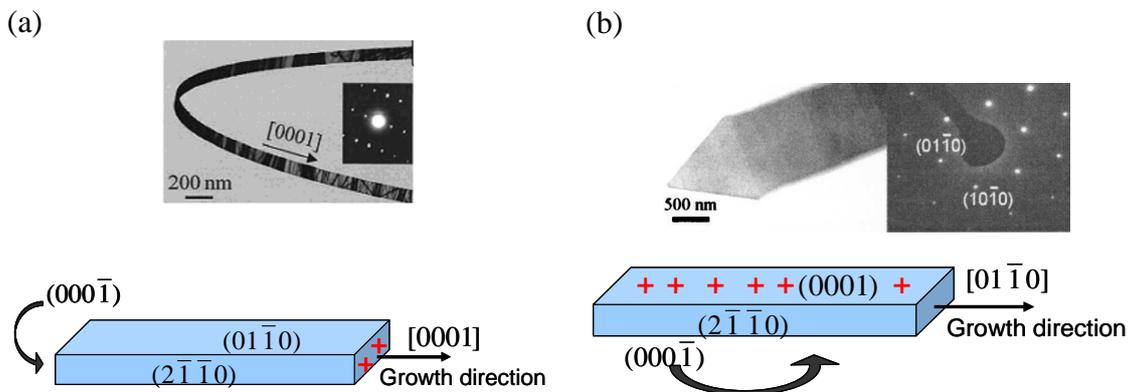


Figure II-6. Nano-bandes de ZnO avec pour direction de croissance (a) $[0001]$ et (b) $[01\bar{1}0]$ [9].

La croissance anisotrope $[01\bar{1}0]$ est privilégiée grâce à l'existence de défauts dans les plans $\pm (0001)$ qui ont pour conséquence de diminuer l'énergie de ces plans [10].

Nano-fleurs/étoiles

Les nanostructures en forme de fleurs ou d'étoiles sont toutes constituées de branches formées à partir de nanofils. Chaque fil étant préférentiellement orienté dans la direction de l'axe c $[0001]$ [11].

Dans le cas des nano-fleurs synthétisées par voie de chimie douce, ces structures se forment principalement lorsque le pH de la solution de croissance se situe dans la gamme basique. Ainsi, Jang *et al.* [12] a reporté la formation de structure en fleur pour des pH $\sim 10-11$ par l'ajout d'ammoniaque ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4\text{OH}$). De même, Vernardou *et al.* [13] obtiennent ce type de structure pour un pH de 12. Dans la majeure partie des cas où ce phénomène est reporté, le milieu réactionnel est ajusté dans le domaine basique [14-16].

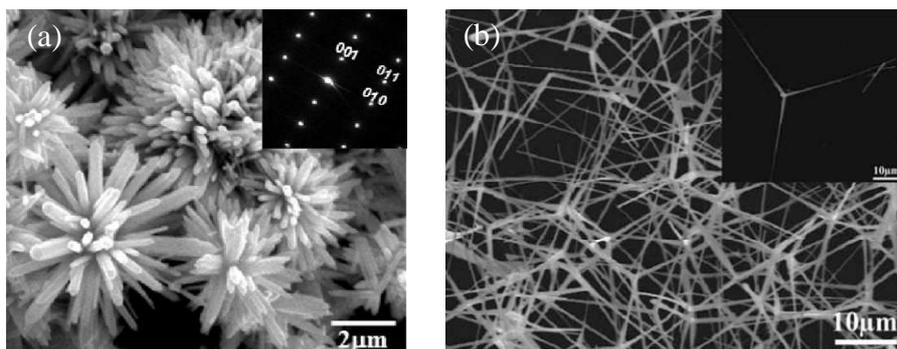


Figure II-7. (a) Nano-fleurs et (b) nano-étoiles de ZnO [11].

Alors que la synthèse de nano-étoiles par des procédés à hautes températures passe par une étape de gravure afin de conduire à la formation de branches [17].

Nano-disques/Nano-plates

Les nano-disques ou nano-plaques (Figure II-8) sont constitués de deux faces polaires larges, (0001) et $(00\bar{0}1)$, et de six faces non polaires $\{10\bar{1}0\}$ qui présentent une surface faible. De manière générale, la croissance selon la direction axiale $[0001]$ semble être inhibée au profit des directions latérales.

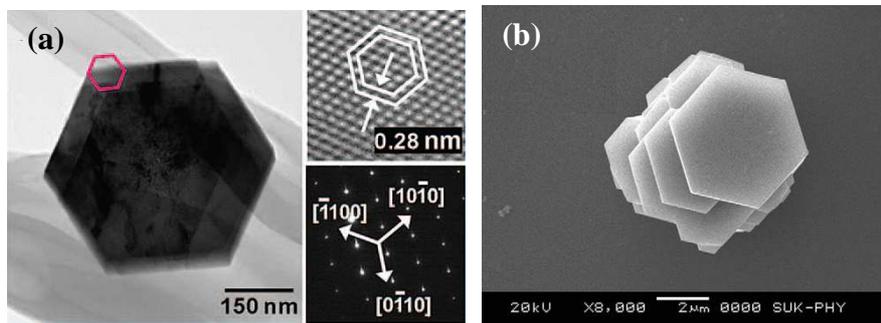


Figure II-8. (a) Nano-plaques [18] et (b) nano-disques de ZnO [19].

Ces nanostructures peuvent être synthétisées par voie de chimie douce. Auquel cas l'utilisation de composés ioniques permet de favoriser la croissance dans des directions cristallographiques privilégiées. Par exemple, Tian *et al.* [20] et Cho *et al.* [21] ont observé la formation de nano-disques suite à l'ajout d'ions citrate. Ces ions possèdent un caractère nucléophile de par leur terminaison $-\text{COO}^-$ et vont se fixer sur les faces polaires $(0001)\text{-Zn}$ des germes de ZnO en début de croissance. Seules les faces cristallographiques non polaires vont être approvisionnées par la solution et croître, ce qui conduit à la formation des disques. Ce phénomène a également été observé par Geng *et al.* [22], ces derniers ont remplacé les ions citrate par du poly(sodium 4-styrènesulfonate) (PSS).

Nano-anneaux

Z.L. Wang *et al.* [23] ont reporté la formation de nano-anneaux par un procédé de déposition à haute température nommé « solide-vapeur ». Deux types de structure peuvent être obtenus suivant le mécanisme envisagé.

Les nano-anneaux comportant une seule boucle sont formés sur la base d'une nano-bande (Figure II-9). La nano-bande est dominée par les faces polaires {0001} avec la direction de croissance selon $[01\bar{1}0]$ et fermée par les faces $\pm(2\bar{1}\bar{1}0)$. La nano-bande va se courber afin de réduire l'énergie créée par la polarisation des faces {0001} en joignant ses deux extrémités.

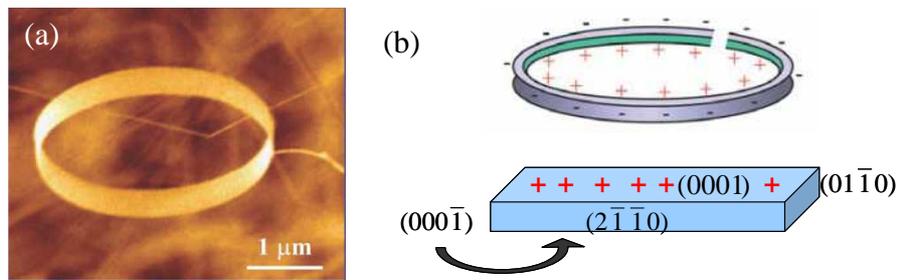


Figure II-9. (a) Image MEB d'un nano-anneau de ZnO et (b) son mécanisme de formation [23].

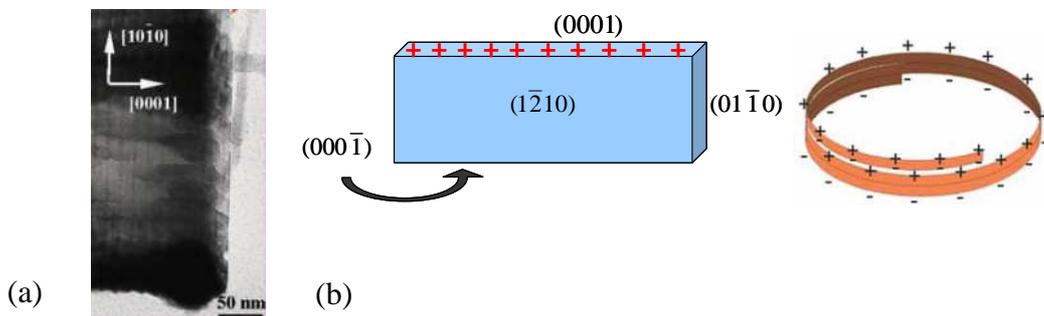


Figure II-10. (a) Image MEB d'un nano-anneau constitué de plusieurs boucles et (b) son mécanisme de formation [10].

Le second type de structure correspond à des nano-anneaux comportant plusieurs boucles. Sur le même principe, cette structure va être basée sur un élément de construction, une nano-ceinture. Cette nano-ceinture est constituée de deux larges surfaces polaires $\{0001\}$ et de deux surfaces latérales $\{0110\}$. La croissance s'effectuant selon la direction $[01\bar{1}0]$ [10].

Afin de réduire l'énergie due aux surfaces chargées, cette nano-ceinture va se courber de façon à faire coïncider les surfaces positivement chargées, $(0001)\text{-Zn}$, avec les surfaces négativement chargées, $(000\bar{1})\text{-O}$ (Figure II-10).

Nano-hélices

La synthèse de nano-hélices a été réalisée à haute température ($T > 1100^\circ\text{C}$) par Gao *et al.* [24]. Cette synthèse est composée de deux étapes.

Dans une première étape, une croissance de nanofils de ZnO va s'effectuer par un processus « vapeur-liquide-solide », catalysée par étain (Sn). Les nanofils croissent selon la direction $[0001]$. Dans une seconde étape, les vapeurs de Sn vont se condenser sur les six faces $\{2\bar{1}\bar{1}0\}$ des nanofils. Des nouveaux nanofils vont croître sur ces faces selon les six directions $\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle$, comme représenté sur le schéma Figure II-11(b). Si le processus est maintenu dans le temps, alors des nouvelles particules Sn peuvent se déposer sur ces nanofils et conduire à la formation de nouvelles branches.

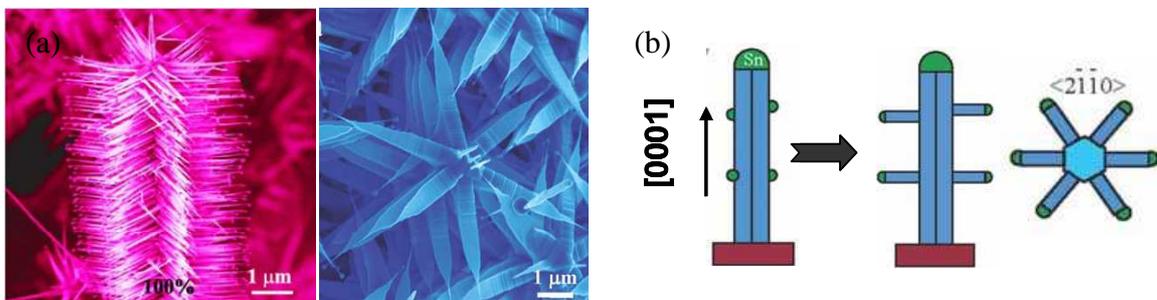


Figure II-11. (a) Images MEB de nano-hélices et (b) leur mécanisme de formation [25].

II-1-3. Applications des nanostructures de ZnO

De par ses propriétés et la grande diversité de nanostructures existantes, ZnO est envisagé dans plusieurs domaines d'applications. Cette section présente brièvement les principales applications qui font de ZnO un matériau très prometteur.

Transistor à effet de champ [26-29]

Les propriétés semi-conductrices de ZnO ont été envisagées dans le domaine de l'électronique numérique avec les transistors à effet de champs. En fait, l'application d'un potentiel électrique entraîne la formation d'un champ électrique dans le semi-conducteur. Ce champ va contrôler la forme et la conductivité du canal dans lequel passent les porteurs de charge comme l'illustre la Figure II-12.

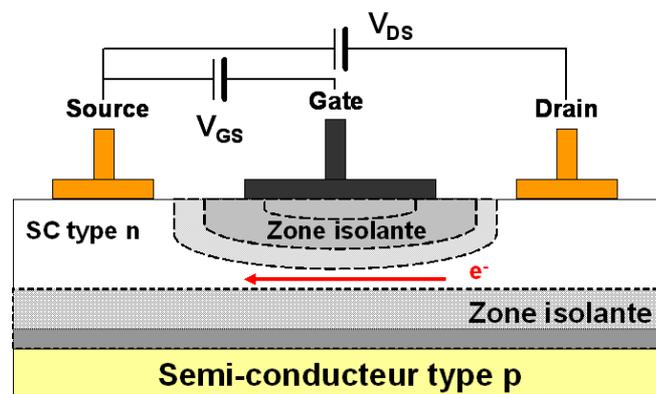


Figure II-12. Schéma d'un transistor à effet de champs. La forme du canal de conduction évolue en fonction des potentiels drain-source (V_{DS}) et gate-source (V_{GS}).

Des études ont montré que les performances d'un tel transistor dépendaient en partie de la morphologie du matériau émetteur au travers du facteur d'aspect et de la densité des nanofils [30]. Ainsi, Park *et al.* [31] ont reporté une amélioration des performances d'émission de champs électriques lorsque les nanostructures présentaient une forme

d'aiguille effilée (Figure II-13(a)). Les nano-aiguilles de ZnO présentent un champ d'allumage/ignition (turn-on field) de 0,85 V/ μm pour obtenir une densité de courant de 0,1 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ contre 6,0 V/ μm pour des nanofils de ZnO avec une extrémité plate [32] (Figure II-13(b)). De plus, une émission de densité de courant de 1 mA/ cm^2 peut être obtenue pour un champ appliqué de 5 V/ cm^2 dans le cas des nano-aiguilles alors que les nanofils à extrémité plate nécessitent l'application d'un champ de 11 V/ cm^2 pour atteindre la même émission de densité de courant.

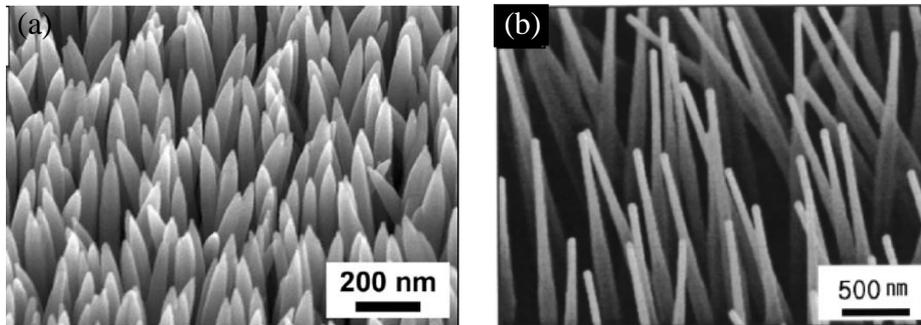


Figure II-13. Images MEB de (a) nano-aiguilles [31] et (b) de nanofils [32] de ZnO appliqués dans le domaine de l'émission de champs.

Un paramètre déterminant dans ce type d'application est le facteur d'amélioration de champs β qui décrit le rapport entre le champ électrique local à l'extrémité de la structure émettrice et le champ électrique au niveau macroscopique. Ce facteur découle de la relation de Fowler-Nordheim :

$$J = A \left(\frac{\beta^2 V^2}{\Phi d^2} \right) \exp \left(- \frac{B \Phi^{3/2} d}{\beta V} \right) \quad \text{Équation II-1}$$

avec $A = 1,56 \cdot 10^{-6} (\text{A} \cdot \text{V}^{-2} \cdot \text{eV})$

$B = 6,83 \cdot 10^9 (\text{V} \cdot \text{eV}^{-3/2} \cdot \text{V} \cdot \text{m}^{-1})$

Φ : la fonction de travail du matériau

Là encore, nous pouvons constater que le contrôle de la morphologie permet d'accroître significativement la quantité de champ émis par l'extrémité de la nanostructure. Dans le cas des nano-aiguilles, ce facteur peut atteindre ~ 8300 alors qu'il est diminué d'un facteur 10 pour les nanofils à extrémité plate.

Piézoélectricité [33, 34]

L'absence de centre de symétrie cristalline confère à ZnO des propriétés piézoélectriques. Lors de l'application d'une contrainte mécanique, un déplacement entre les barycentres de charges positives et négatives apparaît, créant ainsi un moment dipolaire induit selon la relation suivante :

$$P_i = d_{ij} T_j \quad \text{Équation II-2}$$

avec P_i : vecteur de polarisation piézoélectrique

d_{ij} : le tenseur des constantes piézoélectriques (à champ électrique nul)

T_j : vecteur contrainte

$i = 1, 2 \text{ ou } 3 \text{ et } j = 1, 2, 3, 4, 5 \text{ ou } 6$

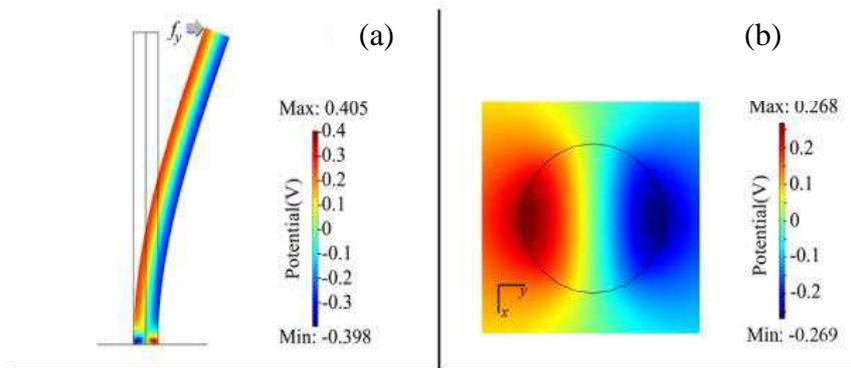


Figure II-14. Distribution du potentiel pour un nanofil de ZnO ($\varnothing \sim 50 \text{ nm}$; $L \sim 600 \text{ nm}$) sous une contrainte latérale de 80 nN . (a) vue de côté et (b) vue du dessus.

Gao *et al.* [35] ont déterminé qu'une force latérale de 80 nN exercée sur un nanofil de ZnO de 50 nm de diamètre et 600 nm de long, engendrait un potentiel de 0,3 V (Figure II-14). Lorsqu'une force de même ampleur est appliquée selon l'axe *c* d'un nanofil, une différence de potentiel de 0,4 V est obtenue [36].

Zhao *et al.* [37] ont mesuré par microscopie à force atomique (AFM), avec une pointe conductrice, le coefficient piézoélectrique effectif de nanobandes de ZnO. Celui-ci varie entre 14,3 pm/V et 26,7 pm/V, ce qui est supérieur à la valeur obtenue pour le matériau massif du ZnO qui est de 9,3 pm/V [37].

Lasers [38]

ZnO est un semi-conducteur qui possède un large gap $\sim 3,37$ eV et une énergie excitonique (pair électron-trou) de 60 meV assurant une émission dans le domaine UV à température ambiante (25 meV).

ZnO est envisagé dans la réalisation de lasers, bien qu'une grande concentration en porteurs de charge soit habituellement requise pour ce type d'application. Grâce à sa grande énergie excitonique, le processus de recombinaison électron-trou est efficace et nécessite une faible énergie d'activation, mais celle-ci doit être supérieure à 25 meV, si l'on veut que le processus puisse être activé à la température ambiante. L'élaboration de nanostructures semi-conductrices pour des applications de sources d'émission a été largement publiée. Kong *et al.* [39] a reporté la fabrication de nanofils de ZnO par transport en phase vapeur avec un seuil d'excitation de 0,9 kW/cm², contre 40 kW/cm² pour Huang *et al.* [38], ce qui est significativement inférieur à ceux obtenus pour des films minces de ZnO ~ 300 kW/cm². Plus récemment, Sun *et al.* [40] ont obtenu une réponse pour des intensités d'excitation aussi faible que 0,75 W/cm².

Photovoltaïque

ZnO a été également beaucoup étudié dans le domaine du photovoltaïque notamment pour les cellules solaires nanostructurées.

L'hétérojonction entre deux types de semi-conducteurs p-n engendre la formation d'un courant induit sous les photons de la lumière. Une zone de déplétion se forme au contact entre le semi-conducteur de type n (ZnO) et celui de type p, accompagnée de la création d'un champ électrique. Les électrons et les trous vont se recombiner au niveau de la zone de déplétion.

Placé sous illumination, les charges vont être séparées par l'énergie des photons et par le champ électrique ce qui va induire la formation d'un courant (Figure II-15(a)).

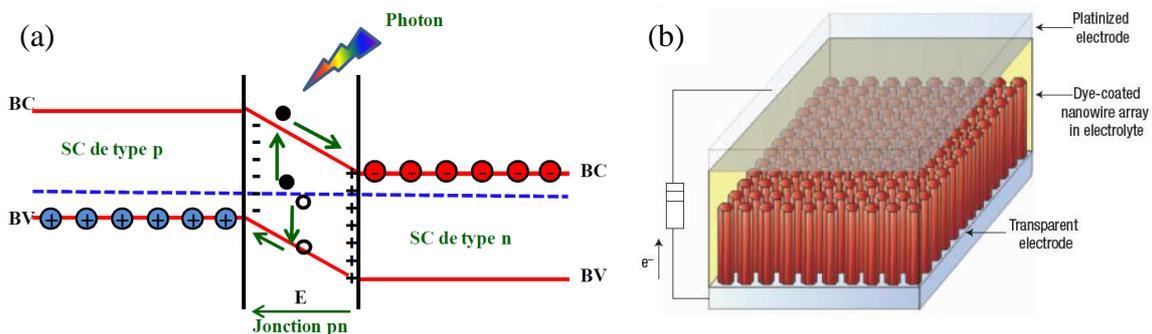


Figure II-15. Principe de séparation de charges sous illumination (a) et cellule photovoltaïque à base de nanofils de ZnO (b) [41].

Actuellement, les cellules solaires les plus performantes sont à base de silicium ou constituées de jonctions multiples avec des rendements atteignant ~ 25 % [42] et ~35 % [43], respectivement (en laboratoire).

Les cellules solaires de 3^{ème} génération à colorants (dye-sensitized solar cells-DSSC) sont moins onéreuses à produire mais leur efficacité est actuellement moindre.

Beaucoup de colorants ont été étudiés dans le but d'améliorer les performances de ces cellules, mais sans résultats déterminants. Une autre possibilité est de travailler sur l'anode, constituée d'un oxyde métallique (TiO_2 , SnO_2 , ZnO), elle était synthétisée sous forme de films dont l'épaisseur dépassait la longueur de diffusion de l'électron limitant les performances de la cellule [44, 45]. L'élaboration d'anodes à base de nanostructures d'oxydes métalliques a permis d'améliorer les propriétés de diffusion électronique et de collection des charges [41]. Grâce à une augmentation de la surface spécifique, une quantité plus importante de colorant peut être adsorbée en surface, augmentant ainsi le taux de transfert électronique. Des nanostructures aux dimensions contrôlées permettent d'optimiser le transport des charges entre le colorant, l'anode d'oxyde métallique et l'électrode transparente en réduisant les distances de diffusion (Figure II-15(b)).

Détection de gaz

ZnO a démontré une réactivité vis-à-vis des gaz (EtOH, acétone, CO_2 , CO, ...), il a été beaucoup étudié sous forme de couche mince [46-51].

Les performances d'un capteur de gaz reposent sur plusieurs facteurs dont la surface spécifique et celle-ci s'est vue considérablement augmentée avec l'apparition des nanostructures. La monocristallinité des nanofils, des nano-bandes ou des nanotubes et leurs faibles dimensions favorisent les phénomènes de transport de charges au sein du matériau. Le caractère unidimensionnel de ces nano-objets leur confèrent un facteur d'aspect élevé et démontre une sensibilité importante à la détection des gaz.

Ryu *et al.* [52] ont synthétisé des nanoparticules de ZnO par voie sol-gel et ont montré qu'une augmentation de la taille des particules suite à un recuit diminuait leur sensibilité. En fait, des particules traitées thermiquement durant 4h à 500°C avec une taille de 120-180 nm présentent une réponse relative de 8 sous 250 ppm de CO à

350°C ; alors qu'un recuit à 900°C conduit à la formation de particules de taille de 350-1050 nm affichant une réponse relative de 5,8 dans les mêmes conditions de détection.

Zhu *et al.* [53] ont comparé les propriétés de détection de gaz entre des tétrapodes de ZnO ($L \sim 150$ nm, $\varnothing \sim 10$ nm, Figure II-16(a)) avec une poudre commerciale constituée des nanoparticules de ZnO de 100 – 200 nm (Figure II-16(b)). Les films constitués à partir de ces nanostructures présentent des sensibilités très différentes : le film formé à partir des particules commerciales montre une réponse relative de ~ 11 sous 300°C en présence d'éthanol ; alors que le film formé de tétrapodes de ZnO affichent une réponse relative ~ 44 dans les mêmes conditions.

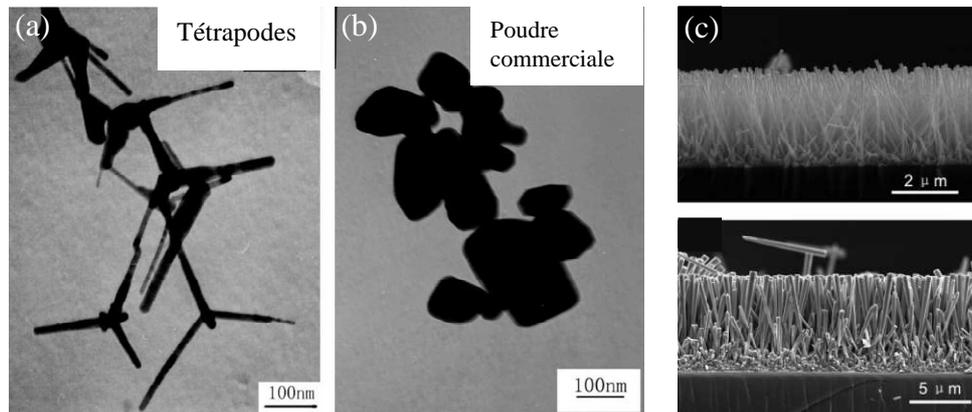


Figure II-16. Images MEB de nanostructures de ZnO employées dans la détection de gaz, (a) nano-tétrapods [53], (b) nano-cristaux et (c) nano-fils [54].

Liao *et al.* [54] ont élaboré des nanofils de ZnO par déposition en phase vapeur avec des longueurs et des diamètres différents (Figure II-16(c)). Les résultats de détection ont montré que la sensibilité était la plus élevée pour les nanofils avec le plus petit diamètre mais pas la longueur la plus importante. En effet, seul le facteur d'aspect longueur/diamètre des nanofils est un paramètre déterminant et la sensibilité montre un comportement croissant lié à l'augmentation de ce rapport.

Biodétection

ZnO est un matériau bio-compatible, cet atout lui permet d'exploiter ses propriétés dans le domaine du vivant. Par exemple, Al-Hilli *et al.* [55] ont synthétisé des nanofils de ZnO pour mesurer des variations de pH dans une cellule vivante (Figure II-1(a)). Les pointes effilées des extrémités des nanofils ont été fonctionnalisées par des protons H_3O^+ ou des groupes HO^- suivant la gamme de pH. Un changement dans l'environnement intracellulaire engendre une variation de potentiel électrochimique mesuré par l'électrode ZnO.

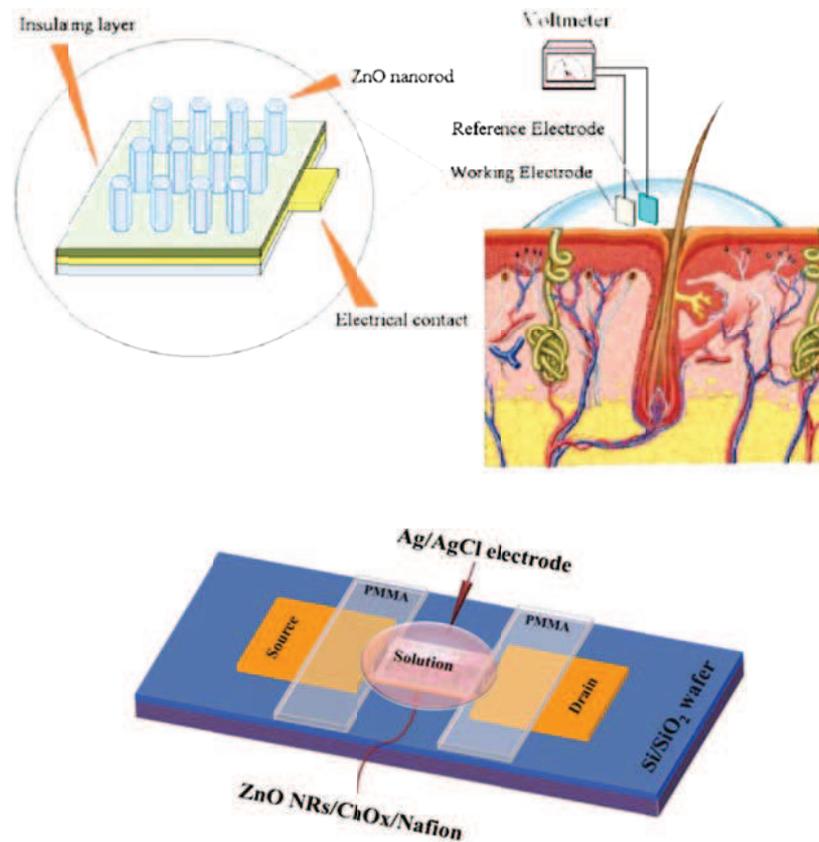


Figure II-1. (a) Schéma d'une cellule de mesure de pH in vivo basé sur une électrode-nanofil de ZnO [55] et (b) détecteur de cholestérol à base de nanofils de ZnO [56].

Ahmad *et al.* [56] ont conçu un détecteur sur la base d'un transistor à effet de champs avec un réseau de nanofils de ZnO afin de mesurer la concentration en cholestérol (Figure II-17(b)).

A travers des exemples illustrés ci-dessus, ses multiples propriétés font de ZnO un matériau prometteur pour de nombreuses applications comme le photovoltaïque, la génération d'électricité, la détection d'espèces chimiques, ou encore ses applications dans le domaine biologique et médical. Ces applications sont supportées par la diversité de morphologies existantes de ZnO. Un grand nombre de nanostructures peut être obtenu à ce jour, chacune démontrant son potentiel dans une ou plusieurs applications. Dans le paragraphe suivant, nous allons uniquement aborder l'élaboration des nanofils de ZnO, nanostructure qui a été choisie dans cette thèse.

II-2. Synthèse de nanofils de ZnO

Cette section expose brièvement les différentes méthodes d'élaboration de nanofils de ZnO. La synthèse par voie hydrothermale, adoptée pour notre travail, sera présentée plus en détails. L'influence de différents paramètres de croissance sur les propriétés des nanofils a été étudiée de façon systématique, les résultats obtenus sont présentés et discutés dans le paragraphe II-3.

II-2-1. Méthodes de synthèse de nanofils de ZnO

Deux approches peuvent être considérées dans la synthèse des nanostructures, appelées « top-down » et « bottom-up ».

Dans l'approche de type « top-down » (du haut vers le bas), les nanostructures sont obtenues en réduisant les dimensions du matériau source à une échelle nanométrique. Le matériau source peut être, par exemple, une poudre constituée de particules de taille micrométriques; ou un matériau massif en utilisant des techniques de gravure avec ou sans masque afin de créer des structures aux dimensions nanométriques.

Au contraire, l'approche dite « bottom-up » (du bas vers le haut) correspond aux techniques d'élaboration qui consistent à partir d'éléments à l'échelle moléculaire voir atomique pour élaborer un produit aux dimensions nanométriques souhaitées.

Actuellement, dans l'approche « bottom-up », les méthodes d'élaboration peuvent être distinguées selon deux grandes catégories : les techniques à haute température et celles à basse température. Cette distinction naît d'une préoccupation économique mais aussi environnementale. Toutes les méthodes décrites par la suite, ainsi que notre méthode d'élaboration sont classées dans cette approche.

Dépôt en phase vapeur

Le procédé du dépôt en phase vapeur, a été largement employé depuis les années '70-80 pour la synthèse des couches minces et plus récemment pour l'élaboration des nanostructures. Deux types de dépôt en phase vapeur existent : le dépôt sous forme physique « Physical Vapor Deposition » (PVD) et le dépôt sous forme chimique « Chemical Vapor Deposition » (CVD). Ces techniques nécessitent l'emploi de hautes températures et des infrastructures sophistiquées synonymes d'investissements.

Le dépôt physique en phase vapeur (PVD), aussi appelée « solide-vapeur », consiste en un changement de phase du précurseur. Ce dernier est évaporé dans une zone du réacteur puis transporté à l'aide d'un gaz porteur vers une zone de température inférieure pour se condenser et former des nanostructures (Figure II-18). Hu *et al.* [57] ont ainsi synthétisé des nanotiges de ZnO à partir de poudres de Zn évaporées à 1100°C sous un flux d'argon et d'oxygène. De même, Yang *et al.* [58] ont élaboré des nanofils de ZnO en utilisant une poudre de ZnO chauffée à 975°C sous flux d'argon.

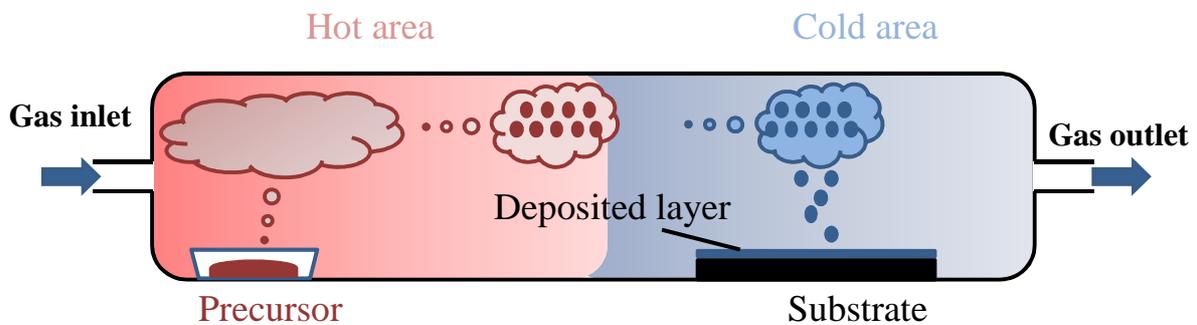


Figure II-18. Principe d'évaporation-transport-condensation du dépôt physique en phase vapeur.

Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) consiste en une réaction chimique entre une phase gazeuse, contenant le(s) précurseur(s), et un substrat solide. Le rôle du substrat est primordial dans les techniques de CVD, car la croissance orientée des

nanofils va dépendre des relations d'orientation existant entre le ZnO et le substrat. De même, l'environnement (gaz, pression) qui compose l'enceinte de réaction influe fortement sur la structure finale des produits.

Le processus CVD nécessite l'application de hautes températures afin de fournir une énergie d'activation suffisante au déclenchement de la réaction chimique. Plusieurs méthodes d'élaboration dérivent de ce procédé, parmi les plus couramment rencontrées dans la littérature :

La méthode « **Vapeur-Liquide-Solide** », aussi dénommée CCVD (Catalyst assisted Chemical Vapor Deposition), s'effectue à l'aide d'un catalyseur. Le précurseur, sous forme gazeuse, va s'adsorber sur la surface du catalyseur et former un alliage. Selon les conditions d'élaboration, la concentration en précurseur dans l'alliage va être supérieure à la concentration d'équilibre et va conduire à sa précipitation à l'interface substrat/catalyseur (Figure II-19).

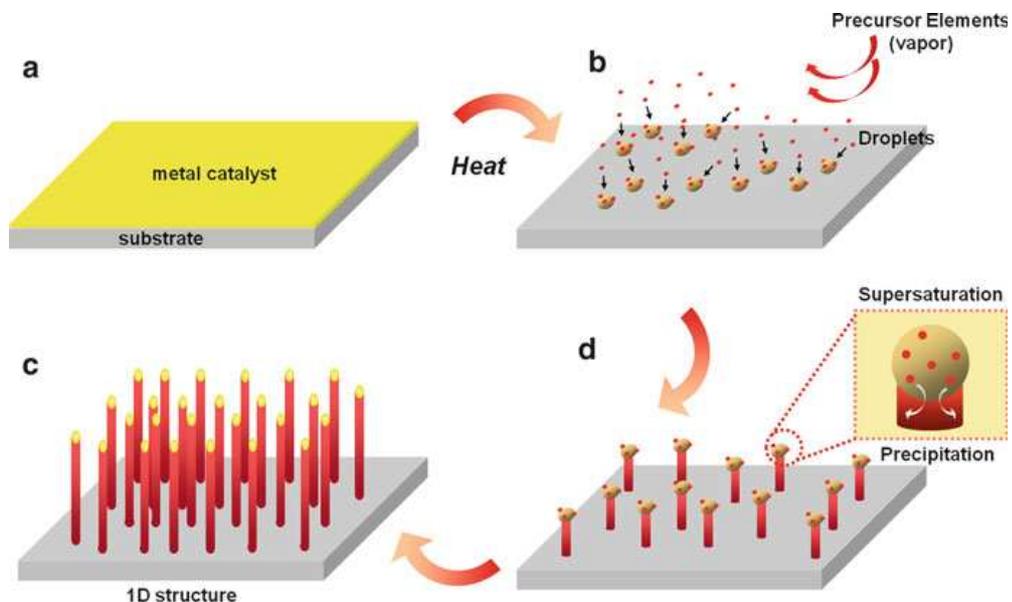


Figure II-19. Mécanisme réactionnel du dépôt chimique en phase vapeur assisté par catalyse (CCVD) [59].

Wang *et al.* [60] ont élaboré un réseau de nanofils de ZnO sur un substrat d'alumine Al_2O_3 recouvert d'une couche de particules d'or. Les vapeurs de ZnO, à 950°C , se déposent sur les particules d'or qui vont catalyser la croissance des nanofils de ZnO. Gao *et al.* [61] ont synthétisé des nanofils sur le même type de substrat à partir d'une poudre de ZnO catalysé par de l'étain.

La technique MOCVD (**Metal-Organic Chemical Vapor Deposition**) est basée sur la réactivité entre des précurseurs organométalliques et la surface du substrat. Lee *et al.* [62] ont ainsi obtenu des nanofils de ZnO sur un substrat en GaAs, maintenu à une température de 600°C , en utilisant une solution de diéthylzinc ($\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$) comme précurseur. Wu *et al.* [63] ont remplacé le diéthylzinc par une solution d'acétylacétonate de zinc ($\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)_2$) préalablement vaporisée à 135°C et déposée sur un substrat de silicium maintenu à une température de 500°C . Cette technique permet d'utiliser la réactivité chimique des espèces comme moteur de la réaction avec des températures de travail inférieures à la méthode assistée par catalyse.

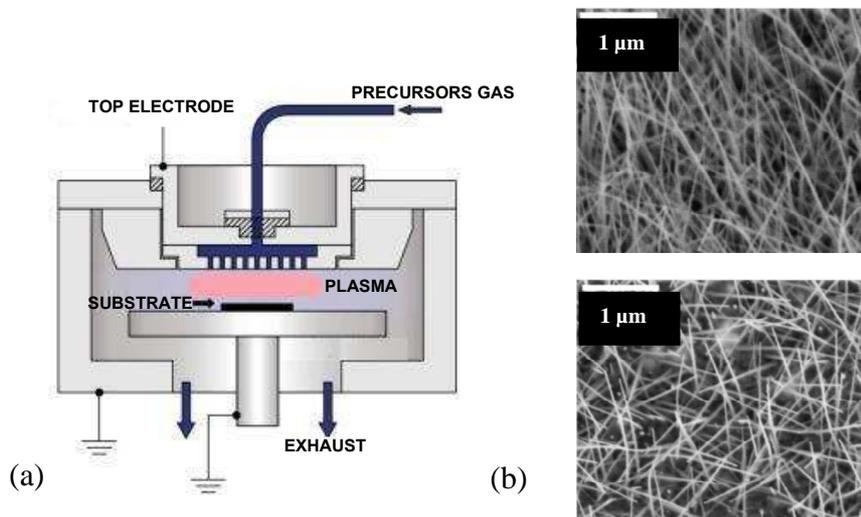


Figure II-20. (a) Dispositif d'élaboration par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma et (b) images MEB de nanofils de ZnO [64].

La méthode assistée par plasma « **Plasma Enhanced CVD** » présente l'avantage d'une diminution de la température de travail. L'application de décharges électriques au niveau du milieu gazeux contenant les précurseurs va générer un plasma (Figure II-20). Les atomes, ions et radicaux formés vont ensuite s'adsorber à la surface du substrat (chauffé) et réagir pour former les nanofils de ZnO.

Liu *et al.* [64] ont synthétisé des nanofils de ZnO par MOCVD assisté par plasma (PE-MOCVD) à partir d'un précurseur gazeux de diéthylzinc sur différents substrats maintenus à une température de 700°C.

Ablation Laser (Pulsed Laser Deposition) [65]

Le dépôt (ou ablation) assisté par laser pulsé est une méthode de dépôt physique qui consiste à envoyer un rayonnement laser sur une cible à une fréquence déterminée. Les particules arrachées à la cible vont ensuite se déposer sur un substrat placé à proximité de celle-ci (Figure II-21). En pratique, cette méthode nécessite l'emploi de température élevée au niveau du substrat et un contrôle de l'environnement dans l'enceinte de réaction.

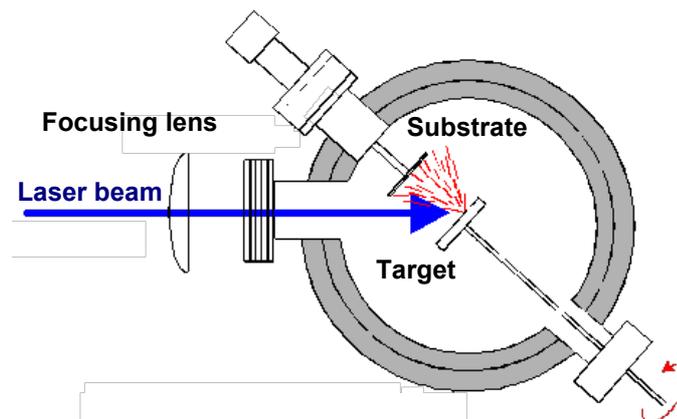


Figure II-21. Schéma du principe de dépôt/ablation par laser pulsé.

Cette technique permet d'obtenir des nanofils avec de très bonnes propriétés optiques et structurales. Sun *et al.* [65] ont synthétisé des nanofils de ZnO sur un substrat de silicium par cette méthode. Les nanofils présentent une longueur moyenne de 500 nm et un diamètre moyen de 50 nm pour un temps de réaction de 45 min avec une température de substrat de 600°C et une faible pression partielle d'oxygène (10^{-6} bar).

Electrodéposition (EDP)

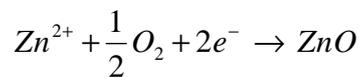
La synthèse de nanofils de ZnO par électrodéposition est une des méthodes d'élaboration par voie de chimie douce à basse température ($T < 100^{\circ}\text{C}$). Elle est peu onéreuse en investissement d'équipement et en consommation d'énergie pendant l'élaboration. De plus, elle s'effectue principalement en milieu aqueux la plaçant ainsi parmi les méthodes les plus écologiques.

En 1996, Izaki *et al.* [66] et Lincot *et al.* [67] ont été les premiers à reporter simultanément la formation de films de ZnO polycristallins par électrodéposition. Ces travaux ont conduit à l'élaboration de nanostructures de ZnO par cette méthode. Ainsi, la même année, Peulon *et al.* [67] reportèrent la synthèse de films constitués de nanotiges de ZnO. En 2002, Lévy-Clément *et al.* [68] présentaient le premier réseau de nano-colonnes de ZnO. Par la suite, des études ont montré que le choix du substrat à travers ses propriétés de surface et le dépôt d'une couche tampon amélioraient significativement les propriétés structurales et l'orientation des nanofils obtenus [69-71].

La synthèse d'un réseau de nanofils de ZnO orientés par électrodéposition peut être réalisée en deux modes, à potentiel fixe (mode potentiostatique) et à intensité fixe (mode galvanostatique). Dans le mode potentiostatique, on impose un potentiel constant entre l'électrode de travail et l'électrode de référence pendant la croissance et dans le mode galvanostatique on impose un courant constant entre l'électrode de travail et la

contre-électrode. Une cellule électrochimique classique se compose généralement de trois électrodes : une électrode de travail (cathode) sur laquelle vont déposer les nanostructures de ZnO, une contre électrode (anode, généralement en platine) et une électrode de référence commerciale. L'ensemble est immergé dans un bain thermostaté contenant une solution composée d'un électrolyte et d'un sel de zinc (Figure II-22). L'électrode de travail est un substrat conducteur (ITO, FTO, Silicium doré, feuille d'or, GaN, ...).

La réaction qui se déroule à la cathode est la suivante :



L'oxygène pouvant être apporté sous plusieurs formes (dioxygène gazeux O₂, peroxyde d'hydrogène H₂O₂, ions hydroxyde).

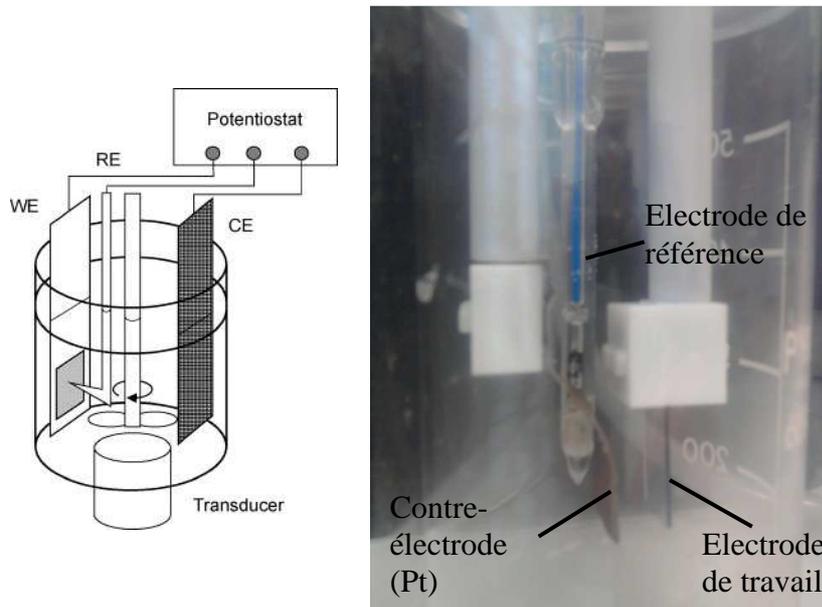


Figure II-22. Cellule électrochimique pour la déposition de nanofils de ZnO.

Pauporté *et al.* [72] ont employé du chlorure de zinc (ZnCl₂) comme source d'ions Zn²⁺ dans une solution aqueuse de KCl (électrolyte), l'oxygène étant apporté par

un mélange gazeux Ar/O₂. Le dépôt avait été effectué sur un substrat en GaN sous un potentiel de $-1,4$ V vs Hg/HgSO₄ à 85°C. Le film mince obtenu était composé de nanotiges de ZnO de 600 nm de diamètre et de 700 nm de long (Figure II-23(a)). Lévy-Clément *et al.* [68] reprirent le procédé en diminuant la concentration de ZnCl₂ ($-1,0$ V vs Hg/Hg₂Cl₂) et obtinrent un film mince constitué de nano-colonnes de ZnO de 130 nm de diamètre sur un substrat en verre conducteur (FTO) (Figure II-23(b)).

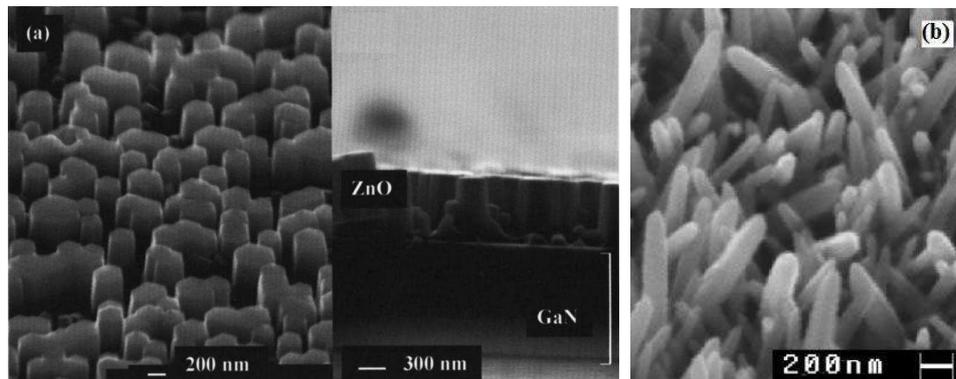


Figure II-23. Nanofils de ZnO synthétisés par électrodéposition (a) Pauporté *et al.* [72] et (b) Lévy-Clément *et al.* [68].

Les différentes études des paramètres intervenant dans le procédé d'électrodéposition tels que le choix des réactifs et leurs concentrations, le potentiel ou le courant imposé durant le dépôt (en mode potentiostatique ou galvanostatique) et la température de réaction, ont permis de contrôler l'homogénéité et la morphologie des nanofils de ZnO [66, 70, 73-75].

Afin de créer un réseau de nanofils de ZnO à des paramètres géométriques contrôlés, plusieurs méthodes ont été développées comme les techniques par lithographie [75, 76], l'emploi de membranes poreuses [77] ou de masques à base de sphères de polystyrène [78].

Dépôt par voie de chimie douce (sol-gel/hydrothermale)

La synthèse en solution est la méthode la plus économique et écologique pour élaborer des nanofils de ZnO. Cette technique regroupe en réalité deux méthodes distinctes de synthèse : la voie sol-gel et la voie hydrothermale.

La *méthode sol-gel* consiste en l'hydrolyse d'une solution de précurseurs afin d'obtenir une solution colloïdale (sol), laquelle est ensuite condensée pour former un gel. Typiquement, un sel de zinc (ZnAc_2 , $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, ZnCl_2 , etc.) va être ajouté à un solvant (ou mélange de solvant) organique (EtOH, MeOH, éthylèneglycol EG, polyéthylèneglycol PEG, etc.) et agité sous une certaine température afin de produire la suspension colloïdale. Yin *et al.* [3] ont mélangé ZnAc_2 avec de la trioctylamine et de l'acide oléique, chauffé pendant une heure à 286°C sous agitation magnétique avant de faire précipiter les nanofils par ajout de EtOH à température ambiante. Pour synthétiser des nanofils orientés sur un substrat, deux étapes sont nécessaires : la formation de germes déposés sur un substrat et la croissance de nanofils sur ces germes.

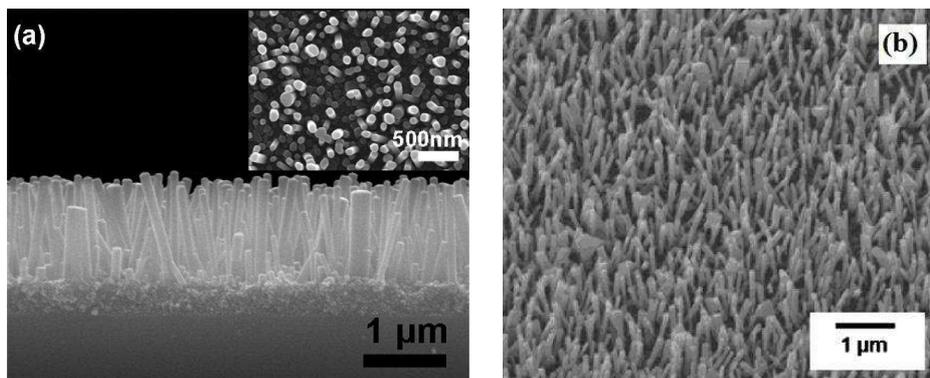


Figure II-24. Réseaux de nanofils de ZnO synthétisés par voie sol-gel (a) [79] et (b) [80].

Huang *et al.* [79] ont ainsi élaboré des nanofils orientés en agitant 30 min à 65°C un mélange de ZnAc_2 dans du méthoxyéthanol (MOE) et de l'éthanolamine (EA)

(Figure II-24(a)). Le mélange déposé sur un substrat de verre a ensuite subi un traitement thermique pour faire croître les nanofils. Singh *et al.* [80] ont également utilisé ce type de procédé en remplaçant l'éthanolamine par de la diéthanolamine (DEA) (Figure II-24(b)). Le mélange a été chauffé pendant deux heures à 60°C avant d'être déposé sous forme de film sur un substrat de verre et recuit. Le mécanisme de croissance proposé dans ce cas est la formation de grains au début du traitement de recuit puis un transport de matière depuis le film vers ces grains conduisant à une croissance par couches successives et à la formation de nanofils [81].

La synthèse par *voie hydrothermale* se déroule en solution aqueuse. La formation de nanofils de ZnO orientés à la surface d'un substrat comporte généralement deux étapes. Une première étape consiste à déposer une couche tampon composée de foyers/germes de ZnO sur lesquels va s'effectuer la croissance des nanofils lors de la seconde étape.

Le dépôt de la couche tampon, lors de la première étape, peut être réalisé de différentes manières.

- Le dépôt par *laser pulsé* (PLD) permet d'obtenir des films minces très homogènes et de bonne cristallinité [65, 82, 83].
- Le dépôt par *pulvérisation* (*Sputtering*) est une méthode PVD qui permet de déposer des films minces à partir de cibles dont les particules sont éjectées suite à la collision d'ions, généralement issus d'un gaz neutre [84-86].
- Le *dépôt de couches atomiques* [87, 88] (Atomic Layer Deposition-ALD) est une méthode de type CVD, utilisée dans l'industrie du semi-conducteur, permettant de déposer des films d'une épaisseur de l'ordre de 0,1 nm de manière contrôlée. Cette méthode consiste à exposer le substrat à différents précurseurs successivement, en veillant à nettoyer la chambre de réaction entre chaque exposition afin de retirer tous les réactifs en excès ou produits non désirés.

Le dépôt par *spray pyrolytique* (Spray Pyrolysis) est une technique de déposition qui consiste à nébuliser une solution contenant les précurseurs sous forme de spray, puis d'envoyer les fines gouttelettes sur une surface chauffée afin qu'elles s'évaporent (Figure II-25). La température du substrat choisie dépend principalement du précurseur contenu dans la solution, généralement inférieure à 500°C. Cette méthode permet d'obtenir des dépôts homogènes et reproductibles sur une grande variété de substrats. Elle est économique et son installation reste aisée.

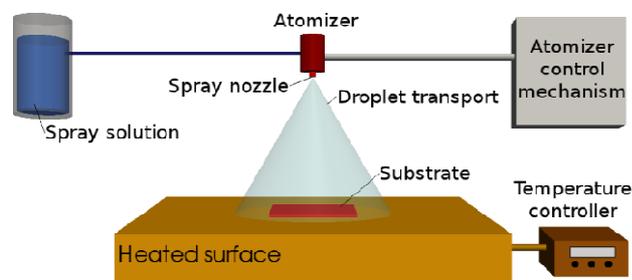


Figure II-25. Schéma représentatif de la technique de déposition par spray pyrolytique.

- Le dépôt de solutions tampons par *dip-coating* ou *spin-coating* est basé sur la méthode sol-gel. Une solution est réalisée à partir d'un sel de zinc (ZnAc_2 , $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$) dissout dans un solvant organique (EtOH, MeOH) auquel peut être ajouté un agent complexant (EA, diéthylènetriamine DETA, HMTA). Cette méthode de dépôt de couche tampon est de loin la plus économique parmi les différentes techniques rencontrées dans la littérature. L'étape de dépôt de la solution tampon est suivie d'un traitement de recuit afin de former les germes de ZnO, contrairement aux autres techniques présentées précédemment. La méthode par dip-coating consiste à plonger le substrat verticalement dans la solution tampon et de le retirer à une vitesse déterminée afin d'obtenir une épaisseur et une homogénéité contrôlées du film (Figure II-26(a)). La méthode par spin-coating utilise la force centrifuge pour étaler le film à la surface du

substrat. L'épaisseur et l'homogénéité du film dépendent de la viscosité de la solution et des paramètres de dépôt (vitesse de rotation et accélération) (Figure II-(b)).

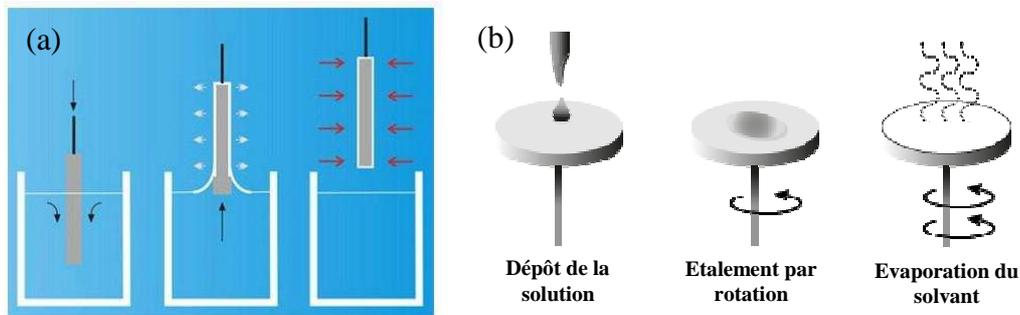
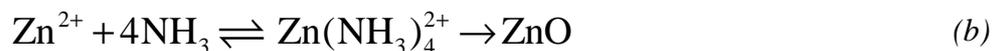
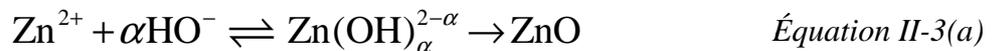


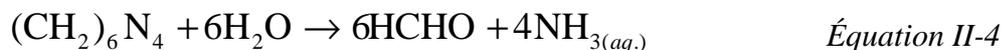
Figure II-26. Principes de dépôts par (a) dip-coating et (b) spin-coating.

Une fois la couche tampon réalisée, la croissance des nanofils sur les germes de ZnO va être effectuée en plongeant le substrat dans la solution de croissance. Celle-ci est composée d'un sel de zinc ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, ZnAc_2 , ZnCl_2 , ZnSO_4) et d'un hydroxyde (NaOH , KOH , NH_4OH) ou d'une espèce aminée (HMTA, EA, DETA, NH_3). Dans la méthode hydrothermale, l'apport du zinc nécessaire à la formation des nanofils va être fourni par la solution de croissance qui est un réservoir d'ions Zn^{2+} . L'hydroxyde en solution ou l'amine vont conduire à la formation de deux précurseurs principaux de la synthèse en solution de ZnO, suivant le pH de celle-ci.

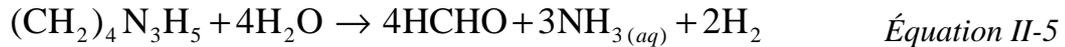


Dans le cas des autres dérivés aminés, la formation du précurseur n'est pas directe et passe préalablement par une décomposition.

Dans le cas de HMTA [7, 89-93]:



Dans le cas de DETA [94]:



Et l'ammoniaque étant en équilibre avec les ions hydroxyde :



II-2-2. Synthèse de nanofils de ZnO par voie hydrothermale

Dans cette section, nous présentons en détails les étapes de la synthèse de nanofils de ZnO par voie hydrothermale employée dans nos travaux.

II-2-2-1. Réactifs et substrats

Les réactifs utilisés pour la synthèse des nanofils de ZnO n'ont pas subis de purification supplémentaire. La couche tampon a été réalisée avec de l'acétate de zinc dihydraté ($\text{ZnAc}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, NormaPur Analytical Reagent 99%) en solution dans l'éthanol absolu EtOH_{abs} (VWR AnalaR NormaPur 99,9%). Pour effectuer la croissance, du nitrate de zinc hexahydraté ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Acros Organics 98%) a été mélangé à de l'hexaméthylènetétramine ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$, Sigma-Aldrich ACS Reagent 99%) en solution dans l'eau distillée ultra pure (Milli-Q, $18,2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$).

Le choix du substrat sur lequel va être déposée la couche tampon est important. En effet, il faut prendre en compte ses propriétés de surface (rugosité, orientation cristalline) et les caractérisations à effectuer après la synthèse. Pour cela, nous avons choisi d'employer deux types de substrats différents. Le premier est une lamelle de verre recouverte d'une fine couche d'oxyde d'indium et d'étain transparent (ITO, SOLEMS) et présente une certaine rugosité de surface. Le second type de substrat est le silicium monocristallin (SILTRONIX). Il présente une surface atomiquement plane et

peut être recouvert d'une fine couche d'or par pulvérisation cathodique (en guise d'électrode inférieure pour les mesures électriques).

Lors de notre travail nous avons dû utiliser différents substrats suivant les méthodes de caractérisations désirées.

II-2-2-2. Dépôt d'une couche tampon

L'étape de dépôt de la couche tampon est une étape importante car de son homogénéité va dépendre l'homogénéité du réseau de nanofils de ZnO.

Afin d'obtenir une meilleure homogénéité et reproductibilité, le dépôt de la couche tampon est précédé d'une étape de nettoyage soigné du substrat.

Nettoyage du substrat :

Le substrat est placé successivement en :

- bain ultrasonique contenant dans une solution chauffée ($\sim 60^{\circ}\text{C}$) de tensio-actifs pendant 5 min,
- bain ultrasonique pour un rinçage à l'eau distillée à température ambiante (minimum 4 fois de 5 min),
- séchage par flux d'air chaud,
- nettoyage de la surface sous plasma (Plasma Cleaner HARRICK PLASMA) pendant 20 min.

Immédiatement après la session de nettoyage, une solution tampon contenant du $\text{ZnAc}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dans l'éthanol absolu à 0,01 M est déposée sur le substrat. La quantité déposée est proportionnelle à la surface de celui-ci ($100 \mu\text{L}$ pour $1,5 \times 1,5 \text{ cm}^2 \approx 45 \mu\text{L}/\text{cm}^2$). La solution est étalée sur la surface par la méthode de spin-coating.

Spin-coating :

Le protocole est le suivant :

- dépôt de 100 μL de solution tampon sur le substrat à température ambiante et à pression atmosphérique.
- un temps de repos de 1 min 30 sec en laissant la solution se répartir sur toute la surface du substrat.
- Le programme de spin-coating est effectué avec des paramètres adaptés au type de substrat.

	<i>Substrat sur verre ITO</i>		<i>Substrat sur Si</i>
	<i>Etape 1</i>	<i>Etape 2</i>	<i>Unique étape</i>
Vitesse (rpm)	500	1500	700
Accélération (rpm^2)	500	1500	700
Durée (sec)	20	20	40

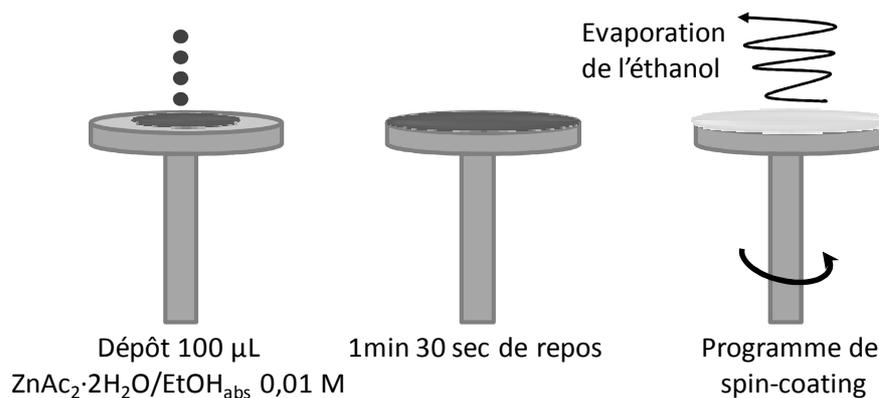


Figure II-27. Principe du dépôt par spin-coating d'une couche tampon sur un substrat.

L'état de surface du substrat doit être pris en compte dans le choix des paramètres de spin-coating. Le substrat de verre ITO présente une rugosité de surface

relativement importante bien qu'une couche d'oxyde ait été déposée. Le substrat de silicium lui ne présente quasiment aucune rugosité de surface. La vitesse et l'accélération devaient être plus faibles, sinon la couche tampon déposée est trop mince et/ou inhomogène. Cette inhomogénéité est souvent traduite par l'absence de la couche de tampon sur certaines zones.

Ces trois étapes sont répétées deux fois avant d'effectuer un recuit pour former les germes de ZnO. Pour ce faire, le substrat ainsi recouvert d'une couche tampon est placé dans un four à 300°C pendant 15 min sous atmosphère ambiante. La température de décomposition de $\text{ZnAc}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ est de 240°C, donc à la température de 300°C ce dernier est décomposé et oxydé pour former du ZnO. La surface du substrat est alors recouverte d'une couche composée de germes de ZnO orientés qui vont permettre d'obtenir des nanofils avec une orientation suivant l'axe c [95, 96].



Figure II-28. De gauche à droite, photos du Plasma Cleaner, du Spin-coater et du four métallurgique employés lors de l'élaboration des échantillons.

II-2-2-3. Croissance de nanofils par voie hydrothermale

Nous avons réalisé lors de ce travail la croissance de nanofils de ZnO en solution aqueuse à basse température. La solution est composée d'un mélange équimolaire de

Zn(NO₃)₂ et HMTA à 0,025 M. Le mélange est effectué à partir de deux solutions préparées séparément :

- une solution de Zn(NO₃)₂ à 0,05 M,
- une solution de HMTA à 0,05 M.

Les deux solutions sont ensuite mélangées à température ambiante pour obtenir une solution de croissance à une concentration de 0,025 M. La valeur du pH du mélange est mesurée à température ambiante et modifiée en fonction de la valeur désirée.

Pour effectuer la croissance, le substrat recouvert d'une couche tampon est plongé dans la solution de croissance et maintenu par un porte échantillon avec la face de croissance inclinée vers le bas. Le ZnO est disposé ainsi durant la croissance.

Une fois la croissance réalisée, l'échantillon est sorti et rincé abondamment avec de l'eau distillée avant d'être placé dans une étuve à 80°C pour être séché pendant environ un quart d'heure. La Figure II- montre l'aspect général et très homogène d'un échantillon après la croissance des nanofils de ZnO.

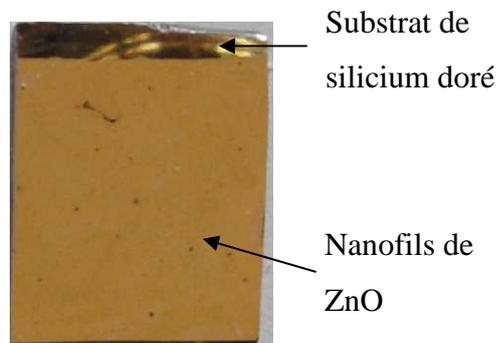


Figure II-29. Photographie d'un échantillon (1,5 cm x 1,5 cm) obtenu après une croissance de 3h à 90°C

II-3. Etude de l'influence des paramètres de croissance sur les propriétés des nanofils de ZnO

Dans cette section, nous présentons une étude systématique et détaillée de l'influence de différents paramètres sur la formation de nanofils de ZnO. Des paramètres, tels que le dispositif d'élaboration, le pH de la solution de croissance, la température ou le temps de croissance, sont connus pour influencer la formation et la morphologie des nanostructures de ZnO [95, 97-102]. Les résultats obtenus lors de cette étude sont présentés et discutés non seulement en structure & morphologie, mais aussi sur les propriétés physiques.

II-3-1. Influence de la méthode d'élaboration

II-3-1-1. Influence du réacteur

Au début de notre travail, la croissance hydrothermale était réalisée dans un bécher contenant 20 mL de solution de croissance, sous agitation magnétique. Le substrat était maintenu horizontalement par un porte-échantillon en acier inoxydable, réglable en profondeur. Le réacteur était thermostaté par un système de bain d'huile sur plaque chauffante (Figure II-30). La solution de croissance était d'abord chauffée et une fois la température désirée atteinte, le substrat était plongé dans la solution pour un temps de croissance donné.

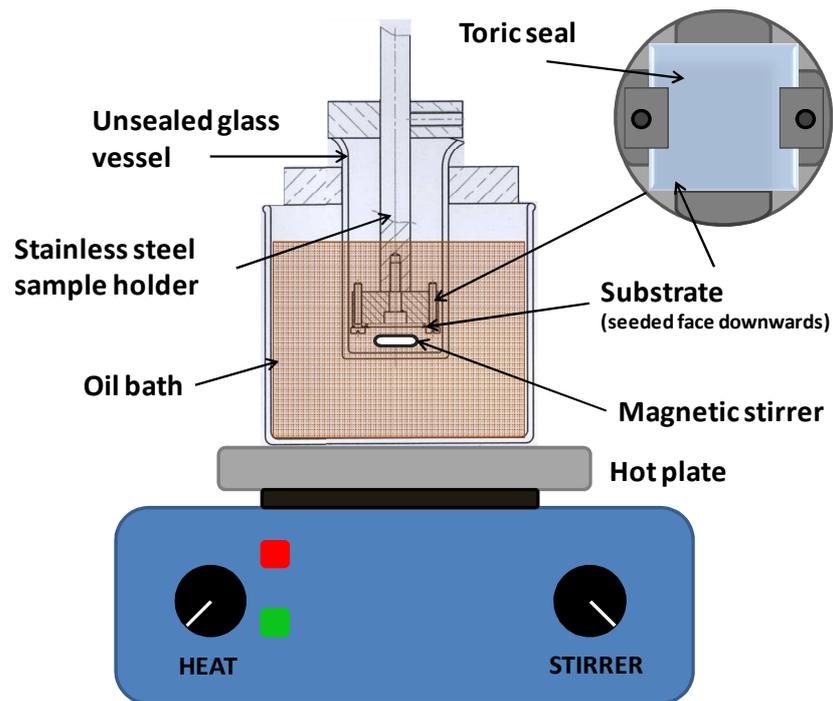


Figure II-30. Schéma du premier réacteur thermostaté sur bain d'huile.

Les premiers échantillons obtenus par ce montage étaient très inhomogènes avec des nanostructures en forme d'étoiles de tailles micrométriques (Figure II-31).

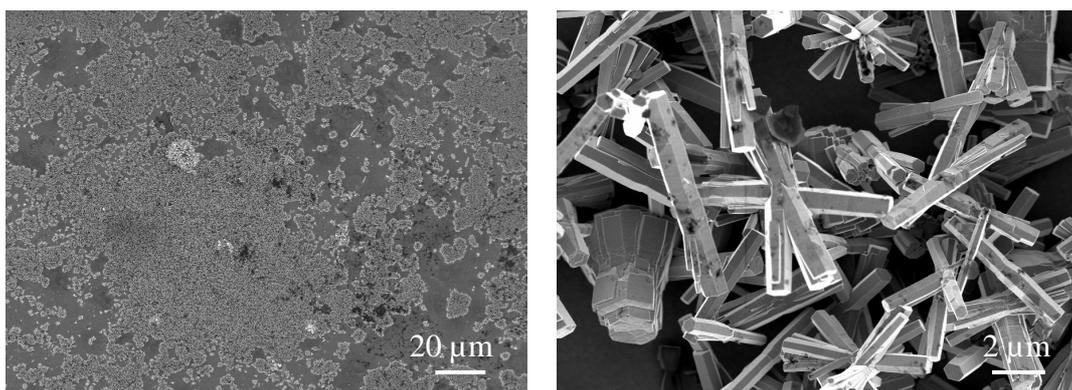


Figure II-31. Images MEB d'échantillons obtenus par le dispositif de la Figure II-30.

L'expérience a montré qu'il était difficile de maintenir une température stable au cours de la réaction. De plus, le réacteur n'était pas complètement hermétique car nous observions une diminution du volume de solution dû à l'évaporation du solvant.

Afin de mieux contrôler la température et le volume de solution (donc la concentration), nous avons conçu un second dispositif, dans un matériau en poly-fluoroéthylène (Téflon ©) reconnu pour son inertie chimique.

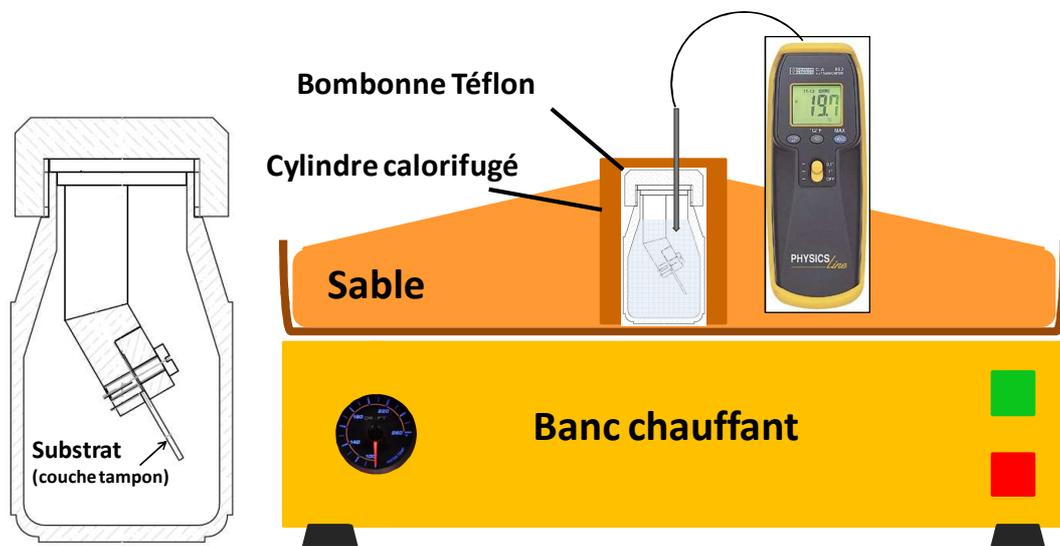


Figure II-32. Bombonne Téflon chauffée sur banc de sable.

La bombonne en Téflon a une capacité de 80 mL dans laquelle un porte-échantillon, également en Téflon, maintient le substrat avec la face de croissance orientée vers le bas (incliné de 30° par rapport l'axe vertical). Un orifice permet le passage d'une sonde afin de contrôler la température de la solution. L'ensemble constituant un système hermétique (Teflon sealed kettle), le tout est chauffé sur un banc de sable (Figure II-32). Le dispositif a été calibré pour un volume de solution de 50 mL, ainsi une croissance est typiquement réalisée à partir des deux solutions de précurseurs de 25 mL à 0,05 M chacune.

Ce dispositif a été adopté pour la suite de toutes nos études, car il nous permet d'obtenir non seulement une bonne homogénéité des nanofils mais aussi une meilleure reproductibilité.

II-3-1-2. Influence de la température initiale

Dans la littérature, nous constatons qu'il existe une diversité de morphologie des réseaux de nanofils de ZnO. Nous remarquons aussi que les équipes de recherche plongent le substrat avec ou sans couche tampon dans la solution de croissance à différente température sans préciser leur rôle. Afin de bien comprendre l'effet de la température initiale de croissance, nous avons conduit deux expériences avec des méthodes d'élaboration distinctes :

- La **méthode 1** a consisté à plonger l'échantillon dans la bombonne directement à température ambiante après avoir mélangé les deux solutions de précurseurs. L'échantillon qui contient la couche de tampon subit alors la montée en température jusqu'à la température désirée.
- Dans la **méthode 2**, la solution de croissance est préchauffée dans la bombonne jusqu'à atteindre la température de croissance désirée avant d'y plonger l'échantillon. Dans ce cas, la couche tampon ne subit pas la montée en température comme dans le cas de la méthode 1.

La morphologie des échantillons couverts d'un réseau de nanofils de ZnO obtenus à l'issue de ces deux méthodes d'élaboration ont été caractérisés par microscopie électronique en balayage (MEB).

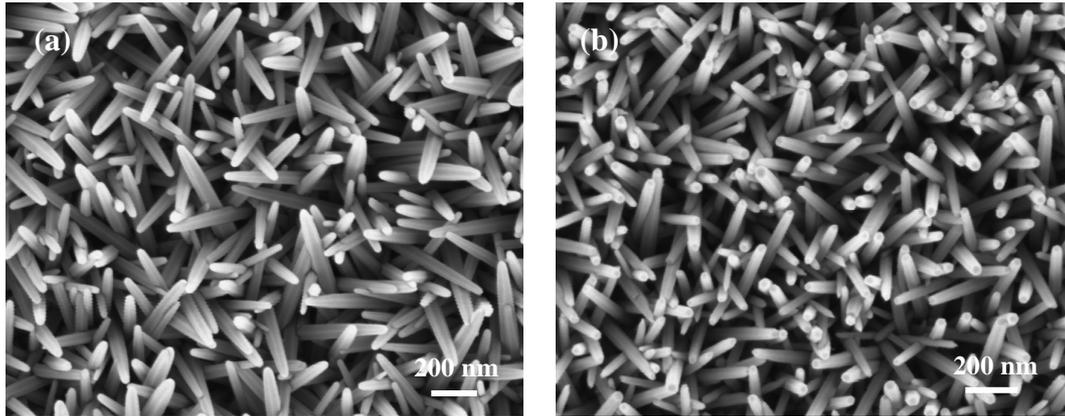


Figure II-33. Images MEB d'échantillons synthétisés 3h à 90°C par (a) la méthode 1 et (b) la méthode 2.

D'après les images MEB (Figure II-33), nous remarquons que, pour tout autre paramètre identique, les nanofils obtenus présentent une forme différente suivant la méthode employée. Les nanofils synthétisés par la méthode 1 présentent un diamètre moyen plus important ainsi qu'une distribution de diamètre plus large que ceux obtenus par la méthode 2 (Figure II-34). La méthode 1 conduit à la formation de nanofils ayant une forme légèrement conique et une terminaison fuselée, alors que la méthode 2 forme des nanofils avec un diamètre relativement homogène le long du fil et une terminaison plutôt plate.

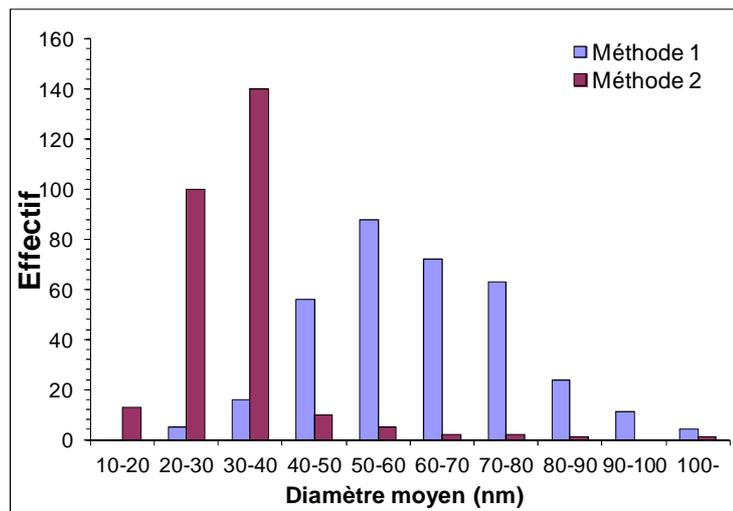


Figure II-34. Distribution des diamètres des nanofils synthétisés selon les méthodes 1 et 2. La statistique a été faite sur une surface de $10 \mu\text{m}^2$.

La différence de morphologies obtenues entre les deux méthodes peut s'expliquer par la température initiale de croissance. Dans la **méthode 1**, la couche tampon est plongée dans la solution de croissance à température ambiante et subit la montée en température pour atteindre la valeur de 90°C soit environ une heure et reste à cette température pendant encore deux heures. Durant la montée progressive en température, les germes de ZnO composant la couche tampon vont croître et coalescer avec d'autres, donnant ainsi naissance à des populations de tailles différentes (Figure II-35). Une fois que la température atteint une valeur « seuil », la croissance des nanofils débute et continue jusqu'à ce que la température atteigne la valeur désirée et que l'expérience ne soit arrêtée.

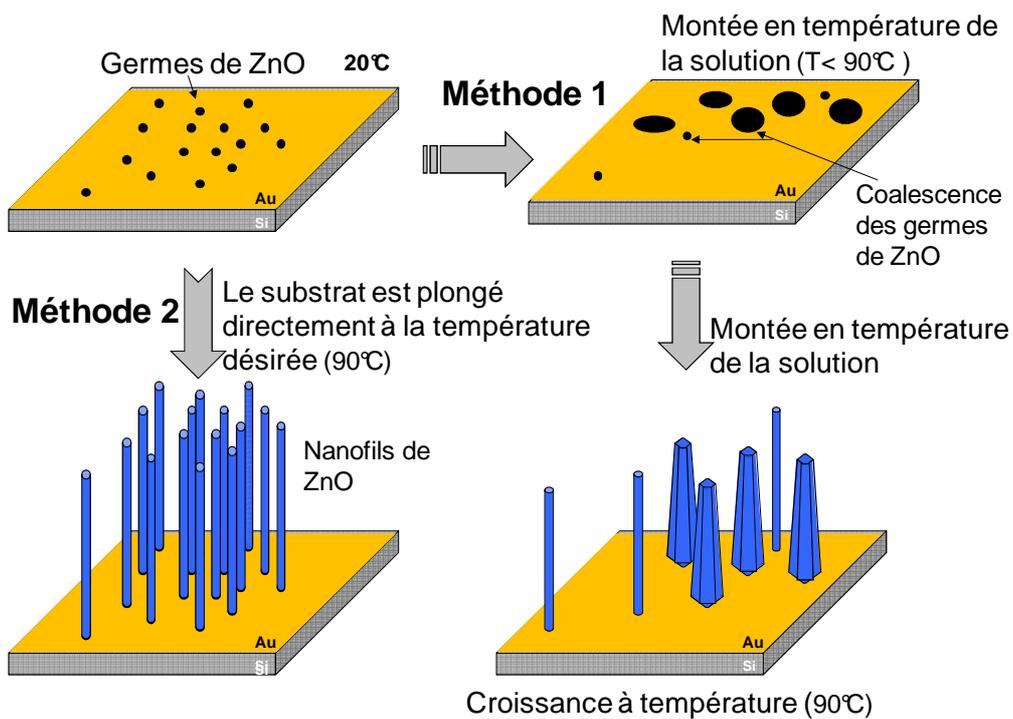


Figure II-35. Mécanismes de croissance dans le cas de nanofils synthétisés par la *Méthode 1* et la *Méthode 2* [102].

Dans la **méthode 2**, au contraire, la solution de croissance est d'abord chauffée et une fois la température désirée atteinte, l'échantillon est plongé pendant un temps

donné. Les germes de ZnO de la couche tampon ne subissent pas de croissance ou de coalescence, les nanofils croissent directement de façon plus homogène avec un écart de diamètres plus faible.

La méthode 2, qui consiste à plonger l'échantillon à la température désirée, a donc été choisie comme méthode d'élaboration pour l'étude des autres paramètres.

II-3-2. Effet du pH de la solution de croissance

La synthèse par voie hydrothermale fait partie des méthodes d'élaboration dites de chimie douce et à ce titre elle est régie par les lois de la chimie. Le pH joue donc un rôle majeur dans les réactions chimiques et il a été démontré qu'il influe fortement sur la formation de nanostructures de ZnO [92, 93, 100, 103, 104].

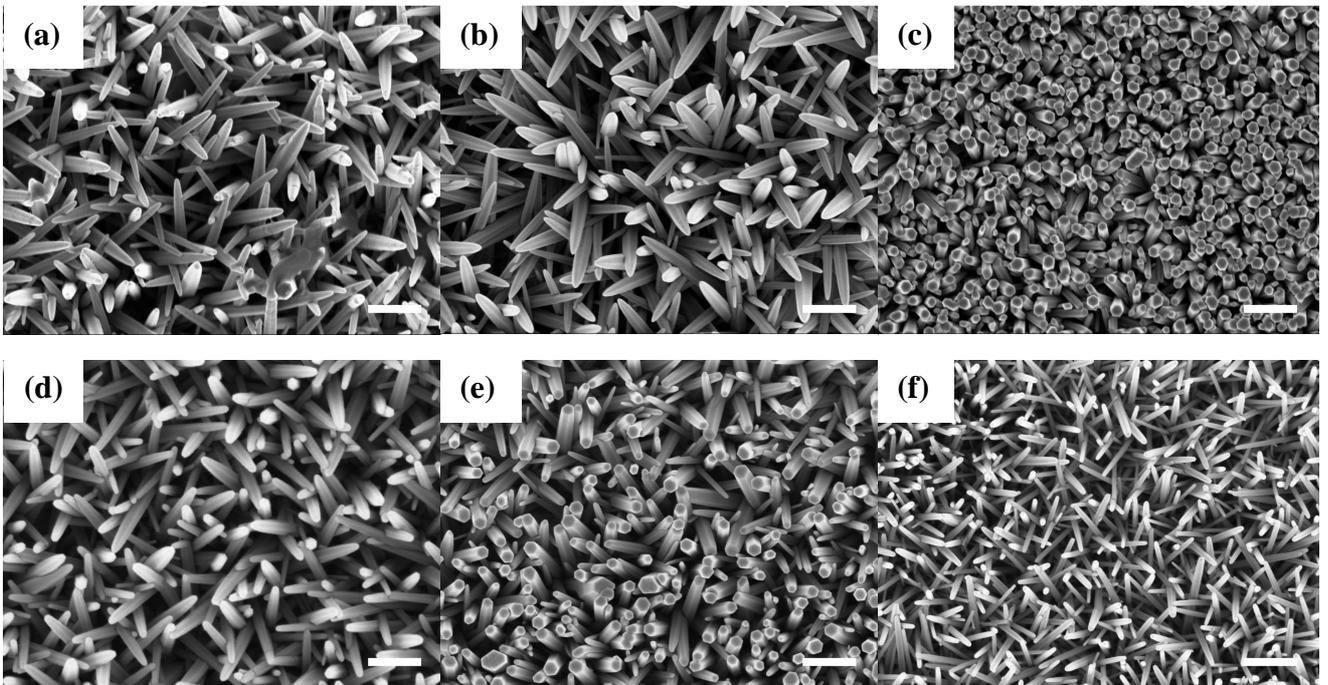


Figure II-36. Images MEB (vue de dessus) de nanofils de ZnO synthétisés à pH de (a) 6,4; (b) 6,6; (c) 6,8; (d) 7,0; (e) 7,2; (f) 7,4 respectivement. (barre d'échelle : 500 nm).

Afin de mieux comprendre son influence, avant la croissance, nous avons fait varier la valeur initiale du pH de la solution à température ambiante qui est comprise généralement entre 6,8 et 7,0 après la préparation de la solution. Pour cela, deux solutions de HCl et de NaOH à 0,05 M ont été ajoutées afin d'obtenir la valeur du pH désirée. Six échantillons ont été réalisés à des pH compris entre 6,4 et 7,4 avec un pas de 0,2, pour des conditions de croissance identiques : temps de croissance de 2h à 90°C.

Les images MEB obtenues montrent la présence de nanofils à la surface des substrats pour toute la gamme de pH étudiée (Figure II-36). Les nanofils présentent tous une structure hexagonale et sont préférentiellement orientés suivant l'axe c , comme l'atteste le diffractogramme de rayons X (Figure II-37).

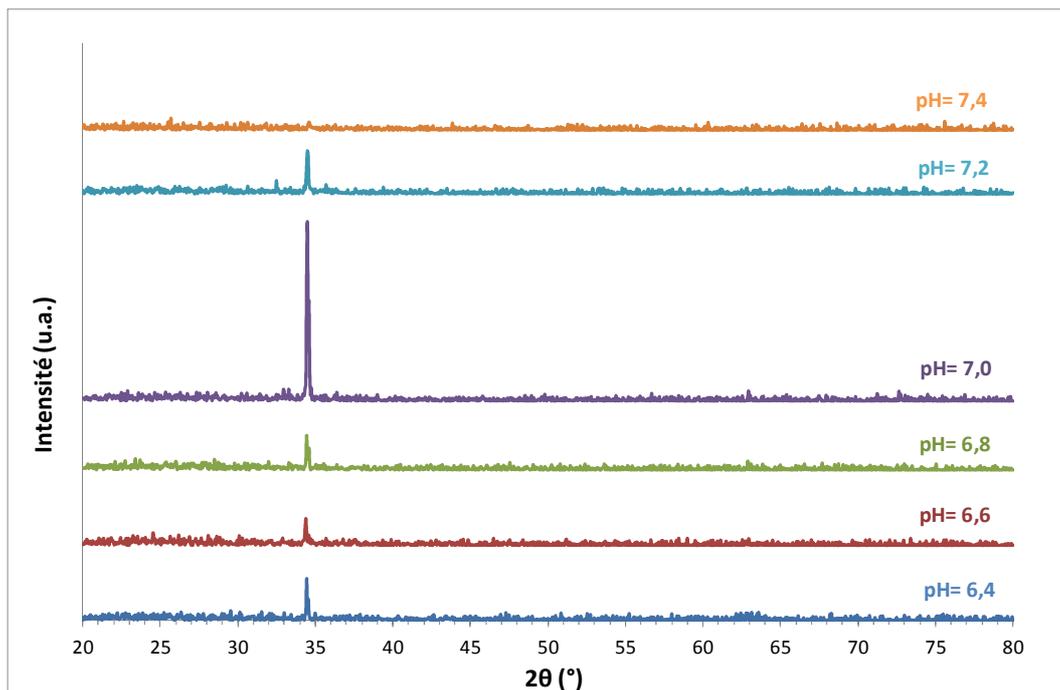


Figure II-37. Diffractogrammes de rayons X des nanofils de ZnO synthétisés entre pH 6,4 et 7,4.

La caractérisation effectuée par diffraction des rayons X a été réalisée sur des échantillons synthétisés dans les mêmes conditions mais sur un substrat de verre, du fait que le pic de diffraction Au(111) présente une intensité importante et se situe à un angle de diffraction très proche de celui du ZnO(0002).

Tous les échantillons, à l'exception de celui synthétisé à pH 7,4, présentent un unique pic de diffraction correspondant au plan (0002) de ZnO. A noter qu'une intensité importante du pic (0002) de l'échantillon obtenu à pH 7,0 illustre une excellente cristallinité des nanofils de ZnO de cet échantillon.

Nous avons observé un changement de la morphologie des nanofils pour les pH de 6,8 et 7,2. Ces derniers présentent une terminaison plate contrairement aux autres qui ont une terminaison plus effilée en fuseau. Ce phénomène a été reporté par Willander *et al.* [101] lors d'une variation de pH entre 6 et 10 par ajout d'ammoniaque et est attribué à l'érosion des surfaces polaires en milieu basique. Les nanofils forment une structure hexagonale qui en présence d'un excès d'ions HO^- va être érodée.

Vernardou *et al.* [100] ont réalisé plusieurs morphologies de ZnO, sur des substrats sans couche tampon, pour une gamme de pH comprise entre 7 et 12. Ainsi, en ajustant le pH d'une solution de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ et de HMTA à 0,01 M par ajout de NaOH, ils ont obtenu des nanotiges, des octaèdres, des prismes et des fleurs. Shin *et al.* [15] ont fait varier le pH dans une gamme plus restreinte (6,65-8,5). Ils ont fait croître durant 10h à 95°C des nanofils de ZnO et modifié le pH par ajout d'ammoniaque. Ils ont obtenu des nanofils avec une structure hexagonale pour des pH compris entre 6,65 et 8 et une morphologie en forme de bourgeon (budding flower-like) pour un pH de 8,5.

Dans le cas présent, la gamme d'étude est comprise entre 6,4 et 7,4, on ne peut pas attribuer ce changement de morphologie à un excès d'ions H^+ ou HO^- . La forme de la terminaison des nanofils peut être influencée par différents paramètres : orientation et cristallinité des germes de la couche tampon, concentration locale durant la croissance,

etc. Nous pouvons supposer que ces paramètres sont à l'origine du changement de forme observé.

Toutefois, nous avons observé une meilleure homogénéité des échantillons synthétisés à des pH compris entre 7,0-7,4 (Figure II-38). Les échantillons synthétisés à des pH inférieurs à 7,0 présentent tous une inhomogénéité de surface avec des trous autour desquels les nanofils perdent leur orientation préférentielle. Nous supposons que la solution acide peut endommager localement la couche tampon que nous pouvons observer sur la Figure II-38(a).

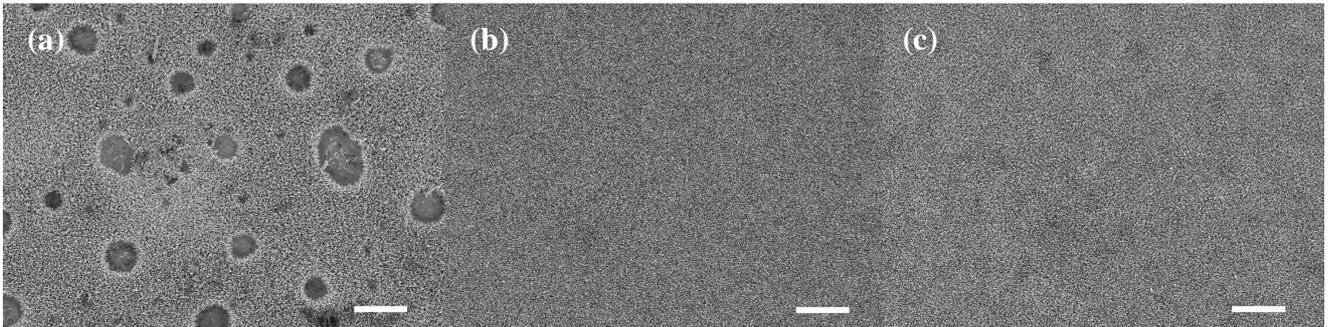


Figure II-38. Images MEB (vue perpendiculaire) des échantillons synthétisés à pH

(a) 6,4; (b) 7,0 et (c) 7,4 respectivement. (Barre d'échelle : 10 μm).

La variation de densité de nanofils présents sur les différents échantillons est attribuée à la densité de germes présents dans la couche tampon. Le dépôt de grandes quantités de solution entraîne la formation de couches tampon épaisses avec une densité plus importante de nanofils sur la surface du substrat [95, 98, 105]. Toutefois, dans ce travail nous nous sommes efforcés d'élaborer un réseau de nanofils peu dense afin de préserver au maximum la surface spécifique nécessaire pour la détection de gaz.

II-3-3. Effet de la température de croissance

La température de réaction influe directement sur la thermodynamique de la réaction, donc la croissance des nanofils de ZnO. La plupart des études réalisées sur les mécanismes de formation de ZnO par voie hydrothermale a montré une augmentation de la longueur moyenne et du diamètre des nanofils avec la température de croissance [98, 106, 107].

Afin de déterminer l'influence exacte de ce paramètre dans nos conditions d'élaboration, nous avons effectué une série d'échantillons dont la température de synthèse est à 60°C, 70°C, 80°C et 90°C respectivement (Figure II-39). Pour ces échantillons, le temps de croissance est de 2h avec un pH de la solution de croissance ajusté à 7,0.

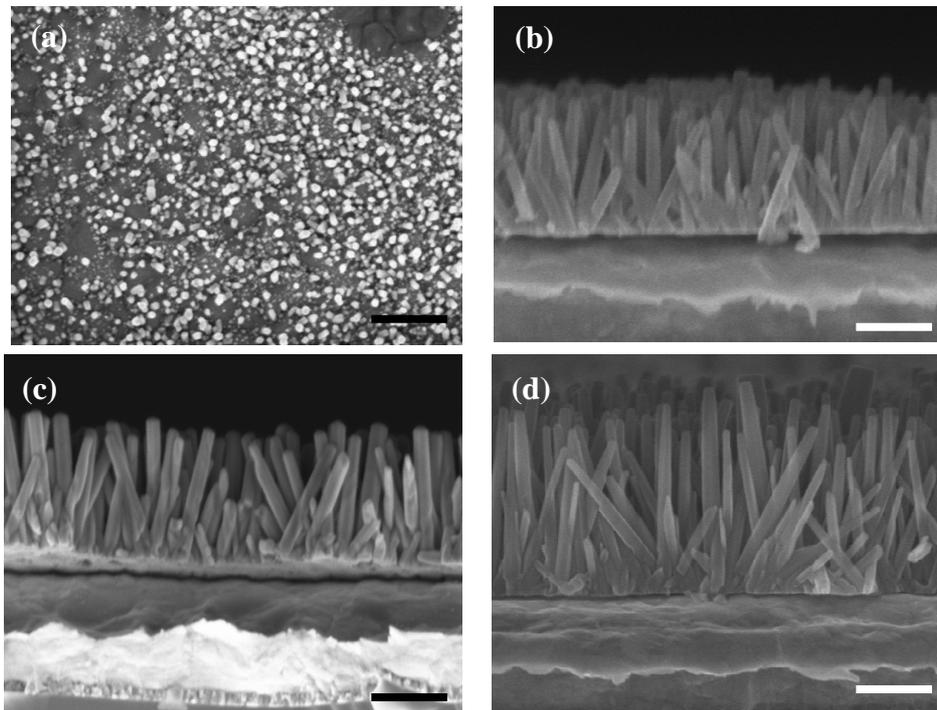


Figure II-39. Images MEB de nanofils de ZnO synthétisés à (a) 60°C, (b) 70°C, (c) 80°C et (d) 90°C respectivement. Le temps de croissance est de 2h avec pH ajusté à 7,0. (Barre d'échelle : 300 nm).

A partir des images obtenues par caractérisation MEB, nous avons observé une forte influence de la température de croissance sur la longueur moyenne des nanofils de ZnO. Celle-ci augmente quasi linéairement avec la température, entre 20 nm pour une croissance de 2h à 60°C jusqu'à 720 nm à 90°C (Figure II-40(a)). Le taux de croissance estimé à partir d'une régression linéaire est de 28 nm/°C pour la gamme de température étudiée, i.e. 60 – 90°C.

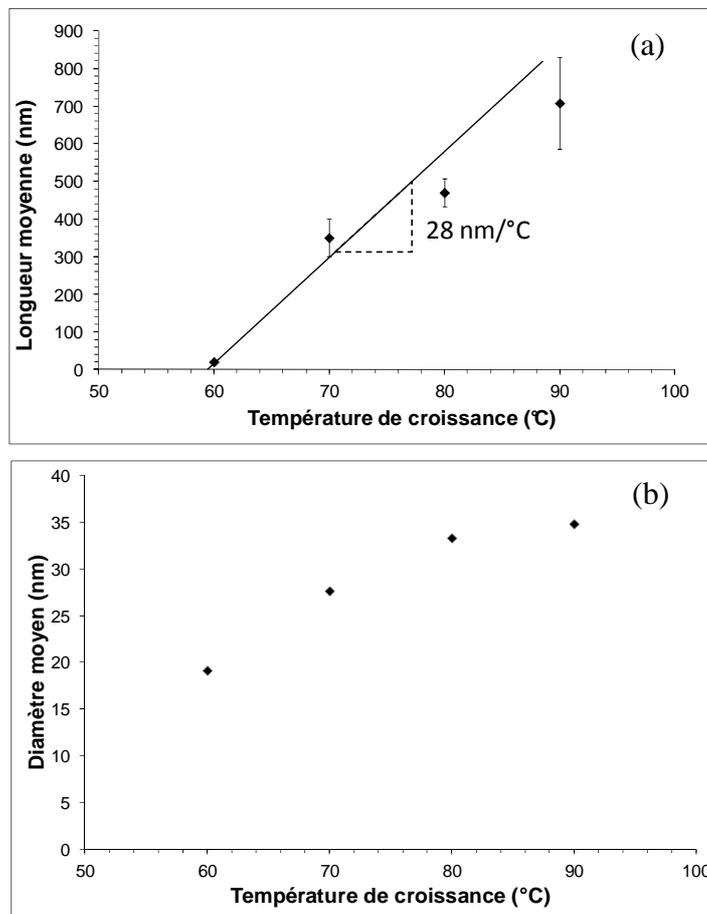


Figure II-40. Evolution de la longueur (a) et du diamètre moyen (b) des nanofils de ZnO en fonction de la température de croissance.

Nous constatons aussi qu'une température minimum d'environ 60°C est nécessaire pour initier la croissance de nanofils de ZnO. Des films minces constitués de

nanofils de ZnO courts peuvent être élaborés à une température de 60°C, alors que des films de longs nanofils sont obtenus à des températures supérieures.

Le diamètre moyen des nanofils, quant à lui, évolue relativement peu avec la température (Figure II-40(b)). Les nanofils synthétisés à 60°C présentent un diamètre de l'ordre de 20 nm et atteignent 34 nm pour une croissance à 90°C. Cela signifie que la croissance latérale est moindre comparée à celle de la direction axiale.

Le facteur d'aspect augmente linéairement avec la température, montrant ainsi que la température favorise une croissance dans la direction axiale [0001] au détriment des directions latérales $[10\bar{1}1]$ et $[10\bar{1}0]$.

L'emploi de températures supérieures à 100°C présente un risque du fait que la solution est préalablement chauffée en milieu fermé. En plus, son ouverture génère une grande diminution de pression et l'évaporation d'une partie du solvant. Une température de croissance de 90°C permet d'obtenir des nanofils longs et fins avec un facteur d'aspect qui peut atteindre une valeur de 20, elle apparaît donc comme une température de croissance optimisée pour les réseaux de nanofils de ZnO que nous souhaitons obtenir.

II-3-4. Effet du temps de croissance

Le temps de croissance est un paramètre essentiel dans le contrôle de la morphologie. En effet, le temps de croissance est connu pour influencer la longueur et le diamètre moyen des nanofils. Afin d'établir une cinétique de croissance de la formation de nanofils de ZnO par voie hydrothermale, nous avons effectué des synthèses pour des temps compris entre 30 min et 6h à une température de 90°C avec un pH de 7,0. Les échantillons ainsi obtenus sont dénommés **30 min**, **1h**, **2h**, **3h**, **4h**, **5h** et **6h**.

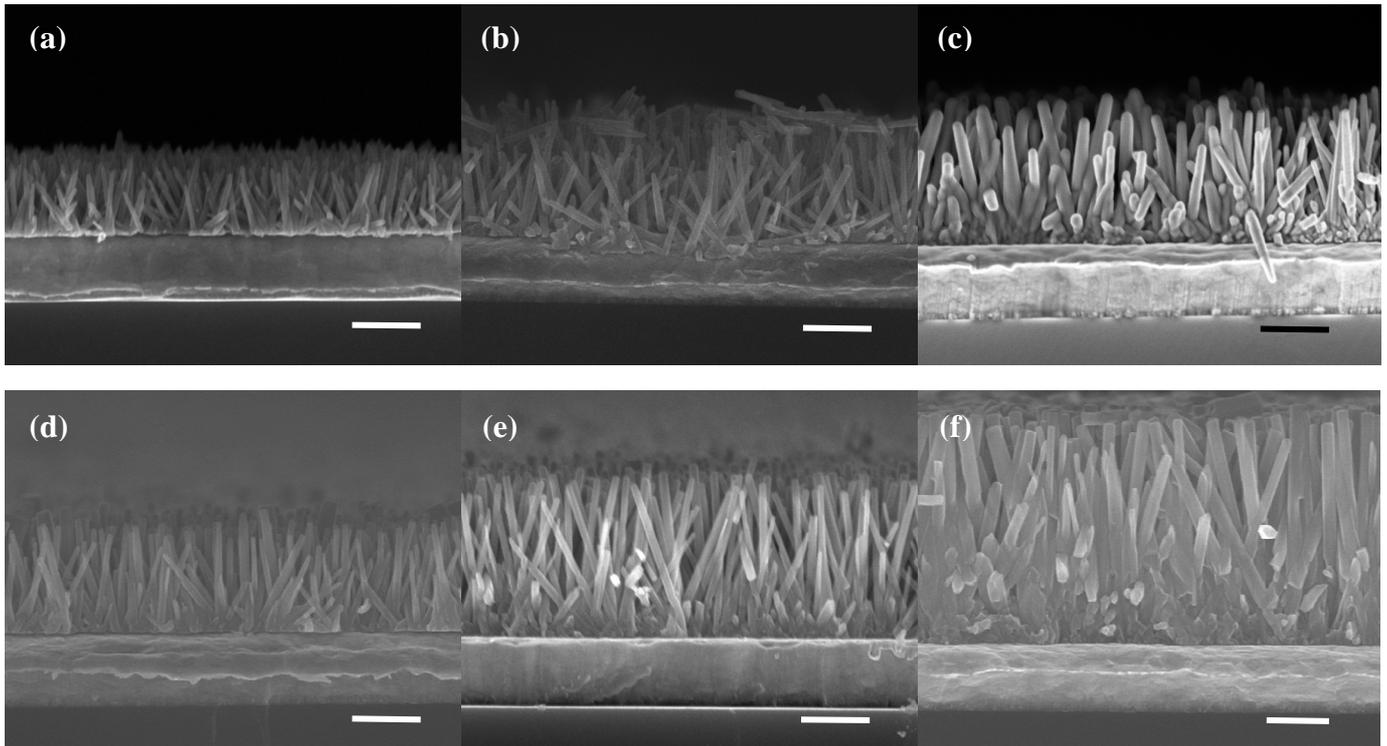


Figure II-41. Images MEB de nanofils de ZnO synthétisés durant (a) 30 min, (b) 1h, (c) 2h, (d) 3h, (e) 5h et (f) 6h respectivement, à 90°C avec pH 7,0. (Barre d'échelle : 500 nm).

A partir de la caractérisation par MEB des échantillons, nous avons pu déterminer l'évolution des paramètres morphologiques avec le temps de croissance (Figure II-41). La longueur moyenne des nanofils augmente avec le temps de croissance, de 350 nm pour 30 min à 90°C jusqu'à 1,5 μm pour une croissance de 6h à 90°C. Les nanofils présentent tous une orientation préférentielle suivant la normale au substrat, une légère désorientation peut être notée et est attribuée à la (relativement) faible densité de nanofils.

La Figure II-42 montre l'évolution de la longueur moyenne en fonction du temps de croissance, d'après celle-ci, deux régimes de croissance apparaissent, un premier régime avec une cinétique de croissance rapide de l'ordre de 10 nm/min pour des temps de croissance allant jusqu'à 60 min et un second régime pour des temps compris entre

60 min et 6h avec une cinétique plus lente de 3 nm/min. Ce phénomène a également été observé par Greene *et al.* [108] et Postel *et al.* [109] et est attribué à une diminution de la concentration des ions Zn^{2+} au cours de la réaction. En effet, plusieurs réactions se trouvent en compétition, conduisant à la formation d'hydroxyde $Zn(OH)_x$ et la formation de ZnO. Or, l'hydroxyde, au-delà d'une certaine concentration dans le milieu, va précipiter. Cette précipitation consomme plus d'ions Zn^{2+} que la croissance proprement dit, et par conséquent elle conduira à un ralentissement considérable la formation de ZnO.

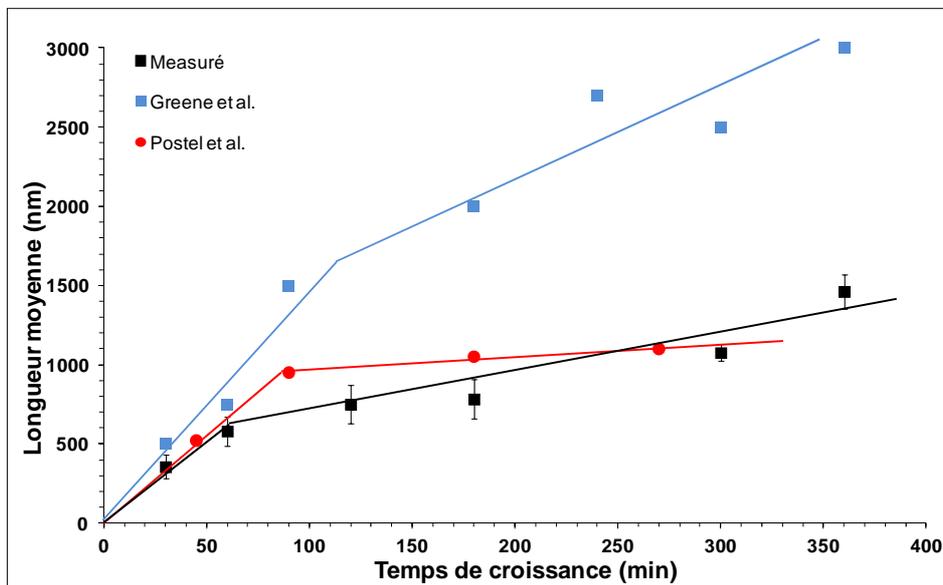


Figure II-42. Evolution de la longueur moyenne des nanofils en fonction du temps de croissance (■ [108], ● [109]).

Le diamètre moyen des nanofils ne montre quasiment pas d'évolution et reste à une valeur de 34-35 nm pour des temps de croissance allant jusqu'à 5h. Seul l'échantillon **6h** voit le diamètre moyen des nanofils augmenté, comme nous pouvons le constater sur la Figure II-43.

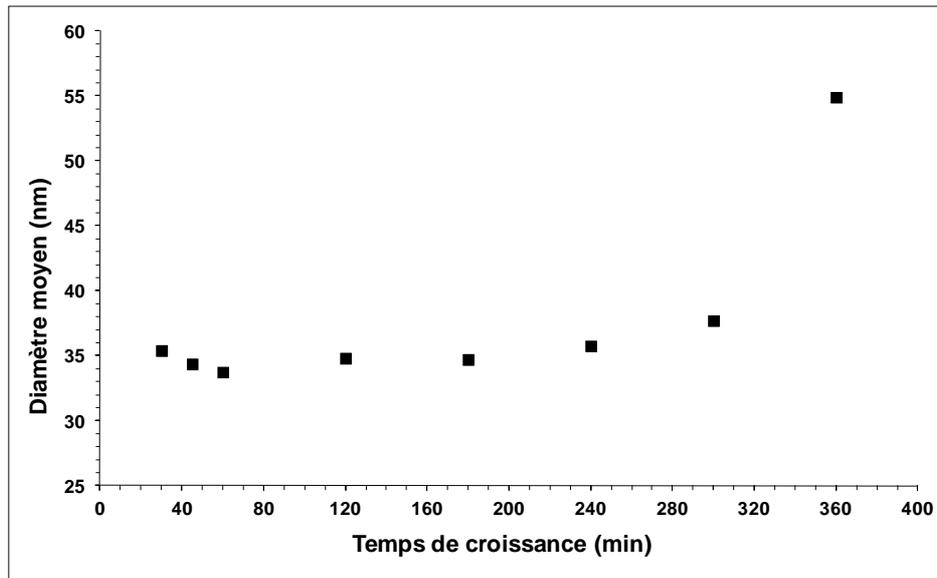


Figure II-43. Evolution du diamètre moyen des nanofils de ZnO en fonction du temps de croissance.

Pour des temps de croissance compris entre 30 min et 5h, seule la longueur moyenne des nanofils connaît une augmentation significative en comparaison du diamètre des nanofils. Cela signifie que la croissance axiale est privilégiée par rapport aux croissances latérales. Ce phénomène peut être expliqué à partir de considérations cristallographiques. Comme nous l'avons vu en début de ce chapitre, ZnO se cristallise dans la structure cristalline type Würtzite qui peut être simplement décrite par l'alternance de plans constitués d'ions Zn^{2+} et O^{2-} . Cet empilement génère une formation d'un dipôle dans la direction de l'axe c . Donc cette structure peut être vue comme l'empilement de tétraèdres formés par les oxygènes avec le zinc en leurs centres (Figure II-44(a)).

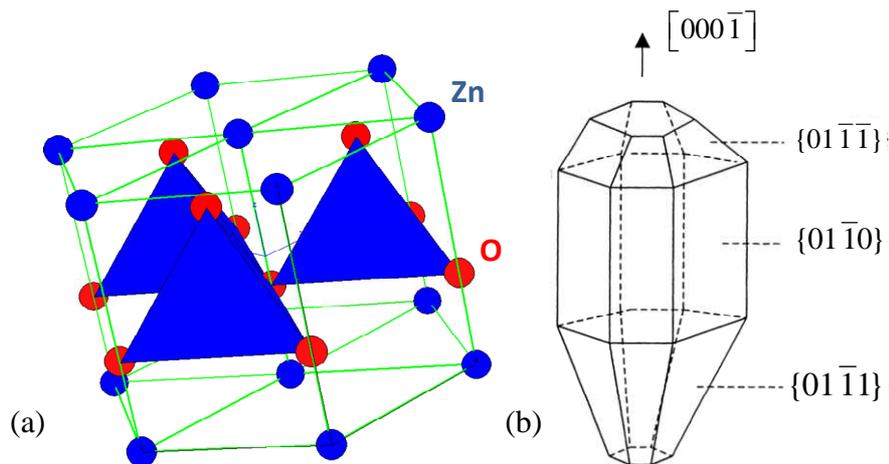


Figure II-44. (a) Polyèdre de coordination dans la structure Würtzite de ZnO et (b) différentes faces cristallines de ZnO indexé des indices de Miller.

Les cinétiques de croissance des différentes faces cristallines peuvent être déterminées à partir des éléments les constituants et leurs réactivités. Ainsi, les sommets des tétraèdres peuvent appartenir à un maximum de trois tétraèdres alors que les éléments constituant une arête ne peuvent être liés qu'à deux tétraèdres au maximum et les éléments appartenant aux faces des tétraèdres ne peuvent pas être liés à d'autres. La coordination de ces éléments se résume donc par : sommet (3), arête (2) et face (1). Comme la réactivité de élément est liée à sa coordination, les éléments constituant les sommets des tétraèdres présentent donc une réactivité supérieure à ceux appartenant aux arêtes, eux-mêmes ayant une réactivité plus importante que ceux formant les faces du tétraèdre. Ainsi, les faces cristallographiques composées à partir des sommets des tétraèdres auront une réactivité plus élevée en comparaison des faces constituées à partir d'arêtes ou des faces des tétraèdres.

A partir de ce raisonnement, nous pouvons en déduire le fait que les faces $[0001]$ constituées par les sommets des tétraèdres ont une croissance cristalline supérieure aux faces $[1\bar{1}00]$ et $[1000]$ constituées quant à elles par les arêtes des tétraèdres (Figure II-44(b)). Cela explique pourquoi il existe une croissance axiale beaucoup plus privilégiée

par rapport aux croissances latérales pour les échantillons obtenus pour des temps de croissance compris entre 30 min et 5h.

Pour l'échantillon **6h**, nous pouvons noter une augmentation aussi bien axiale que latérale des nanofils. Si nous observons avec attention la Figure II-41(f), nous pouvons constater qu'il y a une formation d'une couche dense à la base des nanofils. Durant la croissance, de nouveaux nanofils se forment et suivant la densité de nanofils déjà présents, ces derniers peuvent croître ou bien fusionner avec ceux présents. Dans le cas présent, la densité et l'inclinaison des nanofils vont gêner la croissance de nouveaux nanofils. Ces derniers vont alors coalescer avec ceux déjà présents, ce qui a pour conséquence d'augmenter le diamètre moyen des nanofils et former une couche dense à la base des nanofils (Figure II-45).

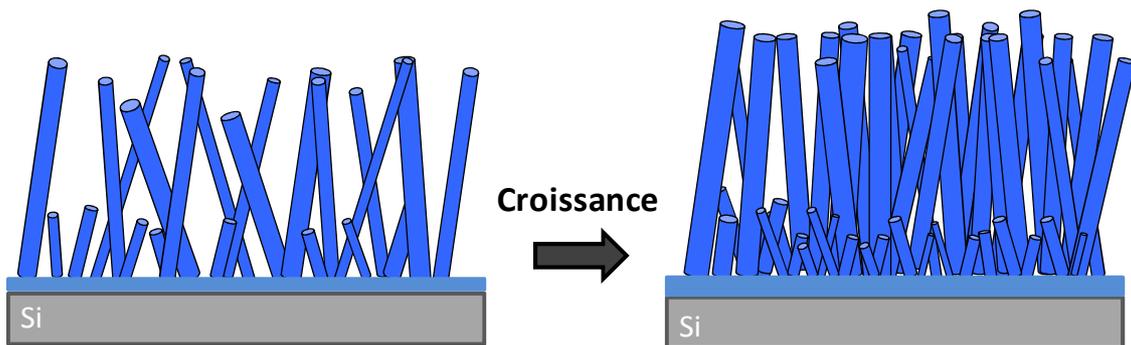


Figure II-45. Schéma illustrant l'augmentation du diamètre moyen des nanofils entre les échantillons **5h** (gauche) et **6h** (droite).

Pour cette série d'échantillons, nous avons constaté que l'évolution du facteur d'aspect suit une tendance similaire à la longueur moyenne avec le temps de croissance. Le facteur d'aspect obtenu est compris entre 10 et 30 pour le temps de croissance compris entre 30 min et 6h (Figure II-46).

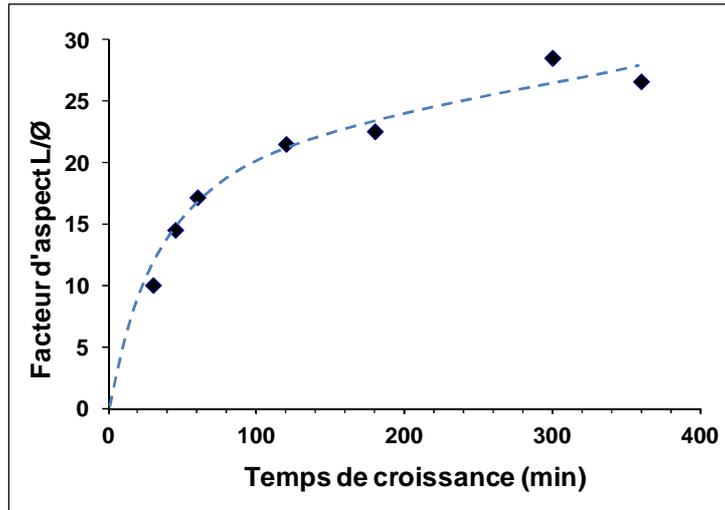


Figure II-46. Evolution du facteur d'aspect avec le temps de croissance.

Avec des paramètres d'élaboration optimisés, nous pouvons obtenir des nanofils longs et fins avec un facteur d'aspect pouvant atteindre une valeur de 28. Des nanofils avec de telles caractéristiques sont très intéressants pour des applications photovoltaïques ou de détection de gaz qui requièrent de grandes surfaces spécifiques pour un faible volume occupé.

Les propriétés structurales des nanofils synthétisés ont aussi été caractérisées par diffraction des rayons X. La Figure II-47 correspond au diffractogramme d'un échantillon élaboré sur un substrat de silicium nu (non doré), représentatif de l'échantillon **3h**. A noter que l'aspect des diffractogrammes des échantillons constituant la série sont quasi identiques.

ZnO se cristallise dans la structure hexagonale compacte de type Würtzite dans le groupe d'espace C_{6v}^4 . Le diffractogramme comporte des pics de diffraction relatifs au substrat de silicium ainsi que les pics caractéristiques de la structure cristalline de ZnO. Les pics de ZnO ont été indexés par les indices de Miller (100) et (002), l'intensité relative de ces pics montre une orientation préférentielle des nanofils suivant l'axe c . Le

second pic (100) témoigne d'une légère désorientation de certains nanofils par rapport à cet axe.

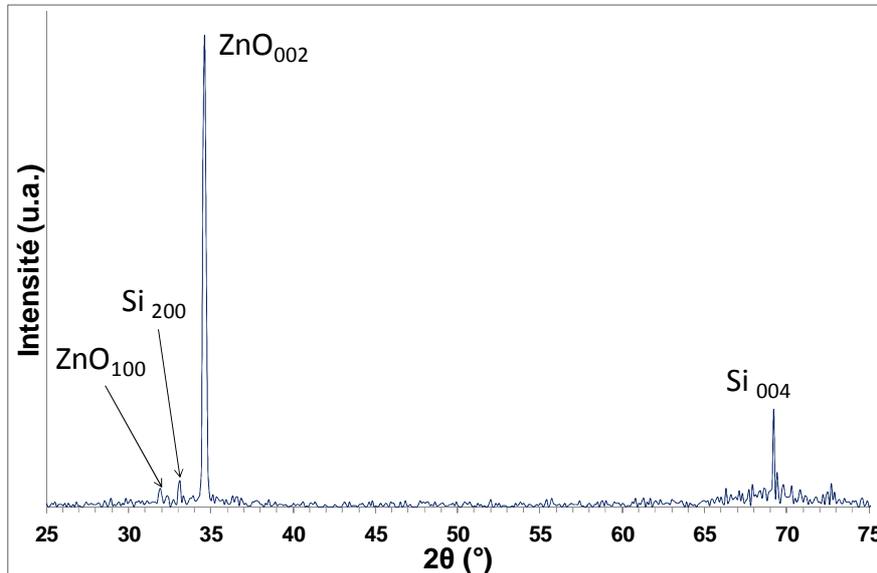


Figure II-47. Diffractogramme de rayons X de l'échantillon 3h.

L'étude des propriétés optiques des échantillons a également été réalisée par spectroscopie de photoluminescence (PL) pour cette série d'échantillons. La Figure II-48 représente les spectres PL des échantillons en fonction du temps de croissance. Les spectres obtenus comportent deux émissions principales. La première émission dans le domaine ultra-violet (384 nm) correspond à la transition de la bande interdite (bande de gap) de ZnO. La seconde émission dans le domaine visible (450-750 nm) est attribuée à des défauts et/ou impuretés présents dans la structure de ZnO. Les spectres ont été normalisés par rapport à l'intensité d'émission de la transition de la bande interdite.

On observe une augmentation de l'intensité relative de l'émission attribuée aux défauts avec le temps de croissance ainsi qu'un déplacement de son centre d'émission pour l'échantillon synthétisé durant 6h.

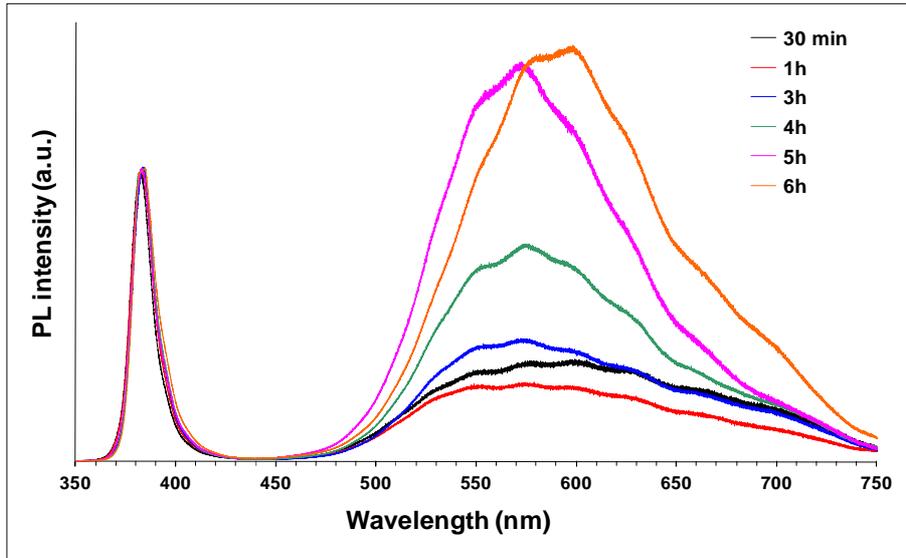


Figure II-48. Spectres de photoluminescence des échantillons synthétisés en fonction du temps de croissance.

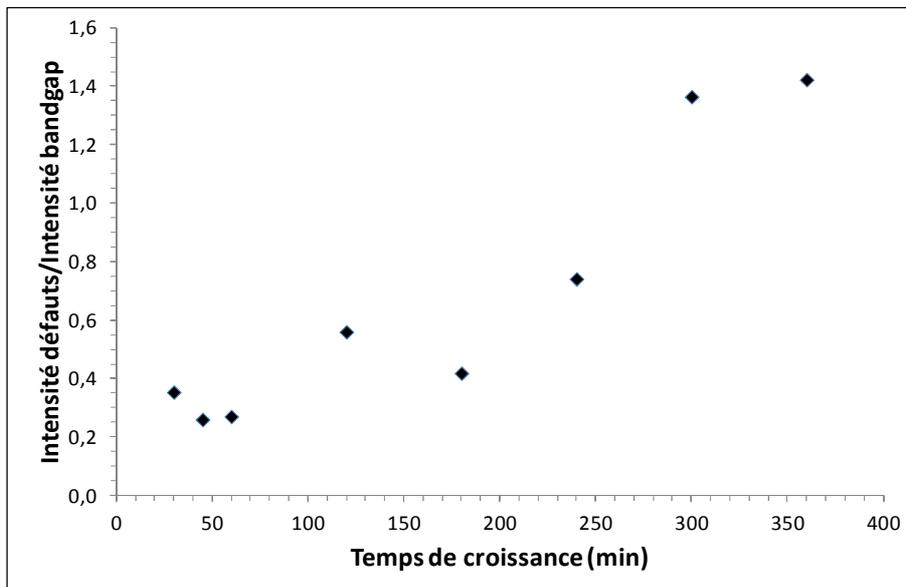


Figure II-49. Evolution du rapport entre l'intensité d'émission des défauts et l'intensité d'émission de la bande interdite.

La Figure II-49 représente l'évolution du rapport des intensités relatives entre l'émission due aux défauts et l'émission de la transition de la bande de gap. Cette

évolution traduit une augmentation du taux de défauts dans ZnO avec le temps de croissance.

De nombreuses études ont été réalisées afin de déterminer la nature exacte des défauts responsables de l'émission dans le visible. L'émission dans le visible est considérée être la contribution de plusieurs types de défauts, tels que les lacunes d'oxygène (V_o^\bullet , $V_o^{\bullet\bullet}$, V_o^\times) [110-112], les lacunes de zinc V_{Zn}^- , les oxygènes interstitiels $O_i^{\bullet\bullet}$ [113, 114], des zinc interstitiels $Zn_i^{\bullet\bullet}$ [64] ou encore la présence d'autres éléments [115]. Trois principaux centres d'émissions sont généralement considérés être à l'origine de l'émission dans le visible, une émission centrée dans le vert (490-540 nm), une émission centrée dans le jaune (550-600 nm) et une émission centrée dans le domaine orange-rouge (650-700 nm).

L'émission dans le vert a été largement rapportée depuis ces dix dernières années et reste la plus controversée. Elle est attribuée à des lacunes d'oxygènes simplement ionisées (V_o^\bullet) [111, 112, 116-118], bien que d'autres origines aient été également proposées telles que des lacunes de zinc [119, 120], des interstitiels de zinc [64] ou du cuivre [115]. Un grand nombre d'articles se réfèrent aux travaux de Vanheusden *et al.* [121]. Dans lesquels, la caractérisation effectuée par résonance paramagnétique électronique sur une poudre formée de nanoparticules de ZnO avait attribué l'origine de cette émission de photoluminescence à la présence de lacunes d'oxygène simplement ionisées.

Ainsi, Meng *et al.* [111] ont synthétisé des nanotiges de ZnO par PVD, la caractérisation par spectroscopie PL a montré une très faible émission dans le visible dont l'intensité augmente avec la température de recuit (Figure II-50(a)). Cette émission a été attribuée à la formation de lacunes d'oxygène formées par désorption d'atomes d'oxygène à haute température durant un traitement de recuit.

Ng *et al.* [118] ont élaboré des nanofils de ZnO, par la même méthode PVD. Les spectres PL de ces nanofils montrent un déplacement vers le rouge de l'émission attribuée aux lacunes d'oxygène avec le temps de croissance (Figure II-50(b)).

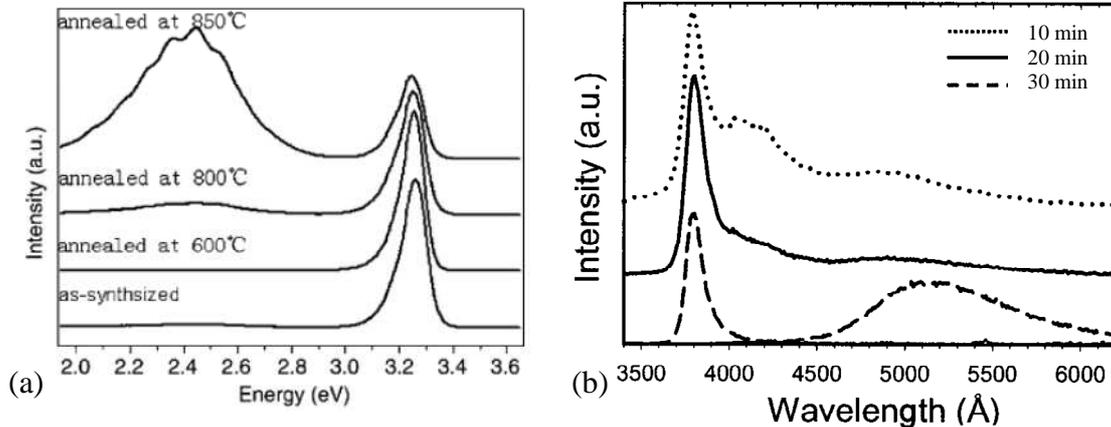


Figure II-50. Spectres de photoluminescence de (a) nanotiges [111] et (b) de nanofils de ZnO [118] synthétisés par transport en phase vapeur.

Zhou *et al.* [122] ont synthétisé des nanoparticules cœur-enveloppe de ZnO:Zn(OH)₂ par voie de chimie douce dans du méthanol. Le spectre PL des échantillons montre une forte intensité de l'émission dans le visible (~ 530 nm) par rapport à l'émission due à la transition de la bande interdite. Un traitement de recuit à différentes températures sur les échantillons a mis en évidence l'apparition d'une bande dans le bleu (~ 450 nm) correspondant à la décomposition progressive de l'hydroxyde en surface des particules.

Bien que l'origine de l'émission dans le vert ne puisse être à l'heure actuelle formellement identifiée [123], des études tentent à prouver que son origine se situerait en surface [124, 125].

L'émission dans le jaune-orange (550-600 nm) a également été reportée dans les nanostructures de ZnO [108, 126, 127]. Son origine est également un sujet de discussions, elle proviendrait d'oxygènes interstitiels, de groupements hydroxydes en

surface [128] ou de lacunes d'oxygène doublement ionisées V_o^{**} [129]. Li *et al.* [130] ont étudié les propriétés de photoluminescence de nanofils de ZnO synthétisés par voie hydrothermale et ont montré l'implication de niveaux profonds à l'origine de cette émission.

L'émission dans le rouge, moins reportée, est attribuée à un excès d'oxygène [131, 132], très probablement venant de plusieurs contributions dont des oxygènes interstitiels [64] et des oxygènes en surface.

Pour mieux comprendre ces mécanismes dans nos échantillons, nous avons procédé à une décomposition des spectres sur la série d'échantillons obtenus avec différents temps de croissance suivant ces trois émissions PL dans le visible (Figure II-48). Nous avons considéré l'émission dans le visible comme étant la somme de trois émissions, chacune représentée par une gaussienne. Les caractéristiques des gaussiennes sont regroupées en annexe.

Grâce à la décomposition par une somme de gaussiennes de l'émission dans le visible, il est possible de suivre l'évolution de l'intensité de chaque émission constituant l'émission dans le visible. La Figure II-51 représente la décomposition des spectres PL de six précédents échantillons en trois émissions **G1**, **G2** et **G3** respectivement. Nous pouvons observer une augmentation de l'intensité globale de l'émission dans le visible qui résulte d'une augmentation des intensités relatives de l'émission dans le jaune-orange **G2** (575 – 600 nm) et de l'émission dans le rouge **G3** (650 – 680 nm). Ce phénomène serait dû à une augmentation du taux d'oxygènes interstitiels et/ou de groupements hydroxydes (~ 580 nm) et à la présence d'oxygènes en surface des nanofils (~ 660 nm).

La légère diminution de l'émission dans le vert **G1** et l'augmentation des émissions dans le jaune-orange **G2** et le rouge **G3** pour l'échantillon 6h contribuent au déplacement du centre d'émission dans le visible observé sur la Figure II-48.

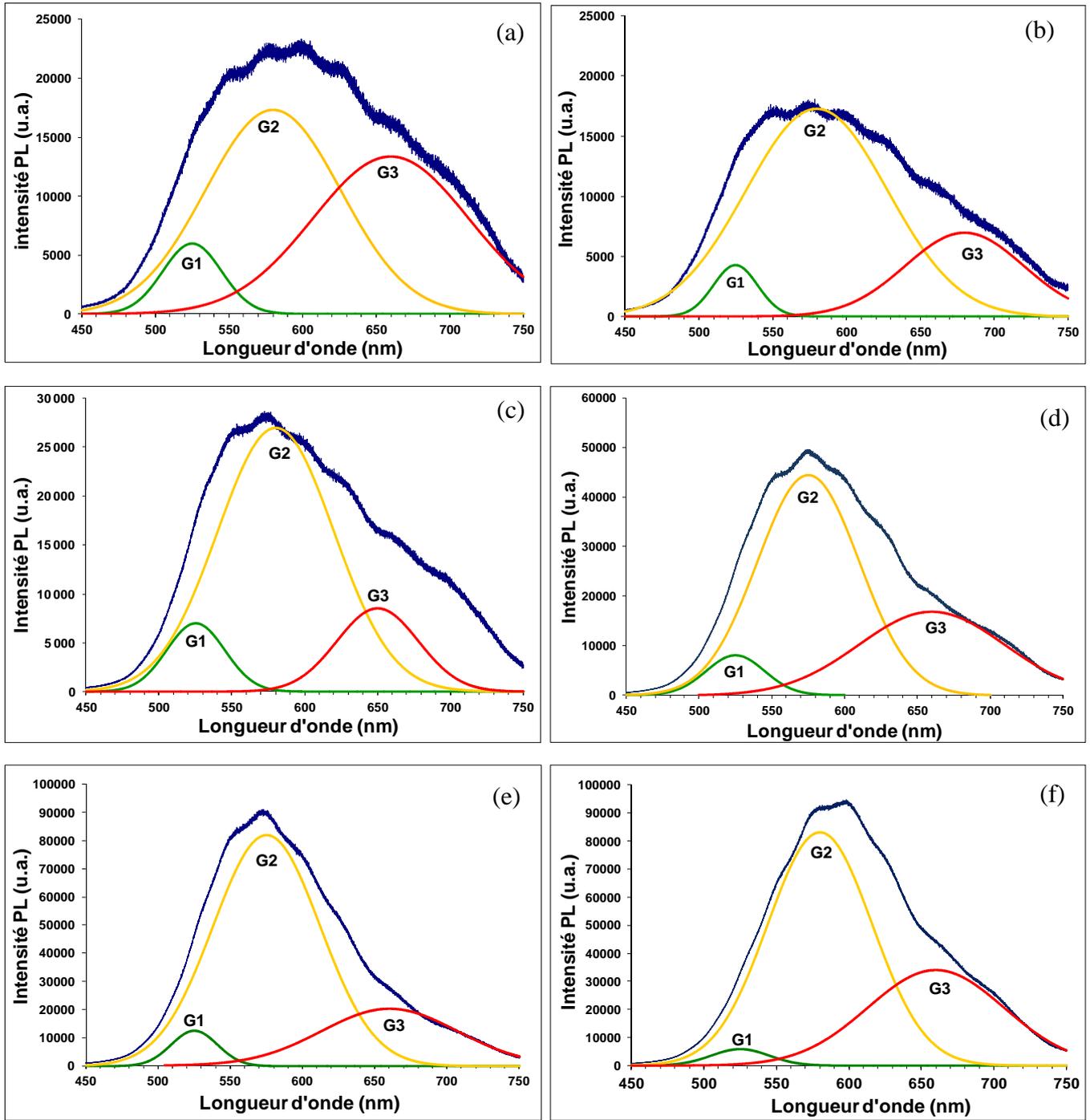


Figure II-51. Décomposition par une somme de trois gaussiennes G1, G2 et G3 des spectres de photoluminescence des échantillons (a) 30 min, (b) 1h, (c) 3h, (d) 4h, (e) 5h et (f) 6h.

L'analyse dispersive en énergie de rayons X (EDX) faite sur ces échantillons révèle une évolution croissante du ratio atomique Zn/O, comme nous pouvons constater sur la Figure II-52.

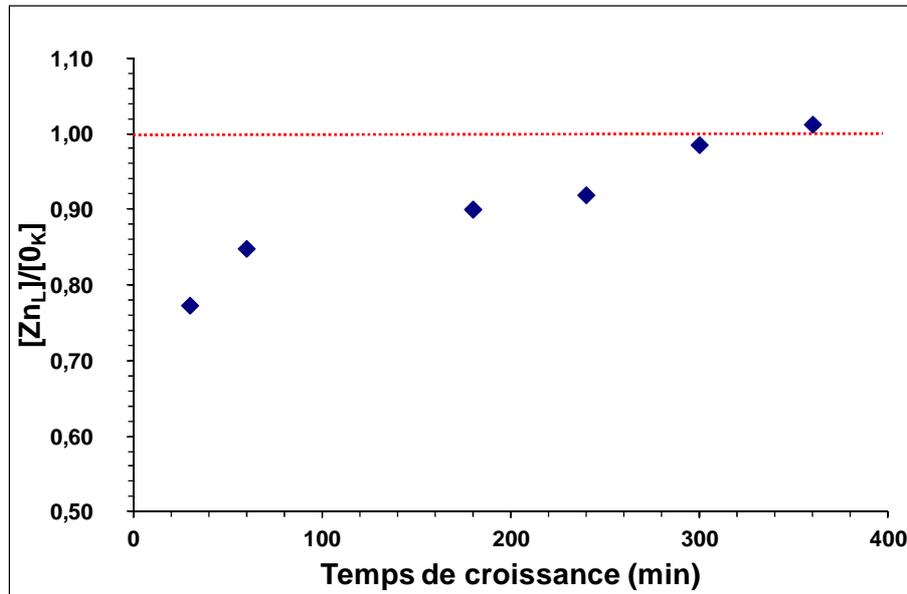


Figure II-52. Evolution du rapport atomique Zn/O tracée à partir des résultats de l'analyse DEX.

Pour des temps de croissance inférieurs à 5h le ratio Zn/O se situe en dessous de l'unité ce qui signifie que le taux de zinc est inférieur au taux d'oxygène. Ceci pourrait s'expliquer par la présence d'un excès en oxygène et/ou de lacunes de zinc dès le début de la croissance mettant ainsi en défaut le taux de zinc par rapport au taux d'oxygène. Le rapport montre une augmentation avec le temps de croissance, pouvant être due à une augmentation du taux de zinc et/ou une diminution du taux d'oxygène. Afin de déterminer lequel de ces mécanisme est le plus susceptible de se produire, il nous faut corréler ces résultats avec ceux obtenus par spectroscopie PL.

La Figure II-53 illustre l'évolution de l'intensité des gaussiennes **G1**, **G2** et **G3**, utilisées pour le fit, en fonction du temps de croissance. Pour une meilleure compréhension, les schémas illustrant les différents types de défaut ont été ajoutés.

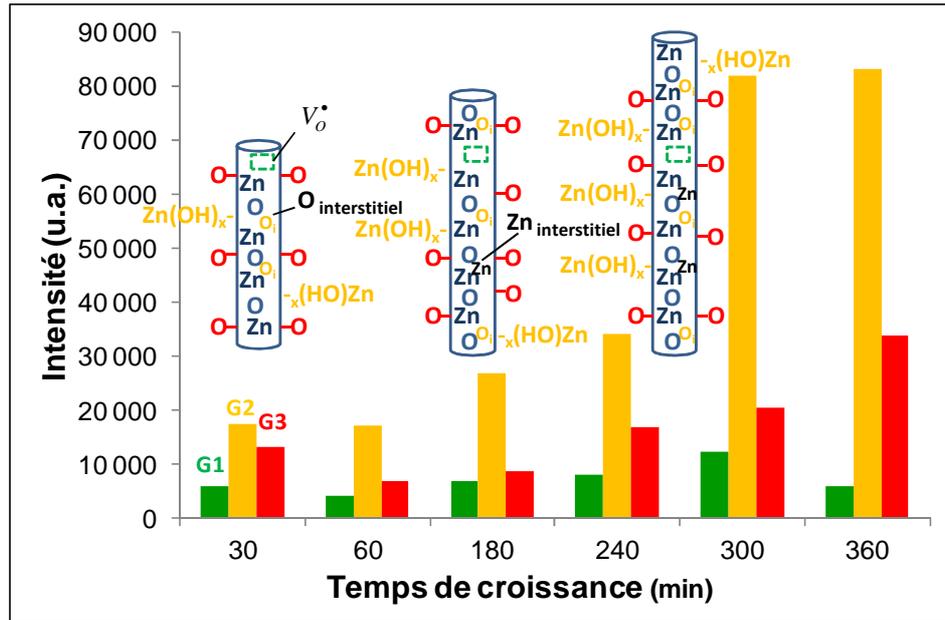


Figure II-53. Evolution de l'intensité des gaussiennes (utilisées pour le fit) en fonction du temps de croissance.

Nous pouvons observer que les résultats PL ont montré une augmentation de l'intensité relative dans le jaune-orange et le rouge avec le temps de croissance.

Des lacunes d'oxygènes à l'origine de l'émission centrée à ~580 nm coïncideraient avec un défaut en oxygène croissant dans les nanofils et donc à une augmentation du rapport Zn/O avec le temps de croissance. Or la synthèse par voie hydrothermale se déroule en solution aqueuse et donc dans un milieu riche en oxygène.

Le mécanisme de formation proposé serait alors le suivant : la synthèse en solution aqueuse conduit à la formation de nanofils de ZnO avec un taux initial d'oxygène en excès par rapport au taux de zinc qui est dû à la présence des oxygènes interstitiels et des oxygènes en surface, ceci entraîne un rapport Zn/O inférieur à 1 (Figure II-52). Le taux d'oxygène augmente durant la croissance mais moins vite que le taux de zinc, conduisant ainsi à une évolution croissante du ratio Zn/O avec le temps de réaction. En effet, comme nous pouvons le constater à partir de la Figure II-53 l'intensité relative de l'émission dans le vert (représentée par **G1**), associée aux lacunes

d'oxygènes, évolue peu avec le temps de croissance. Au contraire, les émissions dans le jaune-orange et le rouge (représentées par **G2** et **G3**), associées aux oxygènes interstitiels et en surface, respectivement, voient leurs intensités augmenter avec le temps de croissance. Le taux d'oxygène augmente alors que le taux de lacunes d'oxygène semble rester constant avec le temps de croissance. Afin que le ratio Zn/O augmente au cours de la réaction, il est nécessaire que le taux de zinc augmente plus rapidement que le taux d'oxygène. Ce raisonnement nous conduit à l'hypothèse de la formation de zinc excédentaire dans l'échantillon lors de la croissance, sous forme de Zn interstitiels ou bien en surface sous forme d'hydroxydes $Zn(OH)_x$; ce dernier se précipite pendant la synthèse par voie hydrothermale et se dépose dans le réseau des nanofils.

II-3-5. Effet du recuit sur les propriétés optiques des nanofils de ZnO

Afin de mieux comprendre l'influence de l'environnement sur les propriétés optiques ainsi que leurs origines, nous avons effectué un traitement thermique sur les échantillons précédemment étudiés. Le traitement a consisté à les placer 30 min à 400°C dans un four sous atmosphère ambiante (Figure II-28). Les échantillons recuits sont dénommés **30 minA**, **1hA**, **3hA**, **4hA**, **5hA** et **6hA** respectivement.

L'observation au MEB des échantillons recuits n'a révélé aucun changement au niveau de la morphologie des nanofils suite au traitement thermique. La Figure II-54 correspond aux images MEB des échantillons **5h** et **5hA** en vue de dessus et en vue transverse (présentés à titre d'exemple).

Cette série d'échantillons a ensuite été caractérisée de nouveau par spectroscopie PL, les spectres PL obtenues sont présentés sur la Figure II-55.

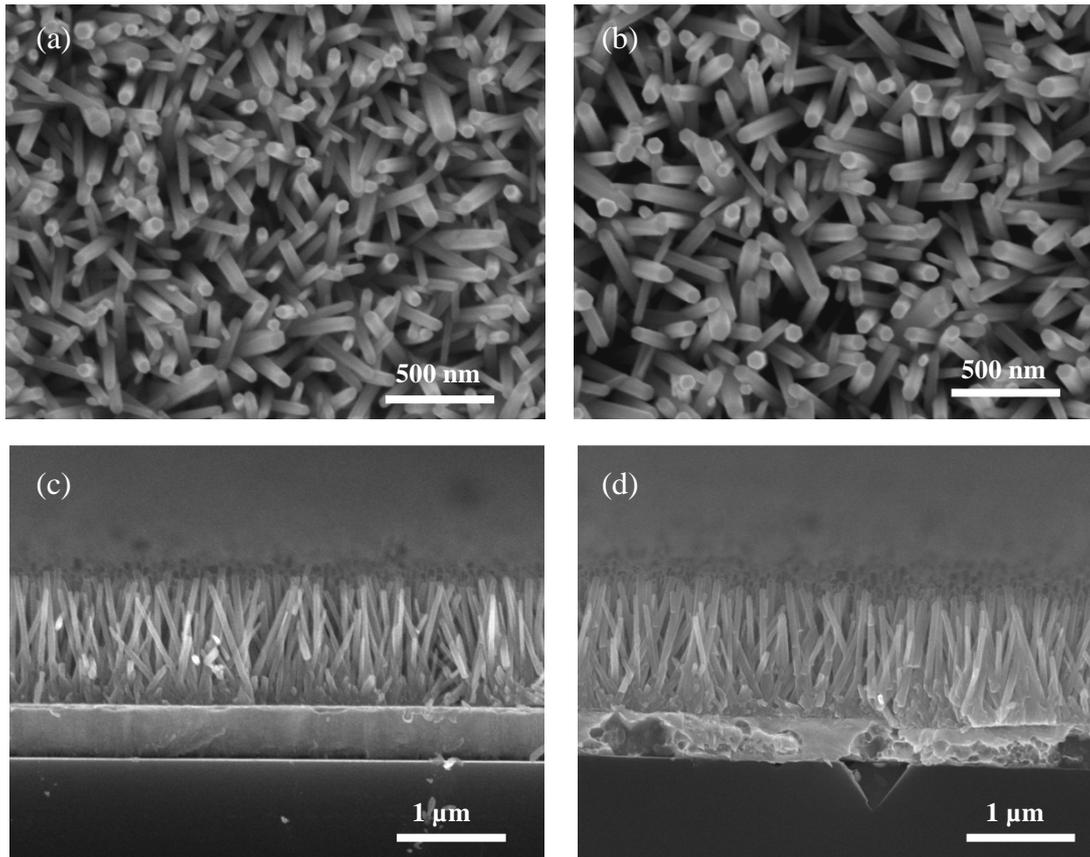


Figure II-54. Images MEB en vue de dessus des échantillons (a) 5h, (b) 5hA et en vue transverse (c) 5h, (d) 5hA.

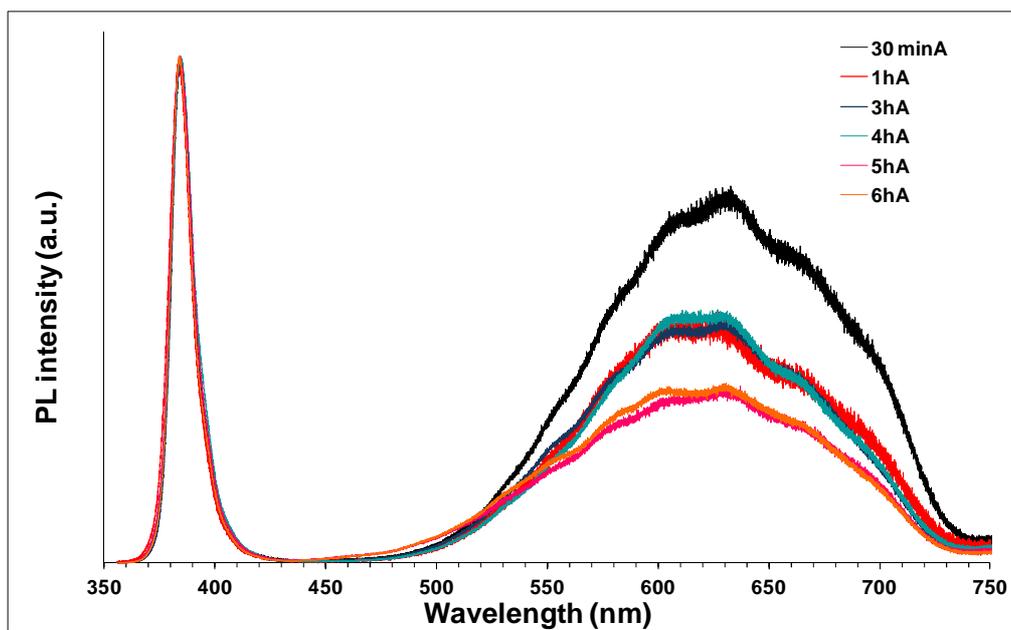


Figure II-55. Spectres PL des échantillons recuits en fonction du temps de croissance.

Les résultats obtenus par spectroscopie de photoluminescence montrent également la présence des deux émissions dans les domaines ultra-violet et visible comme ceux avant recuit. Les spectres ont été normalisés par rapport à l'émission de la transition de la bande de gap du ZnO (384 nm).

Nous pouvons constater une inversion de tendance par rapport aux échantillons avant recuit, à savoir une diminution de l'intensité de l'émission dans le visible avec le temps de croissance alors que l'intensité de cette émission augmentait avec le temps de réaction avant le traitement thermique.

La Figure II-56 représente l'évolution du rapport des intensités relatives entre l'émission dans le visible et celle dans l'ultra-violet en fonction du temps de croissance. Cette figure met en évidence la diminution du rapport des intensités avec le temps de croissance suite au traitement thermique.

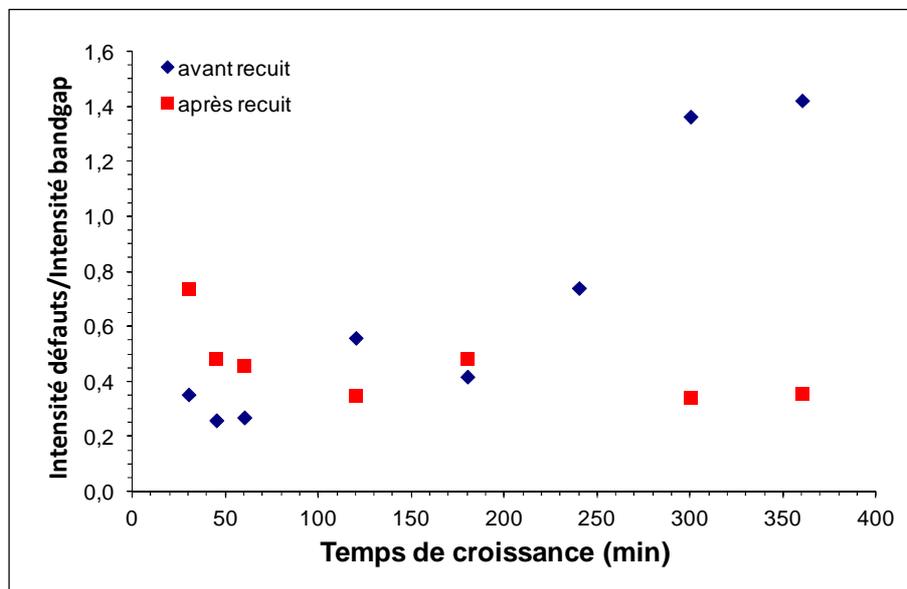


Figure II-56. Evolution du rapport entre l'intensité d'émission des défauts et l'intensité d'émission de la bande interdite des échantillons avant recuit (◆) et après recuit (■).

La diminution de ce rapport provient d'une diminution de l'intensité relative à l'émission dans le domaine visible, attribuée aux défauts dans ZnO. Pour les échantillons synthétisés à des temps de croissance compris entre 30 min et 2h, le traitement de recuit a eu pour effet d'augmenter le rapport des intensités et donc l'intensité d'émission due aux défauts. Pour des temps de croissance plus longs, le recuit a pour effet de diminuer l'intensité de cette émission. Le traitement de recuit influe donc directement sur la teneur en défauts dans les nanofils de ZnO.

Afin de déterminer quels types de défauts se voient modifiés par le recuit, nous avons procédé à une décomposition de l'émission dans le visible des spectres par la somme de trois gaussiennes dont les caractéristiques sont listées en annexes.

Les spectres PL des échantillons recuits sont comparés à ceux des échantillons avant recuits associés leurs déconvolutions par trois gaussiennes **G1**, **G2**, **G3** (en trait continu) et **G1A**, **G2A** et **G3A** (en pointillé), respectivement (Figure II-57).

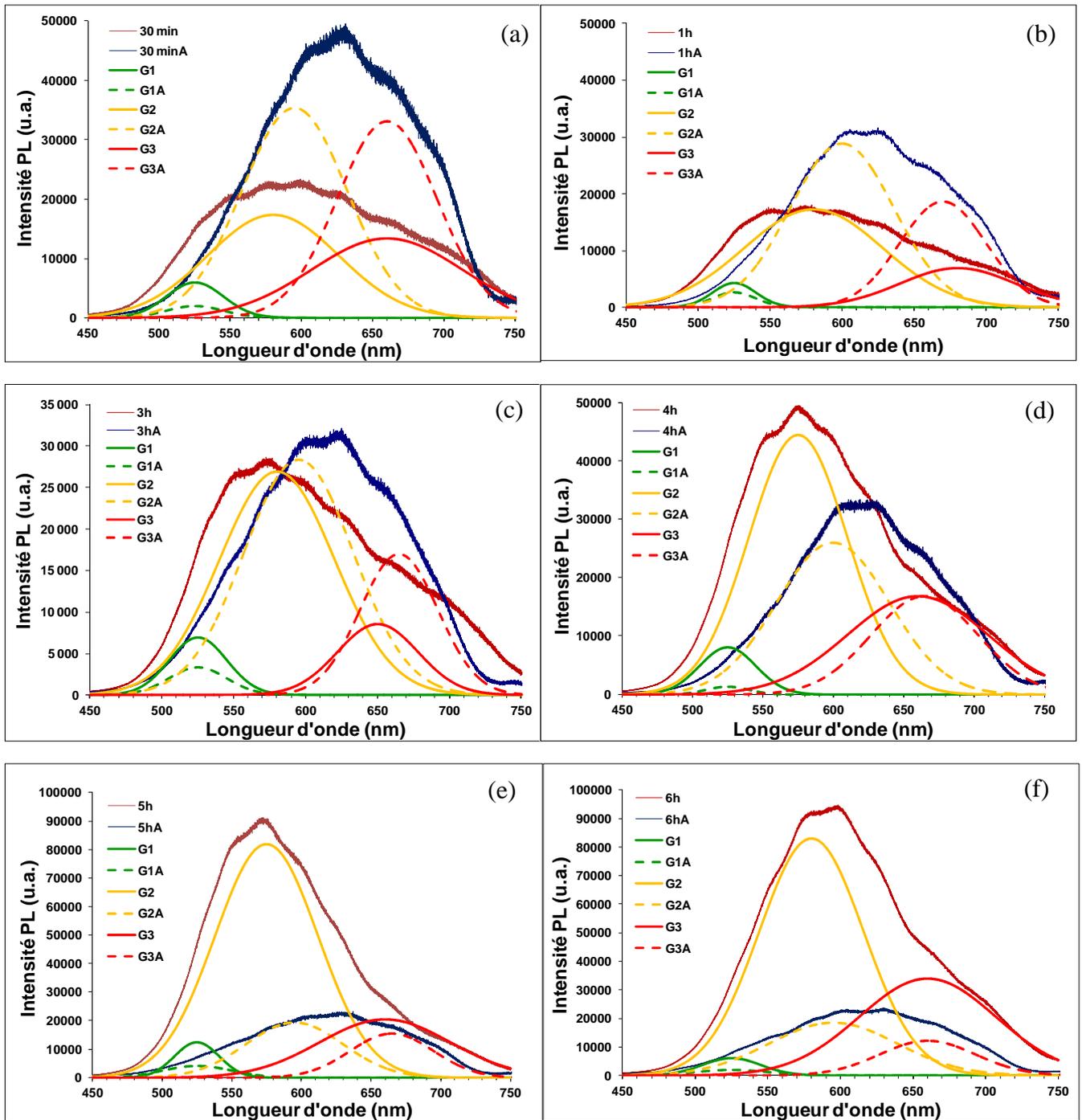


Figure II-57. Décomposition par une somme de trois gaussiennes G1/G1A, G2/G2A et G3/G3A des spectres de photoluminescence des échantillons (a) 30 min et 30 minA, (b) 1h et 1hA, (c) 3h et 3hA, (d) 4h et 4hA, (e) 5h et 5hA et (f) 6h et 6hA.

Si nous regardons l'effet du recuit sur chaque échantillon, on observe que dans le cas de l'échantillon **30 min** les intensités relatives des émissions dans le jaune-orange (**G2A**) et le rouge (**G3A**) augmentent alors que l'émission dans le vert (**G1A**) diminue. D'après l'attribution faite des différentes émissions dans le visible, nous pouvons donc supposer que le recuit a augmenté le taux d'oxygènes interstitiels et en excès (jaune-orange et rouge) et diminué le taux de lacunes d'oxygène (vert) [129].

Le constat est similaire pour l'échantillon **1h**, on peut observer une augmentation des émissions dans le jaune-orange (**G2A**) et le rouge (**G3A**) et une diminution de l'émission dans le vert (**G1A**) après le recuit. Le spectre de l'échantillon **3h** montre une faible augmentation des intensités des émissions jaune-orange et le rouge, ainsi un déplacement du centre de ces émissions vers les longueurs d'onde plus importantes (Figure II-57(b)). L'effet du recuit est apparemment moindre pour l'échantillon **3h** en comparaison des échantillons **30 min** et **1h**. Dans le cas des échantillons **4h**, **5h** et **6h**, on observe un effet inverse, à savoir une diminution des émissions jaune-orange et rouge (excepté pour l'échantillon 4h) suite au recuit. Par contre, l'émission verte montre la même tendance de diminution que pour les autres échantillons. Pour ces deux échantillons, le recuit a probablement diminué le taux d'oxygènes interstitiels, groupements hydroxydes [125] et oxygènes adsorbés en surface ainsi que le taux de lacunes d'oxygène.

La Figure II-58 représente l'évolution des intensités respectives des trois gaussiennes avec le temps de réaction pour les échantillons après recuit. La tendance montre une diminution de l'intensité relative à l'émission dans le visible avec le temps de croissance suite au traitement de recuit, ceci est en accord avec l'observation faite à partir des Figure II-55 et Figure II-56. De même, nous pouvons constater que cette tendance résulte en fait d'une diminution des intensités relatives aux émissions dans le jaune-orange et le rouge avec le temps de réaction, représentées par **G2A** et **G3A**, respectivement. L'émission dans le vert, représentée par **G1A**, augmente légèrement en intensité avec le temps de réaction.

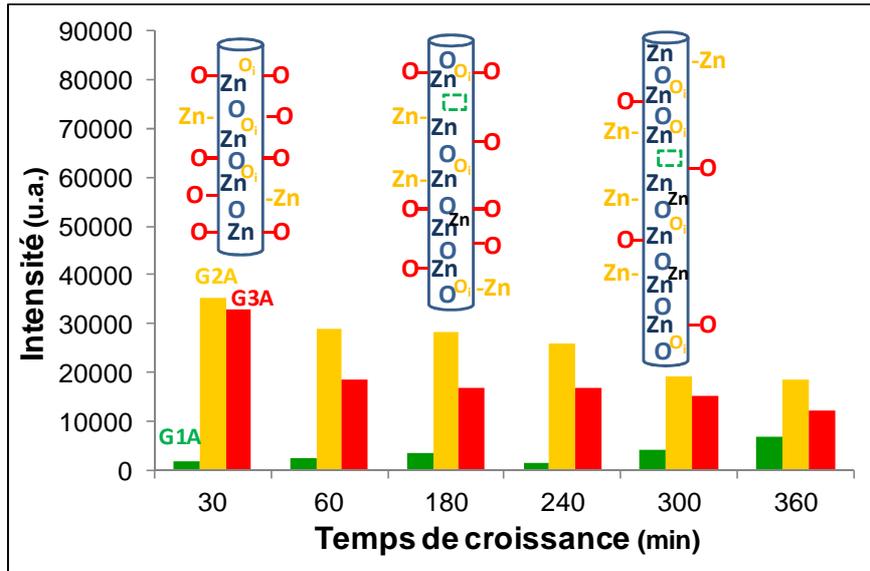


Figure II-58. Evolution de l'intensité des gaussiennes G1A, G2A et G3A (utilisées pour le fit) en fonction du temps de croissance.

Afin de mieux comprendre l'effet du recuit sur la stœchiométrie des échantillons, nous avons aussi procédé à une analyse EDX des échantillons recuits. Les résultats des échantillons recuits sont comparés avec ceux des échantillons avant recuit (Figure II-59).

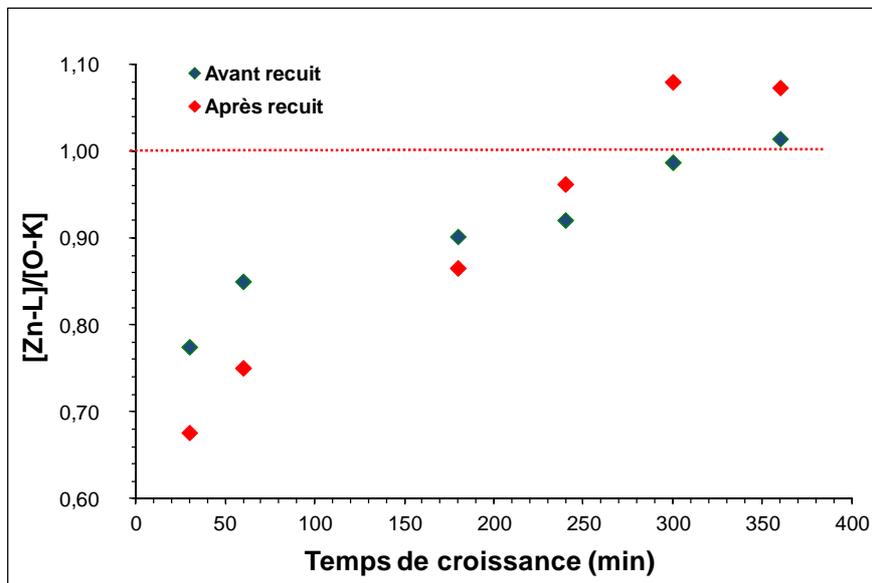


Figure II-59. Comparaison de l'évolution du rapport atomique Zn/O obtenu par l'analyse DEX, des échantillons avant recuit (◆) et après recuit (◆).

Les résultats DEX montrent que pour les échantillons **30 min**, **1h** et **3h** le recuit entraîne une diminution du ratio Zn/O, ce qui est cohérent avec l'interprétation des spectres de photoluminescence et l'augmentation du taux d'oxygènes interstitiels et en excès. Alors que pour les échantillons **4h**, **5h** et **6h** le recuit génère une augmentation du ratio Zn/O en accord avec une diminution du taux d'oxygènes en excès global (O_i , -OH, O_{ads}) observé sur les spectres PL. A noter que pour les échantillons 5h et 6h, le recuit conduit à un rapport DEX supérieur à l'unité confortant ainsi l'hypothèse de la formation de zinc excédentaire dans l'échantillon.

Les nanofils de ZnO synthétisés par voie hydrothermale contiennent initialement un taux d'oxygène supérieur au taux de zinc, pour des temps de croissance inférieurs à 5h. Le recuit se déroulant dans l'environnement ambiant, il est constitué d'une pression partielle en oxygène de 0,2 bar à 25°C et de 0,5 bar à 400 °C. Pour les échantillons **30 min** à **3h**, la teneur en oxygène contenue dans les nanofils est inférieure à la teneur en oxygène dans l'environnement du recuit, ce dernier va engendrer une augmentation de la teneur en oxygène (Figure II-57(a) à (c)) dans l'échantillon entraînant la diminution observée du ratio atomique Zn/O. Pour les échantillons **4h**, **5h** et **6h** le taux d'oxygène contenu dans l'échantillon est supérieur à celui de l'environnement de recuit, qui entraîne alors une diminution du taux d'oxygène (Figure II-57 (d) à (f)) et donc une augmentation du ratio Zn/O (Figure II-59).

Les nanofils de ZnO synthétisés par voie hydrothermale contiennent naturellement un taux d'oxygène supérieur à celui du zinc de par le milieu dans lequel ils sont élaborés. Un traitement de recuit influe directement sur les différents défauts contenus dans ZnO. Dans notre cas, le recuit à 400 °C dans l'atmosphère ambiant a modifié la teneur en oxygène excédentaire (oxygènes interstitiels et en surface).

Djurišić *et al.* [125, 127] ont étudié l'influence de traitement thermique sur les propriétés optiques de nanostructures de ZnO, notamment des nanofils de ZnO synthétisés par voie hydrothermale (à noter toutefois que la méthode d'élaboration n'est

pas en tous points identiques à celle employée lors de ce travail). Les spectres PL de leurs nanofils présentent une large émission dans le visible centrée à ~580 nm (Figure II-60).

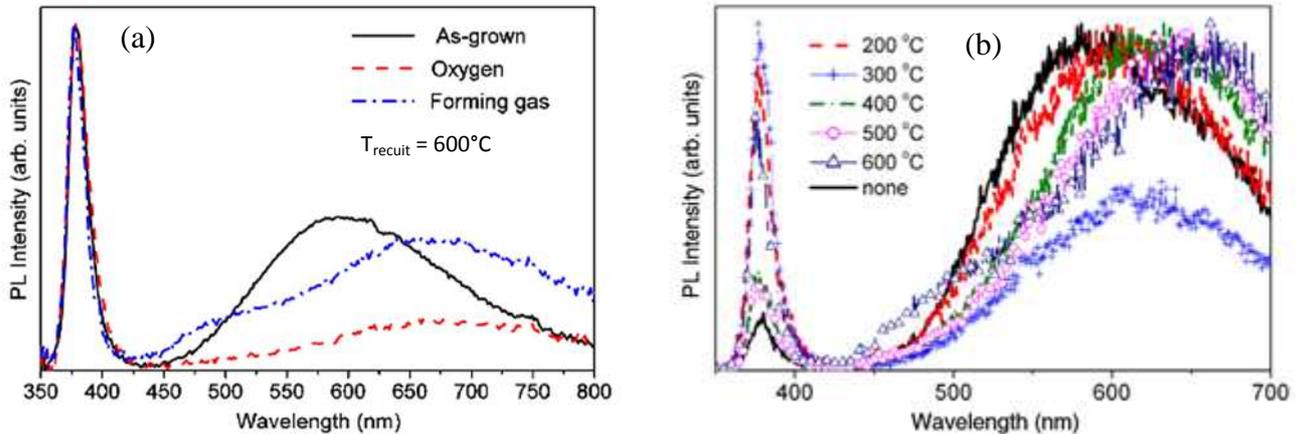


Figure II-60. Spectres PL de nanofils/nanotiges de ZnO soumis à différents traitements thermiques d'après les références [125](a) et [127](b) respectivement.

Dans un premier cas ils ont effectué un recuit sous oxygène (durée non précisée) et ont observé une nette diminution de l'émission dans le visible suite au recuit (Figure II-60 (a)). Cette diminution a été attribuée à la désorption de groupements hydroxyles (émission dans le jaune) et la réduction du taux de défauts de surface (émission dans le vert) lors du recuit. L'émission dans l'orange-rouge, demeurant après le traitement, est associée à des défauts liés à un excès d'oxygène. Dans une autre expérience, ils ont recuit les nanofils de ZnO sous air durant 30 min à différentes températures (Figure II-60(b)). A 400°C le spectre PL de l'échantillon montre une légère diminution dans l'émission visible pour une intensité d'émission du bandgap normalisée. Un déplacement vers le rouge apparaît et est attribué au même phénomène.

Conclusions du chapitre II

ZnO est envisagé dans divers domaines d'applications selon les propriétés exploitées. Une grande variété de morphologies aux dimensions nanométriques peut être obtenue grâce à des méthodes d'élaboration adéquates.

Nous avons vu que la synthèse de nanofils de ZnO par voie hydrothermale était une méthode d'élaboration parmi les plus économiques et écologiques existant à ce jour.

Nous avons synthétisé un réseau de nanofils de ZnO par cette méthode. Celle-ci a consisté dans un premier temps à déposer une couche tampon sur un substrat qui permet de former des germes de ZnO. Cette étape a permis de mieux contrôler les paramètres de la croissance des nanofils tels que la densité, l'orientation et la taille des nanofils. La seconde étape a consisté en la croissance en solution aqueuse de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ et HMTA qui s'effectue sur ces germes.

L'étude systématique des différents paramètres intervenant lors de la croissance, nous a permis de déterminer les conditions optimales d'élaboration en fixant à 7,0 la valeur du pH de la solution de croissance et à 90°C sa température. Nous avons pu ainsi obtenir des nanofils monocristallins de ZnO avec une orientation préférentielle suivant l'axe c et un facteur d'aspect pouvant aller jusqu'à 28. L'étude de l'influence du temps de croissance a mis en évidence une cinétique de croissance composée de deux régimes : une phase rapide au début de la croissance à 10 nm/min et une phase relativement lente à partir de 60 min de temps de croissance à 3nm/min. La caractérisation des propriétés optiques a révélé la présence des atomes d'oxygène aussi bien dans la structure cristalline du ZnO (interstitiels) que en surface des nanofils dont la teneur tend à augmenter avec le temps de croissance. Un traitement thermique sur les échantillons a entraîné une modification de la stœchiométrie et de la teneur en oxygène interstitiel et en surface.

Bibliographie

1. Z.L. Wang, *Nanogenerators for Self-powered Devices and Systems*. 1st edition 2011, Atlanta: Georgia Institute of Technology.
2. L. Schmidt-Mende and J.L. MacManus-Driscoll, *ZnO, nanostructures, defects, and devices*, *Materials today*, **10** (2007) 40-48.
3. M. Yin, Y. Gu, I.L. Kuskovsky, T. Andelman, Y. Zhu, G.F. Neumark, and S. O'Brien, *Zinc Oxide Quantum Rods*, *Journal of American Chemical Society*, **126** (2004) 6206-6207.
4. W.J. Li, E.W. Shi, W.Z. Zhong, and Z.W. Yin, *Growth mechanism and growth habit of oxide crystals*, *Journal of Crystal Growth*, **203** (1999) 186-196.
5. L. Vayssieres, K. Keis, S.E. Lindquist, and A. Hagfeldt, *Purpose-Built Anisotropic Metal Oxide Material: 3D Highly Oriented Microrod Array of ZnO*, *Journal of Physical Chemistry B*, **105** (2001) 3350-3352.
6. L. Vayssieres, K. Keis, A. Hagfeldt, and S.E. Lindquist., *Three-Dimensional Array of Highly Oriented Crystalline ZnO Microtubes*, *Chemistry of Materials*, **13** (2001) 4395-4398.
7. Q. Li, V. Kumar, Y. Li, H. Zhang, T.J. Marks, and R.P.H. Chang., *Fabrication of ZnO Nanorods and Nanotubes in Aqueous Solutions*, *Chemistry Materials*, **17** (2005) 1001-1006.
8. P.X. Gao, C.S. Lao, Y. Ding, and Z.L. Wang, *Metal/Semiconductor Core/Shell Nanodisks and Nanotubes*, *Advanced Functional Materials*, **16** (2006) 53-62.
9. Z.W. Pan, Z.R. Dai, and Z.L. Wang, *Nanobelts of Semiconducting Oxides*, *Science*, **291** (2001) 1949-1957.
10. X.Y. Kong, Y. Ding, R. Yang, and Z.L. Wang, *Single-Crystal Nanorings Formed by Epitaxial Self-Coiling of Polar Nanobelts*, *Science*, **303** (2004) 1348-1351.

11. T. Gao and T.H. Wang, *Synthesis and properties of multipod-shaped ZnO nanorods for gas-sensors applications*, Applied Physics A, **80** (2005) 1451-1454.
12. J.M. Jang, S.D. Kim, H.M. Choi, J.Y. Kim, and W.G. Jung, *Morphology change of self-assembled ZnO 3D nanostructures with different pH in the simple hydrothermal process.*, Materials Chemistry and Physics, **113** (2009) 389-394.
13. D. Vernardou, G. Kenanakis, S. Couris, E. Koudoumas, E. Kymakis, and N. Kastarakis, *pH effect on the morphology on ZnO nanostructures grown with aqueous chemical growth*, Thin Solid Films, **515** (2007) 8764-8767.
14. H. Zhang, D. Yang, S. Li, X. Ma, Y. Ji, J. Xu, and D. Que, *Controllable growth of ZnO nanostructures by citric acid assisted hydrothermal process*, Materials Letters, **59** (2005) 1696-1700.
15. C.M. Shin, J.H. Heo, J.H. Park, T.M. Lee, H. Ryu, B.C. Shin, W.J. Lee, and H.-K. Kim, *The effect of pH on ZnO hydrothermal growth on PES flexible substrates*, Physica E, **43** (2010) 54-57.
16. J. Huang, Y. Wu, C. Gu, M. Zhai, K. Yu, M. Yang, and J. Liu, *Large-scale synthesis of flowerlike ZnO nanostructure by a simple chemical solution route and its gas-sensing property*, Sensors and Actuators B, **146** (2010) 206-212.
17. T. Gao, Y. Huang, and T. Wang, *The synthesis and photoluminescence of multipod-like zinc oxide whiskers*, Condensed Matter, **16** (2004) 1115-1121.
18. S. Cho, S.-H. Jung, and K.-H. Lee, *Morphology-Controlled Growth of ZnO Nanostructures Using Microwave Irradiation: from basic to complex structures*, Journal of Physical Chemistry, **112** (2008) 12769-12776.
19. R.C. Pawar, J.S. Shaikh, S.S. Suryavanshi, and P.S. Patil, *Growth of ZnO nanodisk, nanospindles and nanoflowers for gas sensor: pH dependency*, Current Applied Physics, **12** (2012) 778-783.
20. Z.R. Tian, J.A. Voigt, J. Liu, B. McKenzie, M.J. Mcdermott, M.A. Rodriguez, H. Konishi, and H. Xu, *Complex and oriented ZnO nanostructures*, Nature Materials, **2** (2003) 821-826.

21. S. Cho, S.H. Jung, and K.H. Lee, *Morphology-Controlled Growth of ZnO Nanostructures Using Microwave Irradiation: from basic to complex structures*, Journal of Physical Chemistry, **112** (2008) 12769-12776.
22. B. Geng, J. Liu, and C. Wang, *Multi-layer ZnO architectures: Polymer induced synthesis and their application as gas sensors*, Sensors and Actuators B, **150** (2010) 742-748.
23. P.X. Gao and Z.L. Wang, *Nanoarchitectures of semiconducting and piezoelectric ZnO*, Journal of Applied Physics, **97** (2005) 044304.
24. P.X. Gao and Z.L. Wang, *Nanopropeller arrays of ZnO*, Applied Physics Letters, **84** (2004) 2883-2885.
25. Z.L. Wang, *Nanostructures of Zinc Oxide*, Materials Today, **7** (2004) 26-33.
26. H. Zhang, D. Yang, X. Ma, and D. Que, *Synthesis and field emission characteristics of bilayered ZnO nanorod array prepared by chemical reaction*, Journal of Physical Chemistry B, **109** (2005) 17055-17059.
27. J.B. Cui, C.P. Daghljan, U.J. Gibson, R. Püsche, P. Geithner, and L. Ley., *Low-temperature growth and field emission of ZnO nanowire arrays*, Journal of Applied Physics, **97** (2005) 044315.
28. J. Goldberger, D. J. Sirbuly, M. Law, and P. Yang, *ZnO Nanowire Transistors*, Journal of Physical Chemistry B: Letters, **109** (2005) 9.
29. Q. Ahsanulhaq, J.H. Kim, and Y.B. Hahn, *Controlled selective growth of ZnO nanorod arrays and their field emission properties*, Nanotechnology, **18** (2007) 485307.
30. B. Weintraub, S. Chang, S. Singamaneni, W.H. Han, Y.J. Choi, J. Bae, M. Kirkham, V.V. Tsukruk, and Y. Deng, *Density-controlled, solution-based growth of ZnO nanorod arrays via layer-by-layer polymer thin films for enhanced field emission*, Nanotechnology, **19** (2008) 435302.
31. C.J. Park, D.K. Choi, J. Yoo, G.C. Yi, and C.J. Lee, *Enhanced field emission properties from well-aligned zinc oxide nanoneedles grown on the Au/Ti/n-Si substrate*, Applied Physics Letters, **90** (2007) 83107-83110.

32. C.J. Lee, T.J. Lee, S.C. Lyu, Y. Zhang, H. Ruh, and H.J. Lee, *Field emission from well-aligned zinc oxide nanowires grown at lowtemperature*, Applied Physics Letters, **81** (2002) 3648-3650.
33. M.H. Zhao, Z.L. Wang, and S.X. Mao., *Piezoelectric characterization of individual Zinc Oxide Nanobelt Probed by Piezoresponse Force Microscope*, Nano Letters, **4** (2004) 587-590.
34. X.Y. Kong and Z.L. Wang, *Spontaneous Polarization-Induced Nanohelix, Nanosprings and Nanorings of Piezoelectric Nanobelts*, Nano Letters, **3** (2003) 1625-1631.
35. Y. Gao and Z.L. Wang, *Electrostatic Potential in a Bent Piezoelectric Nanowire. The Fundamental Theory of Nanogenerator and Nanopiezotronics*, NanoLetters, **7** (2007) 2499-2505.
36. Z.L. Wang, *Nanogenerators for self-powered devices and systems*. (2011) Georgia Institute of Technology, Atlanta, USA.
37. M.H. Zhao, Z.L. Wang, and S.X. Mao, *Piezoelectric characterization of individual Zinc Oxide Nanobelt Probed by Piezoresponse Force Microscope*, Nano Letters, **4** (2004) 587-590.
38. M.H. Huang, S. Mao, H. Feick, H.Q. Yang, Y.Y. Wu, H. Kind, E. Weber, R. Russo, and P.D. Yan., *Room Temperature ultraviolet nanowire nanolasers*, Science, **292** (2001) 1897-1899.
39. Y.C. Kong, D.P. Yu, B. Zhang, W. Fang, and S.Q. Feng, *Ultraviolet-emitting ZnO nanowires synthesized by physical vapor deposition approach*, Applied Physics Letters, **78** (2001) 407-409.
40. Y. Sun and M.N.R. Ashfold, *Photoluminescence from diameter-selected ZnO nanorod arrays*, Nanotechnology, **18** (2007) 245701 (5pp).
41. M. Law, L.E. Greene, J.C. Johnson, R. Saykally, and P. Yang, *Nanowire dye-sensitized solar cells*, Nature Materials, **4** (2005) 455-459.

42. J. Zhao, A. Wang, M.A. Green, and F. Ferrazza, *Novel 19.8% efficient "honeycomb" textured multicrystalline and 24.4% monocrystalline silicon solar cells*, Applied Physics Letters, **73** (1998) 1991-1993.
43. T. Takamoto, S. Sasaki, T. Agui, H. Juso, A. Yoshida, and K. Nakaido, *III-V compound solar cells*, SHARP Technical Journal, **100** (2010) 13.
44. V. Noack, H. Weller, and A. Eychmüller, *Electron Transport in Particulate ZnO Electrodes: A Simple Approach*, Journal of Physical Chemistry B, **106** (2002) 8514-8523.
45. N. Kopidakis, K.D. Benkstein, J. Van de Lagemaat, and A.J. Frank, *Transport-Limited Recombination of Photocarriers in Dye-Sensitized Nanocrystalline TiO₂ Solar Cells*, Journal of Physical Chemistry B, **107** (2003) 11307–11315.
46. P. Mitra, A.P. Chatterjee, and H.S. Maiti, *ZnO Thin Film Sensor*, Materials Letters, **35** (1998) 33-38.
47. G.S.T rivikrama Rao and D.T. Rao., *Gas sensitivity of ZnO based thick film sensor to NH₃ at room temperature*, Sensors and Actuators B, **55** (1999) 166-169.
48. D.H. Yoon, J.H. Yu, and G.M. Choi., *CO gas sensing properties of ZnO–CuO composite*, Sensors and Actuators B, **46** (1998) 15-23.
49. J.F. Chang, H.H. Kuo, I.C. Leu, and M.H. Hon, *The effects of thickness and operation temperature on ZnO:Al thin film CO gas sensor*, Sensors and Actuators B, **84** (2002) 258-264.
50. P.P. Sahay, *Zinc oxide thin film gas sensor for detection of acetone*, Journal of Materials Science, **40** (2005) 4383-4385.
51. M.S. Wagh, G.H. Jain, D.R. Patil, S.A. Patil, and L.A. Patil, *Modified zinc oxide thick film resistors as NH₃ gas sensor*, Sensors and Actuators B, **115** (2006) 128-133.
52. H.W. Ryu, B.S. Park, S.A. Akbar, W.S. Lee, K.J. Hong, Y.J. Seo, D.C. Shin, J.S. Park, and G.P. Choi, *ZnO sol–gel derived porous film for CO gas sensing*, Sensors and Actuators B, **96** (2003) 717-722.

53. B.L. Zhu, C.S. Xie, A.H. Wang, D.W. Zeng, W.L. Song, and X.Z. Zhao, *The gas-sensing properties of thick film based on tetrapod-shaped ZnO nanopowders*, *Materials Letters*, **59** (2005) 1004-1007.
54. L. Liao, H. B. Lu, J. C. Li, H. He, D. F. Wang, D. J. Fu, and C. Liu, *Size Dependence of Gas Sensitivity of ZnO Nanorods*, *Journal of Physical Chemistry C*, **111** (2007) 1900.
55. S.M. Al-Hilli, M. Willander, A. Öst, and P. Strålfors, *ZnO nanorods as an intracellular sensor for pH measurements*, *Journal of Applied Physics*, **102** (2007) 084304.
56. R. Ahmad, N. Tripathy, and Y.B. Hahn, *High-performance cholesterol sensor based on the solution-gated field effect transistor fabricated with ZnO nanorods*, *Biosensors and Bioelectronics*, **45** (2013) 281-286.
57. J.Q. Hu and Y. Bando, *Growth and optical properties of single-crystal tubular ZnO whiskers*, *Applied Physics Letters*, **82** (2003) 1401-1403.
58. Y.H. Yang, C.X. Wang, B. Wang, Z.Y. Li, J. Chen, D.H. Chen, N.S. Xu, G.W. Yang, and J.B. Xu, *Radial ZnO nanowire nucleation on amorphous carbons*, *Applied Physics Letters*, **87** (2005) 183109.
59. G.C. Yi, *Semiconductor Nanostructures for Optoelectronic Devices*. Nanoscience and Technology, Edition P. Avouris, *et al.* (2012) Springer.
60. X. Wang, C.J. Summers, and Z.L. Wang, *Large-Scale Hexagonal-Patterned Growth of Aligned ZnO Nanorods for Nano-optoelectronics and Nanosensors Arrays*, *Nano Letters*, **4** (2004) 423-426.
61. P.X. Gao and Z.L. Wang, *Substrate Atomic-Termination-Induced Anisotropic Growth of ZnO Nanowires/Nanorods by the VLS Process*, *Journal of Physical Chemistry B*, **108** (2004) 7534-7537.
62. W. Lee, M.C. Jeong, and J.M. Myoung, *Fabrication and application potential of ZnO nanowires grown on GaAs(002) substrates by metal-organic chemical vapour deposition*, *Nanotechnology*, **15** (2004) 254-259.

63. J.J. Wu and S.C. Liu, *Low-Temperature Growth of Well-Aligned ZnO Nanorods by Chemical Vapor Deposition*, *Advanced Materials*, **14** (2002) 215-218.
64. X. Liu, X. Wu, H. Cao, and R.P.H. Chang, *Growth mechanism and properties of ZnO nanorods synthesized by plasma-enhanced chemical vapor deposition*, *Journal of Applied Physics*, **95** (2004) 3141-3147.
65. Y. Sun, G.M. Fuge, and M.N.R. Ashfold, *Growth of aligned ZnO nanorod arrays by catalyst-free pulsed laser deposition*, *Chemical Physics Letters*, **396** (2004) 21-26.
66. M. Izaki and T. Omi, *Transparent zinc oxide films prepared by electrochemical reaction*, *Applied Physics Letters*, **68** (1996) 2439-2440.
67. S. Peulon and D. Lincot, *Cathodic electrodeposition from aqueous solution of dense or open-structured zinc oxide films*, *Advanced Materials*, **8** (1996) 166-170.
68. C. Lévy-Clément, A. Katty, S. Bastide, F. Zenia, I. Mora, and V. Munoz-Sanjose, *A new CdTe/ZnO columnar composite film for Eta-solar cells*, *Physica E*, **14** (2002) 229-232.
69. L. Vayssieres, *Growth of Arrayed Nanorods and Nanowires of ZnO from Aqueous Solutions*, *Advanced Materials*, **15** (2003) 464-466.
70. B. Cao, Y. Li, G. Duan, and W. Cai, *Growth of ZnO Nanoneedle Arrays with Strong Ultraviolet Emissions by an Electrochemical Deposition Method*, *Crystal Growth and Design*, **6** (2006) 1091-1095.
71. K. Laurent, B.Q. Wang, D.P. Yu, and Y. Leprince-Wang, *Structural and optical properties of electrodeposited ZnO thin films*, *Thin Solid Films*, **517** (2008) 617-621.
72. T. Pauporté and D. Lincot, *Heteroepitaxial electrodeposition of zinc oxide films on gallium nitride*, *Applied Physics Letters*, **75** (1999) 3817-3819.
73. T. Pauporté and D. Lincot, *Electrodeposition of semiconductors for optoelectronic devices: results on ZnO*, *Electrochimica Acta* **45** (2000) 3345-3353.

74. X.T. B.Q. Cao, S.H. Heo, Y. Li, S.O. Cho, G. Li, W. Cai, *Different ZnO Nanostructures Fabricated by a Seed-Layer Assisted Electrochemical Route and Their Photoluminescence and Field Emission Properties*, Journal of Physical Chemistry C, **111** (2007) 2470-2476.
75. T. Brouri, *Elaboration et études des propriétés électriques de couches minces et de nanofils de ZnO*, Thèse de l'Université Paris-Est (2011).
76. J.B. Cui and U.J. Gibson, *Low-temperature fabrication of single-crystal ZnO nanopillar photonic bandgap structures*, Nanotechnology, **18** (2007) 155302-155307.
77. S. Öztürk, N. Taşaltın, N. Kılınç, H. Yüzer, and Z.Z. Öztürk, *Fabrication of ZnO nanowires at room temperature by cathodically induced sol-gel method*, Applied Physics A, **99** (2010) 73-78.
78. H.B. Zeng, X.J. Xu, Y.S. Bando, U.K. Gautam, T.Y. Zhai, X.S. Fang, B.D. Liu, D. Golberg, *Template Deformation-Tailored ZnO Nanorod/Nanowire Arrays: Full Growth Control and Optimization of Field-Emission*, Advanced Functional Materials, **19** (2009) 3165-3172.
79. N. Huang, M.W. Zhu, L.J. Gao, J. Gong, C. Sun, X. Jiang, *A template-free sol-gel technique for controlled growth of ZnO nanorod arrays*, Applied Surface Science, **257** (2011) 6026-6033.
80. P.P.N. Singh, F.Z. Haque, *Effect of heat and time-period on the growth of ZnO nanorods by sol-gel technique*, Optik, **123** (2012) 1340-1342.
81. N.Huang. M.W. Zhu, J. Gong, B. Zhang, Z.J. Wang, C. Sun, X. Jiang, *Growth of ZnO nanorod arrays by sol-gel method: transition from two-dimensional film to one-dimensional nanostructure*, Applied Physics A, **103** (2011) 159-166.
82. Y. Sun, G.M. Fuge, N.A. Fox, D.J. Riley, and M.N.R. Ashfold, *Synthesis of aligned arrays of ultrathin ZnO nanotubes on Si wafer coated with a thin ZnO film*, Advanced Materials, **17** (2005) 2477-2481.
83. S.J. Henley, M.N.R. Ashfold, D.P. Nicholls, P. Wheatley, and D. Cherns, *Controlling the size and alignment of ZnO microrods using ZnO thin film*

- templates deposited by pulsed laser ablation*, Applied Physics A: Materials Science & Processing, **79** (2004) 1169-1173.
84. C.Y. Kao, C.L. Hsin, C.W. Huang, S.Y. Yu, C.W. Wang, P.H. Yeh, and W.W. Wu, *High-yield synthesis of ZnO Nanowire Arrays and their opto-electrical properties.*, Nanoscale, **4** (2012) 1476-1480.
85. S.W. Chen and J.M. Wu, *Nucleation mechanisms and their influences on characteristics of ZnO Nanorod arrays prepared by a hydrothermal method*, Acta Materialia, **59** (2011) 841-847.
86. J. Song, S. Baek, and S. Lim, *Effect of hydrothermal reaction conditions on the optical properties of ZnO nanorods.*, Physica B, **403** (2008) 1960-1963.
87. N. Koteeswara Reddy, Q. Ahsanulhaq, J. H. Kim, M. Devika, and B. Hahn, *Selection of non-alloyed ohmic contacts for ZnO nanostructure based devices*, Nanotechnology, **18** (2007) 445710 (6pp).
88. N. Samaele, P. Amornpitoksuk, and S. Suwanboon, *Effect of pH on the morphology and optical properties of modified ZnO particles by SDS via a precipitation method*, Powder Technology, **203** (2010) 243-247.
89. K. Fujita, K. Murata, T. Nakazawa, I. Kayama, *Crystal Shapes of Zinc Oxide Prepared by the Homogeneous Precipitation Method*, Yogyo-Kyokai-Shi, **92** (1984) 227-230.
90. L.G. Yu, G.M. Zhang, S.Q. Li, Z.G. Xi, D.Z. Guo, *Fabrication of arrays of zinc oxide nanorods and nanotubes in aqueous solution under an external voltage*, Journal of Crystal Growth, **299** (2007) 184-188.
91. B. Weintraub, Y. Deng, and Z.L. Wang, *Position-Controlled Seedless Growth of ZnO Nanorod Arrays on a Polymer Substrate via Wet Chemical Synthesis*, Journal of Physical Chemistry C Letters, **111** (2007) 10162-10165.
92. D. Polsongkram, P. Chamninok, S. Pukird, L. Chow, O. Lupan, G. Chai, H. Khallaf, S. Park, and A. Schulte, *Effect of synthesis conditions on the growth of ZnO nanorods via hydrothermal method*, Physica B, **403** (2008) 3713-3717.

93. K. Govender, D.S. Boyle, P.B. Kenway, and P. O'Brien, *Understanding the factors that govern the deposition and morphology of thin films of ZnO from aqueous solution*, Journal of Materials Chemistry, **14** (2004) 2575-2591.
94. S.H. Yi, S.K. Choi, J.M. Jang, J.A. Kim, and W.G. Jung, *Low-temperature growth of ZnO nanorods by chemical bath deposition*, Journal of Colloid and Interface Science, **313** (2007) 705-710.
95. L.E. Greene, M. Law, D.H. Tan, M. Montano, J. Goldberger, G. Somorjai, and P. Yang, *General Route to Vertical ZnO Nanowire Arrays Using Textured ZnO Seeds*, Nano Letters, **5** (2005) 1231-1236.
96. J.B. Cui, C.P. Daghlain, U.J. Gibson, R. Püsche, P. Geithner, and L. Ley, *Low-temperature growth and field emission of ZnO nanowire arrays*, Journal of Applied Physics, **97** (2005) 044315.
97. M. Guo, P. Diao, and S. Cai, *Hydrothermal growth of perpendicularly oriented ZnO nanorod array film and its photoelectrochemical properties*, Applied Surface Science, **249** (2005) 71-75.
98. M. Guo, P. Diao, and S. Cai, *Hydrothermal growth of well-aligned ZnO nanorod arrays: dependence of morphology and alignment ordering upon preparing conditions*, Journal of Solid State Chemistry, **178** (2005) 1864-1873.
99. M. Guo, P. Diao, X. Wang, and S. Cai, *The effect of hydrothermal growth temperature on preparation and photoelectrochemical performance of ZnO nanorod array films*, Journal of Solid State Chemistry, **178** (2005) 3210-3215.
100. D. Vernardou, G. Kenanakis, S. Couris, E. Koudoumas, E. Kymakis, and N. Kastarakis, *pH effect on the morphology on ZnO nanostructures grown with aqueous chemical growth*, Thin Solid Films, **515** (2007) 8764-8767.
101. M. Willander, L.L. Yang, A. Wadeasa, S.U. Ali, M.H. Asif, Q.X. Zhao, and O. Nur, *Zinc Oxide nanowires: controlled low temperature growth and some electrochemical and optical nano-devices*, Journal of Materials Chemistry, **19** (2009) 1006-1018.

102. C. Chevalier César, M. Capo-Chichi Gnambodoe, and Y. Leprince-Wang, *Growth mechanism studies of ZnO nanowire arrays via hydrothermal method*, Applied Physics A, (2013) (DOI 10.1007/s00339-013-7908-8).
103. S. Yamabi and H. Imai, *Growth conditions for wurtzite ZnO films in aqueous solutions*, journal of Materials Chemistry, **12** (2002) 3773-3778.
104. A. Eftekhari, F. Molaei, and H. Arami, *Flwer-like bundles of ZnO nanosheets as an intermediate between hollow nanospheres and nanoparticles.*, Materials Science and Engineering A, **437** (2006) 446-450.
105. T. Ma, M. Guo, M. Zhang, Y. Zhang, and X. Wang, *Density-controlled hydrothermal growth of well-aligned ZnO nanorod arrays*, Nanotechnology, **18** (2007) 035605-035612.
106. Q. Ahsanulhaq, A. Umar, and Y.B. Hahn, *Growth of aligned ZnO nanorods and nanopencils on ZnO/Si in aqueous solution: growth mechanism, structural and optical properties*, Nanotechnology, **18** (2007) 115603-115610.
107. S. Xu, C.Lao, B.Weintraub, and Z.L.Wang., *Density-controlled growth of aligned ZnO nanowire arrays by seedless chemical approach on smooth surfaces*, Journal of Materials Research, **23** (2008) 2072-2077.
108. L.E. Greene, M. Law, J. Goldberger, F. Kim, J.C. Johnson, Y. Zhang, R.J. Saykally, and P. Yang, *Low-Temperature Wafer-Scale Production of ZnO Nanowire Arrays*, Angewandte Chemie, **43** (2003) 3031-3034.
109. B. Postels, H.H. Wehmann, A. Bakin, M. Kreye, D. Fuhrmann, J. Blaesing, A. Hangleiter, A. Krost, and A. Waag, *Controlled low-temperature fabrication of ZnO nanopillars with a wet-chemical approach*, Nanotechnology, **18** (2007) 195602-195609.
110. R.C. Wang, C.P. Liu, J.L. Huang, S.J. Chen, *ZnO symmetric nanosheets integrated with nanowalls*, Applied Physics Letters, **87** (2005) 053103 (3pp).
111. X.Q. Meng, D.Z. Shen, J.Y. Zhang, D.X. Zhao, Y.M. Lu, L. Dong, Z.Z. Zhang, Y.C. Liu, and X.W. Fan, *The structural and optical properties of ZnO nanorod arrays*, Solid State Communcations, **135** (2005) 179-182.

112. Y.Q. Chen, J. Jiang, Z.Y. He, Y. Su, D. Cai, and L. Chen, *Growth mechanism and characterization of ZnO microbelts and self-assembled microcombs*, Materials Letters, **59** (2005) 3280-3283.
113. M. Liu, A.H. Kitai, and P. Masher, *Point defects and luminescence centers in ZnO an ZnO:Mn (doped)*, Journal of Luminescence, **54** (1992) 35-42.
114. X.L. Wu, G.G. Siu, C.L. Fu, and H.C. Hong, *Photoluminescence and cathodoluminescence studies of stoichiometric and oxygen-deficient ZnO films*, Applied Physics Letters, **78** (2001) 2285-2287.
115. N. Y. Garces, L. Wang, L. Bai, N. C. Giles, and L. E. Halliburton, G. Cantwell, *Role of copper in the green luminescence from ZnO crystals*, Applied Physics Letters, **81** (2002) 622-624.
116. S. Bethke, H. Pan, and B.W. Wessels, *Luminescence of heteroepitaxial ZnO*, Applied Physics Letters, **52** (1988) 138-140.
117. K. Vanheusden, W.L. Warren, C.H. Seager, D.R. Tallant, and J.A. Voigt, *Mechanisms behind green photoluminescence in ZnO phosphore powders*, Journal of Applied Physics, **79** (1996) 7983-7990.
118. H.T. Ng, B. Chen, J. Li, J. Han, M. Meyyappan, J. Wu, S. X. Li, E.E. Haller, *Optical properties of single-crystalline ZnO nanowires on m-sapphire*, Applied Physics Letters, **82** (2003) 2023-2025.
119. Y.W. Heo , D.P. Norton, and S.J. Pearton., *Origin of green luminescence in ZnO thin film grown by molecular-beam epitaxy* journal of applied physics, **98** (2005) 073502 (6pp).
120. Q.X. Zhao, P. Klason, M. Willander, H.M. Zhong, W. Lu, and J.H. Yang, *Deep-level emissions influenced by O and Zn implantations in ZnO*, Applied Physics Letters, **87** (2005) 211912 (3pp).
121. K. Vanheusden, W.L. Warren, C.H. Seager, D.R. Tallant, and J.A. Voigt, *Mechanisms behind green photoluminescence in ZnO phosphore powders*, Journal of Applied Physics, **79** (1996) 7983-7990.

122. H. Zhou, H. Alves, D. M. Hofmann, W. Kriegseis, B.K. Meyer, G. Kaczmarczyk, and A. Hoffmann, *Behind the weak excitonic emission of ZnO quantum dots: ZnO/Zn(OH)₂ core-shell structure*, Applied Physics Letters, **80** (2002) 210-214.
123. A.B. Djurišić, X. Chen, Y.H. Leung, and A.M.C. Ng, *ZnO nanostructures: growth, properties and applications*, Journal of Materials Chemistry, **22** (2012) 6526-6535.
124. A.B. Djurišić, W.C.H. Choy, V.A.L. Roy, Y.H. Leung, C. Y. Kwong, K. W. Cheah, T. K. Gundu Rao, W. K. Chan, H. Fei Lui, and C. Surya, *Photoluminescence and Electron Paramagnetic Resonance of ZnO Tetrapod Structures*, Advanced Functional Materials, **14** (2004) 856-864.
125. W.M. Kwok, A.B. Djurisić, Y.H. Leung, D. Li, K.H. Tam, D.L. Philips, and W.K. Chan, *Influence of Annealing on stimulated emission in ZnO nanorods*, Applied Physics Letters, **89** (2006) 183112 (3pp).
126. F. Wen, W. Li, J.H. Moon, and J.H. Kim, *Hydrothermal synthesis of ZnO:Zn with green emission at low temperature with reduction process*, Solid State Communications, **135** (2005) 34-37.
127. A.B. Djurišić, Y.H. Leung, K.H. Tam, Y.F. Hsu, L. Ding, W.K. Ge, Y.C. Zhong, K.S. Wong, W.K. Chan, H.L. Tam, K.W. Cheah, W.M. Kwok, and D.L. Philips, *Defect emissions in ZnO nanostructures*, Nanotechnology, **18** (2007) 095702-095710.
128. R. Xie, T. Sekiguchi, T. Ishigaki, N. Ohashi, D. Li, D. Yanh, B. Liu, and Y. Bando, *Enhancement and patterning of ultraviolet emission in ZnO with an electron beam*, Applied Physics Letters, **88** (2006) 134103 (3pp).
129. B. Panigrahy, M. Aslam, D.S. Misra, M. Ghosh, and D. Bahadur, *Defect-Related Emissions and Magnetization Properties of ZnO Nanorods*, Advanced Functional Materials, **20** (2010) 1161-1165.
130. D. Li, Y.H. Leung, A.B. Djurišić, Z.T. Liu, M.H. Xie, S.L. Shi, and S.J. Xu, *Different origins of visible luminescence in ZnO nanostructures fabricated by*

- the chemical and evaporation methods*, Applied Physics Letters, **85** (2004) 1601-1603.
131. R.B.M. Cross, M.M. De Souza, and E.M.S. Narayanan, *A low temperature combination method for the production of ZnO nanowires* Nanotechnology, **16** (2005) 2188-2192.
132. W.M. Kwok, A.B. Djurišić, Y.H. Leung, W.K. Chan, and D.L. Phillips, *Time-resolved photoluminescence study of the stimulated emission in ZnO nanoneedles* Applied Physics Letters **87** (2005) 093108 (3pp).

Chapitre III

Propriétés de détection des gaz d'un réseau de nanofils ZnO

Dans ce chapitre, nous présentons les propriétés de détection des gaz d'un capteur à base d'un réseau de nanofils de ZnO orientés sur un substrat.

Nous verrons tout d'abord l'état de l'art dans ce domaine depuis ces dix dernières années en termes de technique d'analyse, de conception du capteur et de protocole de mesures.

Dans la seconde partie, nous présenterons le système de mesure conçu pour l'étude des propriétés de détection des gaz de nanofils de ZnO, ainsi que la conception de l'enceinte de mesure.

Enfin, nous présenterons des résultats préliminaires des propriétés de détection des nanofils de ZnO en présence de gaz par caractérisation électrique et optique.

III-1. Capteurs à base de nanofils de ZnO (état de l'art)

III-1-1. Méthodes de mesures

A ce jour, plusieurs méthodes de mesures existent pour caractériser les propriétés de détection d'un capteur à base d'un semi-conducteur. Ces techniques peuvent être regroupées en deux catégories : électriques et optiques.

III-1-1-1. Mesures électriques

Méthode de conductimétrie

Cette méthode est actuellement la plus répandue pour l'étude de la détection des gaz d'un semi-conducteur grâce à son faible coût et à la simplicité de sa mise en place. Elle consiste à mesurer l'évolution de la résistance aux bornes du capteur en fonction de son environnement. En pratique, le capteur est placé dans un circuit électrique à travers lequel une différence de potentiel est appliquée afin d'assurer un courant continu à travers l'échantillon, tel qu'il est illustré par le schéma de la Figure III-1.

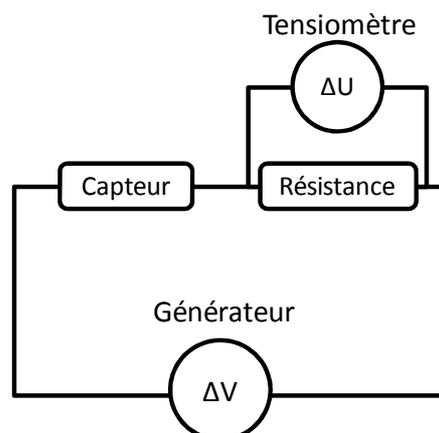


Figure III-1. Schéma représentatif du circuit électrique couramment utilisé à travers la littérature pour les mesures par conductimétrie.

La mesure est effectuée aux bornes de la résistance placée en série avec le capteur, cette dernière étant choisie dans l'objectif d'améliorer la précision de la mesure.

Transistor à effet de champs

La mesure en configuration de transistor à effet de champs consiste à appliquer un potentiel entre les deux extrémités des nanofils (électrodes « drain » et « source ») et mesurer le courant qui en résulte (Figure III-2).

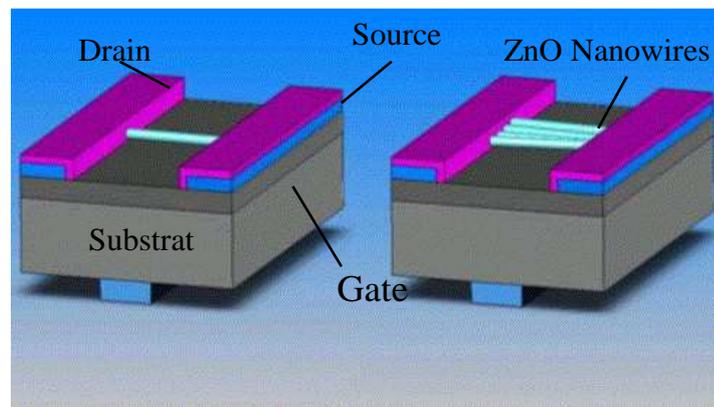


Figure III-2. Schéma représentatif d'un détecteur configuré en transistor à effet de champs avec un ou plusieurs nanofils de ZnO.

La présence d'un troisième terminal, l'électrode « gate », permet de contrôler les dimensions du canal de conduction généré par V_{DS} au travers du niveau de Fermi de ZnO. Ce mécanisme conduit à un contrôle des processus qui se déroulent en surface et à une désorption des espèces en surface sous l'application d'un potentiel à l'électrode « gate » V_G .

Fan et *al.* [1] ont réalisé un détecteur à partir d'un nanofil de ZnO configuré en transistor à effet de champs. Pour cela, des nanofils de ZnO ont été synthétisés par CVD puis ont été transposés sur un substrat de silicium. Des contacts électriques ont été

établis aux extrémités du nanofil choisi afin d'obtenir les électrodes « drain » et « source », le substrat jouant alors le rôle de l'électrode « gate ». Dans cette configuration, le nanofil est couché à la surface du substrat afin d'assurer le bon contact électrique. La caractérisation électrique des propriétés de détection du nanofil de ZnO sous oxygène, a montré une influence de la tension V_G sur la sensibilité du détecteur. Celle-ci augmente avec une diminution de V_G .

Dans une autre série d'expériences, le même détecteur soumis à 10 ppm de NO_2 est désorbé grâce à l'application répétée d'un potentiel $V_G = -60 \text{ V}$ à température ambiante [2]. En général, l'énergie d'activation nécessaire à la désorption est supérieure à l'énergie thermique à température ambiante. La désorption peut être alors initiée en chauffant l'échantillon ou en le soumettant à un rayonnement UV. Grâce à une configuration en transistor à effet de champs, l'application d'une tension V_G permet la réversibilité du processus de détection.

Mesures d'impédance

Les mesures en spectroscopie d'impédance permettent l'identification des différents éléments constitutifs du capteur. La technique consiste à appliquer une tension alternative $V(t) = V_0 \cos(\omega t)$ aux bornes du capteur, il en résulte un courant alternatif $I(t) = I_0 \sin(\omega t - \phi)$.

L'impédance du système se définit alors par le rapport entre la tension complexe et le courant complexe : $\bar{Z} = \frac{V}{I} = |Z|e^{j\phi} = Z(\cos(\phi) + j\sin(\phi)) = Z' + jZ''$ avec Z' la partie réelle de l'impédance représentant la résistance du capteur et Z'' la partie imaginaire représentant la réactance du capteur.

La représentation sous forme de diagramme de Bode ($-Z'' = f(Z')$) pour les oxydes comporte généralement des demi-cercles, chacun représentant un phénomène

caractéristique au niveau du capteur. Celui-ci peut alors être représenté par un circuit électrique équivalent constitué d'éléments résistifs et capacitifs.

Ainsi par exemple Bârsan *et al.* [3] ont étudié par spectroscopie d'impédance un capteur composé d'une couche sensible de nanocrystallites de SnO₂ (Figure III-3).

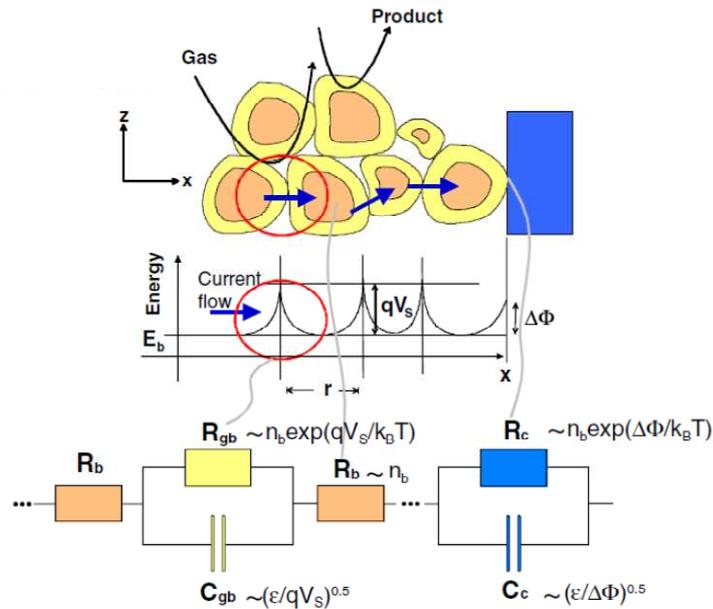


Figure III-3. Schéma représentatif de la couche sensible de SnO₂ et du circuit électrique équivalent obtenu à partir des résultats de spectroscopie d'impédance [4].

Ainsi, la résistance du capteur peut être perçue comme la contribution de différents phénomènes tels que :

- Le circuit RC de l'interface électrode-couche sensible (bleu),
- la résistance du cœur des grains (rose),
- le circuit RC représentant le transfert de charge au niveau des joints de grains (jaune).

III-1-1-2. Mesures optiques

Spectroscopie infrarouge en réflexion diffuse (DRIFTS)

La technique de mesure en réflexion diffuse par spectroscopie infrarouge en transformée de Fourier permet d'analyser des échantillons présentant une rugosité de surface. Cette méthode est très utile dans l'analyse des phénomènes de surface et donc particulièrement adaptée à l'étude des mécanismes sous-jacents à la détection des gaz sur une surface d'oxyde métallique. Or, le coût et l'encombrement que requiert une telle méthode ne la rendent pas envisageable pour des systèmes embarqués.

Expérimentalement, l'échantillon est placé dans une chambre (Figure III-4) composée de miroirs permettant de réfléchir et collecter un maximum de signal afin de l'envoyer vers le collecteur du spectromètre.

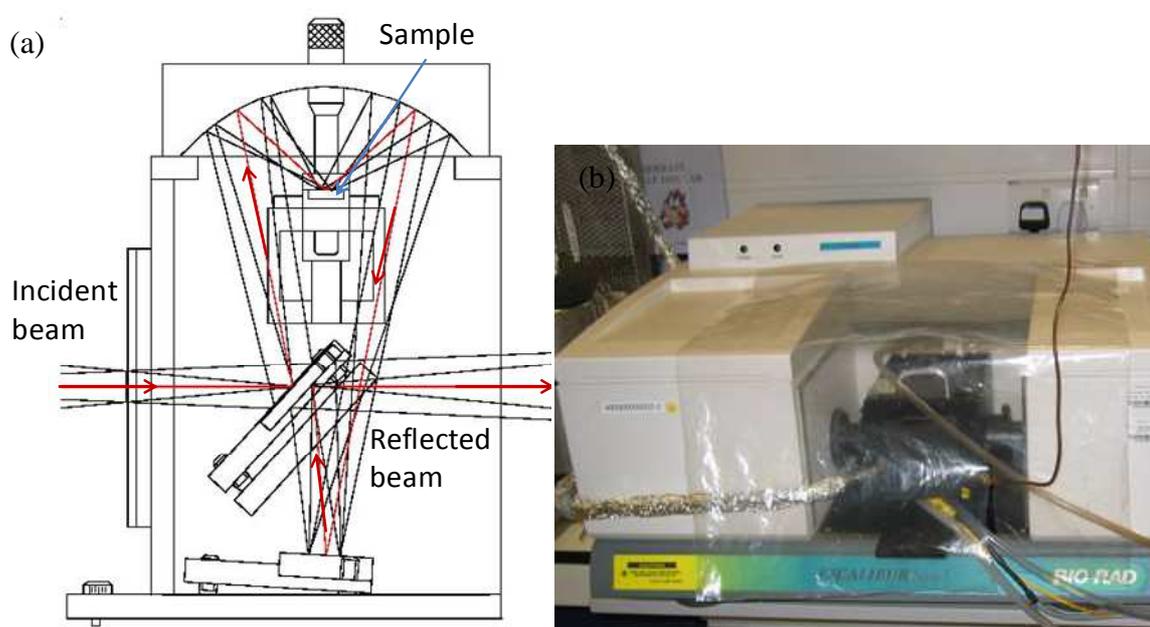


Figure III-4. (a) Image représentative d'une chambre de mesure DRIFTS et (b) montage d'une cellule dans un spectromètre infrarouge pour l'étude de l'interaction gaz-solide (Institut of Chemical & Engineering Science of Singapore).

Harbeck et *al.* [5] ont étudié la réaction de détection entre CO et la surface d'un film de 100 nm composé de nanoparticules de SnO₂. Les spectres obtenus lors de l'étude de la réaction montrent la présence de bandes caractéristiques de CO et CO₂. La disparition de CO a été corrélée à la formation de CO₂ et leurs concentrations sont apparues inversement proportionnelles.

Spectroscopie de photoluminescence

La spectroscopie de photoluminescence (PL) appliquée à la détection des gaz est une méthode récente et peu reportée dans la littérature. Cette méthode présente l'avantage de l'absence de contact en la partie réception et la partie transduction comme dans les systèmes conductimétriques, présentés précédemment.

Faglia et *al.* [6] ont publié une étude sur les propriétés de détection de nano-bandes de SnO₂, en utilisant la méthode de spectroscopie de photoluminescence. Les spectres PL ont montré une diminution de l'intensité relative à l'émission dans le visible des nano-bandes de SnO₂ suite à l'interaction avec 10 ppm de NO₂ à 120°C. Cette étude a révélé en outre, que les processus détectés par conductimétrie et par spectroscopie PL étaient de natures différentes. Les temps de réponses obtenus en spectroscopie PL étaient plus courts, ~30 sec, que ceux constatés par conductimétrie obtenus lors de précédents travaux [7].

Comini et *al.* [8-10] ont réalisé une étude similaire sur des nanofils de ZnO synthétisés par PVD. Lesquels ont également été soumis à 10 ppm de NO₂ à température ambiante. Les spectres PL ont montré une diminution de l'intensité relative de l'émission dans le visible et dans l'ultraviolet. Pour des conditions similaires, la réponse des nanofils de ZnO à température ambiante est plus importante que pour les nano-bandes de SnO₂ à 120°C, avec un temps de réponse de quelques secondes [10]. La

sensibilité de la mesure permet de détecter des concentrations de l'ordre de la centaine de ppb [11].

Récemment, Aad *et al.* [12] ont montré une forte sensibilité de nanofils de ZnO élaborés par MOCVD sous 180 ppb de dinitrotoluène à température ambiante. Ils ont observé une diminution de 95% de l'intensité d'émission PL due à l'interaction avec les groupements NO₂. Une étude numérique a permis de montrer l'existence d'un libre parcours moyen de l'exciton dans les nanofils de près de 100 nm, assurant ainsi un taux important de recombinaison excitonique en surface des nanofils, lequel a été corrélé à la sensibilité mesurée expérimentalement.

Bien que le mécanisme des processus observés par cette méthode ne soit pas, à l'heure actuelle, clairement élucidé, cette technique présente plusieurs avantages. Les temps de réponse sont plus courts, pour des températures de fonctionnement plus basses, en comparaison de la détection par conductimétrie.

Comparaison des deux méthodes de mesure

Bien qu'actuellement les technologies avancées permettent la fabrication d'appareils de spectroscopie optique miniaturisés, ils demeurent encore volumineux et coûteux. Pour des applications dans la domotique, la production de capteurs basés sur la mesure par conductimétrie est privilégiée.

Néanmoins, la méthode de détection par spectroscopie optique est particulièrement adaptée dans le domaine de l'industrie. Car elle permet la détection de faibles concentrations (ordre de la centaine de ppb). Cette méthode est également employée dans le domaine de la recherche pour la caractérisation d'espèces et la compréhension de mécanismes réactionnels entre le gaz et le matériau hôte.

III-1-2. Etude bibliographique des protocoles de mesures

III-1-2-1. Température de travail

Comme nous l'avons vu précédemment, la sensibilité du capteur va en partie dépendre de sa température de par la thermodynamique de la réaction d'adsorption. Ainsi, une température optimale de fonctionnement peut être déterminée pour chaque type de capteur.

Liu *et al.* [13] ont synthétisé des nanofils de ZnO par voie hydrothermale de 30 nm de diamètre pour 1,8 μm de long. La caractérisation par conductimétrie des nanofils a montré que la réponse la plus élevée, à 5 ppm de NO_2 , était obtenue pour une température de 250°C.

Ma *et al.* [14] ont également synthétisé des nanofils de ZnO par voie hydrothermale, mais en milieu fortement basique, avec des diamètres compris entre 170 et 260 nm pour une longueur moyenne de 2,5 μm . La température optimale de fonctionnement a été déterminée pour différents gaz être aux environs de 340°C.

Plusieurs facteurs entrent en jeu dans le choix de la température de travail. Selon le gaz à détecter, la température optimale de fonctionnement du capteur ne sera pas la même. La méthode d'élaboration des nanofils de ZnO joue également un rôle dans leurs propriétés de détection. Des nanofils synthétisés par PVD ou CVD ne présentent les mêmes caractéristiques en température que des nanofils obtenus par voie hydrothermale. Ceci est dû aux différentes morphologies et microstructures obtenues par chaque méthode d'élaboration.

La détermination de la température de fonctionnement d'un capteur permet également de connaître la température minimale de travail, en dessous de laquelle la réponse est trop faible pour être détectable.

Le choix de la température de travail est une étape délicate. L'application de températures élevées (250-400°C) nécessite un apport et donc une consommation d'énergie. Mais la température joue également sur les cinétiques d'adsorption et de désorption. Les temps de réponse et de recouvrement peuvent être considérablement allongés pour des températures de travail trop faibles.

III-1-2-2. Prétraitement thermique des échantillons

Selon la méthode d'élaboration, les capteurs constitués de nanofils de ZnO peuvent nécessiter un traitement thermique préalablement aux mesures de détection des gaz. En effet, les méthodes de synthèse de nanofils de ZnO peuvent introduire des produits de réactions qui vont alors polluer la surface des nanofils et nuire aux mesures de détection. La synthèse par voie hydrothermale est connue pour former notamment des hydroxydes $Zn(OH)_x$, mais également des groupements hydroxyles $-OH$ en surface des nanofils. Seules les méthodes utilisant uniquement les éléments nécessaires à la formation des nanofils, à savoir Zn et O, sous une atmosphère inerte (Argon, azote, oxygène basse pression) ne forment pas de sous-produits de réaction.

Si la détection se déroule sur un support autre que le substrat utilisé lors de la synthèse, il est nécessaire de transférer les nanofils sur le support de mesures. Cette méthode de conception nécessite dans un premier temps l'emploi d'un additif, tel que le terpinéol [15-17], permettant de réaliser une pâte étalée sur le support de mesures, suivi d'un traitement thermique afin d'évaporer l'agent adhésif. Tout résidu peut nuire à la performance de détection.

Par exemple, Sun et *al.* [15] et Cao et *al.* [16] ont ainsi effectué un traitement de 7 jours à 300°C sur leurs échantillons pour éliminer l'additif de liaison.

III-1-2-3. Modes de mesure et conditionnement du gaz cible

Deux modes de mesure peuvent être considérés, le premier correspond à une mesure en statique et le second en dynamique. La mesure en mode statique consiste à introduire le gaz dans la chambre de mesure dans laquelle se trouve le capteur. Une fois la mesure effectuée, la chambre est ouverte afin de retirer le gaz (en pompant ou en le chassant par ajout de gaz neutre). La mesure en dynamique, quant à elle, consiste à faire passer le gaz sous flux à travers la chambre de mesure (flow through technique). Cette dernière est la méthode qui se rapproche le plus de la réalité dans la mesure où le capteur, une fois installé, va être soumis à un flux permanent de son environnement.

Le gaz cible peut lui-même être introduit sous différents conditionnements. Il peut être pur et injecté sous forme gazeuse ou bien mélangé avec d'autres gaz [15], tels que l'azote [13], ou l'air synthétique [18]. L'azote est un gaz inerte dans lequel le gaz cible va être dilué. Au contraire l'air synthétique, qui est industriellement purifié, n'est pas inerte et va interagir avec le capteur au travers des oxygènes qui le composent. L'emploi de l'air synthétique permet de se rapprocher des conditions de fonctionnement dans un environnement « réel ». Toutefois, il est possible d'effectuer un mélange avec l'air ambiant [19], mais ce dernier contient des concentrations de polluants et de vapeurs d'eau non négligeables.

III-1-3. Différentes conceptions d'un capteur

Nous avons présenté au paragraphe I-1-3 les éléments constituant un capteur à base d'oxydes métalliques sous forme solide, sont :

- une couche sensible d'oxyde/semi-conducteur, qui va interagir directement avec le gaz cible.

- des électrodes afin d'effectuer des mesures électriques et de suivre le processus d'interaction.
- un système chauffant (facultatif) permettra de contrôler et réguler la température de la couche sensible.

Nous allons maintenant voir les différents types de capteurs.

Bien que la plupart des capteurs présents dans la littérature soient réalisés sur mesures par les équipes de recherche, il est possible de se procurer des capteurs conçus selon les modèles déjà commercialisés. Ainsi le capteur constitué d'un tube d'alumine relié à un boîtier TO5 ou TO8 est couramment rencontré comme le montre la Figure III-5.

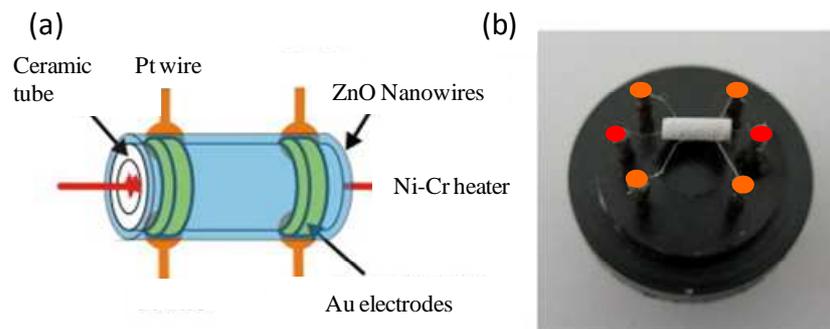


Figure III-5. Image représentative d'un capteur réalisé à partir d'un tube d'alumine monté sur boîtier TO [20].

Le tube d'alumine comporte des électrodes (Au, Pt, Al, etc...) sur lesquelles sont soudés des fils (généralement en Pt) connectés aux pattes du boîtier. Un fil en alliage nickel-chrome est inséré au centre du tube et joue le rôle de résistance chauffante pour des mesures en température. Ce dispositif est d'une conception relativement simple et économique, en faisant un capteur très apprécié [15, 21-30]. Toutefois, il comporte l'inconvénient de devoir transférer les nanostructures sur le tube. L'orientation des

nanostructures n'est donc pas contrôlée et une partie de leur surface spécifique devient alors inactive.

Une possibilité pour ne pas avoir à transférer les nanostructures consiste à les élaborer directement sur le substrat du capteur. Calestrani et *al.* [31] ont ainsi élaboré des nano-tétrapodes de ZnO sur un substrat d'alumine comportant initialement des électrodes de mesures et de chauffage (Figure III-6). Après la synthèse, le substrat recouvert des nano-tétrapodes a été directement monté sur un boîtier TO8 pour constituer le capteur.

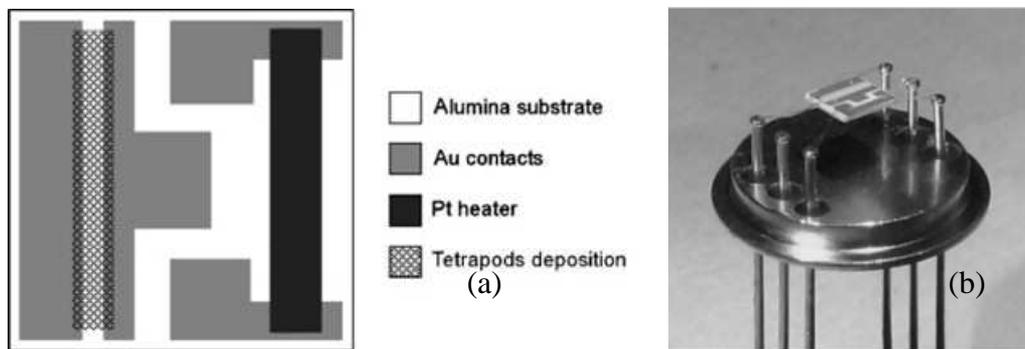


Figure III-6. (a) Schéma représentatif d'un substrat d'alumine avec son réseau d'électrodes de mesures et (b) son montage sur un boîtier TO8 [31].

Un autre type de capteur largement rencontré, est réalisé à partir de galette de silicium. Du silicium est déposé sur une certaine épaisseur, puis les différentes couches correspondant aux électrodes de chauffage, aux couches isolantes et aux électrodes de mesures vont se succéder. Le capteur final peut être alors relativement complexe, en témoigne celui réalisé par Santra et *al.* [32] Figure III-7.

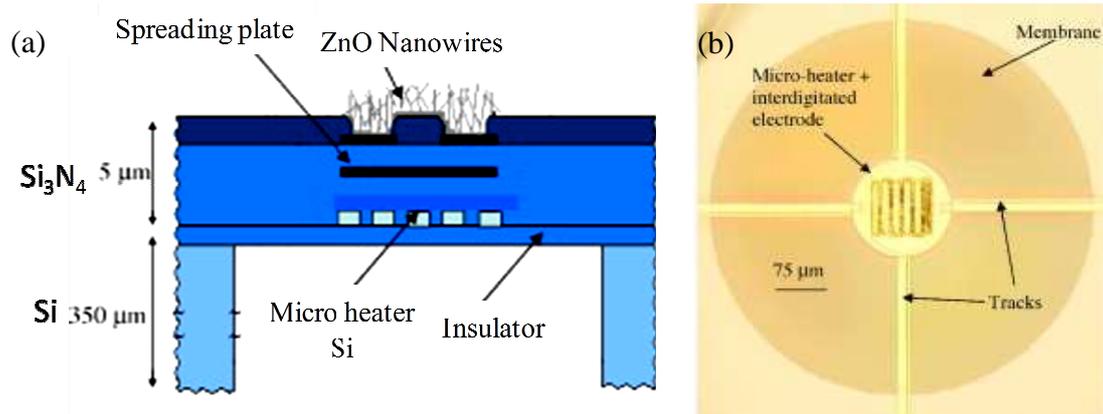


Figure III-7. (a) Schéma représentatif du capteur réalisé par Santra et al. [32] et (b) image de microscopie optique du capteur.

Le substrat est composé de micro électrodes de silicium utilisées comme résistances de chauffage, qui sont enrobées dans une membrane de nitrure de silicium (Si_3N_4) de 5 μm d'épaisseur. La membrane a été déposée sur une galette de silicium de 350 μm d'épaisseur qui sont séparées par une couche isolante. La partie supérieure comprenant les électrodes de mesures a été fabriquée selon le procédé CMOS (Complementary Metal Oxide Semiconductor), employé dans l'électronique pour la réalisation de transistors. Les électrodes sont constituées d'aluminium recouvert par du nickel puis de l'or.

Toutefois, des capteurs de conception beaucoup plus modeste peuvent être également réalisés. Zeng et al. [33] ont utilisé un substrat à base d'alumine avec des électrodes en platine pour leur capteur représenté dans la Figure III-8 (a). Hsueh et al. [34] ont déposé par pulvérisation magnétique un film de ZnO:Ga sur du verre qui a été gravé par photolithographie pour laisser apparaître un réseau d'électrodes interdigitées (Figure III-8 (b)).

Singh et al. [35] ont déposé par évaporation thermique des électrodes d'or sur un substrat en verre (Figure III-8 (c)), lesquelles ont été connectées aux appareils de mesures avec des fils de cuivre.

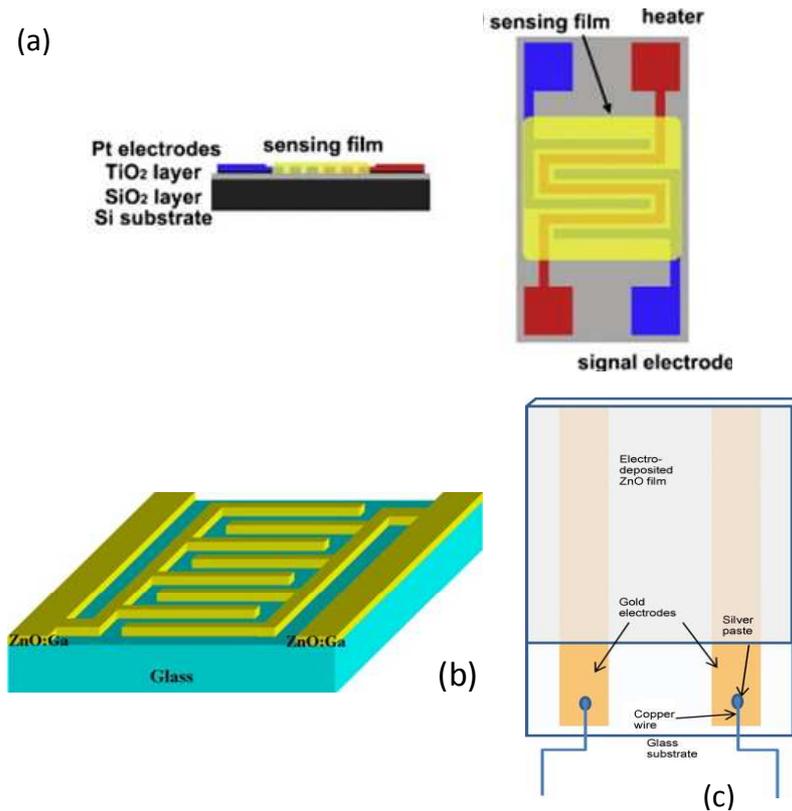


Figure III-8. Schémas de capteurs réalisés dans la littérature : (a), (b) et (c) correspondent aux références [33], [34] et [35] respectivement.

Les différents capteurs rencontrés dans la littérature reflètent l'ingéniosité de conception et la maîtrise de divers procédés de fabrication. Néanmoins certains présentent une complexité qui va de pair avec des coûts de fabrication élevés, alors que d'autres au contraire présentent des dispositifs conçus avec une grande simplicité mais avec une précision de mesures parfois amoindrie.

III-2. Dispositifs de mesure

III-2-1. Elaboration du capteur à base de nanofils de ZnO

Dans ce paragraphe, nous allons présenter les différentes étapes de conception du capteur choisi pour les mesures de détection des gaz de nos nanofils de ZnO.

III-2-1-1. Choix du substrat

Le substrat choisi pour réaliser le capteur est du wafer de Si recouvert d'une couche isolante de SiO₂ (SILTRONIX). Des échantillons ont été découpés à partir du wafer de Si à des dimensions souhaitées, de 25 mm de long et 15 mm de large.

Les échantillons sont ensuite nettoyés avec de l'eau distillée, séchés puis soumis à une atmosphère de plasma afin de retirer toutes les poussières et les traces de graisse dues au découpage.

Ce type de substrat a été choisi pour ses propriétés isolantes et sa surface réfléchissante nous permettant de réaliser des mesures électriques et optique en réflexion, séparément ou simultanément.

III-2-1-2. Réalisation des électrodes

Des électrodes d'or sont déposées par pulvérisation cathodique (SCM 600 – ALCATEL) à l'aide d'un masque. Pour ce faire, du chrome est d'abord déposé sur le wafer Si sur une épaisseur de 200 nm, pour permettre une meilleure accroche entre le substrat et l'or, puis de l'or de 500 nm d'épaisseur (Figure III-9).

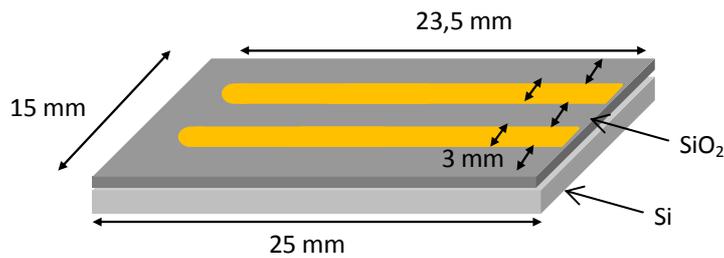


Figure III-9. Schéma du substrat de capteur comportant deux électrodes d'or pour les mesures électriques de détection des gaz.

L'or a été choisi pour ses propriétés, notamment sa stabilité en temps et en température, de manière à éviter la formation d'alliages potentiels avec le ZnO. Le choix initial avait été porté sur des électrodes d'aluminium afin d'obtenir un contact ohmique avec le ZnO. Mais une dégradation a été observée suite à la croissance des nanofils de ZnO (Figure III-10). Ce phénomène n'avait pas été observé lors de précédentes synthèses par électrodéposition, laissant supposer une attaque de l'aluminium par le HMTA contenu dans la solution de la croissance pour la méthode hydrothermale.

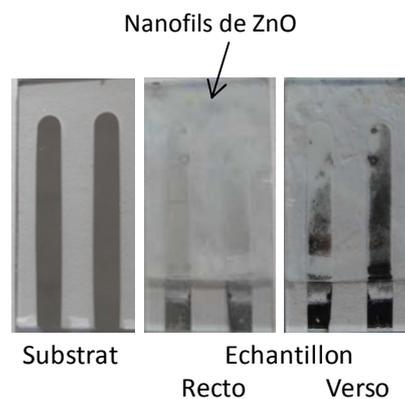


Figure III-10. Photographie d'un échantillon élaboré sur un substrat verre avec des électrodes d'aluminium.

III-2-2. Conception des chambres de mesure

Les prochaines sections décrivent les étapes de la conception des cellules pour les mesures électriques et optiques pour la détection des gaz.

III-2-2-1. Installation et enceintes de mesure

Les premières mesures de détection des gaz ont d'abord été effectuées par spectroscopie UV dans une cellule constituée d'un dessiccateur sur une plaque chauffante. Le volume du dessiccateur a été estimé à environ 12 L dans lequel un porte échantillon a été placé pour maintenir l'échantillon et la fibre optique reliée au spectromètre UV. Le couvercle du dessiccateur a été équipé d'un passage étanche, à travers lequel sont introduits la fibre optique et le gaz. A noter que la température de la plaque chauffante a été calibrée afin d'obtenir une température de fonctionnement d'environ 40°C au niveau de l'échantillon.

Dans un deuxième temps, une seconde cellule a été réalisée pour les mesures électriques. Cette nouvelle cellule en acier, à double parois avec une circulation d'eau thermostatée, permet d'augmenter et de mieux contrôler la température de mesure. Elle est composée d'une cavité d'un volume disponible pour le gaz d'environ 200 cm³, au centre de laquelle est placé un porte-échantillon (Figure III-11(b)). La température du bain thermostaté a été calibrée afin de maintenir une température au niveau de l'échantillon de 70°C. Le couvercle comporte un orifice qui permet l'injection et le pompage de gaz lors de l'adsorption et la désorption.

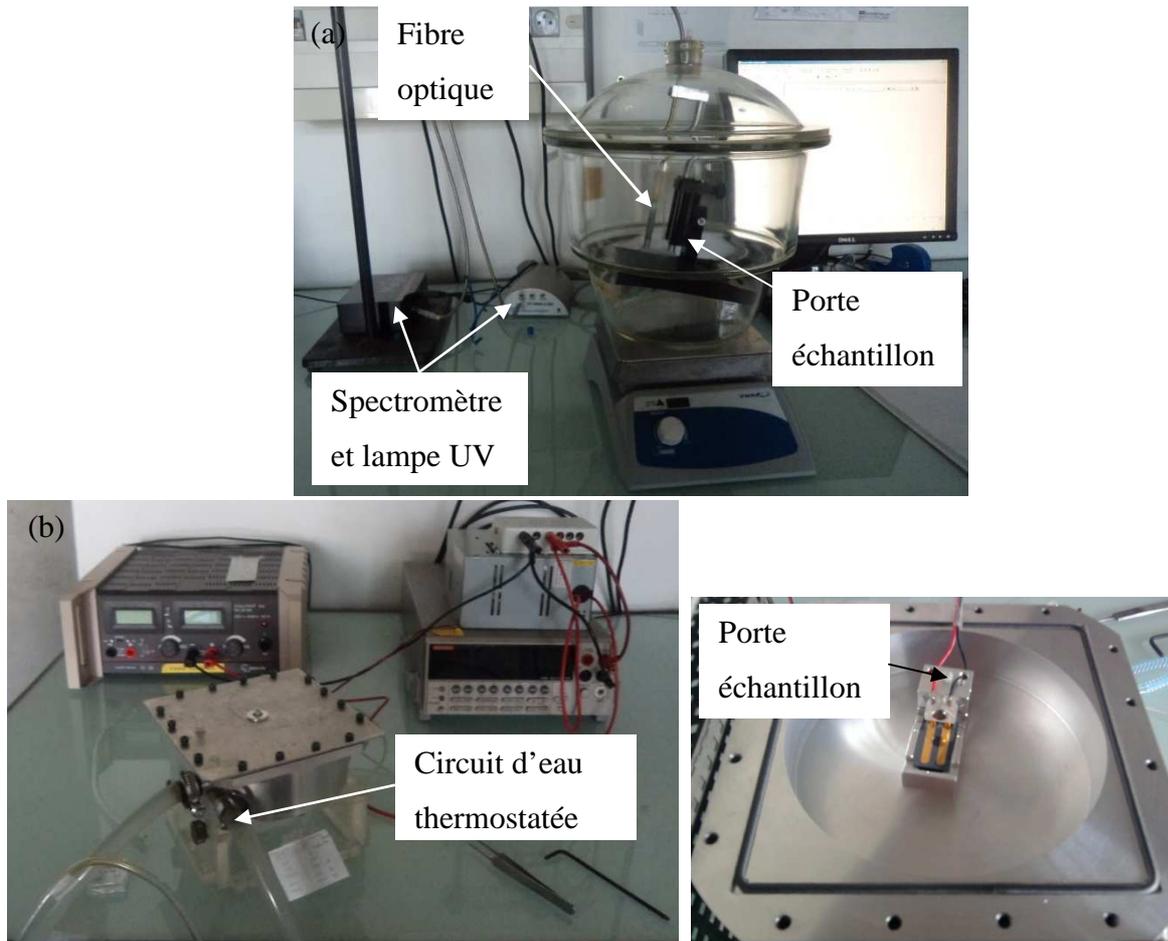


Figure III-11. Photos des cellules de (a) mesures optiques et (b) électriques pour la détection des gaz.

III-2-2-2. Méthode de mesure

La méthode employée pour effectuer les mesures de détection est une méthode statique, le gaz ne circule pas sous flux dans la cellule lors de la mesure. Le gaz est injecté dans la cellule par l'orifice, sous forme liquide, pour cela une quantité de liquide est déterminée afin d'obtenir le pourcentage désiré de gaz introduit. Une fois le gaz injecté, l'orifice est fermé et l'enceinte ainsi isolée.

A noter que pour ces premiers tests, aucun contrôle ni mesure ne sont effectués sur le taux d'humidité à l'intérieur de l'enceinte de mesure.

III-2-2-3. Mode opératoire

Avant de commencer à étudier les propriétés de détection des gaz des échantillons synthétisés, nous avons procédé à une étape de dégazage de ces derniers. A savoir que des résidus de Zn(OH)_x peuvent subsister en surface des nanofils ainsi que des groupements $-\text{OH}$, comme observé sur les spectres de photoluminescence. Afin de les éliminer pour obtenir une meilleure performance de détection, les échantillons ont été mis sous vide primaire et chauffés à 200°C durant 1h. Ils ont ensuite été placés dans l'enceinte de mesures, laquelle a été fermée et montée en température. Une fois la température stabilisée, le gaz est injecté (sous forme liquide) par l'orifice situé sur le couvercle de la cellule de mesure. L'orifice est ensuite refermé et les variations de la résistance/absorbance de l'échantillon sont mesurées au cours du temps.

Le temps de réponse, défini comme le temps nécessaire pour atteindre 90% de la valeur finale de la résistance en présence du gaz, dans notre cas est composé de deux phénomènes compétitifs : l'évaporation de la phase liquide et l'adsorption du gaz sur l'échantillon. Le temps de réponse alors mesuré est un temps « relatif ».

La mesure du temps de recouvrement dans le cas présent est similaire à la définition de la littérature, à savoir le temps nécessaire pour atteindre 90% de la valeur finale de la résistance dans l'air.

III-3. Propriétés de détection des gaz

III-3-1. Propriétés électriques d'un capteur de nanofils de ZnO

La caractérisation des propriétés électriques du capteur de nanofils de ZnO a été réalisée à température ambiante et à la température de 70°C par une mesure de type courant-tension (I-V). Pour cela, l'échantillon est placé dans le « berceau » de la cellule présentée Figure II-11(b), permettant de contacter ses deux électrodes. Une différence de potentiel est alors appliquée à travers le circuit électrique constitué d'un générateur de tension, d'un ampèremètre et de notre capteur en série et le courant traversant ce circuit a été mesuré (Figure III-12).

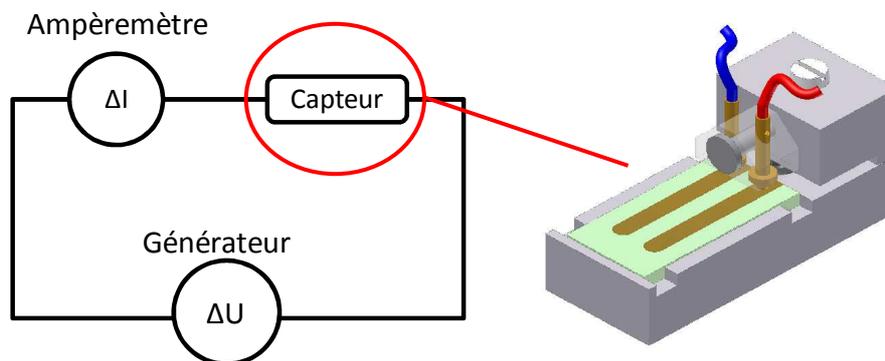


Figure III-12. Schéma du circuit électrique utilisé lors des mesures I-V sur l'échantillon et le berceau de mesures spécialement conçu.

Un échantillon synthétisé selon les conditions d'élaboration présentées au paragraphe II-3, avec un temps de croissance de 3h, a été étudié. La caractérisation I-V de cet échantillon a été réalisée à température ambiante et à la température de 70°C, les courbes obtenues sont présentées Figure III-13.

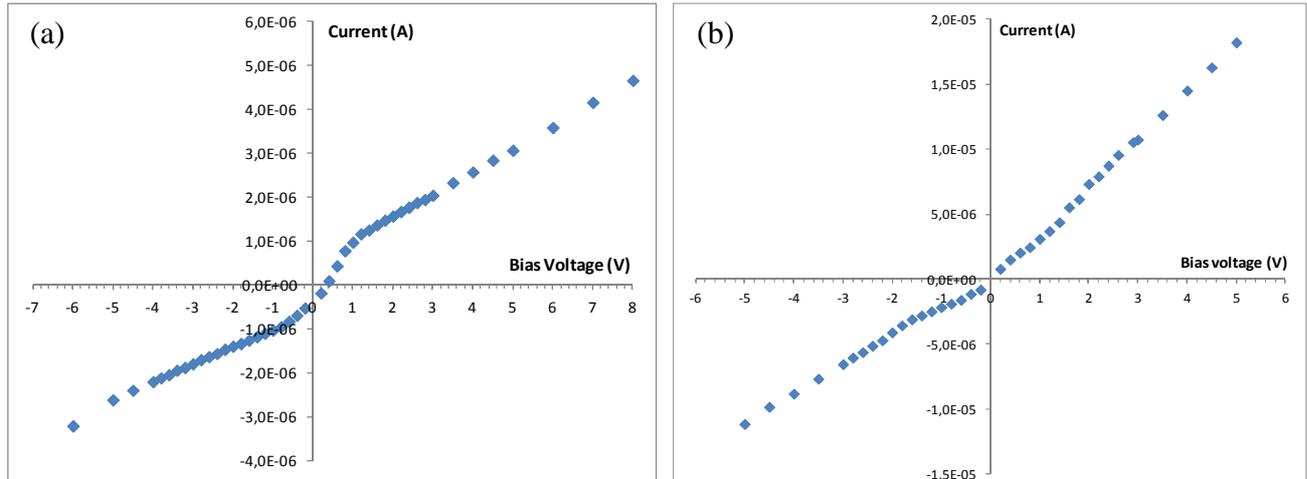


Figure III-13. Courbes I-V de l'échantillon **3h** (a) à température ambiante et (b) à 70°C.

A partir des courbes I-V de l'échantillon, nous pouvons en déduire que le contact métal/semi-conducteur ne présente pas un caractère ohmique mais plutôt celui d'une jonction de type Schottky.

Le caractère ohmique ou Schottky d'un contact, pour un couple métal/semi-conducteur donné, dépend principalement de la différence entre la fonction de travail du métal et celle du semi-conducteur, ici ZnO. La fonction de travail du métal doit être inférieure à celle de ZnO, privilégiant ainsi l'aluminium et le titane. Or les fonctions de travail ne sont pas immuables pour un élément donné, des facteurs tels que la qualité cristalline, le taux de défauts et l'état de surface peuvent aussi l'influencer [36].

Ainsi Chang et *al.* [37] ont synthétisés des nanofils de ZnO selon deux méthodes, l'une avec de la soude KOH et l'autre avec du HMTA. Les nanofils déposés sur des électrodes d'or ont montré un comportement différent selon la méthode de croissance utilisée. Les nanofils obtenus avec du KOH présentent un contact Schottky alors que ceux élaborés avec du HMTA montrent un contact ohmique.

III-3-2. Caractérisation de détection des gaz par spectroscopie UV

Les propriétés de détection des gaz des nanofils ont également été caractérisées par spectroscopie ultra-violette. Sur le dispositif présenté sur la Figure III-11(a), une fibre optique située au-dessus du capteur est reliée à un spectromètre UV et enregistre l'évolution du spectre de l'échantillon au cours de la réaction.

Les mesures de détection ont été réalisées sur l'échantillon **3h** sous une température de 40°C. La Figure III-14 représente l'évolution des spectres UV de l'échantillon **3h** sous 500 ppm d'éthanol à 40°C.

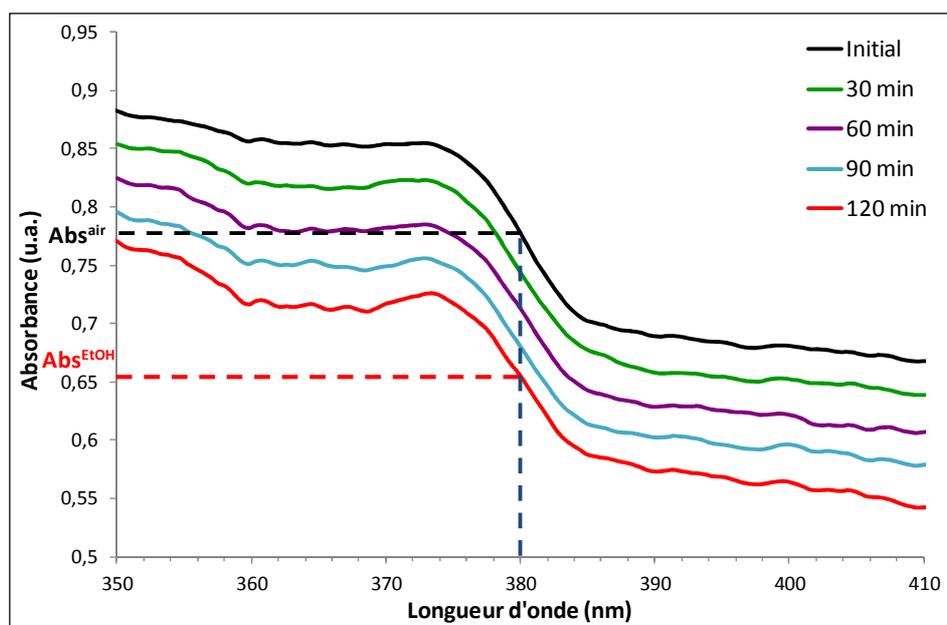


Figure III-14. Evolution des spectres UV de l'échantillon **3h** après l'injection de 500 ppm d'éthanol, à 40°C.

A partir des spectres UV nous pouvons déterminer la valeur de la bande interdite du ZnO, grâce au point d'inflexion de la courbe, soit 380 nm. Une absorbance à cette longueur d'onde peut être alors définie (Abs^{air}), elle est caractéristique de la présence de l'air. Une diminution de l'absorbance, d'environ 12%, suite à l'injection d'éthanol a été

observée en accord avec la littérature [8-10]. Aucune variation de la valeur de la bande interdite n'a été constatée. Une stabilisation de la valeur de l'absorbance est établie au bout d'un temps de 120 min, définissant une nouvelle valeur de l'absorbance caractérisée par la présence du gaz (Abs^{EtOH}) (Figure III-14).

La réversibilité du processus a été contrôlée par le pompage léger de l'éthanol. Le spectre UV de l'échantillon après ouverture (Figure III-15) montre une évolution inverse et un retour progressif vers l'état initial.

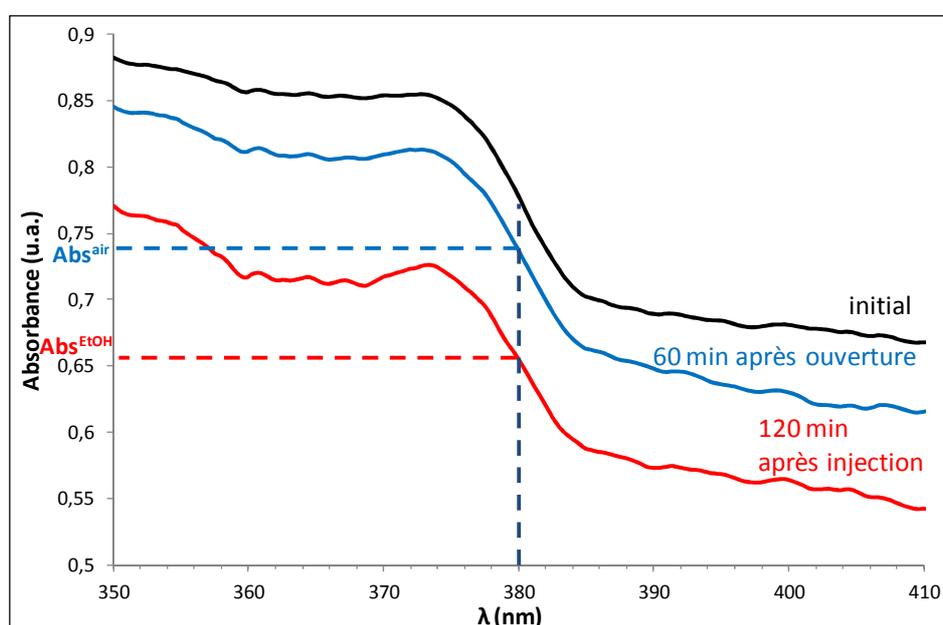


Figure III-15. Evolution des spectres UV de l'échantillon **3h** après ouverture et pompage.

Au bout d'un temps de 60 min le spectre UV de l'échantillon a recouvert 65 % de sa valeur initiale. A noter que l'absorbance ne recouvre pas totalement sa valeur initiale avant la mise en présence du gaz, ce qui est probablement dû au faible pompage et à une température de chauffage trop basse pour activer la désorption.

Des mesures ont été également réalisées à des concentrations inférieures à 500 ppm d'éthanol, toutefois aucune variation notable de l'absorbance n'a été observée dans cette cellule.

Le ZnO est un semi-conducteur de type n et sa conduction est principalement électronique. Les défauts intrinsèques de type donneurs contenus dans la structure sont à l'origine du dopage de type n de ZnO, introduisant des électrons au niveau de la bande de conduction (n_{CB}^{vac} , Figure III-16(a)). Sous air, une partie de ces électrons va être piégée par les oxygènes adsorbés en surface du ZnO, la population d'électrons dans la bande de conduction est alors décrite par n_{CB}^{air} (Figure III-16(b)).

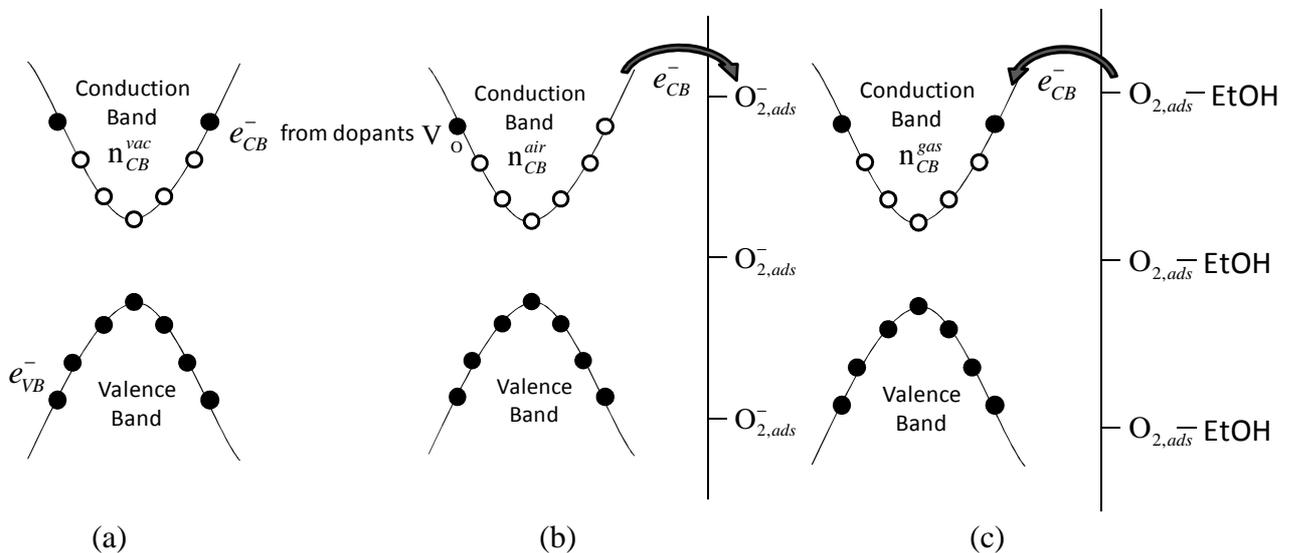


Figure III-16. Diagramme représentatif des bandes de valence et de conduction en fonction de l'environnement des nanofils de ZnO, (a) dans le vide, (b) l'air et (c) l'éthanol.

L'interaction d'un gaz de type réducteur va avoir pour effet de « relâcher » les électrons piégés, la population électronique sera alors définie par n_{CB}^{gas} (Figure III-16(c)). L'augmentation de la densité électronique, qui est proportionnelle à la quantité de gaz adsorbé, va se traduire par une diminution de la résistance mesurée aux bornes du matériau. Simultanément, la population de trous dans la bande de conduction va diminuer.

Dans le cas d'une caractérisation par spectroscopie optique d'absorption, la réponse optique dépend des densités d'états d'électrons dans la bande de valence et de trous dans la bande de conduction.

En fait, pour un photon $h\nu$, les états d'énergies E_1 et E_2 des électrons sont conditionnés par la relation :

$$h\nu = E_2 - E_1 \quad \text{Équation III-1}$$

Donc, pour observer un phénomène d'absorption d'un photon d'énergie $h\nu$, il est nécessaire d'avoir un électron d'énergie E_1 dans la bande de valence et un état vide (trou) d'énergie E_2 dans la bande de conduction (Figure III-17).

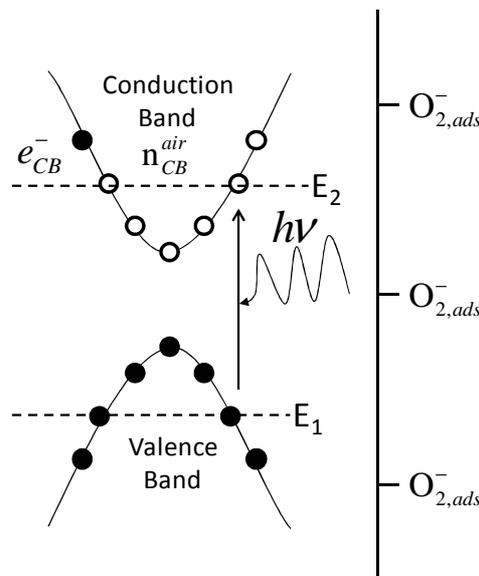


Figure III-17. Diagramme d'énergie représentant l'absorption d'un photon d'énergie $h\nu = E_2 - E_1$.

Le nombre total d'absorption de photons observé est décrit par la relation :

$$\text{Nombre total d'absorption} = \rho(h\nu) \cdot P_{\text{abs}} \quad \text{Équation III-2}$$

$\rho(h\nu)$: la densité d'états de photon d'énergie $h\nu$ pouvant induire une transition,

P_{abs} : la probabilité d'absorption du photon $h\nu$, définie par :

$$P_{\text{abs}} = f(E_1) \cdot [1 - f(E_2)] \quad \text{Équation III-3}$$

$f(E)$: fonction de Fermi Dirac décrivant la distribution électronique dans les bandes de valence et de conduction (approximation de l'équilibre thermique).

Sachant que la densité électronique $n(E)$ est reliée à la densité d'état électronique $\rho(E)$ et à la fonction de distribution par :

$$n(E) = \rho(E) \cdot f(E) \quad \text{Équation III-4}$$

Cette relation nous indique que la densité électronique est directement proportionnelle à la fonction de distribution. Si nous désignons $f_{CB}^{air}(E)$ la distribution électronique dans la bande de conduction lorsque le matériau est dans l'air et $f_{CB}^{gas}(E)$ quand le matériau est en présence du gaz, l'augmentation de la densité électronique n_{CB}^{gas} causée par l'interaction avec le gaz entraîne une nouvelle distribution $f_{CB}^{gas}(E_2) > f_{CB}^{air}(E_2)$.

La probabilité d'absorption devient alors :

$$P_{\text{abs}}^{gas} = f_{VB}(E_1) \cdot [1 - f_{CB}^{gas}(E_2)] < P_{\text{abs}}^{air} \quad \text{Équation III-5}$$

Avec, $f_{VB}(E)$: la fonction de Fermi-Dirac représentant la distribution électronique dans la bande de valence.

D'après ces raisonnements, le nombre total d'absorption de photons en présence du gaz apparaît inférieur à celui dans l'air. En fait, les électrons réintroduits dans la bande de conduction de ZnO vont bloquer une partie des états permis pour la transition $E_1 \rightarrow E_2$ réduisant ainsi le taux de transition (Figure III-18).

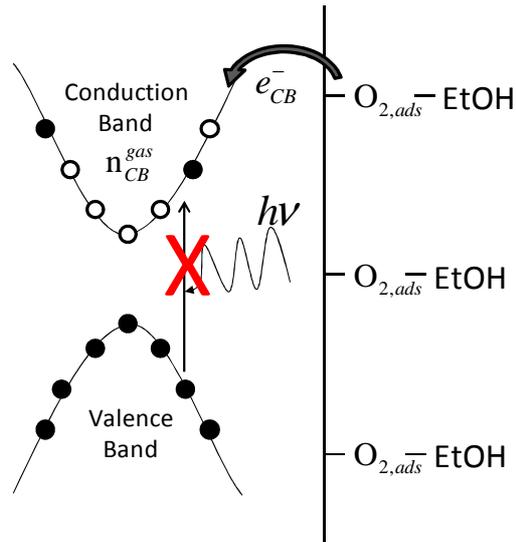


Figure III-18. Diagramme en énergie représentatif d'une transition non permise suite à l'interaction avec le gaz.

En spectroscopie UV-visible, il n'est pas possible d'observer l'absorption due aux défauts, contrairement à la spectroscopie de photoluminescence. C'est la raison pour laquelle nous observons une diminution d'absorbance lors d'injection d'éthanol.

Baratto et *al.*[11] ont observé, en spectroscopie PL, une augmentation de l'intensité d'émission du bandgap et de celle des défauts suite à l'interaction entre des nanofils de ZnO et de l'éthanol.

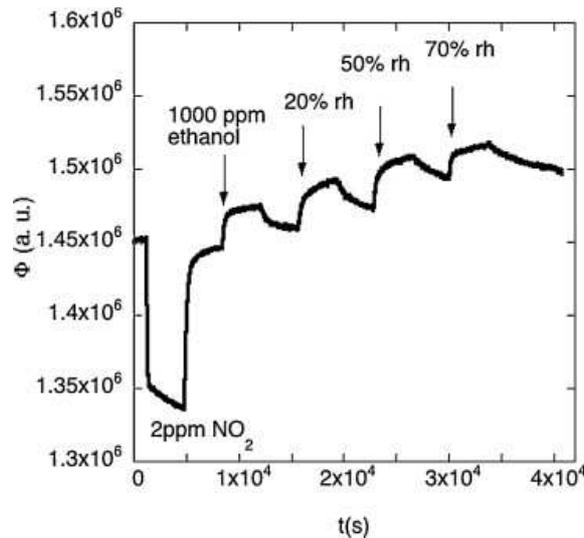


Figure III-19. Evolution du rendement de photoluminescence Φ des défauts dans des nanofils de ZnO en fonction du gaz présent [11].

Ce phénomène s'explique par le fait qu'en spectroscopie PL, le rendement de photoluminescence Φ est proportionnel à la densité électronique n_{CB} :

$$\Phi = \int \varphi(\lambda) d\lambda = \tau_R \cdot n_{CB} \quad \text{Équation III-6}$$

où $\varphi(\lambda)$: données spectrales,

τ_R : constante de recombinaison radiative,

n_{CB} : densité électronique dans la bande de conduction.

Une augmentation de la densité électronique dans la bande de conduction n_{CB} conduit donc à une augmentation du rendement d'émission de photoluminescence. Dans le cas d'une interaction avec un gaz oxydant, comme NO_2 , le phénomène observé est inverse. En effet, comme nous l'avons vu précédemment (paragraphe I-2-2-2.) un gaz oxydant va conduire à une diminution de la densité électronique dans la bande de conduction et donc à une diminution du rendement d'émission de photoluminescence.

Les défauts du cristal sont des centres radiatifs et l'augmentation de leur intensité d'émission en présence du gaz montre qu'ils sont influencés par la densité électronique n_{CB} . Les électrons situés dans la bande de conduction sont mobiles et vont interagir avec les trous et les défauts. Les mécanismes à l'origine de ces émissions sont encore méconnus, mais en nous basant sur les hypothèses de travail présentées dans la section II-3-4. à savoir que cette émission est une contribution de lacunes d'oxygène simplement ionisées V_O^\bullet [38] ainsi que d'oxygènes interstitiels O_i' [39]. Les recombinaisons supposées pouvant conduire à une émission de photoluminescence sont les suivantes :



Une augmentation d'électrons disponibles dans la bande de conduction va donc se traduire par une augmentation de recombinaisons pour ces défauts, ce qui entraîne une augmentation de leur intensité d'émission.

III-3-3. Caractérisation électrique de détection des gaz

Les mesures électriques des propriétés de détection des gaz des nanofils de ZnO synthétisés par voie hydrothermale ont été réalisées sous la configuration du circuit électrique présenté ci-dessous.

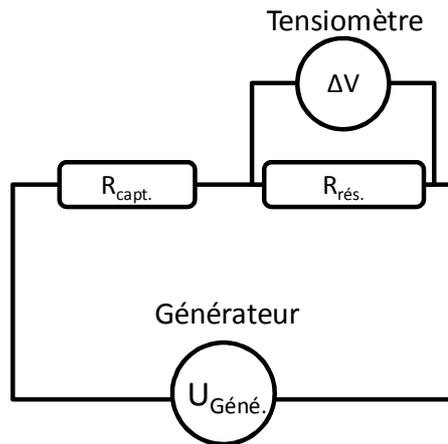


Figure III-20. Schéma du circuit électrique utilisé pour la détection des gaz.

Une différence de potentiel de 2V est appliquée par le générateur à travers le circuit et la tension aux bornes d'une résistance de 100 kΩ est mesurée au cours du temps. La résistance du capteur est déduite de la loi d'Ohm et s'exprime par :

$$R_{capt.} = \frac{U_{Gén.}}{R_{Rés.}} \cdot U_{Rés.} - R_{Rés.} \quad \text{Équation III-7}$$

- Avec
- $R_{capt.}$: Résistance du capteur
 - $R_{Rés.}$: Résistance de 100 kΩ
 - $U_{Gén.}$: Tension délivrée par le générateur
 - $U_{Rés.}$: Tension aux bornes de la résistance

Le capteur est placé dans la cavité et connecté au circuit électrique. La mesure est initialisée lorsque la résistance du capteur est stabilisée suite à la mise en

température. En pratique, la valeur de la résistance est enregistrée et une fois que celle-ci se stabilise, la mesure de détection à proprement dit peut commencer.

Les mesures de détection ont été réalisées sur un échantillon synthétisé selon les conditions présentées dans le Chapitre II pour un temps de croissance de 3h. Les caractéristiques de détection de l'échantillon ont été étudiées sous des concentrations d'éthanol de 800 ppm, 900 ppm et 1000 ppm à une température de 70°C.

La Figure III-21 représente l'évolution de la résistance et de la réponse du capteur élaboré à partir de l'échantillon **3h**, en présence de 800 ppm d'éthanol à 70°C.

La courbe d'évolution de la résistance, Figure III-21 (a), montre une valeur initiale de la résistance de l'échantillon de l'ordre de 1,16 M Ω ce qui est supérieur à la valeur obtenue par les mesures I-V qui est de 100 k Ω . Cette valeur est prise comme valeur de référence de l'échantillon dans l'air R_{air} . Une diminution de la valeur de la résistance, d'environ 55 k Ω , est observée 300 sec après l'injection du gaz. Cette diminution correspond au mécanisme d'adsorption de l'éthanol sur la surface des nanofils de ZnO. L'éthanol (gaz réducteur) va réagir avec les espèces oxygénées en surface des nanofils et redonner des électrons capturés, ce qui va avoir pour conséquence de diminuer la résistance mesurée (voir Chapitre I).

Le gaz est injecté au temps $t = 550$ sec et la résistance atteint 90% de sa valeur finale à $t = 800$ sec. Le temps « relatif » de réponse est alors estimé aux environs de 250 sec. De même, le gaz est pompé au temps $t = 1550$ sec, la résistance atteint 90% de sa valeur finale au bout d'un temps de recouvrement de 200 sec et revient à une valeur proche de sa valeur initiale.

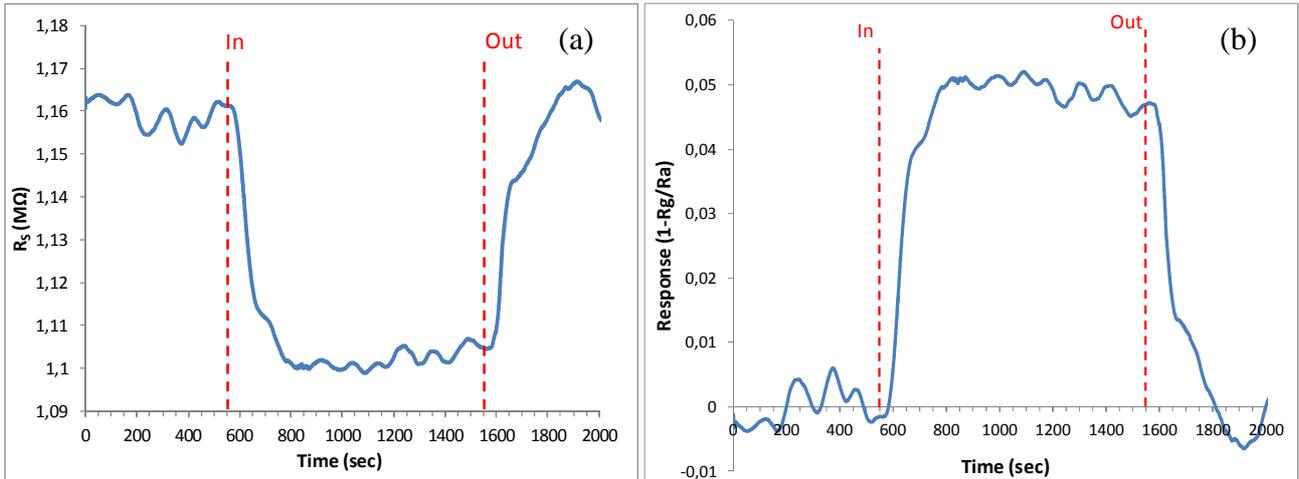


Figure III-21. Evolution de (a) la résistance de l'échantillon 3h et (b) sa réponse sous 800 ppm d'éthanol à 70°C.

La réponse relative, définie ici par le rapport entre la diminution de la résistance ΔR et sa valeur initiale R_{air} de 1,16 M Ω , montre une augmentation après avoir injecté l'éthanol (Figure III-21 (b)). La réponse reste faible, de l'ordre de 0,05, du fait que la variation observée est de quelques dizaines de k Ω contre une valeur de R_{air} de l'ordre du M Ω .

La Figure III-22 représente l'évolution de la résistance et de la réponse relative de l'échantillon **3h**, en présence de 900 ppm d'éthanol à 70°C.

La courbe représentative de l'évolution de la résistance, Figure III-22 (a), montre une valeur initiale R_{air} de 1,02 M Ω qui est différente de celle attendue d'après la mesure I-V et celle obtenue lors de l'expérience précédente (Figure III-21 (a)). Cette différence peut avoir pour origine le contact au niveau des électrodes qui est réalisé par écrasement de deux pointes d'étain sur les électrodes de mesure, créant ainsi une contrainte mécanique, pouvant endommager les électrodes et détériorer la qualité du contact.

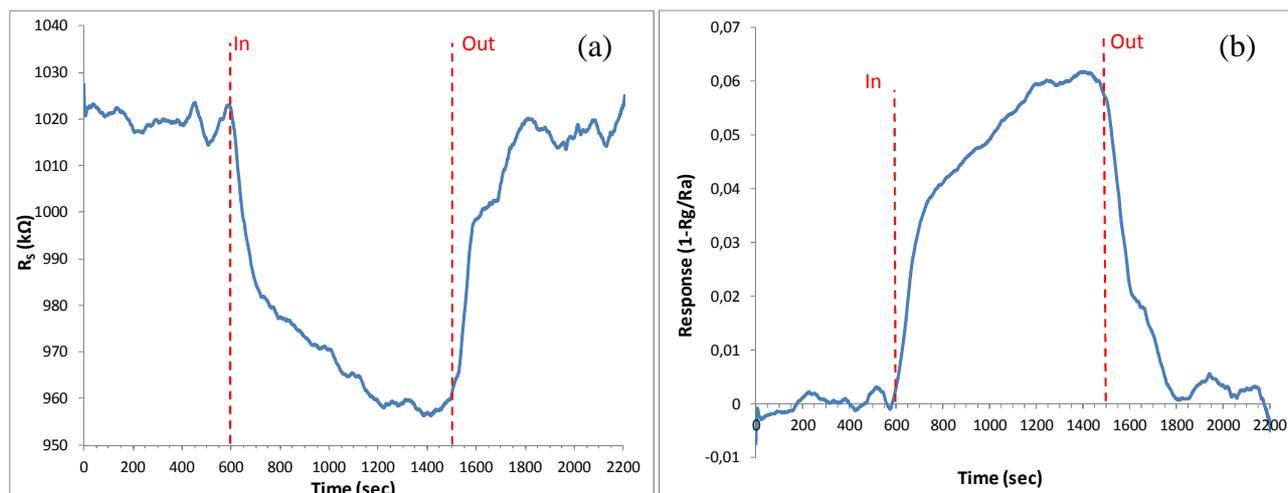


Figure III-22. Evolution de (a) la résistance de l'échantillon **3h** et (b) de sa réponse sous 900 ppm d'éthanol à 70°C.

La résistance voit sa valeur diminuer, d'environ 65 kΩ, 800 sec après avoir injecté l'éthanol, faisant ainsi augmenter la réponse relative jusqu'à une valeur de 0,06. Le temps « relatif » de réponse (à 90%) a été estimé aux environs de 500 sec. La valeur de la résistance augmente à nouveau après pompage et revient à une valeur proche de 1,02 MΩ après 300 sec, le temps de recouvrement a été alors estimé à 200 sec.

En comparant les résultats obtenus, une augmentation de ΔR et du temps de réponse a été observée en passant de 800 ppm à 900 ppm d'éthanol injecté.

La Figure III-23 représente l'évolution de la résistance et de la réponse relative de l'échantillon **3h**, en présence de 1000 ppm d'éthanol à 70°C.

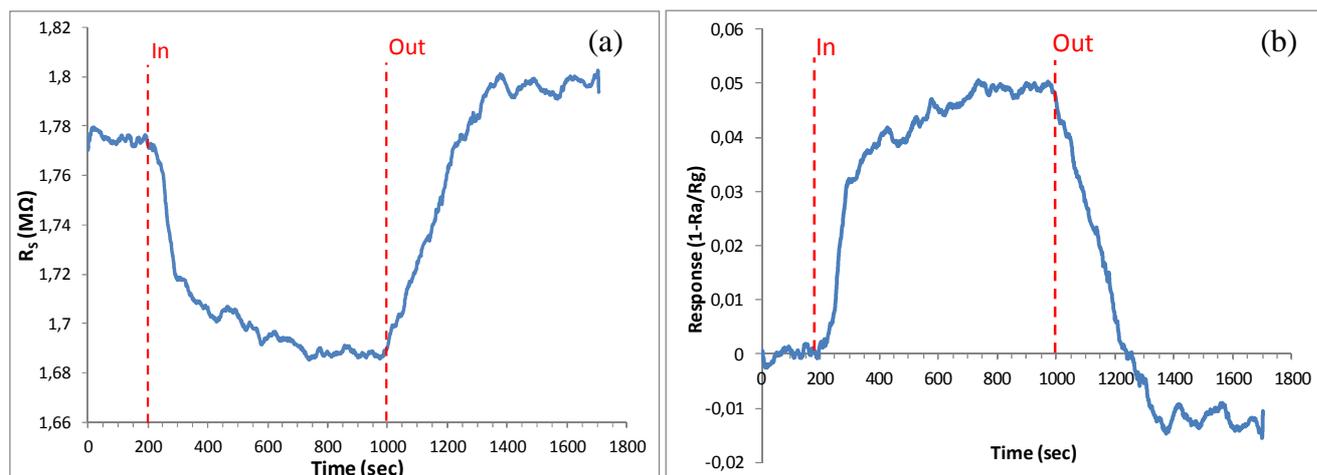


Figure III-23. Evolution de (a) la résistance de l'échantillon **3h** et (b) sa réponse sous 1000 ppm d'éthanol à 70°C.

La valeur initiale de la résistance dans l'air prise comme référence R_{air} , d'une valeur de 1,77 M Ω , est supérieure par rapport aux deux précédentes expériences sous 800 ppm et 900 ppm d'éthanol. Cette instabilité dans la mesure de R_{air} révèle une détérioration du contact au niveau des électrodes de mesure, due à une contrainte mécanique associée au passage d'un courant.

Une diminution de 80 k Ω de la résistance est observée 750 sec après l'injection de 1000 ppm d'éthanol, avec un temps de réponse (à 90%) estimé à 400 sec. Lorsque le gaz est pompé, la résistance augmente et atteint une valeur d'environ 1,8 M Ω , légèrement supérieure à sa valeur initiale.

La courbe représentative de l'évolution de la réponse (Figure III-23 (b)) montre une augmentation de la réponse suite à l'injection de l'éthanol jusqu'à une valeur de 0,05. Cette réponse apparaît inférieure à celle obtenue sous 900 ppm d'éthanol, or ici la valeur initiale R_{air} (1,77 M Ω) est plus élevée que celle sous 900 ppm d'éthanol (1,02 M Ω). La différence observée dans les valeurs de résistance sous air et en présence du gaz, montre une variation croissante ΔR avec une augmentation de la concentration en éthanol. Des mesures à des concentrations inférieures à 800 ppm d'éthanol ont été

effectuées, sans qu'aucune variation significative de la résistance n'ait toutefois été détectée.

Le temps d'équilibre estimé lors des mesures électriques est beaucoup plus court laissant supposer que les mécanismes et les cinétiques observés ne sont pas les mêmes suivant la méthode de caractérisation [7].

Ce phénomène a également été reporté par Wan et *al.* [40], qui ont observé une diminution de la résistance aux bornes d'un échantillon, constitué de longs nanofils de ZnO enchevêtrés, avec l'introduction d'éthanol à une température de 300°C.

Plus récemment, Wang et *al.* [41] ont étudié les propriétés de détection d'éthanol de nanotiges désordonnés et ont également observé ce phénomène pour des températures allant de 200°C à 340°C.

L'augmentation de la densité électronique engendrée par l'interaction avec l'éthanol (gaz réducteur) entraîne une l'augmentation de la conductivité des nanofils et donc une diminution de leur résistivité. Du fait que l'augmentation de la densité électronique soit proportionnelle à la quantité de gaz adsorbé (*Equation I-34*), la conductivité évolue également en fonction de la concentration du gaz. Ainsi, la résistance mesurée peut être directement reliée à la concentration de gaz adsorbé sur les nanofils.

Des mesures optiques ont aussi été réalisées dans cette petite cellule, mais les résultats ne sont pas satisfaisants. Nous attribuons cela à un phénomène appelé « effet de parois » dans lequel l'adsorption due à la surface des parois ne peut être négligée en comparaison du volume disponible pour le gaz. Or dans une installation telle que cette cellule, la surface des parois est importante comparée au volume qu'elles délimitent.

A noter que les valeurs de concentration de gaz présentées dans nos travaux ne sont pas des valeurs réelles de concentration de gaz présent dans la cellule. La concentration réelle de gaz « vue » par l'échantillon dans la cellule est plus faible que celle injectée, en raison de l'effet des parois dans une telle cellule. Par conséquent, les valeurs de concentrations annoncées ne sont que des valeurs relatives.

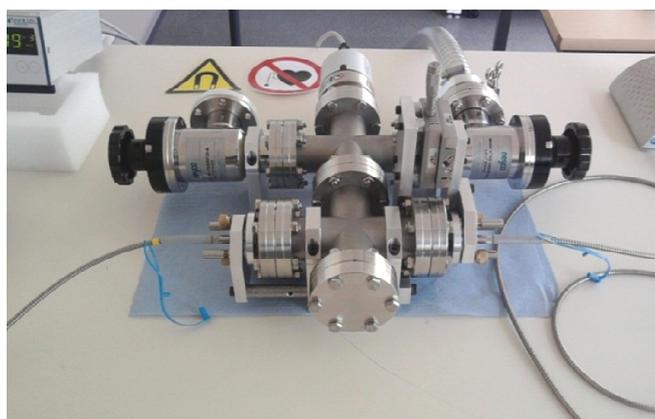
III-4. Perspectives

En perspectives de ce travail, nous proposons certaines modifications avec l'objectif d'améliorer les mesures.

La conception d'un capteur plus sophistiqué avec des électrodes de mesures en aluminium permettra d'améliorer la stabilité des mesures électriques. Un meilleur contrôle de la température de fonctionnement sera réalisé grâce à l'intégration d'électrodes de chauffage.

Une optimisation du temps de réponse pourra être faite en introduisant directement l'espèce à détecter sous forme gazeuse pour éviter de prendre en compte le temps de changement d'état et la formation d'un gradient de concentration qui en résulte.

Nous travaillons actuellement à la réalisation d'une enceinte de mesure qui permettra de réaliser des mesures en environnement contrôlé (voir la photo ci-dessous). Les mesures seront réalisées sous flux d'air synthétique avec un taux d'humidité contrôlé et un système de pompage plus performant (vide secondaire) sera également installé.



Afin de déterminer la concentration réelle de gaz « vue » par l'échantillon, des mesures pourront être réalisées sur une installation dont la surface des parois est faible en comparaison du volume disponible pour le gaz.

Des mesures réalisées sur une installation telle que la plateforme de mesure expérimentale CESAM du laboratoire Inter-universitaire des Systèmes Atmosphériques LISA (Université Paris-Est Créteil) permettraient de s'affranchir des effets de parois. Des discussions sont actuellement en cours afin d'effectuer de telles expériences dans un futur proche.



Plateforme de mesures expérimentales CESAM du LISA.

Conclusions du Chapitre III

Parmi les méthodes de mesures recensées dans l'étude bibliographique sur la caractérisation des propriétés de détection des gaz, les mesures électriques et optiques présentent plusieurs avantages. Les mesures par conductimétrie montrent des temps de réaction rapides, leur mise en place est simple et de faible coût mais elles nécessitent un travail préalable au niveau du substrat. Les mesures par spectroscopie optique sont plus sensibles aux faibles concentrations en comparaison des mesures électriques mais restent onéreuses avec une mise en place plus complexe.

Dans nos travaux, ces deux méthodes de mesures ont été réalisées sur un échantillon d'une surface d'environ 1 cm^2 , composé de nanofils de ZnO de 35 nm de diamètre et d'une longueur moyenne de 750 nm. Les résultats de mesures électriques montrent un contact de type Schottky entre le ZnO et les électrodes d'or, ce qui conduit à une faible stabilité des mesures. Cependant, les mesures effectuées à basse température (70°C) montrent que les nanofils sont très sensibles à la présence d'éthanol. Nous constatons une diminution de la résistance proportionnelle à la concentration d'éthanol injecté pour les concentrations relatives comprises entre 800 et 1000 ppm. Notre installation ne nous permet pas de détecter une concentration relative inférieure à 600 ppm.

Les résultats obtenus en spectroscopie UV révèlent une diminution de l'absorbance avec l'introduction du gaz sans changement de la valeur du bandgap du ZnO ($\sim 380 \text{ nm}$). Cette diminution de l'absorbance a été corrélée à une augmentation de la concentration électronique dans la bande de conduction engendrée par l'interaction avec le gaz au moyen d'un modèle reliant le taux d'absorption de photon et la densité électronique dans la bande de conduction.

Les temps de réponse relevés pour chaque méthode sont très différents, ceci est probablement lié à des installations de mesures différentes. Un temps de réponse de 250 secondes a été observé par conductimétrie sous la présence de 800 ppm d'éthanol à 70°C . Les mesures optiques ont montré un temps de stabilisation beaucoup plus lent ; dans notre cas, l'équilibre de la courbe d'absorption UV ne s'établit qu'au bout de 2h après l'injection 500 ppm d'éthanol à 40°C .

Enfin, plusieurs perspectives sont proposées afin d'améliorer la stabilité et la précision des mesures de détection.

Bibliographie

1. Z. Fan and J.G. Lu, *ZnO nanowire field-effect transistor and oxygen sensing property*, Applied Physics Letters, **85** (2004) 5923-5925.
2. Z. Fan and J.G. Lu, *Gate-refreshable nanowire chemical sensors*, Applied Physics Letters, **86** (2005) 123510.
3. O. Sachlara, N. B., and U. Weimar, *Impedance spectroscopy during the sensing of CO with SnO₂ gas sensors*, in *IV International Workshop on Semiconductor Gas Sensor*. 2004: Ustron, Poland.
4. N. Bârsan and U. Weimar, *Understanding the fundamental principles of metal oxide based gas sensors; the example of CO sensing with SnO₂ sensors in the presence of humidity*, Journal of Physics: Condensed Matter, **15** (2003) R813-R839.
5. S. Harbeck, A. Szatvanyi, N. Bârsan, U. Weimar, and V. Hoffmann, *DRIFT studies of thick film un-doped and Pd-doped SnO₂ sensors: temperature changes effect and CO detection mechanism in the presence of water vapour.*, Thin Solid Films, **436** (2003) 76-83.
6. G. Faglia, C. Baratto, G. Sberveglieri, M. Zha, and A. Zappettini, *Adsorption effects of NO₂ at ppm level on visible photoluminescence response of SnO₂ nanobelts*, Applied Physics Letters, **86** (2005) 011923.
7. E. Comini, G. Faglia, G. Sberveglieri, Z. Pan, and Z.L. Wang, *Stable and highly sensitive gas sensors based on semiconducting oxide nanobelts*, Applied Physics Letters, **81** (2002) 1869-1871.
8. S. Lettieri, A. Bismuto, P. Maddalena, C. Baratto, E. Comini, G. Faglia, G. Sberveglieri, and L. Zanotti, *Gas sensitive light emission properties of tin oxide and zinc oxide nanobelts*, Journal of Non-Crystalline Solids, **352** (2006) 1457-1460.

9. E. Comini, C. Baratto, G. Faglia, M. Ferroni, and G. Sberveglieri, *Single Crystal ZnO nanowires as optical and conductometric chemical sensor*, Journal of Applied Physics, **40** (2007) 7255-7259.
10. G. Sberveglieri, C. Baratto, E. Comini, G. Faglia, M. Ferroni, A. Ponzoni, and A. Vomiero, *Synthesis and Characterization of Semiconducting Nanowires for Gas Sensing*, Sensors and Actuators B, **121** (2007) 208-213.
11. C. Baratto, S. Todros, G. Faglia, E. Comini, G. Sberveglieri, S. Lettieri, L. Santamaria, and P. Maddalena, *Luminescence response of ZnO nanowires to gas adsorption*, Sensors and Actuators B, **140** (2009) 461-466.
12. R. Aad, V. Simic, L. Le Cunff, L. Rocha, V. Sallet, C. Sartel, A. Lusson, C. Couteau, and G. Lerondel, *ZnO nanowires as effective luminescent sensing materials for nitroaromatic derivatives*, Nanoscale, **5** (2013) 9176.
13. F-T. Liu, S-F. Gao, S-K. Pei, S-C. Tseng, and C.-H.J. Liu, *ZnO nanorod gas sensor for NO₂ detection*, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, **40** (2009) 528.
14. S. Ma, R. Li, C. Lv, W. Xu, and X. Gou, *Facile synthesis of ZnO micro-nanostructures with controllable morphology and their applications in dye-sensitized solar cells*, Applied Surface Science, **261** (2012) 759-763.
15. Z-P. Sun, L. Liu, L. Zhang, and D.-Z. Jia, *Rapid synthesis of ZnO nano-rods by one-step, room-temperature, solid-state reaction and their gas-sensing properties*, Nanotechnology, **17** (2006) 2266.
16. Y. Cao, P. Hu, W. Pan, Y. Huang, and D. Jia, *Methanal and xylene sensors based on ZnO nanoparticles and nanorods prepared by room-temperature solid-state chemical reaction*, Sensors and Actuators B, **134** (2008) 462-466.
17. T. Krishnakumar, R. Jayaprakash, N. Pinna, N. Donato, A. Bonavita, G. Micali, and G. Neri, *CO gas sensing of ZnO nanostructures synthesized by an assisted μ wave wet chemical route*, Sensors and Actuators B, **143** (2009) 198-204.

18. M-W. Ahn, K-S. Park, J-H. Heo, D-W. Kim, K.J. Choi, and J.-G. Park, *On-chip fabrication of ZnO-nanowire gas sensor with high gas sensitivity*, Sensors and Actuators B, **138** (2009) 168-173.
19. L. Li, H. Yang, H. Zhao, J. Yu, J. Ma, L. An, and X. Wang, *Hydrothermal synthesis and gas sensing properties of single-crystalline ultralong ZnO nanowires*, Applied Physics A, **98** (2010) 635-641.
20. Q. Qia, T. Zhang, L. Liu, and X. Zheng, *Synthesis and toluene sensing properties of SnO₂ nanofibers*, Sensors and Actuators B, **137** (2009) 471-475.
21. Z. Zhang, X. Li, C. Wang, L. Wei, Y. Liu, and C. Shao, *ZnO Hollow Nanofibers: Fabrication from Facile Single Capillary Electrospinning and Applications in Gas Sensors*, Journal of Physical Chemistry C, **113** (2009) 19397.
22. Y. Zeng, T. Zhang, L. Wang, M. Kang, H. Fan, R. Wang, and Y. He, *Enhanced toluene sensing characteristics of TiO₂-doped flowerlike ZnO nanostructures*, Sensors and Actuators B, **140** (2009) 73-78.
23. S. Bai, L. Chen, D. Li, W. Yang, P. Yang, Z. Liu, A. Chen, and C.C. Liu, *Different morphologies of ZnO nanorods and their sensing property*, Sensors and Actuators B, **146** (2010) 129-137.
24. J. Huang, Y. Wu, C. Gu, M. Zhai, K. Yu, M. Yang, and J. Liu, *Large-scale synthesis of flowerlike ZnO nanostructure by a simple chemical solution route and its gas-sensing property*, Sensors and Actuators B, **146** (2010) 206-212.
25. B. Geng, J. Liu, and C. Wang, *Multi-layer ZnO architectures: Polymer induced synthesis and their application as gas sensors*, Sensors and Actuators B, **150** (2010) 742-748.
26. M. Zhao, X. Wang, L. Ning, J. Jia, X. Li, and L. Cao, *Electrospun Cu-doped ZnO nanofibers for H₂S sensing*, Sensors and Actuators B, **156** (2011) 588.
27. X. Jia, H. Fana, M. Afzaalb, X. Wuc, and P. O'Brien, *Solid state synthesis of tin-doped ZnO at room temperature: Characterization and its enhanced gas sensing*

- and photocatalytic properties*, Journal of Hazardous Materials, **193** (2011) 194-199.
28. S. Wei, Y. Zhang, and M. Zhou, *Toluene sensing properties of SnO₂-ZnO hollow nanofibers fabricated from single capillary electrospinning*, Solid State Communications, **151** (2011) 895.
29. W. Guo, T. Liu, H. Zhang, R. Sun, Y. Chen, W. Zeng, and Z. Wang, *Gas-sensing performance enhancement in ZnO nanostructures by hierarchical morphology*, Sensors and Actuators B, **166** (2012) 492-499.
30. C. Gu, L. Shanshan, J. Huang, C. Shi, and J. Liu, *Preferential growth of long ZnO nanowires and its application in gas sensor*, Sensors and Actuators B, **177** (2013) 453-459.
31. D. Calestani, M. Zha, R. Mosca, A. Zappettini, M.C. Carotta, V. Di Natale, and L. Zanotti, *Growth of ZnO tetrapods for nanostructure-based gas sensors*, sensors and Actuators B, **144** (2010) 472-478.
32. S. Santra, P.K. Guha, S.Z. Ali, P. Hiralal, H.E. Unalan, J.A. Covington, G.A.J. Amaratunga, W.I. Milne, J.W. Gardner, and F. Udrea, *ZnO nanowires grown on SOI CMOS substrate for ethanol sensing*, Sensors and Actuators B, **146** (2010) 586-590.
33. Y. Zeng, T. Zhang, M. Yuan, M. Kang, G. Lu, R. Wang, H. Fan, Y. He, and H. Yang, *Growth and selective acetone detection based on ZnO nanorod arrays*, Sensors and Actuators B, **143** (2009) 93-98.
34. T-J. Hsueh, C-L. Hsu, S-J. Chang, and I.-C. Chen, *Laterally grown ZnO nanowire ethanol gas sensors*, Sensors and Actuators B, **126** (2007) 473-477.
35. N. Kamal Singh, S. Shrivastava, S. Rath, and S. Annapoorni, *Optical and room temperature sensing properties of highly oxygen deficient flower-like ZnO nanostructures*, Applied Surface Science, **257** (2010) 1544-1549.
36. L.J. Brillson and Y. Lu, *ZnO Schottky barriers and Ohmic contacts*, Journal of Applied Physics, **109** (2011) 121301.

37. C.M. Chang, M.H. Hon, and I.C. Leu, *Preparation of ZnO nanorod arrays with tailored defect-related characteristics and their effect on the ethanol gas sensing performance*, Sensors and Actuators B, **151** (2010) 15-20.
38. K. Vanheusden, W.L. Warren, C.H. Seager, D.R. Tallant, and J.A. Voigt, *Mechanisms behind green photoluminescence in ZnO phosphore powders*, Journal of Applied Physics, **79** (1996) 7983-7990.
39. M. Liu, A.H. Kitai, and P. Masher, *Point defects and luminescence centers in ZnO an ZnO:Mn (doped)*, Journal of Luminescence, **54** (1992) 35-42.
40. Q. Wan, Q.H. Li, Y.J. Chen, T.H. Wang, X.L. He, J.P. Li, and C.L. Lin, *Fabrication and ethanol sensing characteristics of ZnO nanowire gas sensors*, Applied Physics Letters, **84** (2004) 3654-3656.
41. L. Wang, Y. Kang, X. Liu, S. Zhang, W. Huang, and S. Wang, *ZnO nanorod gas sensor for ethanol detection*, Sensors and Actuators B, **162** (2012) 237-243.

Conclusions générales et perspectives

Les capteurs de gaz à base d'oxydes métalliques sont peu onéreux et facilement miniaturisables. De plus, la nanostructuration de la couche sensible permet d'améliorer leurs performances, leur conférant une bonne sensibilité pour des temps de réponse courts.

Le ZnO est un semi-conducteur à large gap direct (3,37 eV) avec d'intéressantes propriétés envisagées dans divers domaines. Il a démontré des propriétés de détection des gaz et peut être décliné sous une grande variété de nanostructures. Les nanofils de ZnO présentent un grand rapport *Surface/Volume* et sont, à ce titre, très étudiés en tant que capteur de gaz. Une étude bibliographique a permis de situer notre travail dans l'état actuel de la recherche.

Notre première étude s'est portée sur l'élaboration de nanofils de ZnO par voie hydrothermale, qui est à ce jour l'une des méthodes de synthèse les plus économiques. L'étude systématique des différents paramètres de synthèse tels que le pH et la température de la solution de croissance, le temps de croissance mais également l'influence de la température initiale de croissance nous a permis d'obtenir un réseau homogène de nanofils de ZnO, sur une surface de l'ordre du centimètre carré. Nous avons constaté que la couche tampon doit être plongée à la température de la croissance afin d'obtenir des nanofils homogènes en distribution de taille et en diamètre le long des fils. Les conditions optimales d'élaboration ont été déterminées : pH = 7,0 et T = 90°C. Deux régimes de croissance ont été observés avec des vitesses de croissance respectives de 10 nm/min, pour le début de la croissance jusqu'à 60 min, et de 3 nm/min au-delà.

La caractérisation par diffraction de rayons X a montré que les nanofils de ZnO étaient préférentiellement orientés suivant l'axe *c*. La microstructure observée par

microscopie électronique en transmission a révélé une excellente monocristallinité des nanofils. L'étude des propriétés optiques par photoluminescence a montré une augmentation de l'intensité relative aux défauts avec le temps de croissance, à savoir une augmentation préférentielle des atomes d'oxygène dans la structure cristalline du ZnO (interstitiels) et en surface des nanofils. Le taux de défauts contenus dans les nanofils s'est vu modifié suite à un traitement thermique, un mécanisme a été proposé afin d'expliquer l'évolution des défauts au cours de la croissance et après recuit. Nous avons remarqué que notre méthode d'élaboration par voie hydrothermale conduit à la formation de nanofils de ZnO riche en oxygène.

Dans la seconde partie de ce travail, les études des propriétés de détection de nanofils de ZnO sous éthanol par conductimétrie et spectroscopie optique UV ont donné quelques résultats préliminaires très encourageants. Un banc de mesure a été spécialement conçu afin de pouvoir réaliser les mesures électrique et optique séparément et/ou simultanément. Les mesures électriques montrent que la diminution de la résistance est proportionnelle à la concentration d'éthanol injecté. Une réponse de quelques centaines de secondes à 70°C a été estimée. Les mesures optiques ont révélé une diminution d'absorbance avec l'introduction de gaz sans variation de la valeur de bandgap du ZnO.

Au terme de cette thèse de nombreuses perspectives sont envisageables en ce qui concerne l'élaboration mais également pour la partie concernant la détection des gaz. La détermination de la surface spécifique des échantillons synthétisés en fonction du temps de croissance permettra de connaître la surface réelle disponible pour le gaz. Une nouvelle étude pourra être réalisée sur la synthèse afin de déposer les nanofils de ZnO sur un substrat d'aluminium. La conception d'un capteur intégrant un système de chauffage permettra un contrôle de la température de fonctionnement ainsi qu'une augmentation de la sensibilité pour une diminution des temps de réaction. L'étude des propriétés de détection des échantillons synthétisés en fonction du temps de croissance permettra de relier la sensibilité à la surface spécifique et ce pour différents gaz.

$y = \frac{A}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(x-\lambda)^2}{2\sigma^2}\right)$			
	G1	G2	G3
30 min	$\lambda_1 = 525 \text{ nm}$ $\sigma_1 = 20$ $A_1 = 3,00 \cdot 10^5$	$\lambda_2 = 580 \text{ nm}$ $\sigma_2 = 46$ $A_2 = 2,00 \cdot 10^6$	$\lambda_3 = 660 \text{ nm}$ $\sigma_3 = 53$ $A_3 = 1,70 \cdot 10^6$
1h	$\lambda_1 = 525 \text{ nm}$ $\sigma_1 = 15$ $A_1 = 1,60 \cdot 10^5$	$\lambda_2 = 595 \text{ nm}$ $\sigma_2 = 48$ $A_2 = 2,08 \cdot 10^6$	$\lambda_3 = 680 \text{ nm}$ $\sigma_3 = 40$ $A_3 = 7,00 \cdot 10^5$
3h	$\lambda_1 = 525 \text{ nm}$ $\sigma_1 = 20$ $A_1 = 3,50 \cdot 10^5$	$\lambda_2 = 580 \text{ nm}$ $\sigma_2 = 40$ $A_2 = 2,70 \cdot 10^6$	$\lambda_3 = 650 \text{ nm}$ $\sigma_3 = 28$ $A_3 = 6,00 \cdot 10^5$
4h	$\lambda_1 = 525 \text{ nm}$ $\sigma_1 = 15$ $A_1 = 2,00 \cdot 10^5$	$\lambda_2 = 580 \text{ nm}$ $\sigma_2 = 42$ $A_2 = 6,10 \cdot 10^5$	$\lambda_3 = 660 \text{ nm}$ $\sigma_3 = 30$ $A_3 = 2,10 \cdot 10^6$
5h	$\lambda_1 = 525 \text{ nm}$ $\sigma_1 = 16$ $A_1 = 5,00 \cdot 10^5$	$\lambda_2 = 575 \text{ nm}$ $\sigma_2 = 37$ $A_2 = 7,60 \cdot 10^6$	$\lambda_3 = 660 \text{ nm}$ $\sigma_3 = 47$ $A_3 = 2,40 \cdot 10^6$
6h	$\lambda_1 = 525 \text{ nm}$ $\sigma_1 = 20$ $A_1 = 3,00 \cdot 10^5$	$\lambda_2 = 580 \text{ nm}$ $\sigma_2 = 36$ $A_2 = 7,50 \cdot 10^6$	$\lambda_3 = 660 \text{ nm}$ $\sigma_3 = 47$ $A_3 = 4,00 \cdot 10^6$

Tableau A1. Caractéristiques des gaussiennes utilisées pour la décomposition des spectres de photoluminescence des échantillons avant recuit.

Le Tableau A1 regroupe les caractéristiques des gaussiennes utilisées pour la déconvolution des spectres de photoluminescence de la Figure II-51.

	G1A.	G2A.	G3A.
30 minA.	$\lambda_1 = 525 \text{ nm}$ $\sigma_1 = 20$ $A_1 = 1,00 \cdot 10^5$	$\lambda_2 = 595 \text{ nm}$ $\sigma_2 = 37$ $A_2 = 3,28 \cdot 10^6$	$\lambda_3 = 660 \text{ nm}$ $\sigma_3 = 35$ $A_3 = 2,90 \cdot 10^6$
1A.	$\lambda_1 = 525 \text{ nm}$ $\sigma_1 = 15$ $A_1 = 1,00 \cdot 10^5$	$\lambda_2 = 600 \text{ nm}$ $\sigma_2 = 36$ $A_2 = 2,60 \cdot 10^6$	$\lambda_3 = 670 \text{ nm}$ $\sigma_3 = 30$ $A_3 = 1,40 \cdot 10^6$
3hA.	$\lambda_1 = 525 \text{ nm}$ $\sigma_1 = 20$ $A_1 = 1,70 \cdot 10^5$	$\lambda_2 = 595 \text{ nm}$ $\sigma_2 = 38$ $A_2 = 2,70 \cdot 10^6$	$\lambda_3 = 665 \text{ nm}$ $\sigma_3 = 27$ $A_3 = 1,15 \cdot 10^6$
4hA.	$\lambda_1 = 525 \text{ nm}$ $\sigma_1 = 15$ $A_1 = 5,00 \cdot 10^4$	$\lambda_2 = 605 \text{ nm}$ $\sigma_2 = 40$ $A_2 = 2,60 \cdot 10^6$	$\lambda_3 = 665 \text{ nm}$ $\sigma_3 = 38$ $A_3 = 1,60 \cdot 10^6$
5hA.	$\lambda_1 = 525 \text{ nm}$ $\sigma_1 = 25$ $A_1 = 2,60 \cdot 10^5$	$\lambda_2 = 595 \text{ nm}$ $\sigma_2 = 35$ $A_2 = 1,70 \cdot 10^6$	$\lambda_3 = 665 \text{ nm}$ $\sigma_3 = 30$ $A_3 = 1,15 \cdot 10^6$
6hA.	$\lambda_1 = 525 \text{ nm}$ $\sigma_1 = 25$ $A_1 = 1,20 \cdot 10^5$	$\lambda_2 = 595 \text{ nm}$ $\sigma_2 = 15$ $A_2 = 2,05 \cdot 10^6$	$\lambda_3 = 660 \text{ nm}$ $\sigma_3 = 33$ $A_3 = 1,00 \cdot 10^6$

Tableau A2. Caractéristiques des gaussiennes utilisées pour la décomposition des spectres de photoluminescence des échantillons après recuits.

Le Tableau A2 regroupe les caractéristiques des gaussiennes utilisées pour la déconvolution des spectres de photoluminescence de la Figure II-57.

Productions scientifiques

- [1] Yamin Leprince-Wang, Clotaire Chevalier-César, Martine Capo-Chichi and Dapeng Yu
"Elaboration of ZnO nanowire arrays and their applications on green energy and environment"
3^{ème} Colloque National sur ZnO, 05-06 Juin 2012, Paris, France
- [2] Clotaire Chevalier-César, Martine Capo-Chichi, Yamin Leprince-Wang
"Growth studies of ZnO nanowire arrays via hydrothermal method" (*Oral presentation*)
Junior Euromat 2012, July 23-27, 2012, Lausanne, Switzerland.
- [3] Yamin Leprince-Wang, Martine Capo-Chichi, Clotaire Chevalier-César, Tayeb Brouri, Kevin Laurent and Dapeng Yu
"Growth studies and physical properties of ZnO nanowire arrays"
International Workshop on ZnO 2012 (IWZnO2012), September 11-14, 2012, Nice, France
- [4] Clotaire Chevalier-César, Martine Capo-Chichi, Yamin Leprince-Wang
"Sensing properties under EtOH gas of ZnO nanowire arrays synthesized via hydrothermal method" (*Oral presentation*)
GDR Nanofils Nanotubes Semiconducteurs (NNS), November 13-14, 2012, Rennes, France
- [5] Clotaire Chevalier-César, Martine Capo-Chichi and Yamin Leprince-Wang
"Well controlled ZnO nanowire arrays and their gas sensing properties" (*Oral presentation*)
4^{ème} Colloque National sur ZnO, 24-25 Juin 2013, Villetaneuse, France
- [6] Clotaire Chevalier-César, Martine Capo-Chichi, Yamin Leprince-Wang
"Growth mechanism study of ZnO nanowire arrays via hydrothermal method"
Applied Physics A: Materials Science & Processing, (2013) DOI 10.1007/s00339-013-7908-8.

Résumé

Les capteurs de gaz à base d'oxydes métalliques connaissent un engouement croissant pour des applications industrielles, militaires et environnementales. Néanmoins, ces capteurs se montrent peu sélectifs et nécessitent des températures de travail élevées pour obtenir une bonne sensibilité. La nanostructuration des matériaux permet d'augmenter la surface de réaction entre le gaz et le matériau hôte, améliorant ainsi la performance du capteur.

ZnO est un semi-conducteur à large gap direct (3,37 eV) possédant de nombreuses propriétés physico-chimiques intéressantes, et aussi un matériau très prometteur pour les capteurs de gaz de type oxyde métallique. L'Elaboration de nanostructures de ZnO a conduit à un grand nombre d'études pour divers domaines d'applications.

Dans ce contexte, cette thèse a pour objectif la synthèse des réseaux de nanofils de ZnO par voie hydrothermale et l'étude de leurs propriétés de détection. La première partie de ce travail porte sur l'étude systématique des différents paramètres influençant la synthèse des nanofils de ZnO. Les résultats montrent que la température de croissance, le pH de la solution et le temps de croissance influent sur la morphologie des nanofils de ZnO. Des nanofils avec un facteur d'aspect proche de 30 ont été obtenus sous conditions d'élaboration optimisées.

La seconde partie de ce travail consiste en l'étude des propriétés de détection de nanofils de ZnO, par des méthodes électrique et optique. Les mesures électriques montrent une variation de résistance des nanofils, tandis que l'absorption UV révèle une variation de l'absorbance en présence du gaz. Une diminution de la résistance et de l'absorbance ont été observées lors de la présence d'un gaz réducteur tel que l'éthanol.

Mots clés : ZnO, réseau de nanofils, méthode hydrothermale, détection de gaz

Summary

Metal oxides based gas sensors are widely used in industrial, military and environmental applications. But the main fault of these sensors remains on their lack of selectivity and requiring high working temperature to obtain a good sensitivity. Nanostructuration of the materials presents an efficient way to enhance the reaction surface between gas and the host material, thus improving the sensor performance.

ZnO is an n-type semiconductor with large bandgap energy of 3.37 eV at room temperature owning many interesting physical and chemical properties, and is also very sensitive for reducing gases. In recent years, many studies develop and improve the ZnO related nanostructures for various applications.

The goal of this thesis consists in the synthesis of the ZnO nanowire arrays via hydrothermal method and the study of their sensing properties. The first part of this work shows a systematic study of the various influencing parameters during the ZnO nanowire synthesis. The results show that the growth temperature, the solution pH value and the growth time influence the nanowire morphology. Nanowires with an aspect ratio about 30 have been obtained under optimized growth conditions.

The second part of this work consists of the study of the ZnO nanowire sensing properties, using both electrical and optical methods. The electrical measurements show a resistivity variation of the nanowires, while the UV absorption spectra reveal a change in the absorbance under injected gas. A resistivity reduction and an absorbance decreasing of the ZnO nanowires were observed under injected reducing gas such as ethanol.

Key words: ZnO, nanowire arrays, hydrothermal method, gas sensing