



**HAL**  
open science

# Capteurs à base d'assemblages discontinus organisés pour la détection spécifique de gaz

Linda Baklouti

► **To cite this version:**

Linda Baklouti. Capteurs à base d'assemblages discontinus organisés pour la détection spécifique de gaz. Autre. Université Montpellier, 2016. Français. NNT : 2016MONTT198 . tel-01757900

**HAL Id: tel-01757900**

**<https://theses.hal.science/tel-01757900v1>**

Submitted on 4 Apr 2018

**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

Pour obtenir le grade de  
**Docteur**

**Délivré par l'Université de Montpellier**

**Préparée au sein de l'école doctorale  
Sciences chimiques Balard 459**

**Et de l'unité de recherche Institut Charles Gerhardt  
de Montpellier**

**Equipe Agrégats, Interfaces et Matériaux pour l'Energie  
UMR CNRS 5253**

**Spécialité : Chimie et physicochimie des matériaux**

**Présentée par Linda BAKLOUTI**

**CAPTEURS A BASE D'ASSEMBLAGES  
DISCONTINUS ORGANISES POUR LA  
DETECTION SPECIFIQUE DE GAZ**

**Soutenue le 13 Décembre 2016 devant le jury composé de**

M. Khalifa AGUIR, Professeur, Université d'Aix-Marseille	Rapporteur
Mme. Myrtil KAHN, Chargée de Recherche CNRS, Université de Toulouse	Rapporteur
M. Yannick GUARI, Directeur de Recherche CNRS, ICGM	Président du jury
M. Mikhael BECHELANY, Chargé de Recherche CNRS, IEM Montpellier	Invité
M. Frédéric FAVIER, Directeur de Recherche CNRS, ICGM	Directeur de thèse







## Remerciements

Ces travaux de thèse ont été réalisés au sein de l'équipe AIME (Agrégats, Interfaces et Matériaux pour l'Énergie) de l'ICGM (Institut Charles Gerhardt de Montpellier) de l'Université Montpellier. Mes premiers remerciements vont naturellement à la directrice du laboratoire, M<sup>me</sup> Deborah Jones qui m'a accueillie dans cette équipe et assuré les meilleures conditions de travail dans son laboratoire.

Je tiens à remercier Monsieur Khalifa Aguir de l'université d'Aix-Marseille et Madame Myrtil Khan de l'université de Toulouse pour avoir accepté de participer à mon jury de thèse en qualité de rapporteurs. Que Monsieur Yannick Guari de l'université de Montpellier reçoive également tous mes remerciements pour avoir accepté la présidence du jury. Je remercie également Monsieur Mikhael Bechelany de l'Institut Européen des Membranes de Montpellier pour l'honneur qu'il me fait de participer à mon jury de thèse.

Au terme de ce travail, je voudrais bien exprimer mes vifs remerciements à mon directeur de thèse, Frédéric Favier, pour la qualité de son encadrement, sa disponibilité, sa grande amabilité, ses encouragements incessants durant la thèse et pour toutes les conversations intéressantes et fructueuses.

Je souhaite également remercier tous les camarades de laboratoire et de bureau, titulaires et non-titulaires : Laura, les deux Paul, Visot, Pierre, Alia, Philippe, Alix, Stefano, Aurélien, Marie-Pierre, Cathy, Tatyana, et un très grand merci à mon grand frère de l'aventure Khalil. Merci à mes amies Mariem.B, Mariem.M, Marwa, Sara, Feriel et Rahma. J'en oublie certainement encore et je m'en excuse.

J'aimerais enfin dédier ce manuscrit à toute ma famille, et en particulier à mes parents, mes frères et mon fiancé qui m'ont soutenu pendant ces trois années de thèse.



## Table des matières

### **Chapitre I : Introduction et état de l'art:**

Introduction .....	13
I- Aperçu sur les gaz cibles: .....	14
I-1 Le dihydrogène H <sub>2</sub> : .....	14
I-2 L'ammoniac NH <sub>3</sub> : .....	15
II- Qu'est-ce qu'un capteur de gaz? .....	17
II-1 Capteur chimique: .....	17
II-2 Caractéristiques d'un capteur de gaz: .....	18
III- Types de capteurs de gaz: .....	18
III-1 Capteurs optiques: .....	18
III-2 Capteurs acoustiques: .....	20
III-2-1 Les dispositifs à ondes acoustiques de volume (BAW) résonateurs: .....	21
III-2-2 Les dispositifs à ondes acoustiques de surface (SAW): .....	21
III-2-3 Les dispositifs à ondes de flexion dans les plaques (FPW): .....	22
III-2-4 Les dispositifs à ondes acoustiques dans les tiges fines: .....	22
III-2-5 Les structures cantilever: .....	22
III-3 Capteurs électrochimiques: .....	22
III-3-1 Capteurs potentiométriques: .....	23
III-3-2 Capteurs ampérométriques: .....	23
III-4 Capteurs calorimétriques: .....	24
III-4-1 Capteurs catalytiques: .....	25
III-4-2 Capteurs à conductivité thermique: .....	25
III-5 Capteurs résistifs: .....	26
III-5-1 Capteurs à base d'oxydes métalliques: .....	27
III-5-2 Capteurs résistifs à base des matériaux non oxydes: .....	30
III-5-2-1 Les polymères: .....	30
III-5-2-2 Les nanotubes de carbone: .....	32
III-5-2-3 Les métaux: .....	35
III-5-2-4 Les matériaux de type cœur-coquille: .....	37
IV-Assemblage de nanoparticules: .....	42
IV-1 Types d'assemblage: .....	42
IV-2 Techniques d'assemblage de nanoparticules: .....	44

V-Structure du manuscrit de thèse: .....	46
VI-Références bibliographiques:.....	48

## **Chapitre II: Capteurs de H<sub>2</sub> à base de nanoparticules cœur-coquilles Au@ZnO obtenus par la méthode de Langmuir-Blodgett:**

Introduction .....	63
I-Synthèse et caractérisations des nanoparticules: .....	64
I-1 Matériels et méthodes:.....	64
I-2 Synthèse des nanoparticules d'or: .....	65
I-3 Caractérisations des nanoparticules d'or: .....	67
I-3-1 Microscopie électronique en transmission MET:.....	67
I-3-2 Spectroscopie UV-Visible:.....	68
I-4 Synthèse des nanoparticules cœurs-coquilles Au@ZnO:.....	68
I-4-1 Synthèses hydrothermale et caractérisation par diffraction des rayons X: .....	69
I-4-2 Synthèse micro-ondes et synthèse par voie chimique douce: .....	71
i/ Caractérisations par microscopie électronique à balayage (MEB): .....	72
I-4-3 Synthèse par voie chimique douce: .....	74
ii/ Caractérisations par microscopie électronique à balayage (MEB): .....	76
iii/ Analyse par diffraction X MEB-EDX: .....	77
iii/ Caractérisations par microscopie électronique en transmission MET:.....	77
iv/ Spectroscopie UV-Visible : .....	80
II-Fabrication des capteurs et tests de détection: .....	80
II-1 Fabrication des capteurs à base de NPs Au@ZnO par la méthode de Langmuir-Blodgett: .....	80
II-2 Caractérisation par microscopie électronique à balayage MEB des films formés par la méthode Langmuir-Blodgett .....	83
II-3 Mesures électriques pour la détection du dihydrogène H <sub>2</sub> :.....	85
II-4 Mécanisme de détection: .....	87
II-5 Mesures de désorption thermo programmée (TPD) et de réduction thermo programmée (TPR):.....	93
III- Conclusions:.....	97
VI- Références bibliographiques:.....	98

### **Chapitre III : Capteurs de H<sub>2</sub> à base d'assemblage de nanoparticules cœurs-coquilles Au@SnO<sub>2</sub> obtenues par la méthode de Langmuir-Blodgett:**

Introduction .....	105
I-Synthèse et caractérisations des nanoparticules Au@SnO <sub>2</sub> : .....	106
I-1 Synthèse des nanoparticules Au@SnO <sub>2</sub> : .....	106
I-2 Caractérisations des nanoparticules Au@SnO <sub>2</sub> : .....	106
I-2-1 Spectroscopie UV-Visible : .....	106
I-2-2 Diffraction des rayons X et MEB-EDX: .....	107
I-2-3 Microscopie électronique en transmission MET: .....	108
II- Assemblage des nanoparticules cœur-coquille Au@SnO <sub>2</sub> par la méthode de Langmuir-Blodgett et caractérisations du film: .....	109
II-1 Assemblage des nanoparticules cœur-coquille Au@SnO <sub>2</sub> : .....	109
II-2 Microscopie électronique en transmission MET et microscopie électronique à balayage MEB: .....	110
III- Mesures électriques pour la détection du dihydrogène H <sub>2</sub> et discussion des mécanismes de détection: .....	111
IV- Conclusions: .....	128
V-Références bibliographiques: .....	129

### **Chapitre IV : Capteurs de NH<sub>3</sub> à base de nanoparticules cœurs-coquilles Au@Ag et de nanoparticules d'argent obtenus par la méthode de Langmuir-Blodgett et à base de films denses d'argent :**

Introduction .....	135
I- Synthèse et caractérisations des nanoparticules: .....	136
I-1 Synthèse des nanoparticules Au@Ag: .....	136
I-2 Caractérisations des nanoparticules Au@Ag: .....	137
I-2-1 Spectroscopie UV-Visible: .....	137
I-2-2 Diffraction des rayons X: .....	138
I-2-3 Analyse par diffraction X MEB-EDX: .....	138
I-2-4 Caractérisation par microscopie électronique en transmission MET: .....	139
II- Assemblage des nanoparticules cœur-coquille Au@Ag par la méthode de Langmuir-Blodgett et fabrication des capteurs: .....	142

II-1 Formation de films à base de nanoparticules Au@Ag par la méthode de Langmuir-Blodgett: .....	142
II-2 Caractérisation des films formés par la méthode de Langmuir-Blodgett par microscopie électronique à balayage MEB: .....	143
III-Mesures électriques pour la détection de NH <sub>3</sub> : .....	143
IV-Synthèse et caractérisations des nanoparticules d'argent: .....	148
IV-1 Synthèse des nanoparticules d'argent: .....	148
IV-2 Spectroscopie UV-Visible: .....	148
IV-3 Microscopie électronique en transmission MET: .....	149
V-Assemblage des nanoparticules d'argent par la méthode de Langmuir-Blodgett et tests en détection sous NH <sub>3</sub> : .....	150
V-1 Assemblage des nanoparticules d'argent : .....	150
V-2 Caractérisation d'un film à base de nanoparticules d'argent par microscopie électronique à balayage MEB et par microscopie électronique en transmission MET: .....	150
VI- Tests en détection des capteurs à base d'assemblage 2D des nanoparticules d'argent: ..	151
VII- Capteurs à base de films d'argent obtenus par dépôt physique (pulvérisation cathodique): .....	152
VII-1 Dépôt des films minces d'argent par pulvérisation cathodique: .....	152
VII-2 Mesures électriques de détection de NH <sub>3</sub> : .....	153
VIII-Mécanisme de détection: .....	158
IX Conclusions: .....	163
X- Références bibliographiques: .....	164
<b>Chapitre V: Conclusions générales et perspectives</b> .....	169
<b>Annexes</b> .....	175





## Chapitre I : Introduction et état de l'art:

Introduction .....	13
I-Aperçu sur les gaz cibles: .....	14
I-1 Le dihydrogène H <sub>2</sub> :.....	14
I-2 L'ammoniac NH <sub>3</sub> :.....	15
II- Qu'est-ce qu'un capteur de gaz? .....	17
II-1 Capteur chimique: .....	17
II-2 Caractéristiques d'un capteur de gaz:.....	18
III- Types de capteurs de gaz: .....	18
III-1 Capteurs optiques:.....	18
III-2 Capteurs acoustiques:.....	20
III-2-1 Les dispositifs à ondes acoustiques de volume (BAW) résonateurs: .....	21
III-2-2 Les dispositifs à ondes acoustiques de surface (SAW): .....	21
III-2-3 Les dispositifs à ondes de flexion dans les plaques (FPW):.....	22
III-2-4 Les dispositifs à ondes acoustiques dans les tiges fines: .....	22
III-2-5 Les structures cantilever: .....	22
III-3 Capteurs électrochimiques: .....	22
III-3-1 Capteurs potentiométriques: .....	23
III-3-2 Capteurs ampérométriques: .....	23
III-4 Capteurs calorimétriques: .....	24
III-4-1 Capteurs catalytiques: .....	25
III-4-2 Capteurs à conductivité thermique: .....	25
III-5 Capteurs résistifs: .....	26
III-5-1 Capteurs à base d'oxydes métalliques: .....	27
III-5-2 Capteurs résistifs à base des matériaux non oxydes: .....	30
III-5-2-1 Les polymères: .....	30
III-5-2-2 Les nanotubes de carbone: .....	32
III-5-2-3 Les métaux: .....	35
III-5-2-4 Les matériaux de type cœur-coquille: .....	37
IV-Assemblage de nanoparticules:.....	42
IV-1 Types d'assemblage:.....	42
IV-2 Techniques d'assemblage de nanoparticules: .....	44
V-Structure du manuscrit de thèse: .....	46

VI-Références bibliographiques:..... 48

## Introduction

L'atmosphère dans laquelle nous vivons contient plusieurs types d'espèces chimiques naturelles et artificielles dont certaines sont vitales tandis que d'autres sont plus ou moins nocives. Les gaz vitaux tels que l'oxygène et l'humidité doivent être maintenus à des niveaux adéquats dans les atmosphères de vie alors que les gaz dangereux doivent être contrôlés pour que leurs niveaux restent en dessous des limites fixées [1].

Les besoins spécifiques de la détection et de la surveillance des gaz sont apparues en particulier quand les combustibles organiques et d'autres produits chimiques sont devenus une partie essentielle dans les activités industrielles ainsi que dans la vie domestique et quand la prise de conscience de la nécessité de protéger l'environnement est devenue plus importante [2]. Actuellement, les besoins de détection sont nécessaires dans les trois grandes catégories de gaz suivantes :

- a) L'oxygène : en relation avec la surveillance des atmosphères respirables et pour le contrôle des processus de combustion (chaudière et moteurs à combustion interne). Les concentrations à surveiller sont de l'ordre de 20% pour la première application et entre 0 et 5% pour la deuxième application.
- b) Les gaz inflammables : afin d'éviter les accidents indésirables comme les incendies et les explosions. Dans ce cas, les concentrations à mesurer sont de l'ordre des limites inférieures d'explosivité qui, pour la plupart des gaz, sont à quelques pour cent.
- c) Les gaz toxiques : le besoin est de surveiller les gaz toxiques dans l'air autour des limites d'exposition qui sont de l'ordre de quelques ppm.

Les technologies de détection sont de plus en plus importantes en raison de leur applications étendues dans plusieurs domaines, notamment la production industrielle (exemple: la production du méthane dans les mines) [3, 4], l'industrie automobile (exemple: la détection des gaz polluants produits par les véhicules) [5-7], les applications médicales (exemple les nez électroniques qui simulent le système olfactif humain) [8, 9], la surveillance de la qualité de l'air (exemple : la détection du monoxyde de carbone) [10, 11], et les études environnementales (exemple : la surveillance des gaz à effet de serre) [12-14].

En raison de cette vaste gamme d'applications, le besoin d'avoir des capteurs à faible coût, de petite taille, ne consommant pas beaucoup d'énergie et fiables, a augmenté au cours des années et a déclenché un énorme travail de recherche dans le monde [15].

Dans ce cadre, les nanomatériaux ont montré un grand potentiel en tant que matériaux sensibles pour des applications de détection de gaz. En effet, ils présentent l'avantage d'avoir

un ratio surface/volume élevé ainsi qu'une grande surface spécifique [16]. La surface spécifique est essentielle à l'adsorption des gaz cibles. Elle est corrélée à la sensibilité du capteur et à l'intensité du signal de réponse [17].

## **I-Aperçu sur les gaz cibles:**

### **I-1 Le dihydrogène H<sub>2</sub>:**

L'hydrogène est l'élément le plus abondant dans la nature, mais moins de 1% de cet hydrogène est présent sous forme moléculaire H<sub>2</sub>. La majorité écrasante est liée chimiquement sous forme de H<sub>2</sub>O et une partie est liée à des hydrocarbures liquides ou gazeux [18].

Il s'agit d'un gaz incolore, inodore et insipide. Il est donc indétectable par les sens humains. Ce gaz n'est pas toxique mais il est extrêmement inflammable, d'où la nécessité d'avoir des moyens de détecter sa présence et de quantifier sa concentration. La rapidité et la précision de la mesure sont essentielles afin d'éviter la formation de mélanges explosifs et prévenir ainsi le risque d'une explosion [19].

Le dihydrogène est un gaz très léger, en effet, il possède une très faible densité ( $\rho_{H_2}=0,0899 \text{ kg/m}^3$ ). Son coefficient de diffusion est élevé ( $0,61 \text{ cm}^2/\text{s}$  dans l'air). Ce qui signifie qu'en milieu ouvert, le dihydrogène peut s'élever et se diluer. Par contre, il représente un facteur de risque important en milieu intérieur [19].

H<sub>2</sub> est explosif dans une gamme de concentrations étendue allant de 4% de H<sub>2</sub> dans l'air (limite inférieure d'explosivité) jusqu'à 75% (limite supérieure d'explosivité). L'énergie nécessaire à l'explosion est très faible (0,017 mJ) [19].

La combustion de H<sub>2</sub> est très exothermique et sa chaleur de combustion est très importante à  $141,79 \text{ MJ.Kg}^{-1}$ . Cette valeur est trois fois supérieurs à celles d'autres combustibles chimiques (par exemple, la valeur équivalente d'hydrocarbures liquides est de  $47 \text{ MJ.kg}^{-1}$ ) [18]. La flamme de combustion se propage très vite ( $2,65 \text{ m/s}$ ) et l'effet de la détonation est très important en raison de la diffusion accrue de l'hydrogène dans l'air. Deux types d'explosions peuvent ainsi avoir lieu : une création d'une onde de surpression et/ou d'un front de flamme libérant soudainement l'énergie [20].

- La déflagration : le front de flamme se propage à une vitesse inférieure à celle du son dans l'air, les gaz non enflammés sont comprimés par l'expansion en volume et entraînent une augmentation continue de la surpression. La déflagration se produit quand la concentration de H<sub>2</sub> dans l'air est entre 4 et 18% et entre 59 et 57%.

- La détonation : le front de flamme se propage à une vitesse supérieure à celle du son. Les flammes accompagnent la surpression et une onde de choc est propagée. La détonation se fait dans le domaine de concentration de H<sub>2</sub> dans l'air entre 18 et 59%.

Ces différentes caractéristiques physico-chimiques justifient la nécessité de prendre des précautions en terme de sécurité et par conséquent l'emploi de capteurs de sécurité ou de quantification [21-23].

Afin de répondre à ce besoin, une multitude de technologies de détection du dihydrogène ont été développées. Elles sont classées selon leurs principes de fonctionnement. En effet, ils existent des capteurs catalytiques, optiques, électrochimiques, acoustiques, résistifs etc [19, 23-27]. Les différents types de capteurs seront décrits dans les paragraphes suivants, mais au cours de ce travail de thèse on va s'intéresser exclusivement aux capteurs résistifs. Un bref aperçu sur les capteurs résistifs à hydrogène est également donné. Les couches sensibles de ces capteurs sont essentiellement basées sur des oxydes métalliques ou des métaux. Les couches d'oxydes utilisées peuvent être ZnO, SnO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>O, MoO<sub>3</sub> ou WO<sub>3</sub> [28, 29]. La conductivité des films sensibles diminue suite à l'exposition à l'hydrogène [30]. La sensibilité de ces films est améliorée par dopage au Pt, Pd, Au, Ag et Cu [31, 32].

Des couches sensibles métalliques sont également utilisées pour la détection du dihydrogène. Le palladium est le métal le plus utilisé pour ce type de capteur. L'adsorption de l'hydrogène induit la formation de l'hydrure de palladium qui résulte en une augmentation de la résistivité électrique du matériau [33]. Dans le but d'étendre la gamme de détection du dihydrogène, des alliages métalliques sont utilisés tels que Pd-Ni et Pd-Ag [34, 35].

### **I-2 L'ammoniac NH<sub>3</sub>:**

L'ammoniac est la molécule la plus répandue de la famille des nitrures d'hydrogène [36]. Dans les conditions normales de température et de pression, l'ammoniac se trouve à l'état gazeux. Il est incolore et caractérisé par une odeur piquante et irritante.

Il est utilisé dans la fabrication des engrais, il est aussi utilisé comme gaz réfrigérant et sert d'élément de base à la production d'autres composés tels que l'acide nitrique (HNO<sub>3</sub>), le nitrate d'ammonium (NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>) et l'urée (CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O). Il est également utilisé dans les élevages en tant que produits de dégradation de l'urée.

La présence de l'ammoniac naturel dépend de son constituant principal, l'azote. L'azote moléculaire représente 80% de l'atmosphère. C'est un nutriment essentiel à la croissance des plantes, mais la plupart de l'azote moléculaire est très peu bio disponible et suit un cycle de

transformations afin d'entrer dans l'écosystème. Les bactéries jouent un rôle fondamental dans ce cycle. Les processus naturels du cycle de l'azote responsables de la production de l'ammoniac sont la nitrification et l'ammonification [37]. Il existe des souches de bactéries capables de fixer l'azote et de le transformer en ammoniac. La plupart de cet ammoniac est transformé en ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ) du fait de l'acidité du milieu, l'ammonium est ensuite convertit en nitrites ( $\text{NO}_2^-$ ) et nitrates ( $\text{NO}_3^-$ ) par un processus de nitrification. Ces espèces sont assimilables par les plantes. D'autres bactéries peuvent transformer les nitrates en ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ) ou en ammoniac ( $\text{NH}_3$ ), il s'agit de l'ammonification [38].

L'ammoniac est un des composés chimiques les plus produits dans l'industrie (140 Mt en 2011) [39]. Le moyen de production le plus répandu est le procédé Haber-Bosch qui repose sur l'hydrogénation de l'azote moléculaire en présence de fer utilisé en tant que catalyseur sous des pressions entre 200 et 500 bars à 600 °C [40, 41].

L'ammoniac peut présenter des risques sur l'environnement et sur les êtres vivants. En effet, la dispersion de l'ammoniac dans les milieux aquatiques provoque un déséquilibre du cycle de l'azote qui entraîne des dégâts sévères sur la faune. Il s'agit d'un gaz peu inflammable, mais il peut former des mélanges explosifs avec l'air dans les limites de 15 à 28% en volume. Ce gaz est irritant, il agresse les yeux et les voies respiratoires [42].

Cette dangerosité rend nécessaire l'emploi de dispositifs de détection dans le but de surveiller les taux d'ammoniac dans les installations ou plus généralement dans l'environnement.

Les seuils de détection sont définis selon les applications. Ces valeurs sont données et classées en fonction des différentes applications dans le tableau suivant :

Application	Limites de détection	Temps de réponse demandé	Gamme de température	Remarques
<b>Environnementale</b> Surveillance des conditions ambiantes Mesures dans les écuries	0,1ppb-200ppm 1-25ppm	Minutes ~ 1min	0-40°C 10-40°C	Réduire la pollution environnementale Protéger les animaux d'élevage et les agriculteurs
<b>Automobile</b> Mesure de $\text{NH}_3$ émis des véhicules Contrôle de la qualité de l'air dans la cabine du passager	4-2000 g/min 50ppm	Secondes ~ 1s	Jusqu'à 300°C 0-40°C	L'émission de $\text{NH}_3$ n'est pas encore réglementée Les niveaux des $\text{NO}_x$ et CO sont principalement visés
<b>Chimique</b> Alarme de fuite	20-1000ppm	Minutes	Jusqu'à 500°C	Les concentrations élevées de $\text{NH}_3$ peuvent être explosives
<b>Médicale</b> Analyse de l'haleine	50-2000 ppb	~ 1min	20-40°C	Diagnostic d'ulcère gastroduodénal causé par des bactéries

**Tableau 1: Exigences relatives à la détection de l'ammoniac dans différents domaines d'applications [37].**

Une variété de dispositifs de détection reposant sur des principes de fonctionnement différents sont développés pour la détection de l'ammoniac tels que les dispositifs optiques, acoustiques,

catalytiques, ou résistifs avec des couches sensibles en polymères non conducteurs et en oxydes métalliques [43-50].

Plusieurs oxydes métalliques ont été utilisés pour la détection de l'ammoniac. Des films fins de ZnO sont sensibles à NH<sub>3</sub> entre 1 et 30 ppm à des températures entre 30 et 300 °C [51]. Des films de SnO<sub>2</sub> obtenus par sol-gel ont aussi montré une sensibilité à l'ammoniac à 350 °C [48]. De même, des capteurs à base de films de WO<sub>3</sub> ont montré de bonnes performances dans la détection de NH<sub>3</sub> [52]. Des films de TiO<sub>2</sub> sont sensibles à l'ammoniac à 300 °C [53].

Plusieurs additifs ont été ajoutés à ces matériaux sensibles afin d'améliorer leur sensibilité tels que Pd, Pt, Au, Bi etc [54, 55].

Des couches sensibles en polymères conducteurs ont également été utilisées pour la détection de l'ammoniac. Différents matériaux sont reportés, tels que le polypyrrole et la polyaniline [56, 57]. Le mécanisme de détection du polypyrrole par exemple est constitué de deux étapes, d'abord une réaction irréversible entre l'ammoniac et le polymère suivie d'une réduction de la forme oxydée du polypyrrole par NH<sub>3</sub>. La réduction du polymère induit un changement mesurable de la conductivité du matériau. Le temps de réponse est de l'ordre de 4 minutes. La nature irréversible de la réaction diminue la sensibilité du capteur au cours du temps malgré les méthodes de régénérations qui ont été proposées [58, 59].

## **II- Qu'est-ce qu'un capteur de gaz?**

### **II-1 Capteur chimique:**

Un capteur chimique est un dispositif qui transforme une information chimique telle que la concentration d'une espèce en un signal électrique utile à l'analyse. Ce dispositif est constitué d'une partie assurant la reconnaissance chimique couplée à un système de transduction [60, 61]. Une classification des technologies de détection existe en fonction du principe de fonctionnement du transducteur [62, 63]. L'interaction d'un composé peut produire un changement de la masse, la charge, la température, l'indice de réfraction, le champ magnétique, etc. Pour chacun de ces changements existent des transducteurs appropriés [64].

Dans ce chapitre, les technologies de détection sont classées en fonction de la variation des propriétés électriques et d'autres types de variations. Les méthodes basées sur d'autres types de variations (optiques, calorimétriques, acoustiques etc.) sont présentées d'une manière générale. Les capteurs basés sur les variations électriques sont classés par la suite en fonction des matériaux de détection.

## II-2 Caractéristiques d'un capteur de gaz:

Un ensemble de paramètres est utilisé afin de caractériser les performances d'un capteur [65]. Les paramètres les plus pertinents sont les "3S": Sensibilité, Sélectivité et Stabilité.

- La sensibilité: La sensibilité est relative à la variation du signal induite par la présence d'un analyte. Par exemple, pour les capteurs de gaz résistifs dont le principe repose sur la mesure de la variation de la résistance électrique du film sensible en présence et en absence du gaz cible, la sensibilité est définie par le rapport  $S = \frac{R_a}{R_g}$  ou  $S = \frac{R_g}{R_a}$ , avec  $R_a$  et  $R_g$  sont les valeurs

de la résistance sous air et sous gaz respectivement.

- La sélectivité: Elle reflète la capacité d'un capteur à répondre sélectivement à un groupe d'analytes d'une manière spécifique ou même à un seul analyte bien déterminé.

- La stabilité : C'est la capacité d'un capteur à fournir des résultats reproductibles pendant un laps de temps défini.

D'autres paramètres sont également utilisés dans la caractérisation des capteurs, la limite de détection et les temps de réponse et de retour par exemple. La limite de détection est la plus faible concentration détectable par le capteur dans des conditions déterminées. Le temps de réponse correspond au temps nécessaire pour atteindre 90% du signal de la réponse complète quand le gaz est introduit et le temps de retour reflète le temps au bout duquel le signal revient à 10% de cette réponse [66].

## III- Types de capteurs de gaz:

### III-1 Capteurs optiques:

La détection de gaz par des méthodes optiques est généralement simple. Ces méthodes sont avantageuses de fait de leur grande sensibilité, leur sélectivité et leur stabilité. Leur temps de réponse est relativement court, ce qui permet la détection en temps réel [62, 67, 68].

Les premiers capteurs optiques chimiques sont basés sur des mesures d'absorption. Ils ont été développés pour la détection du dioxyde de carbone et de l'oxygène [69]. Depuis, une large variété de méthodes optiques a été utilisée dans les capteurs chimiques de gaz dont l'ellipsométrie, la spectroscopie (luminescence, phosphorescence, fluorescence, Raman), l'interférométrie et la résonance plasmonique de surface [70, 71].

Les méthodes optiques basées sur des méthodes spectroscopiques font intervenir des techniques d'absorption et d'émission. La spectroscopie optique donne des informations quantitatives et qualitatives. Principalement trois différentes techniques sont utilisées. Il s'agit

de la spectrométrie d'absorption atomique (AAS), la spectrométrie optique d'émission (OES) et la spectrométrie de fluorescence atomique (AFS) [72].

La spectrométrie d'absorption est basée sur le principe d'absorption des photons à une longueur d'onde spécifique. Cette absorption dépend de la concentration selon la loi de Beer-Lambert. Les informations qualitatives sont données par les longueurs d'onde du spectre. Les longueurs d'onde spécifiques des gaz peuvent être consultées dans la base de données HITRAN [73]. L'information quantitative, quant à elle, est donnée par le spectre de rayonnement électromagnétique absorbé. En plus des méthodes de base qui fonctionnent selon le principe décrit ci-dessus, d'autres types de spectrométries d'absorption améliorées existent telles que la spectrométrie d'absorption optique différentielle (DOAS), spectrométrie d'absorption par diode laser accordable (TDLAS), absorption différentielle (LIDAR) et la spectrométrie d'absorption intra cavité (ICAS) [74-82].

Dans la spectrométrie d'émission, les atomes émettent des photons suite à leur excitation puis reviennent à leur état fondamental. La spectroscopie sur plasma induit par laser (LIBS) est un exemple de technique basée sur la spectrométrie d'émission [83]. Pour la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) peuvent être utilisées à la fois les spectrométries d'absorption et d'émission [84]. Les capteurs optiques de gaz basés sur l'infra rouge sont largement utilisés. Leur principe de fonctionnement repose sur l'absorption moléculaire. En effet, chaque gaz possède ses propres propriétés d'absorption à une longueur d'onde IR spécifique et par conséquent chaque gaz a sa propre empreinte [85-88].

La résonance plasmonique de surface (SPR) était principalement utilisée dans la caractérisation des couches minces et des phénomènes aux interfaces métalliques [89, 90]. Son application dans la détection de gaz et dans les biocapteurs a été démontrée par Nylander et Liedberg en 1982 [91, 92]. Depuis, la détection par résonance plasmonique de surface a reçu une attention croissante ce qui a aboutit au développement de grandeurs physiques, biologiques et chimiques [70]. Dans les capteurs à base de résonance plasmonique de surface, un film métallique mince est déposé sur la base d'un prisme et une lumière incidente excite une onde plasmonique de surface le long de l'interface métal-diélectrique en satisfaisant certaines conditions de résonance donnée par

$$K_0 n_c \sin \theta_{SPR} = K_0 \left( \frac{\epsilon_{mr} n_s^2}{\epsilon_{mr} + n_s^2} \right), k_0 = \frac{2\pi}{\lambda}$$

Le terme de gauche représente la constante de propagation ( $K_{inc}$ ) de la lumière polarisée incidente à un angle de résonance  $\theta_{SPR}$  à travers le prisme de couplage ayant un indice de

réfraction  $n_c$ . L'expression à droite correspond à la partie réelle de la constante de propagation de l'onde plasmonique de surface ( $K_{sp}$ ), avec  $\epsilon_{mr}$  est la partie réelle de la constante diélectrique du métal ( $\epsilon_m$ ) et  $n_s$  est l'indice de réfraction de l'élément de détection. Si l'indice de réfraction de l'élément de détection change, la valeur de  $\theta_{SPR}$  doit changer afin de satisfaire les conditions de résonance puisque tous les autres paramètres sont constants à une longueur d'onde donnée (Figure 1) [93]. Les métaux les plus utilisés pour des applications de détection par résonance plasmonique de surface sont l'or et l'argent. L'or présente un plus grand décalage de l'angle de résonance incident suite au changement de l'indice de réfraction du film sensible ce qui résulte en une sensibilité plus importante. De plus, il est chimiquement stable. L'argent possède une courbe de résonance plus fine ce qui résulte en une précision de détection plus élevée du capteur SPR mais ce métal possède une faible résistance aux phénomènes d'oxydation. Pour un compromis entre les performances de détection et la stabilité d'où le recourt à l'utilisation de matériaux à base d'alliages or-argent [93-97].

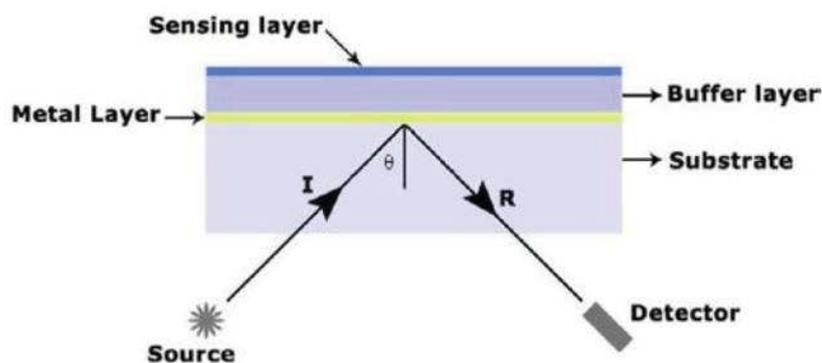


Figure 1: Illustration d'un dispositif de détection de gaz par résonance plasmonique de surface [98].

### III-2 Capteurs acoustiques:

Le concept des capteurs acoustiques a commencé avec la microbalance à cristal de quartz (QCM) développé par Sauerbrey et la première application à la détection de gaz a été développée par King (1964). Il s'agit du premier capteur de gaz acoustique dédié à la détection de vapeurs organiques. Son principe de fonctionnement est fondé sur la mesure des ondes acoustiques de volume (BAW) dans un cristal résonateur à quartz piézo-électrique qui est sensible à la variation de masse [99-101]. La variation de masse du cristal induite par l'adsorption des espèces cibles abaisse la fréquence de résonance, ce qui conduit à un décalage de fréquences facilement mesurable. L'idée a été étendue aux ondes acoustiques de surface (SAW) périphériques et plus tard à d'autres configurations utilisant différents types d'ondes acoustiques guidées [102, 103]. La piézoélectricité n'est pas le seul moyen pour générer des ondes acoustiques. Les ondes peuvent également être générées par

magnétostriction, electrostriction et photothermie. Par conséquent, de nombreuses possibilités existent pour la conception de nouveaux dispositifs acoustiques et les instruments qui peuvent être utilisés dans des applications de détection [104]. Un capteur chimique à ondes acoustiques est composé d'un récepteur qui est un élément chimique sensible et sélectif et d'un transducteur responsable de la conversion de la réponse en un signal électrique permettant ainsi la détermination de la composition et la concentration des mélanges de gaz [105].

Les dispositifs à ondes acoustiques sont décrits selon le mode de propagation des ondes à travers ou sur un substrat piézo-électrique [106]. Parmi les différentes configurations utilisées pour les capteurs acoustiques on citera les BAW, les SAW, les FPW et les cantilevers.

**III-2-1 Les dispositifs à ondes acoustiques de volume (BAW) résonateurs:** Ces appareils fonctionnent selon le principe du QCM. La coupe du quartz typiquement utilisée est la AT-cut résonnant dans la gamme 5-10 MHz. Dans la pratique, la fréquence se déplace faiblement, de l'ordre de quelques hertz, mais le déplacement reste mesurable. Étant donné que le décalage de fréquence augmente avec la fréquence, le principe a été étendu à de très hautes fréquences (jusqu'à 1,6 GHz), en utilisant des films piézoélectriques en oxyde de zinc sur des membranes minces de silicium [107]. Les avantages du dispositif BAW sont le faible coût, la simplicité, la stabilité en température et la robustesse. Parmi les inconvénients on cite la faible sensibilité par rapport aux dispositifs alternatifs [103].

**III-2-2 Les dispositifs à ondes acoustiques de surface (SAW):** Le dispositif de SAW peut fonctionner à une fréquence nettement supérieure à celle dans les dispositifs QCM, conduisant à de plus grands décalages de fréquence, et par la suite une sensibilité plus élevée.

Ce dispositif est composé de deux paires d'électrodes jouant le rôle de transmetteur et émetteur d'ondes acoustiques. La région de séparation entre les électrodes est revêtue d'un matériau sensible qui permet l'adsorption des molécules de gaz (Figure 2). Le principe de fonctionnement est assez simple. Une onde acoustique est générée et ensuite propagée à la surface du matériau présent sur le substrat. Les propriétés de l'onde sont modifiées suite à la présence de la matière à la surface. La mesure des modifications des propriétés des ondes de surface (amplitude, phase, etc.) est un indicateur du matériau présent sur la surface du dispositif [102].

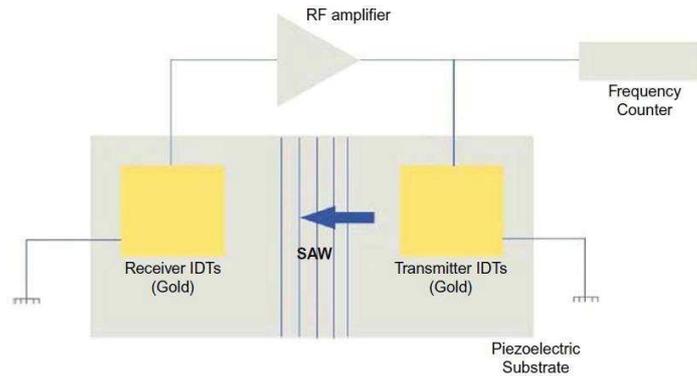


Figure 2: Représentation schématique d'un capteur à ondes acoustiques de surface [98].

**III-2-3 Les dispositifs à ondes de flexion dans les plaques (FPW):** Ces dispositifs offrent une sensibilité élevée à la variation de masse à de faibles fréquences (quelques MHz) [108]. Contrairement au cas des dispositifs SAW, les ondes acoustiques dans les dispositifs FPW se déplacent le long d'une membrane dont l'épaisseur est beaucoup plus petite que la longueur d'onde acoustique [109]. Par conséquent, l'énergie de l'onde est présente aux deux cotés de la membrane, par la suite la membrane entière subit une flexion mécanique. Ces dispositifs offrent plusieurs avantages. Parmi lesquelles, la sensibilité élevée aux faibles fréquences ce qui permet d'atteindre des limites de détection plus faibles. Un autre avantage lié à la capacité de supporter des polymères plus épais sans perdre les oscillations ce qui conduit à l'augmentation de la sensibilité. Finalement, la possibilité de l'isolation du milieu environnant par le revêtement et l'exposition uniquement de la face arrière de la membrane du dispositif [109].

**III-2-4 Les dispositifs à ondes acoustiques dans les tiges fines:** Il s'agit d'une extension du dispositif FPW. Le décalage de fréquence varie d'une manière inversement proportionnelle au diamètre de la tige. Le diamètre de la tige est de l'ordre de quelques microns [110, 111].

**III-2-5 Les structures cantilever:** Leur principe repose sur une déflexion induite par la présence d'un gaz. Cette dernière est liée à la masse de l'adsorbat présent à la surface du cantilever [112].

### III-3 Capteurs électrochimiques:

Un capteur électrochimique est un dispositif qui permet d'exploiter le processus d'échange de charge électrique à l'interface entre des conducteurs ioniques et électroniques en un signal de sortie exploitable [113]. Ce dispositif est typiquement composé d'une électrode de travail (électrode de détection), une contre électrode et une couche fine d'électrolyte qui sépare les deux électrodes [99]. Le principe de fonctionnement est basé sur l'oxydation ou la réduction du gaz cible à la surface de l'électrode [114]. La réaction produit un courant proportionnel à la

concentration du gaz. Ce type de capteur permet aux gaz de diffuser à travers une membrane poreuse pour arriver à l'électrode où ils vont être oxydés ou réduits [99]. Ces capteurs sont classés principalement en deux familles, les capteurs potentiométriques et ampérométriques.

**III-3-1 Capteurs potentiométriques:** Ces capteurs fonctionnent habituellement entre 600 °C et 1000 °C. Les électrodes sont généralement en palladium, platine, or ou argent [99]. Dans cette classe de capteurs électrochimiques, le potentiel entre les deux électrodes est généralement proportionnel au logarithme de la concentration de l'analyte. La relation est souvent exprimée par l'équation de Nernst. Un capteur potentiométrique peut mesurer les concentrations de l'analyte sur une gamme très large et le principe de détection est thermodynamique c'est-à-dire qu'il suppose que toutes les réactions relatives à la détection sont à l'équilibre [115].

Trois grandes catégories de capteurs de gaz potentiométriques sont décrites [113]:

- a) Type I : Des cellules composées d'électrolytes dont la conductivité est due aux ions s'équilibrant directement avec la phase gazeuse.
- b) Type II : Des cellules composées d'électrolyte dont la conductivité est due à des ions autres que ceux équilibrant directement avec la phase gazeuse.
- c) Type III, de même type que Type II mais contenant en plus une phase auxiliaire qui satisfait aux conditions suivantes:
  - i) un de ses composants ioniques est la charge transportée dans l'électrolyte
  - ii) un de ses composants ioniques est issu de l'échange de charges avec la phase gazeuse

### **III-3-2 Capteurs ampérométriques:**

Les capteurs de gaz ampérométriques peuvent fonctionner dans une large gamme de température, allant des températures inférieures à 0 °C jusqu'à des températures supérieures à 1000 °C. Le choix des matériaux peut aboutir à des conceptions très différentes. Les capteurs qui fonctionnent à température ambiante se basent sur des électrolytes liquides ou des polymères. Ces capteurs trouvent leurs applications dans le domaine de la sécurité et l'hygiène industrielle, la santé ainsi que les applications médicales. Par contre, les capteurs ampérométriques fonctionnant à haute température utilisent des électrolytes solides. Ils sont principalement développés pour des applications dans la surveillance des gaz d'échappement [115]. Les capteurs ampérométriques reposent sur la loi de Faraday et sur une réaction dynamique conduisant à un état stable dans le capteur. Le signal sera d'autant plus faible que l'électrode sera grande et la réaction de l'analyte à la surface de l'électrode sera avancée. Ceci

est en contradiction avec les capteurs potentiométriques pour lesquels on considère un potentiel thermodynamique indépendant de la taille de l'électrode [115, 116].

Les capteurs électrochimiques présentent de nombreux avantages. Parmi lesquels, il y a un avantage associé aux tensions/courants générés facilement mesurables avec une grande précision. Un autre avantage concerne la pression partielle du gaz cible qui peut être directement convertie en signal électrique facilitant le traitement ultérieure dans les circuits électroniques. Les capteurs électrochimiques offrent une détection sélective. Le signal de sortie est lié de façon logarithmique à la pression partielle du gaz et couvre une large gamme de détection avec une grande précision [117]. Leur utilisation peut être limitée par leur durée de vie, et par la détermination du temps nécessaire à leur recalibration. En moyenne, la calibration se fait tous les trois mois mais dépend du gaz cible et du degré de précision souhaité. Les capteurs électrochimiques se dégradent rapidement s'ils sont exposés à des taux d'humidité élevés [99].

Classe électrochimique	Signal du capteur vs l'analyte	Principe
Potentiométrique	$E=KP$	Thermodynamique (loi de Nernst)
Ampérométrique	$E = Ec + klnP$	Cinétique (loi de Faraday)

Tableau 2 : Principes de fonctionnement des capteurs de gaz potentiométrique et ampérométrique [118].

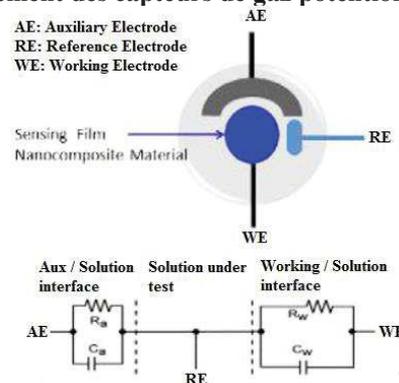


Figure 3: Schéma représentatif d'un capteur de gaz potentiométrique/ampérométrique [118].

### III-4 Capteurs calorimétriques:

Les pellistors sont des capteurs de gaz de nature calorimétrique. Le dispositif de détection est composé d'une pastille en céramique supportant un catalyseur dont la résistance varie en présence d'un gaz cible [62]. Les capteurs calorimétriques peuvent être catalytiques ou à conductivité thermique.

**III-4-1 Capteurs catalytiques:** Le premier capteur à combustion catalytique a été découvert en 1923 par Johnson et a été utilisé pour la détection du méthane dans les mines [119]. Le capteur calorimétrique est le dispositif le plus utilisé pour la mesure quantitative des gaz inflammables. Ces capteurs mesurent l'évolution de la chaleur produite suite à l'oxydation catalytique de l'analyte. La mesure de l'enthalpie spécifique générée permet la détection de faibles concentrations de gaz en un temps court [120]. Les capteurs catalytiques contiennent généralement une surface catalytique placée sur une plaque chauffante dotée d'une résistance en platine qui permet de chauffer le catalyseur à très haute température. A ces températures, la combustion de tous les gaz inflammables est possible. La concentration des gaz peut être déterminée en mesurant les changements de la résistance du platine due à l'augmentation de la température [120]. Des études ont montré que les capteurs catalytiques peuvent avoir de bonnes performances à des températures plus basses en utilisant un champ électrique [121]. Les capteurs catalytiques ont des avantages majeurs tels que la simplicité de leur utilisation, la facilité de leur installation et de leur calibration par rapport aux gaz cibles, leur durée de vie importante, le faible coût de leur remplacement, leurs bonnes performances dans des milieux pollués et leur faible sensibilité à l'humidité [99]. Mais ces capteurs ne présentent pas que des avantages. En effet, parmi leurs inconvénients, on citera la possibilité d'empoisonnement des catalyseurs suite à leur contamination, la nécessité de l'oxygène pour assurer la détection, la perte de la sensibilité et la possibilité d'endommager le capteur en cas d'exposition à de très hautes concentrations [99].

**III-4-2 Capteurs à conductivité thermique:** Dans ce type de capteurs les gaz sont identifiés en fonction de leur conductivité thermique. Ils sont généralement utilisés pour la détection des gaz ayant des conductivités thermiques supérieures à l'air ( $H_2$ ,  $CH_4$ ) tandis que les gaz dont les conductivités thermiques sont proches de celle de l'air ne sont pas détectables par ces dispositifs ( $NH_3$ ,  $CO$ ) [122]. Typiquement, un capteur à conductivité thermique est composé d'un élément chauffant, habituellement une plaque ou un fil (un fil de platine ou de tungstène) entouré par le mélange gazeux à détecter tous les deux enfermés dans un dissipateur thermique. Le principe de fonctionnement réside sur les échanges thermiques qui ont lieu entre le mélange de gaz et l'élément chauffant ce qui se traduit par une variation de résistance de ce dernier [122]. La variation de la résistance est liée à la conductivité thermique du gaz et permet son identification. Les capteurs à conductivité thermique ont une large gamme de détection. Parmi leurs avantages, leur bonne stabilité, leur fiabilité et la simplicité de l'équipement utilisé. Néanmoins, leur précision et leur sensibilité sont encore à améliorer [62].

Les capteurs de gaz calorimétriques souffrent généralement de leur manque de sélectivité lié à leur principe de fonctionnement fondé sur des mécanismes physiques. Plusieurs gaz purs (ou mélanges de ceux-ci) peuvent avoir des enthalpies de combustion ou des conductivités thermiques similaires qui entraînent un manque de sélectivité. L'utilisation des capteurs calorimétriques commerciaux dans des applications industrielles se base sur la connaissance préalable des constituants du mélange gazeux à analyser et sur le fait que les différents constituants possèdent des caractéristiques physiques dissimilaires ce qui permet le choix approprié du capteur et sa bonne calibration [62].

### **III-5 Capteurs résistifs:**

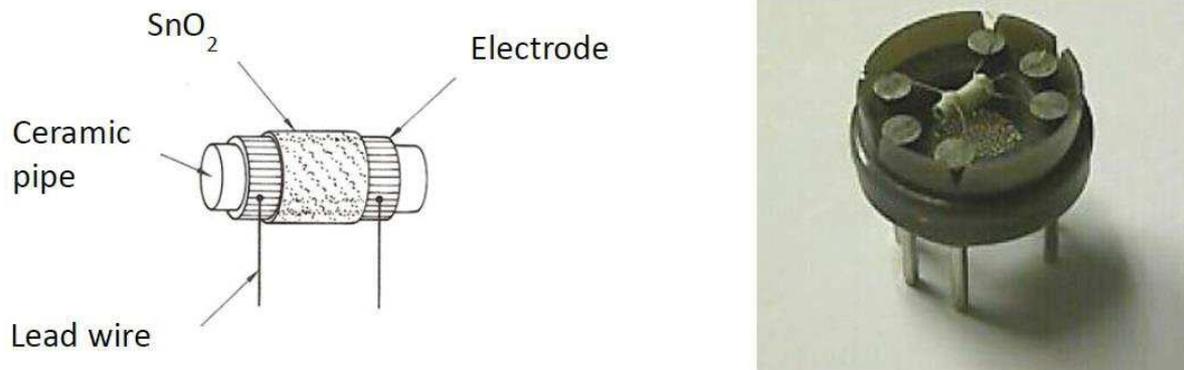
Ces capteurs présentent des variations de la résistance électrique de leurs couches sensibles en fonction de l'atmosphère gazeuse dans laquelle ils sont placés. Ils sont les plus étudiés et largement utilisés dans la détection des gaz toxiques grâce à leur faible coût et la simplicité de leur utilisation [123]. Dans les capteurs résistifs, les oxydes métalliques sont largement utilisés comme matériaux de détection. Ces derniers sont caractérisés par un changement de leur résistance électrique à l'issue de réactions d'oxydation ou de réduction à leurs surfaces [124]. Cet effet a été observé d'abord par Brattein et Bardeen pour des surfaces de germanium. Ces dernières voient leur résistance changer selon l'atmosphère avec laquelle elles sont en contact [125]. Le même effet est observé un peu plus tard par Heiland pour des surfaces d'oxyde de zinc. Il a noté que des modifications des propriétés semi-conductrices du matériau sont induites par la variation de la pression partielle en oxygène ou d'autres gaz présents dans l'atmosphère de mesure [126].

En 1960, Seiyama a développé un dispositif de détection résistif à base de films épais d'oxyde de zinc qu'il a testé sous propane. La réponse qu'il a obtenue était cent fois plus grande que celle fournie par un capteur à conductivité électrique utilisé à cette époque [29].

Sharver, en 1967, a décrit les effets de l'addition de métaux nobles (Pt, Pd, Ir, Ph) sur les performances des oxydes semi-conducteurs. Depuis, les performances de détection de ces matériaux se sont améliorées d'une manière significative et les recherches sur des nouvelles formulations de matériaux sensibles se sont intensifiées [127].

Dans une étape suivante, des essais pilotes réalisés par Taguchi ont abouti, dans les années 1970, à la fabrication du premier capteur résistif à base d'oxyde d'étain utilisé en tant que matériau sensible (Figure 4) [128, 129]. En effet, par rapport à de nombreux oxydes métalliques, l'oxyde d'étain présente de nombreux avantages tels que la sensibilité élevée, la faible température de fonctionnement, et la stabilité thermique de sa structure. La première génération

de capteurs à couche épaisse d'oxyde semi-conducteur est basée sur un mélange de chlorure d'étain ( $\text{SnCl}_4$ ) et d'acide stéarique peints sur un substrat et cuit à  $700^\circ\text{C}$  dans l'air. Le recuit enlève les composants organiques et conduit à un film d'oxyde d'étain poreux. Afin d'améliorer la sensibilité, la sélectivité et la stabilité, Taguchi a utilisé le palladium comme catalyseur.



**Figure 4: Schéma représentatif et photo d'un capteur résistif de gaz Taguchi [130].**

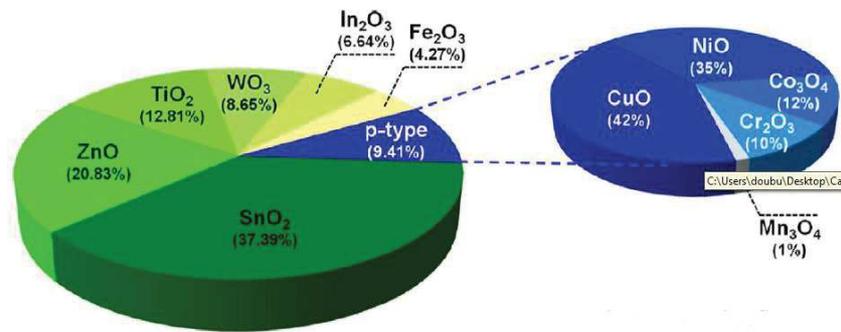
Figaro Inc a commercialisé ces dispositifs pour des applications de sécurité. Ces dispositifs étaient utilisés en tant qu'alarmes pour prévenir les accidents et les incendies domestiques en surveillant la présence de gaz explosifs à des niveaux dangereux. Des efforts intenses dans ce sens ont donné lieu à une large application de capteurs de gaz à base de semi-conducteurs. En effet, les capteurs résistifs ont été de plus en plus utilisés dans différents domaines, y compris le contrôle industriel des émissions, la sécurité des habitations, le contrôle des émissions des véhicules et la surveillance environnementale, agricole, biomédicale, etc [1, 131, 132].

Les capteurs résistifs peuvent être classés selon le matériau sensible utilisé. Selon ce critère, une classification est proposée : capteurs à base d'oxydes semi-conducteurs et capteurs à base d'autres matériaux (par exemple polymères, nanotubes de carbone, métaux).

### III-5-1 Capteurs à base d'oxydes métalliques:

Plusieurs oxydes comme les oxydes semi-conducteurs ( $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ), les oxydes catalytiques ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{NiO}$ ) et les oxydes mixtes ( $\text{LaFeO}_3$ ,  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_{6,8}$ ) ont été étudiés pour des applications dans la détection de gaz [123]. Mais les oxydes métalliques restent les plus communs et construisent la plus grande classe de matériaux utilisés dans les capteurs résistifs grâce à leur propriétés structurales, physiques et chimiques. Les oxydes métalliques les plus utilisés en tant que films sensibles dans les capteurs résistifs sont des oxydes binaires, comme  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{TiO}_2$ , etc. Mais des oxydes ternaires plus complexes sont également utilisés pour cette application [133]. La détection avec des oxydes métalliques semi-conducteurs a commencé avec des films en oxyde de zinc chauffés à  $300^\circ\text{C}$  sensibles à des traces de gaz présents dans l'air [129]. Des propriétés de

détection similaires ont été reportées avec l'oxyde d'étain qui, en plus, a présenté une meilleure stabilité [134]. Suite à la très grande demande de capteurs de ce type, plusieurs travaux se sont intéressés au développement de ces derniers. Les résultats de recherches sur les deux types n et p d'oxydes métalliques semi-conducteurs utilisés en tant que matériaux sensibles pour des applications de détection de gaz sont représentées sur la Figure 5.



**Figure 5: Etudes sur les semi-conducteurs de type n et p pour des applications dans les capteurs de gaz résistifs [135].**

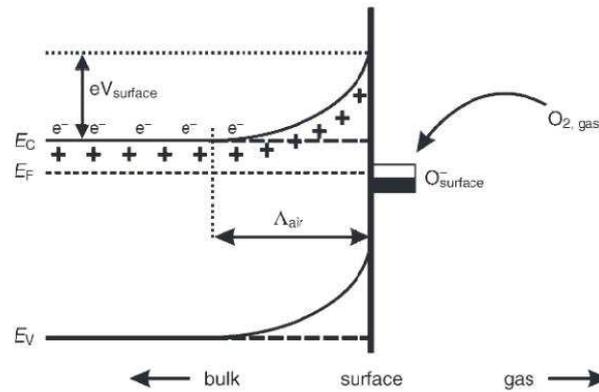
L'oxyde d'étain est l'oxyde métallique le plus utilisé dans les dispositifs commerciaux grâce à sa sensibilité élevée pour différents gaz. Les capteurs à base d'oxyde d'étain permettent la détection de faibles concentrations de gaz, mais ce matériau souffre de son manque de sélectivité. Plusieurs stratégies visent à améliorer les performances des capteurs de gaz à base de SnO<sub>2</sub>, notamment le recours aux nanostructures et l'ajout de dopants [136].

L'oxyde de zinc a attiré beaucoup d'attention dans le domaine de détection de gaz grâce à sa stabilité mécanique et chimique, son aptitude au dopage, sa faible toxicité et son faible coût. Les propriétés de détection de cet oxyde sont fortement liées à sa microstructure, entre autre la taille des grains, la géométrie et la contacts entre les grains [137].

Un des avantages que présente l'oxyde de titane par rapport aux autres oxydes métalliques est sa faible sensibilité à l'humidité. TiO<sub>2</sub> est largement étudié en tant que film sensible dans les capteurs résistifs d'oxygène fonctionnant à des températures intermédiaires (400–600 °C) et hautes (700–1000 °C) pour le contrôle du rapport air/carburant dans l'automobile [138].

Le principe de fonctionnement d'un matériau typique dans un capteur résistif, soit SnO<sub>2</sub> dans le capteur commercial Taguchi (Figaro Inc.), est basé sur la perturbation d'un état d'équilibre de la surface oxygénée du capteur suite à la présence du gaz cible. Ce phénomène se traduit par un changement de la résistance du matériau [139].

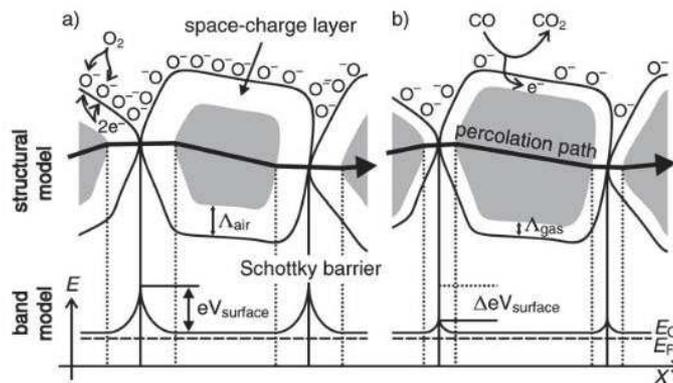
Un gaz réducteur conduit à une augmentation de la conductivité des semi-conducteurs de type n et une diminution de la conductivité du type p tandis que l'exposition à des gaz oxydants induit l'effet contraire. Ces observations sont expliquées par le mécanisme suivant :



**Figure 6: Illustration de la formation de la zone de déplétion à la surface d'un semi-conducteur suite à l'adsorption de l'oxygène [124].**

Les molécules d'oxygène en contact avec le capteur s'adsorbent à la surface de la couche sensible. Ces adsorbats se comportent comme des accepteurs d'électrons en raison de leur énergie par rapport au niveau de Fermi  $E_F$  (Figure 6). L'espèce oxygénée présente à la surface dépend de la température à laquelle se trouve le capteur. En effet, pour des températures inférieures à 420 K, les ions présents sont de type  $O_2^-$ . Entre 420 et 670 K, il s'agit des ions  $O^-$  et pour des températures supérieures à 670 K, les espèces oxygénées majoritaires sont  $O^{2-}$  [140]. Les électrons nécessaires à la formation des différentes espèces oxygénées sont extraits de la bande de conduction ( $E_c$ ) du semi-conducteur et ils sont piégés à la surface créant ainsi une zone de déplétion pauvre en électrons à proximité de la surface (Figure 6) [55, 141, 142]. La présence de cette charge négative à la surface conduit à un "band bending" ce qui génère une barrière de potentiel de surface dont l'énergie est de 0,5 à 1 eV.

Les gaz réducteurs sont oxydés via les oxygènes adsorbés. Par exemple CO s'oxyde en  $CO_2$ . Par conséquent, la concentration des espèces oxygénées présentes à la surface diminue significativement et les électrons qui étaient piégés sont libérés pour regagner le volume du matériau. La libération des électrons conduit à la diminution de l'hauteur de la barrière Schottky et par conséquent à l'augmentation de la conductivité du film sensible [143].



**Figure 7: Représentation schématique de la modification de l'état de surface d'un film sensible à base d'oxyde métallique suite à la présence d'un gaz réducteur [124].**

Contrairement aux gaz réducteurs, les gaz oxydants comme  $\text{NO}_2$  et  $\text{O}_3$  peuvent occuper des états de surface additionnels, par conséquent, plus d'électrons seront extraits du semi-conducteur. Il en résulte une zone de déplétion plus importante qui augmente la hauteur de la barrière Schottky. Par la suite, l'adsorption de molécules de gaz oxydant conduit à une diminution de la conductivité du film sensible.

Les capteurs à base d'oxydes métalliques constituent la famille la plus importante de capteurs de gaz solides et présentent plusieurs avantages dont le faible coût, la facilité de production et les possibilités de miniaturisation. Ceci a, par conséquent, facilité leur utilisation dans plusieurs domaines tel que la surveillance des polluants, la sécurité publique, etc [144]. Mais ces capteurs souffrent de leur manque de sélectivité ce qui provoque de fausses alarmes. Ils sont aussi extrêmement sensibles à l'humidité ce qui affecte les performances des capteurs [99].

Au cours des cinquante dernières années, de nouveaux matériaux de détection autres que des oxydes métalliques ont été proposés, tels que les polymères, les nanotubes de carbone et les métaux [62, 124]. Un aperçu de ces différents matériaux est présenté dans le paragraphe suivant.

### III-5-2 Capteurs résistifs à base des matériaux non oxydes:

#### III-5-2-1 Les polymères:

Plusieurs études proposent les matériaux à base de polymère pour la détection des gaz tels que  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ , mais ils sont le plus souvent utilisés pour détecter une large gamme de composés organiques volatils ou des vapeurs de solvant tels que les alcools, les composés aromatiques ou les composés halogénés [145].

Comme dans les oxydes métalliques semi-conducteurs, les films de polymères voient leurs propriétés physiques, comme la masse ou les propriétés diélectriques, changer suite à l'adsorption de gaz. L'interaction spécifique entre le polymère et l'analyte est caractérisée par le coefficient de partage  $Kc$  qui définit le ratio entre la concentration de l'analyte dans le polymère et sa concentration dans l'échantillon. Les composés organiques volatils réagissent via des mécanismes de physisorption sur la matrice polymère tels que les interactions dipôle induit-dipôle induit (forces de London), les interactions dipôles-dipôles induits (forces de Debye), les interactions dipôle-dipôle (forces de Keesom) et les ponts hydrogène. Les modifications des propriétés du polymère sont converties par le transducteur en un signal électrique [146]. Les polymères utilisés pour la détection de gaz peuvent être classés en deux groupes: les polymères conducteurs et les polymères non-conducteurs.

a- Les polymères conducteurs:

En 1983, la détection de gaz par des polymères conducteurs a été rapportée. Le capteur utilise du polypyrrole dopé (PPy) pour la détection d'ammoniac [147].

La conductivité des polymères purs est assez faible. Pour atteindre une conductivité plus élevée appropriée à des applications de détection, un dopage est nécessaire pour les rendre conducteurs ou semi-conducteurs. Il s'agit soit d'un dopage par des réactions d'oxydoréduction (Figure 8-A) ou d'un dopage protonique (Figure 8-B). Une grande variété de polymères de ce type est maintenant disponible, y compris polypyrroles substitués, polythiophènes, polyindoles et polyanilines [148].

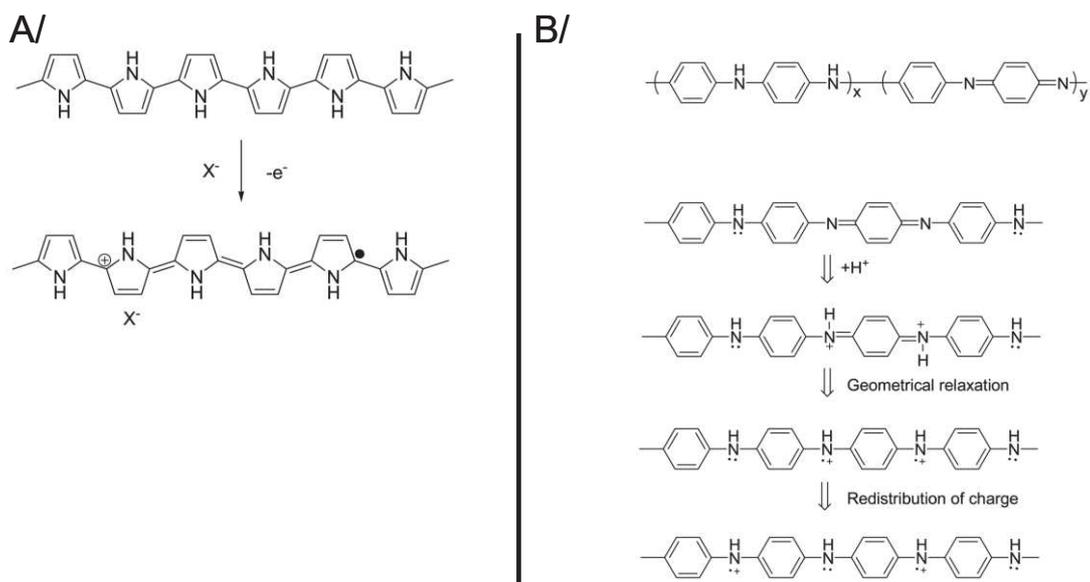


Figure 8: A/ Dopage par oxydation du polypyrrole (PPy). B/ Dopage protonique du polyaniline (PAni)

[148].

Il est nécessaire que le niveau de dopage soit modifiable par les réactions chimiques entre les polymères et les gaz cibles afin de rendre la détection possible.

Les capteurs à base de polymères conducteurs possèdent des sensibilités élevées, des temps de réponse courts et ils fonctionnent à température ambiante. Les polymères conducteurs sont facilement synthétisés via des réactions chimiques ou électrochimiques, et leurs chaînes moléculaires sont modifiables par copolymérisation. De plus, ces matériaux ont de bonnes propriétés mécaniques ce qui facilite la fabrication des capteurs [148]. Mais parmi les inconvénients majeurs de ces capteurs, on notera leur instabilité thermique qui limite leur utilisation à des températures auxquelles les interactions gaz-solide se passent rapidement et d'une manière réversible et leur irréversibilité [62].

b- Les polymères non-conducteurs:

Les polymères non-conducteurs ont été largement utilisés comme revêtements de sorption sur différents dispositifs de détection. Leur utilisation dépend des modifications apportées à leurs propriétés lors de la détection. Par exemple, les films de polymères qui induisent des changements de la fréquence de résonance, de la constante diélectrique ou de l'enthalpie d'adsorption/désorption peuvent être revêtus dans des dispositifs sensibles aux variations de masses (QCM, SAW), des dispositifs capacitifs ou calorimétriques. Par la suite, les dispositifs de détection peuvent convertir des changements dans les propriétés du polymère analysé en un signal électrique de sortie [146, 149]. Les membranes en polymères non conducteurs (polyimide) peuvent être utilisées, grâce à leur sensibilité, dans les capteurs de gaz à oxyde métallique semi-conducteur en tant que tamis moléculaire dans le but d'améliorer la sélectivité des capteurs [150].

### **III-5-2-2 Les nanotubes de carbone:**

Les nanotubes de carbone (CNTs) ont attiré un très grand intérêt pour la détection de gaz. Ces matériaux sont très sensibles à de très faibles quantités de gaz comme les alcools, l'ammoniac, le dioxyde de carbone et l'oxyde d'azote à température ambiante tandis que d'autres matériaux, notamment les oxydes métalliques, nécessitent un chauffage afin d'assurer la détection [62, 151]. Les CNTs sont plus performants par rapport aux matériaux sensibles conventionnels. Ils sont caractérisés par de grandes capacités d'adsorption et des rapports surface/volume élevés. Ces caractéristiques améliorent les performances des capteurs.

En effet, le signal est plus intense du fait des changements significatifs des propriétés électriques telles que la capacité ou la résistance et le temps de réponse est court [152].

Les atomes de carbone constituent des réseaux hexagonaux dans les nanotubes de carbone. Ces derniers font 1 nm de diamètre et entre 1 et 100  $\mu\text{m}$  de longueur. Ils existent deux types de nanotubes : les nanotubes à paroi unique (single-walled nanotubes SWNTs) et les nanotubes à parois multiples (multi-walled nanotubes MWNTs). Les nanotubes à paroi unique sont constitué d'un cylindre de graphène unique alors que les nanotubes à parois multiples en possèdent jusqu'à une cinquantaine [98]. Les SWCNTs ont été utilisés dans des dispositifs d'identification par radiofréquence. La conductivité électrique de ces films sensibles change en présence de petites quantités de gaz toxiques, comme l'ammoniac et l'oxyde d'azote, ce qui entraîne la variation du niveau de la puissance rétrodiffusée. Ceci est facilement détectable par le lecteur RFID et permet la détection sans fil et fiable de gaz toxiques à température ambiante [153]. Les MWCNT sont habituellement utilisés dans la détection à distance du dioxyde de carbone, de l'oxygène et de l'ammoniac. L'adsorption de ces gaz modifie la permittivité et la conductivité du matériau [154].

Pour des applications de détection de gaz, les nanotubes de carbone sont décorés avec d'autres matériaux dans le but d'améliorer leur sensibilité et leur sélectivité. Par exemple, des mélanges avec des silanes ont été réalisés afin d'améliorer la sélectivité aux vapeurs d'alcool [155]. Des oligonucléotides (ADN ou ARN) peuvent être utilisés comme sondes. Dans ce contexte, la longueur de la chaîne ADN influe sur les propriétés de détection [156]. Un autre exemple décrit la fonctionnalisation de la surface des nanotubes de carbone par des groupements carboxyliques COOH. Les capteurs correspondants montrent des réponses plus fortes aux composés organiques volatils suite à une absorption plus efficace de ces molécules du fait des interactions dipôle-dipôle entre les groupements carboxyliques et les molécules organiques volatils (essentiellement des ponts hydrogène) [157]. Les nanotubes de carbone peuvent être incorporés dans d'autres dispositifs de détection, par exemple les capteurs à base d'oxydes métalliques semi-conducteurs afin d'améliorer leur sensibilité [158].

D'autres matériaux à base de carbone sont utilisés dans la détection de gaz notamment le noir de carbone, les nano fibres de carbone et le graphène [151]. Les capteurs de gaz utilisant le noir de carbone sont à base de film polymère isolant dans lequel sont dispersées des particules de noir de carbone. La conductivité du film est assurée par le noir carbone. Le polymère gonfle lors de son exposition à un gaz, avec pour conséquence d'augmenter la résistance du film [159-162]. La viscosité du composite polymère-noir de carbone est ajustée par l'ajout de solvants et la pâte résultante est déposée par drop casting ou par spin coating sur un substrat plat supportant des électrodes. Le dépôt est suivi d'une étape de séchage. La résistance en

fonction de la quantité du noir de carbone dans le composite est bien décrite par une théorie de percolation [163].

Les capteurs à base de composites noir de carbone-polymères souffrent de la dérive de leurs lignes de base ainsi que de celle de leurs réponses. Ces deux phénomènes résultent du vieillissement de la matrice polymère et du réarrangement des particules de noir de carbone dans le polymère qui modifie les chemins de percolation. Ces réarrangements ont lieu suite aux différents processus de gonflement et de rétractation que la matrice polymère subit pendant les cycles successifs de détection [151].

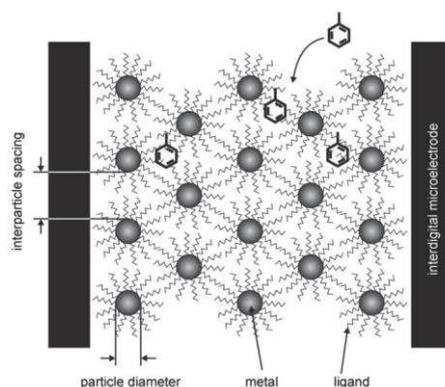
Des nano fibres de carbone ont été suggérées pour remplacer les particules de noir de carbone dans le composite afin de surmonter les problèmes d'instabilité [164]. Le recours aux nano fibres améliore la stabilité au moment de la détection puisque les fibres résistent au mouvement du composite quand le gaz est initialement adsorbé puis désorbé. Par conséquent, les chemins de percolation sont maintenus [151]. Un composite formé de polyacrylonitrile et de noir de carbone a été préparé par électrospinning. Les fibres électrofilées ont été traitées thermiquement afin d'avoir des fibres de carbone. Ces dernières ont été activées chimiquement par des solutions de KOH dans le but d'augmenter le nombre de sites d'adsorption. Le processus d'activation augmente la structure poreuse, par conséquent, la surface spécifique des fibres de carbone devient cent fois plus importante et la quantité de gaz adsorbée augmente de manière significative. La surface activée est ensuite modifiée par un traitement de fluoration. Les groupements fonctionnels induits facilitent l'adsorption du gaz cible à la surface du capteur. La conductivité électrique a été améliorée par l'addition du noir de carbone et aide au transfert de la réponse résistive de la surface du capteur vers les électrodes. La réponse d'un capteur à l'oxyde d'azote et au monoxyde de carbone est cinq fois plus intense suite à l'activation chimique, la présence des additifs de noir de carbone et le traitement par fluoration [165]. Des nano fibres de carbone décorées avec des nanoparticules de palladium ont été obtenues par électrospinning et par voie chimique humide. La fonctionnalisation de surface a été réalisée en immergeant les fibres de polyacrylonitrile électrofilées dans une solution de  $\text{NH}_2\text{OH}$ . Les fibres fonctionnalisées avec les fonctions amidoxime ont été immergées dans des solutions aqueuses de nitrate de palladium  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  pour permettre la coordination des groupements amidoxime avec les ions  $\text{Pd}^{2+}$ . Un traitement supplémentaire avec une solution aqueuse de  $\text{NH}_2\text{OH}$  a été réalisé, suivi par un traitement thermique qui a permis d'obtenir des nano fibres décorés par des particules de palladium attachées à leur surface. Il est aussi possible de décorer les fibres avec d'autres métaux. Le matériau obtenu est généralement relativement uniforme, les nano-fibres font 300 nm de

diamètre, et les particules de palladium de surface ont des tailles de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres. La résistance du composite varie sous hydrogène à température ambiante, mais la réponse est modérée et les temps de réponse et de retour sont plutôt longs. La réactivité est fortement dépendante de la taille des particules métalliques présents à la surface des fibres [166].

Des capteurs de gaz à base de graphène, ont aussi montré de bonnes performances de détection. Le premier capteur utilisant le graphène en tant que matériau sensible est rapporté en 2007 par le groupe de Novoselov [167]. Le capteur a été fabriqué par des méthodes conventionnelles de lithographie à partir de film individuel ou quelques films de graphène qui ont été clivés mécaniquement à partir de graphite. L'adsorption de quelques ppm de gaz induit un changement important de la résistance électrique. La ligne de base peut être regagnée par chauffage à 150 °C sous vide. L'amplitude de la variation de la résistance dépend de la nature du gaz, et le sens de la réponse indique le caractère donneur ou accepteur d'électrons du gaz [167]. Plusieurs modélisations ont été réalisées pour étudier théoriquement l'adsorption de différentes molécules (H<sub>2</sub>O, NO, NH<sub>3</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>) sur du graphène [168, 169]. Il a été montré que la nanolithographie conventionnelle utilisée pour contacter le graphène afin de fabriquer des dispositifs de détection de gaz laisse des résidus sur la surface du graphène. Cette contamination chimique dope le graphène, augmente la diffusion des porteurs de charge et joue le rôle d'un film absorbant qui concentre les molécules de gaz à la surface conduisant à une amélioration de la réponse [170]. En nettoyant le graphène dans une atmosphère de H<sub>2</sub>/Ar, les contaminants sont enlevés et les réponses intrinsèques du graphène sont mesurées. Ces dernières sont faibles et il a été suggéré que la surface nécessite une fonctionnalisation afin d'améliorer la sensibilité. L'oxyde de graphène réduit est aussi identifié comme matériau efficace pour la détection de gaz. Il est plus facile à obtenir que le graphène et offre la possibilité de "choisir" les groupements fonctionnels en contrôlant les degrés de réduction [171].

### **III-5-2-3 Les métaux:**

En 1998, Wohltjen et Snow ont présenté le premier exemple d'un dispositif de détection réactif à base d'un film de nanoparticules d'or de 2 nm encapsulées dans l'octanethiol et déposé sur des électrodes interdigitées [172]. Le capteur a montré une réponse rapide et réversible au toluène, au tétrachloroéthylène 1-propanol et à la vapeur d'eau. Sa grande sensibilité démontre que les interactions électroniques entre les particules sont affectées par l'adsorption des molécules dans la phase organique interparticulaire.



**Figure 9: Schéma représentatif d'un film de détection de gaz constitué de nanoparticules d'or décorées par des ligands alcanethiol [124].**

Ce concept a été repris par plusieurs études ultérieures. En effet, il a été montré que la sélectivité de ces capteurs peut être contrôlée par l'introduction de fonctions chimiques dans le ligand organique afin d'assurer la reconnaissance sélective des molécules cibles [173-176].

Les nanoparticules métalliques sont d'un grand intérêt de fait de leur petite taille qui leur confère des propriétés distinctes de celles de leurs homologues massifs [177]. En effet, contrairement aux métaux massifs qui présentent des propriétés physiques qui ne dépendent pas de leurs tailles, les nanoparticules présentent des structures électroniques particulières. Les nanoparticules métalliques présentent des propriétés qui ne sont ni celles du métal massif, ni celles des composés moléculaires [178]. Les nanoparticules métalliques sont généralement dispersées à la surface d'un substrat pour avoir un rapport surface/volume plus élevé et pour favoriser l'adsorption du gaz. Les propriétés électriques des particules métalliques ou les propriétés du substrat sont modifiées suite à l'adsorption des molécules de gaz. En général, le dépôt se fait par évaporation du précurseur métallique pour donner des nanoparticules ou des films. Ces dépôts sont éventuellement suivie par un recuit [179].

Des études théoriques rapportent que les nano clusters métalliques peuvent être utilisés comme des sites actifs pour la détection des molécules de gaz [180-184]. Les films métalliques fins sont largement étudiés pour des applications dans des dispositifs de détection de gaz grâce à leurs propriétés physiques et chimiques uniques [185-187].

Ils existent plusieurs techniques de dépôt de films métalliques. Ces dernières peuvent être classées en fonction du milieu dans lequel s'effectue le transfert de la matière à déposer. Les techniques conventionnelles de dépôt par voie humide utilisent le milieu liquide comme mode de transfert [188]. Pour le dépôt en phase vapeur, la matière est transportée à l'état gazeux. Le dépôt physique en phase vapeur est une méthode où la vapeur résulte d'un phénomène physique tel que l'évaporation ou la pulvérisation. Dans le dépôt chimique en phase vapeur, la

vapeur est produite par une réaction chimique telle que la décomposition d'un composé organométallique [189].

En plus des nanoparticules et des films métalliques qui sont utilisés dans les capteurs résistifs, les nanofils ont également beaucoup attiré l'attention au cours de ces dernières années [190].

### III-5-2-4 Les matériaux de type cœur-coquille:

#### a-Généralités:

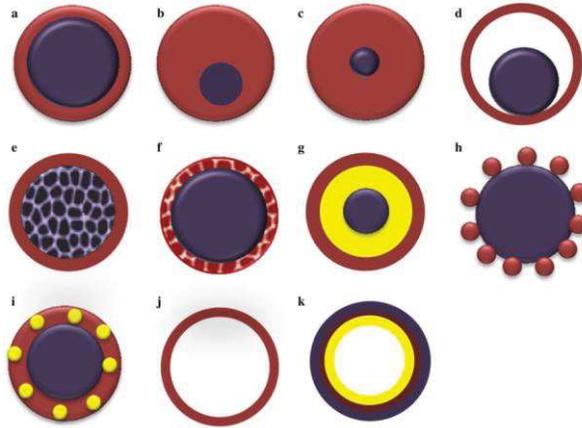
Dans les systèmes cœur@coquille, un matériau est recouvert par une fine couche d'un autre matériau. L'intérêt de ces nanomatériaux repose sur le fait que leurs propriétés dépendent de la taille, la composition, et la structure des deux composants de cœur et de coquille. Par exemple, les propriétés physiques, telle que la couleur, dépendent fortement de la nature de la coquille (Figure 10) et du ratio entre le cœur et la coquille. Dans ces structures, le cœur et la coquille peuvent être de nature différentes comme ils peuvent avoir la même nature mais avec des structures, des tailles et des morphologies différentes [191].

Selon la nature du cœur et de la coquille, ils existent sept types différents de structure cœur@coquille qui sont : métal@métal différent, métal@non métal, métal@polymère, non métal@non métal, non métal@métal, non métal@polymère, polymère@polymère différent.



Figure 10: Photographie de silice avec des coquilles d'oxydes métalliques différentes[192].

Il existe différents types de nanoparticules cœur@coquille (Figure 11). Le cas le plus fréquent correspond à un cœur et une coquille concentriques. Le cœur a une morphologie sphérique, il est complètement recouvert par une coquille de nature différente (a). Dans d'autres cas, le cœur est piégé dans une coquille (b), ou bien un très petit cœur est encapsulé dans la coquille (c), le cœur est séparé de la coquille par un vide (d), le cœur est poreux (e) ou la coquille poreuse (f), parfois le cœur peut être entouré par plusieurs coquilles (g), la coquille peut être discontinue (h), elle peut avoir une structure complexe (i), et finalement l'élimination du cœur donne des particules creuses (j, k) [193].



**Figure 11: Représentation schématique des différentes nanoparticules cœur@coquille [193].**

Les structures cœur@coquille les plus fréquentes sont typiquement sphériques, mais il existe aussi d'autres formes comme les nano fibres, les nanotubes et les nano-tiges [194-196].

Les nanoparticules cœur-coquille sont très prometteuses pour des applications de détection de gaz en raison de leur structure unique. Par exemple, les particules métalliques dans les structures cœur-coquille peuvent fournir de nouvelles propriétés de détection en comparaison avec les autres structures utilisées où le métal est généralement déposé à la surface des oxydes.

Les structures métal@oxyde métallique les plus utilisées dans la détection de gaz sont celles qui sont représentées dans la Figure 11 (a, d et f).

Les matériaux de type cœur@coquille sont aussi utilisés dans plusieurs applications telles que la catalyse, les piles à combustibles, les batteries, les biocapteurs, la délivrance des substances actives, la chromatographie, le traitement des eaux, les cellules solaires, les supercondensateurs et d'autres applications biologiques optiques et magnétiques [197-209].

Comme il a été indiqué précédemment, les nanoparticules sphériques de type métal@oxyde métallique sont très utilisées dans la détection de gaz. Généralement les métaux nobles comme Ag, Au, Pt et Pd sont utilisés en tant que cœur métallique, mais des travaux sur des métaux non nobles sont aussi rapportés [210]. Le choix des métaux nobles est justifié par leur résistance à l'oxydation, leur activité catalytique et leur conductivité électrique élevées [193].

Il est très important que les métaux utilisés en tant que cœur métallique dans les structures cœur@coquille soient résistants à l'oxydation. En effet, si l'oxydation se fait durant le fonctionnement du capteur, elle aura un effet défavorable sur les performances de ce dernier.

Par exemple, si un cœur en fer est utilisé, et qu'il est converti en oxyde de fer, très résistif, cette résistance induit une élévation indésirable et irréversible de la résistance globale du capteur. Par conséquent, elle induit une dérive de la ligne de base et altère les performances de détection. Les métaux nobles ayant des diamètres supérieurs à 10 nm ont une grande

stabilité chimique grâce à leur inertie, mais les nanoparticules métalliques plus petites qui font entre 2 et 4 nm de diamètre sont oxydées plus facilement par rapport à leurs homologues massifs. Parmi les métaux nobles, l'argent est celui qui a le plus tendance à s'oxyder, cependant la formation de AgO ou Ag<sub>2</sub>O n'a pas été rapportée pour les nanoparticules cœur@coquille de type métal@oxyde métallique [193].

La taille du cœur et l'épaisseur de la coquille peuvent être contrôlées par les conditions de synthèse. La coquille permet d'éviter l'agrégation des cœurs métalliques, et ces derniers constituent des supports stables à la surface desquels se forment les nanoparticules d'oxyde métallique. Les cœurs en métal permettent d'arrêter la croissance des oxydes à des températures élevées [211].

Dans les capteurs de gaz, les cœurs métalliques les plus utilisés sont Ag, Au et Pd et les coquilles semi-conductrices les plus utilisées sont SnO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZnO, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub> et Cu<sub>2</sub>O.

Un capteur de monoxyde de carbone dont la couche sensible est constituée de nanoparticules sphériques Au@SnO<sub>2</sub> a été conçu [212]. Le cœur en or a une taille entre 12 et 18 nm et l'épaisseur de la coquille entre 8 et 12 nm. Le mécanisme de détection est décrit par une réaction catalytique entre CO et les espèces oxygénées adsorbées à la surface. Des électrons sont injectés à la surface des nano sphères Au@SnO<sub>2</sub> et modifient la conductivité électrique de la structure cœur@coquille (Figure 12-a). La formation des zones de déplétions autour est responsable de l'amélioration de la détection du monoxyde carbone suite à la modulation de la barrière de Schottky induite par l'adsorption de gaz cible. En effet, les électrons sont transférés de SnO<sub>2</sub> vers Au, par conséquent, la bande d'énergie se décale du côté de l'interface Au@SnO<sub>2</sub>, comme représenté sur la Figure 12-b.

Un capteur de propane à base de nanoparticules Ag@SnO<sub>2</sub> a également été fabriqué. Au cours de ces travaux, il a été montré que la sensibilité des nanoparticules Ag@SnO<sub>2</sub> est plus élevée que celle du composite Ag/SnO<sub>2</sub> (sans la structure cœur@coquille) [213].

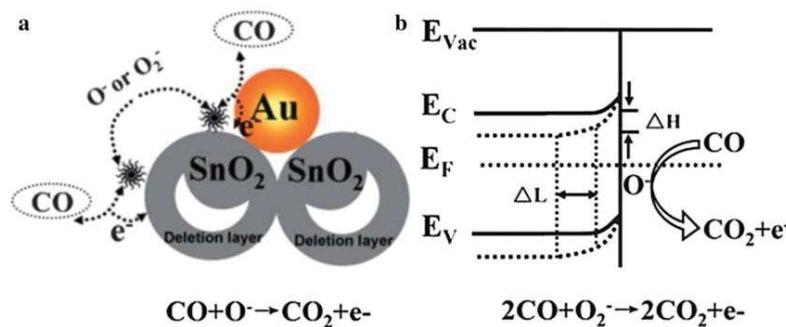


Figure 12: a/ Mécanisme de détection du CO par des nanoparticules cœur@coquille Au@SnO<sub>2</sub>. b/ Diagramme d'énergie Au@SnO<sub>2</sub>. La zone de déplétion proche de l'interface Au@SnO<sub>2</sub> est représentée en pointillés, celle de SnO<sub>2</sub> est en trait plein.

Un autre groupe a synthétisé des nanoparticules Pd@SnO<sub>2</sub> et SnO<sub>2</sub>@Pd [214]. Les capteurs correspondants ont été testés sous CO et H<sub>2</sub> dans des atmosphères sèches et humides. La réponse des particules Pd@SnO<sub>2</sub> au monoxyde de carbone est deux fois plus grande que celle de SnO<sub>2</sub>@Pd. La sensibilité au CO humide est élevée, il en est de même pour l'hydrogène.

Un capteur de formaldéhyde à base de nanoparticules Au@ZnO a été étudié. Ses performances de détection sont comparées à celles de ZnO et d'un composite Au/ZnO à 1wt% en or. Les nanoparticules cœur@coquille ont montré une réponse plus importante et des temps de réponse et de retour plus courts [215].

cœur@coquille	Taille (nm)	Gaz cible	Concentration (ppm)	Température (°C)
Au@Cu <sub>2</sub> O	70	CO	200	200
Ag@Cu <sub>2</sub> O	70	CO	200	200
Pd@Cu <sub>2</sub> O	70	CO	200	200
Au@SnO <sub>2</sub>	18-25	HCHO	50	Ambiante
Au@ZnO	15	HCHO	5	Ambiante
Au@SnO <sub>2</sub>	20-30	CO	1000	180
Au@SnO <sub>2</sub>	20-30	CO	1000	350
Ag@SnO <sub>2</sub>	431	Ethanol	200	Ambiante
Au@TiO <sub>2</sub>	200	CO	1000	500
Au@Cu <sub>2</sub> O	10-15	CO	1000	250
Au@Cu <sub>2</sub> O	10-15	CO	1000	250
Au@ZnO	280	Acétone	100	300
Ag@SnO <sub>2</sub>	18-30	Propane	500	250
Au@Cu <sub>2</sub> O	80-120	CO	1000	200
Au@Cu <sub>2</sub> O	80-120	NO <sub>2</sub>	100	Ambiante
Au@In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	150	HCHO	100	200
Au@SnO <sub>2</sub>	110	CO	5	210
Au@NiO	~ 100	H <sub>2</sub> S	5	400
Au@In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20	Ethanol	100	160
Au@SnO <sub>2</sub>	~ 30	Acetaldehyde	50	300
Pd@SnO <sub>2</sub>	<10	CO	150	200
Ag@TiO <sub>2</sub>	24	Ethanol	5	Ambiante
Ag@WO <sub>3</sub>	25-60	Vapeur d'alcool	100	340

**Tableau 3: Liste de nanoparticules cœur@coquille pour des applications dans les capteurs de gaz [193].**

Une liste de nanoparticules cœur@coquille de type métal@oxyde métallique pour des applications dans les capteurs de gaz est représentée dans le tableau en dessus.

Le travail présenté dans cette thèse porte sur la synthèse de trois types de nanoparticules cœur@coquille Au@ZnO, Au@SnO<sub>2</sub> et Au@Ag et leur utilisation comme capteurs à H<sub>2</sub> et NH<sub>3</sub>.

### **b-Nanoparticules cœur-coquille synthétisées et leur utilisation pour la fabrication de capteurs spécifiques de H<sub>2</sub>:**

Des monocouches organisées à deux dimensions de nanoparticules cœurs-coquilles Au@Pd et Au@Pt formées par la méthode de Langmuir-Blodgett ont été utilisées pour fabriquer des capteurs résistifs à H<sub>2</sub>. La préparation des nanoparticules se fait par réduction in situ de palladium ou de platine à la surface des nanoparticules de Au dont la synthèse sera décrite dans le chapitre suivant [33, 216, 217]. Les nanoparticules Au@Pd ont une morphologie sphérique, leurs tailles moyennes augmentent avec le précurseur métallique (PdCl<sub>2</sub>). Trois épaisseurs de coquilles sont obtenues, 3, 4,9 et 6,4 nm. Les coquilles sont constituées de palladium dense et massif. De même, les nanoparticules Au@Pt sont sphériques. Leurs tailles moyennes augmentent avec le précurseur de platine. Les trois épaisseurs des coquilles sont les suivantes : 3,5, 8,4 et 12,2 nm. Dans ce cas, les coquilles de platine sont constituées de nanoparticules de platine sphériques.

Les réponses des capteurs à base des nanoparticules Au@Pd à H<sub>2</sub> sont assemblées dans le Tableau 4. Si la réponse est traduite par une diminution de l'intensité du courant, la réponse du capteur est dite "résistive", par contre si elle est traduite par une augmentation de l'intensité du courant, la réponse est dite "conductive".

E <sub>Pd</sub> (nm)	3	4,9	6,4
0,1% < [H <sub>2</sub> ] < 1%	Conductive	Conductive	Résistive
2% < [H <sub>2</sub> ] < 100%	Résistive	Résistive	Conductive

**Tableau 4: Types des réponses des capteurs à base de nanoparticules Au@Pd en fonction de la concentration de H<sub>2</sub> et en fonction de l'épaisseur de la coquille de Pd.**

La transduction se fait par la formation de l'hydrure de palladium par insertion cristallographique d'atomes d'hydrogène dissociés à la surface. Cette insertion conduit, soit à une augmentation de la conductivité électrique de la couche sensible soit à une diminution de celle-ci. La conductivité globale de la couche sensible est pilotée par l'effet de deux contributions, mécanique et électrique. La contribution mécanique est due à l'augmentation du volume dans la maille du matériau induite par l'insertion des atomes d'hydrogène. L'effet électronique est dû à la transition métal-semi-conducteur lors de la conversion du palladium

en hydrure de palladium. Selon la concentration en H<sub>2</sub>, l'épaisseur de la coquille et les contributions mécanique et électrique, les réponses peuvent être "résistives" ou "conductives". Les réponses des capteurs à base de nanoparticules Au@Pt sont représentées dans le Tableau .

E <sub>Pt</sub> (nm)	3,5	8,4	12,2
0,1% < [H <sub>2</sub> ] < 100%	Conductive	Conductive	Résistive

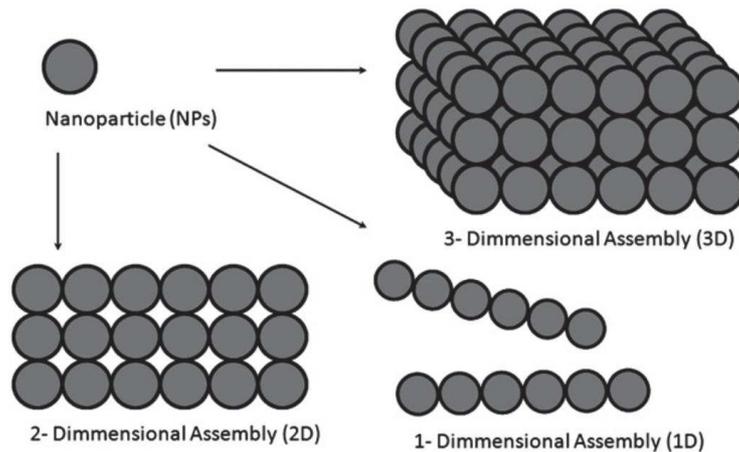
**Tableau 5:Types des réponses des capteurs à base de nanoparticules Au@Pt en fonction de la de l'épaisseur de la coquille de Pt.**

Dans le cas des capteurs à base de nanoparticules Au@Pt, la transduction se fait par l'adsorption des molécules de H<sub>2</sub> à la surface du platine. Cette adsorption n'est possible qu'en présence de dioxygène. Les molécules de H<sub>2</sub> sont adsorbés à la surface des particules de platine constituant la coquille ainsi qu'au niveau des joints de grains. Deux comportements électroniques antagonistes sont à l'origine des réponses observées. L'augmentation et la diminution de la conductivité sont dues à la diffusion spéculaire de surface et à la rétrodiffusion des électrons de conduction aux joints de grains respectivement. Si la diffusion de surface est prépondérante, la réponse du capteur est "conductive" (capteurs à coquilles fines de platine). Mais si la rétrodiffusion des électrons de conduction aux joints de grains est prédominante, la conductivité de l'assemblage diminue et la réponse est "résistive" (capteurs à coquilles épaisses de platine).

## **IV-Assemblage de nanoparticules:**

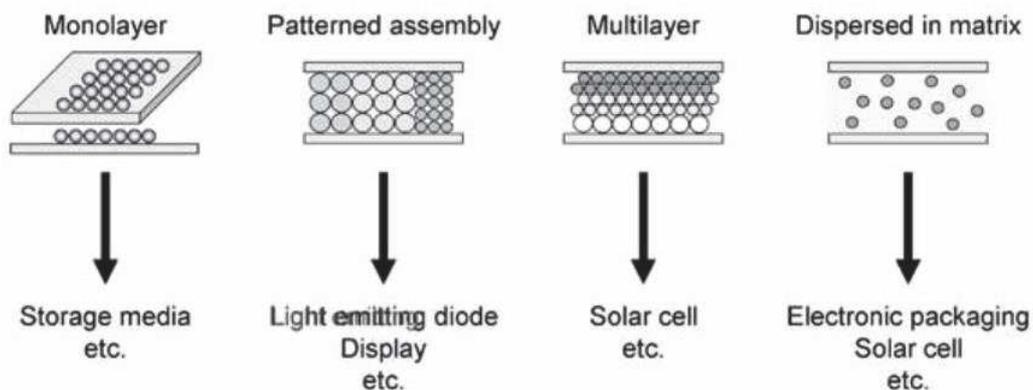
### **IV-1 Types d'assemblage:**

Une fois que les nanoparticules sont synthétisées, leur organisation de manière ordonnée à l'échelle nanométrique reste la partie la plus difficile. Les assemblages des nanoparticules peuvent être classés en trois catégories principales: des assemblages à une dimension (1D), à deux dimensions (2D) et à trois dimensions (3D) (Figure 13) [218-220]. Les assemblages 1D sont constitués de longues chaînes de nanoparticules conduisant à la formation de nano fils (NWs), tandis que les assemblages 2D aboutissent à la formation de nano feuillets ou de plaques [221, 222]. Quant aux assemblages 3D, ils peuvent être réalisés sous la forme de nanostructures en couches [223].



**Figure 13: Représentation schématique des assemblages 1D, 2D et 3D [224].**

Les propriétés des assemblages préparés sont explorées dans différentes applications. Par exemple, les propriétés optiques, magnétiques et électroniques des assemblages de nanoparticules métalliques et semi conductrices sont largement étudiées [225-227]. Ils sont également utilisés pour des applications de détection de gaz.



**Figure 14: Divers réseaux de nanoparticules et de leurs applications [228].**

Des capteurs optiques à base d'assemblage 1D ont été fabriqués [223]. Des nanoparticules de Ag stabilisées au citrate de sodium ont été linéairement assemblées en chaînes par l'ajout de quantité appropriée de bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB). Les assemblages 1D des nanoparticules de Ag ont été ensuite déposés sur les substrats en verre traités avec des polyélectrolytes cationiques. Ces assemblages 1D sont d'excellents candidats en tant que substrats actifs pour les dispositifs de diffusion Raman de surface exaltée (SERS) [229].

Des assemblages 1D ont été aussi utilisés pour faire des capteurs résistifs. Il s'agit du cas des nano fils de Pd qui sont capables de détecter sélectivement le dihydrogène à température ambiante avec une sensibilité élevée pour ce gaz [230].

Les assemblages 2D ont été étudiés et utilisés dans le domaine des capteurs. Il s'agit de structures à couche unique ayant une épaisseur de quelques nanomètres. Elles sont

caractérisées par une grande surface spécifique, une conductivité électrique élevée et un faible bruit ce qui justifie leur contribution importante dans les systèmes de détection de gaz [231]. Divers matériaux, comme le graphène et les oxydes métalliques semi-conducteurs, sont assemblés en 2D et sont utilisés dans les capteurs. Les capteurs de gaz à l'aide de nanostructures 2D tels que les films nanométriques ont attiré une grande attention en raison de la leur bonnes performances de détection.

Les nanostructures 2D fabriqués à partir de CuO, WO<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub> ont montré de bonnes caractéristiques de détection de gaz. Des nano feuilles de CuO synthétisés par un procédé hydrothermal en présence de CTAB ont montré une réponse stable aux gaz combustibles tels que l'éthanol et l'acétone [232]. Des capteurs à base de nano feuillet 2D de WO<sub>3</sub> ont montré une sensibilité à différents alcools tel que le méthanol, l'éthanol, l'isopropanol et le butanol à une gamme de température de fonctionnement de 260 à 360 °C [233]. Un capteur de CO à base de nano feuillets de SnO<sub>2</sub> a montré une grande sensibilité et un temps de réponse rapide [234].

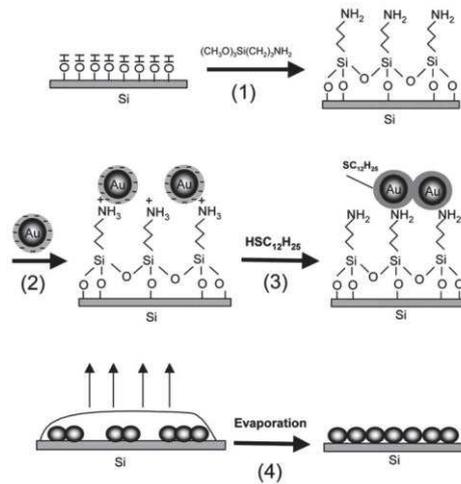
La modélisation des dispositifs de détection à base d'assemblages 2D reçoit une grande importance parce qu'elle permet l'étude des mécanismes de détection et l'analyse des performances du capteur [231].

#### **IV-2 Techniques d'assemblage de nanoparticules:**

Il existe plusieurs techniques d'auto-assemblage de nanoparticules en mono couches ordonnées à la surface d'un solide. Ces techniques peuvent être réparties en trois catégories.

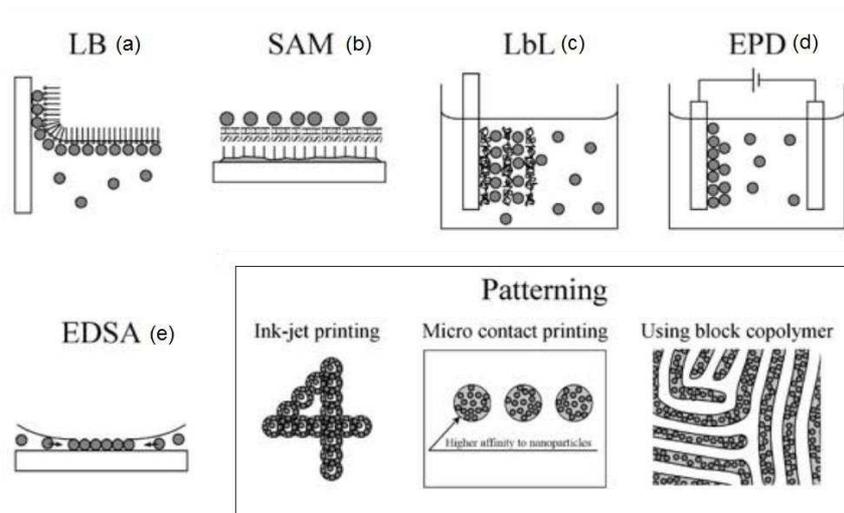
Le drop-casting et le spin-coating par exemple font partie de la première catégorie où la suspension colloïdale est étalée sur un substrat solide et le solvant est ensuite évaporé (Figure 16-e) [235, 236]. Ces techniques sont largement utilisées de faite de leur simplicité et leur faible coût. Cependant, les assemblages obtenus sont peu satisfaisants à cause du processus de séchage qui doit être amélioré [228].

Les particules en suspension peuvent s'auto-assembler par l'effet d'un champ imposé, comme le dépôt électrophorétique par exemple (Figure 16-d), où par des interactions moléculaires. Les interactions covalentes à l'origine de la fixation de particules de Au à la surface des substrats organosilanés en est un exemple (Figure 15 et Figure 16-b) [237, 238]. Cette méthode offre généralement un contrôle limité de la répartition des particules sur la surface [239].



**Figure 15: Représentation schématique de la procédure de fabrication de réseaux 2D de nanoparticules de Au sur un substrat en silicium [240].**

Une autre approche consiste à étaler une suspension colloïdale de particules hydrophobes à la surface de l'eau. Quand le solvant est totalement évaporé, les nanoparticules assemblées à la surface de l'eau sont transférées sur un substrat solide en utilisant la technique de Langmuir-Blodgett (Figure 16-a) [241-243]. La technique d'assemblage Langmuir-Blodgett sera discutée dans le chapitre I. L'assemblage couche par couche (LBL), initialement mis au point pour des paires de polyélectrolytes chargés de manière opposée, a été appliquée à la préparation de films minces de nanoparticules. Il permet le dépôt de films homogènes et robustes avec une épaisseur de couche contrôlée (Figure -c) [244].



**Figure 16: Illustrations schématiques des techniques d'assemblage [228].**

## V-Structure du manuscrit de thèse:

Au cours de ce travail de thèse, des capteurs résistifs à hydrogène et à ammoniac ont été préparés. Les films sensibles étudiés sont à base d'assemblages 2D de nanoparticules cœur@coquille. Les particules utilisées sont Au@ZnO, Au@SnO<sub>2</sub>, pour la détection du dihydrogène, et Au@Ag pour la détection de l'ammoniac. Le choix du cœur en or est justifié par la bonne stabilité des suspensions colloïdales et leur homogénéité en taille. Le choix de la nature de la coquille est basé sur la sensibilité de celle-ci vis-à-vis du gaz cible. Les capteurs à base de matériaux oxydes fonctionnent généralement à haute température, le recours aux nanostructures et aux monocouches particulières vise à baisser leurs températures de fonctionnement.

Les méthodes de synthèse de nanoparticules Au@SnO<sub>2</sub> et Au@Ag sont reproduites de la littérature, tandis que la synthèse des particules Au@ZnO a été élaborée au cours de ce travail. Les films sensibles à base des différentes nanoparticules sont préparés par la méthode de Langmuir-Blodgett. Il s'agit d'une technique d'assemblage efficace et originale pour organiser les nanoparticules en monocouches denses à 2D.

Les couches sensibles préparées au cours de ce travail sont déposées sur des substrats en verre (quartz fondu de «Schott») supportant des microélectrodes interdigitées déposées par photolithographie. Le processus de dépôt des microélectrodes par photolithographie est décrit en annexe du manuscrit.

Le manuscrit commence par ce chapitre bibliographique qui introduit la thématique traitée au cours de ce travail. Il introduit la notion de détection de gaz, les gaz cibles, les différents types de capteurs ainsi que les matériaux utilisés.

Le chapitre II concerne les nanoparticules cœur-coquille Au@ZnO: description de la méthode de synthèse, les différentes caractérisations des particules, la méthode d'assemblage en monocouches denses 2D, les mesures électriques de détection de H<sub>2</sub> des capteurs fabriqués et les discussions expliquant les réponses observées.

Le chapitre III traite d'un deuxième type de nanoparticules cœur-coquille, soit Au@SnO<sub>2</sub>. De même, la méthode de synthèse est décrite ainsi que la technique d'assemblage qui a abouti à des films compacts à base de nanoparticules. La sensibilité sous H<sub>2</sub> des films est étudiée. Les conditions optimales de détection sont déterminées en plus des discussions expliquant le mécanisme de détection.

Le chapitre IV s'intéresse à des capteurs à base d'argent. Trois types de capteurs sont étudiés. Des capteurs à base de couches de nanoparticules cœur-coquille Au@Ag, des nanoparticules

d'argent et des capteurs obtenus par pulvérisation cathodique de l'argent métallique. Les mesures électriques de détection sont effectuées sous  $\text{NH}_3$ . Le mécanisme de détection est discuté.

Le chapitre V établit les conclusions générales de ce travail de thèse ainsi que les perspectives.

## VI-Références bibliographiques:

1. Yamazoe, N., *Toward innovations of gas sensor technology*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2005. **108**(1): p. 2-14.
2. Moseley, P., *Solid state gas sensors*. Measurement Science and technology, 1997. **8**(3): p. 223.
3. Wang, Y., et al., *Improving the performance of catalytic combustion type methane gas sensors using nanostructure elements doped with rare earth cocatalysts*. Sensors, 2010. **11**(1): p. 19-31.
4. Kulinyi, S., et al., *Olfactory detection of methane, propane, butane and hexane using conventional transmitter norms*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2005. **111**: p. 286-292.
5. Billi, E., et al., *Development of a protected gas sensor for exhaust automotive applications*. IEEE Sensors Journal, 2002. **2**(4): p. 342-348.
6. Frodl, R. and T. Tille, *A high-precision NDIR gas sensor for automotive applications*. IEEE Sensors Journal, 2006. **6**(6): p. 1697-1705.
7. Fleming, W.J., *Overview of automotive sensors*. IEEE sensors journal, 2001. **1**(4): p. 296-308.
8. Gerard, M., A. Chaubey, and B.D. Malhotra, *Application of conducting polymers to biosensors*. Biosensors and Bioelectronics, 2002. **17**(5): p. 345-359.
9. Bahraminejad, B., et al., *Real-time gas identification by analyzing the transient response of capillary-attached conductive gas sensor*. Sensors, 2010. **10**(6): p. 5359-5377.
10. Ke, M.-T., et al., *A MEMS-based benzene gas sensor with a self-heating WO<sub>3</sub> sensing layer*. Sensors, 2009. **9**(4): p. 2895-2906.
11. Kim, K.-S., et al., *A nanopore structured high performance toluene gas sensor made by nanoimprinting method*. Sensors, 2010. **10**(1): p. 765-774.
12. Takada, T., K. Suzuki, and M. Nakane, *Highly sensitive ozone sensor*. Sensors and Actuators B: Chemical, 1993. **13**(1): p. 404-407.
13. Ishihara, T., et al., *Mixed oxide capacitor of CuO—BaTiO<sub>3</sub> as a new type CO<sub>2</sub> gas sensor*. Journal of the American Ceramic Society, 1992. **75**(3): p. 613-618.
14. Valentini, L., et al., *Sensors for sub-ppm NO<sub>2</sub> gas detection based on carbon nanotube thin films*. Applied Physics Letters, 2003. **82**(6): p. 961-963.
15. Comini, E., *Metal oxide nano-crystals for gas sensing*. Analytica Chimica Acta, 2006. **568**(1-2): p. 28-40.
16. Zhang, J., et al., *Nanostructured Materials for Room - Temperature Gas Sensors*. Advanced Materials, 2016. **28**(5): p. 795-831.
17. Vander Wal, R.L., et al., *Metal-oxide nanostructure and gas-sensing performance*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2009. **138**(1): p. 113-119.
18. Schlappbach, L. and A. Züttel, *Hydrogen-storage materials for mobile applications*. Nature, 2001. **414**(6861): p. 353-358.
19. Hübert, T., et al., *Hydrogen sensors—a review*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2011. **157**(2): p. 329-352.
20. DARKRIM-LAMARI, F. and P. MALBRUNOT, *Combustible hydrogène: Utilisation*. Techniques de l'ingénieur. Génie énergétique, 2006(BE8566).
21. Boon-Brett, L., et al., *A comparison of test methods for the measurement of hydrogen sensor response and recovery times*. international journal of hydrogen energy, 2010. **35**(14): p. 7652-7663.

22. Boon-Brett, L., et al., *Identifying performance gaps in hydrogen safety sensor technology for automotive and stationary applications*. International Journal of Hydrogen Energy, 2010. **35**(1): p. 373-384.
23. Buttner, W.J., et al., *An overview of hydrogen safety sensors and requirements*. International Journal of Hydrogen Energy, 2011. **36**(3): p. 2462-2470.
24. Janata, J., et al., *Chemical sensors*. Analytical Chemistry, 1998. **70**(12): p. 179-208.
25. Joo, S. and R.B. Brown, *Chemical sensors with integrated electronics*. Chemical reviews, 2008. **108**(2): p. 638-651.
26. Potyrailo, R.A. and V.M. Mirsky, *Combinatorial and high-throughput development of sensing materials: the first 10 years*. Chemical reviews, 2008. **108**(2): p. 770-813.
27. Aroutiounian, V.M., *Hydrogen detectors*. Int. Sci. J. Altern. Energy Ecol, 2005. **3**: p. 21-31.
28. Aroutiounian, V., *Metal oxide hydrogen, oxygen, and carbon monoxide sensors for hydrogen setups and cells*. International Journal of Hydrogen Energy, 2007. **32**(9): p. 1145-1158.
29. Seiyama, T., et al., *A New Detector for Gaseous Components Using Semiconductive Thin Films*. Analytical Chemistry, 1962. **34**(11): p. 1502-1503.
30. Barsan, N. and U. Weimar, *Conduction model of metal oxide gas sensors*. Journal of Electroceramics, 2001. **7**(3): p. 143-167.
31. Matushko, I., et al., *Sensitivity to hydrogen of sensor materials based on SnO<sub>2</sub> promoted with 3d metals*. Theoretical and Experimental Chemistry, 2008. **44**(2): p. 128-133.
32. Oleksenko, L.P., et al., *Study of influence of palladium additives in nanosized tin dioxide on sensitivity of adsorption semiconductor sensors to hydrogen*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2014. **196**: p. 298-305.
33. Rajoua, K., L. Baklouti, and F. Favier, *Electronic and Mechanical Antagonist Effects in Resistive Hydrogen Sensors Based on Pd@ Au Core-Shell Nanoparticle Assemblies Prepared by Langmuir-Blodgett*. The Journal of Physical Chemistry C, 2015. **119**(18): p. 10130-10139.
34. Pozio, A., et al., *Pd-Ag hydrogen content and electrical resistivity: Temperature and pressure effect*. international journal of hydrogen energy, 2012. **37**(9): p. 7925-7933.
35. Cheng, Y.-T., et al., *Preparation and characterization of Pd/Ni thin films for hydrogen sensing*. Sensors and Actuators B: Chemical, 1996. **30**(1): p. 11-16.
36. Hammerl, A. and T.M. Klapötke, *Nitrogen: Inorganic Chemistry*, in *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry*. 2011, John Wiley & Sons, Ltd.
37. Timmer, B., W. Olthuis, and A. Van Den Berg, *Ammonia sensors and their applications—a review*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2005. **107**(2): p. 666-677.
38. Campbell, N.A. and J.B. Reece, *Biology. Internasional Edition*. San Fransisco, Boston New York: Pearson Education, Inc, publishing as Benjamin Cummings, 2002.
39. *Ammonia - The Essential Chemical Industry* 2014.
40. Smil, V., *Enriching the earth: Fritz Haber, Carl Bosch, and the transformation of world food production*. 2004: MIT press.
41. VAN DUINEN, G., *How a century of ammonia synthesis changed the world*. 2008.
42. *INRS, Fiches Toxicologiques 16*. 2007.
43. Chabukswar, V., S. Pethkar, and A.A. Athawale, *Acrylic acid doped polyaniline as an ammonia sensor*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2001. **77**(3): p. 657-663.
44. Varghese, O.K., et al., *Ammonia detection using nanoporous alumina resistive and surface acoustic wave sensors*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2003. **94**(1): p. 27-35.

45. Kukla, A., Y.M. Shirshov, and S. Piletsky, *Ammonia sensors based on sensitive polyaniline films*. Sensors and Actuators B: Chemical, 1996. **37**(3): p. 135-140.
46. Jin, Z., Y. Su, and Y. Duan, *Development of a polyaniline-based optical ammonia sensor*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2001. **72**(1): p. 75-79.
47. Modafferi, V., et al., *Highly sensitive ammonia resistive sensor based on electrospun V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> fibers*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2012. **163**(1): p. 61-68.
48. Teeramongkonrasmee, A. and M. Sriyudthsak, *Methanol and ammonia sensing characteristics of sol-gel derived thin film gas sensor*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2000. **66**(1): p. 256-259.
49. Cao, W. and Y. Duan, *Optical fiber-based evanescent ammonia sensor*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2005. **110**(2): p. 252-259.
50. Moos, R., et al., *Selective ammonia exhaust gas sensor for automotive applications*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2002. **83**(1): p. 181-189.
51. Nanto, H., T. Minami, and S. Takata, *Zinc - oxide thin - film ammonia gas sensors with high sensitivity and excellent selectivity*. Journal of Applied Physics, 1986. **60**(2): p. 482-484.
52. Wang, X., N. Miura, and N. Yamazoe, *Study of WO<sub>3</sub>-based sensing materials for NH<sub>3</sub> and NO detection*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2000. **66**(1): p. 74-76.
53. Shimizu, Y., et al., *Desorption behavior of ammonia from TiO<sub>2</sub>-based specimens—ammonia sensing mechanism of double-layer sensors with TiO<sub>2</sub>-based catalyst layers*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2000. **155**(1): p. 183-191.
54. Wang, Y.-D., et al., *Ammonia-sensing characteristics of Pt and SiO<sub>2</sub> doped SnO<sub>2</sub> materials*. Solid-State Electronics, 2001. **45**(2): p. 347-350.
55. Göpel, W. and K.D. Schierbaum, *SnO<sub>2</sub> sensors: current status and future prospects*. Sensors and Actuators B: Chemical, 1995. **26**(1): p. 1-12.
56. Joshi, A., S.A. Gangal, and S.K. Gupta, *Ammonia sensing properties of polypyrrole thin films at room temperature*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2011. **156**(2): p. 938-942.
57. Dhawan, S., et al., *Application of conducting polyaniline as sensor material for ammonia*. Sensors and Actuators B: chemical, 1997. **40**(2): p. 99-103.
58. Lähdesmäki, I., et al., *Interferences in a polypyrrole-based amperometric ammonia sensor*. Talanta, 2000. **52**(2): p. 269-275.
59. Heiduschka, P., et al., *Regeneration of an electropolymerised polypyrrole layer for the amperometric detection of ammonia*. Biosensors and Bioelectronics, 1997. **12**(12): p. 1227-1231.
60. Hulanicki, A., S. Glab, and F. Ingman, *Chemical sensors: definitions and classification*. Pure and Applied Chemistry, 1991. **63**(9): p. 1247-1250.
61. Sekhar, P.K., et al., *Chemical sensors for environmental monitoring and homeland security*. The Electrochemical Society Interface, 2010. **19**(4): p. 35.
62. Liu, X., et al., *A survey on gas sensing technology*. Sensors, 2012. **12**(7): p. 9635-9665.
63. Arshak, K., et al., *A review of gas sensors employed in electronic nose applications*. Sensor review, 2004. **24**(2): p. 181-198.
64. Orsini, A. and A. D'Amico, *Chemical sensors and chemical sensor systems: Fundamentals limitations and new trends*, in *Advances in Sensing with Security Applications*. 2006, Springer. p. 69-94.
65. Bochenkov, V. and G. Sergeev, *Sensitivity, selectivity, and stability of gas-sensitive metal-oxide nanostructures*. Metal Oxide Nanostructures and Their Applications, 2010. **3**: p. 31-52.
66. Chen, W., et al., *Gas sensing properties and mechanism of nano-SnO<sub>2</sub>-based sensor for hydrogen and carbon monoxide*. Journal of Nanomaterials, 2012. **2012**: p. 1.

67. Hodgkinson, J. and R.P. Tatam, *Optical gas sensing: a review*. Measurement Science and Technology, 2012. **24**(1): p. 012004.
68. Mello, M., et al. *Carbon-monoxide (CO) real time monitoring in combustion engines by an optical detection system*. in 2006 Ph. D. Research in Microelectronics and Electronics. 2006. IEEE.
69. Lübbers, D. and N. Opitz, *Die pCO<sub>2</sub>-/pO<sub>2</sub>-Optode: Eine neue p CO<sub>2</sub>-bzw. pO<sub>2</sub>-Meßsonde zur Messung des pCO<sub>2</sub> oder pO<sub>2</sub> von Gasen und Flüssigkeiten/The pCO<sub>2</sub>-/pO<sub>2</sub>-Optode: A New Probe for Measurement of pCO<sub>2</sub> or pO<sub>2</sub> in Fluids and Gases*. Zeitschrift Für Naturforschung C, 1975. **30**(7-8): p. 532-533.
70. Homola, J., S.S. Yee, and G. Gauglitz, *Surface plasmon resonance sensors: review*. Sensors and Actuators B: Chemical, 1999. **54**(1–2): p. 3-15.
71. Lakkis, S., et al., *New Optical Gas Sensor for Gas Concentration Measurement Using Digital Image Processing*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2015. **207**: p. 321-329.
72. Lee, D.-D. and D.-S. Lee, *Environmental gas sensors*. IEEE Sensors Journal, 2001. **1**(3): p. 214-224.
73. Rothman, L., et al., *The HITRAN database: 1986 edition*. Applied Optics, 1987. **26**(19): p. 4058-4097.
74. Miao, Y., et al. *Application research of laser gas detection technology in the analysis of Sulphur hexafluoride*. in *CICED 2010 Proceedings*. 2010. IEEE.
75. Refaat, T.F., et al., *Backscatter 2-Lidar Validation for Atmospheric Differential Absorption Lidar Applications*. IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing, 2011. **49**(1): p. 572-580.
76. Kuang, S., et al., *Differential absorption LIDAR to measure subhourly variation of tropospheric ozone profiles*. IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing, 2011. **49**(1): p. 557-571.
77. Liu, K., et al., *Investigation of wavelength modulation and wavelength sweep techniques in intracavity fiber laser for gas detection*. Journal of Lightwave Technology, 2011. **29**(1): p. 15-21.
78. Yi, W., et al. *Measurement of CH<sub>4</sub> by differential infrared optical absorption spectroscopy*. in *Electronic Measurement & Instruments, 2009. ICEMI'09. 9th International Conference on*. 2009. IEEE.
79. Charlton, C., et al., *Midinfrared sensors meet nanotechnology: Trace gas sensing with quantum cascade lasers inside photonic band-gap hollow waveguides*. Applied Physics Letters, 2005. **86**(19): p. 194102-194102.
80. Bond, T.C., et al., *Photonic MEMS for NIR in-situ*. 2007, Lawrence Livermore National Laboratory (LLNL), Livermore, CA.
81. Ryu, H.Y., et al., *Tunable erbium-doped fiber ring laser for applications of infrared absorption spectroscopy*. Optics communications, 2007. **275**(2): p. 379-384.
82. Liu, K., et al., *Wavelength sweep of intracavity fiber laser for low concentration gas detection*. IEEE Photonics Technology Letters, 2008. **18**(20): p. 1515-1517.
83. McNaghten, E., et al., *Detection of trace concentrations of helium and argon in gas mixtures by laser-induced breakdown spectroscopy*. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2009. **64**(10): p. 1111-1118.
84. Arunajatesan, V., et al., *In situ FTIR investigations of reverse water gas shift reaction activity at supercritical conditions*. Chemical Engineering Science, 2007. **62**(18): p. 5062-5069.
85. Tang, P., *Non-dispersive infrared (NDIR) gas sensor*. 2013, Google Patents.
86. Meléndez, J., et al., *Spectrally selective gas cell for electrooptical infrared compact multigas sensor*. Sensors and Actuators A: Physical, 1995. **47**(1): p. 417-421.

87. López, F., et al., *Integrated optical filters for infrared electrooptical gas sensors*. Sensors and Actuators B: Chemical, 1992. **6**(1): p. 170-175.
88. Lopez, F. and J. De Frutos, *Multispectral interference filters and their application to the design of compact non-dispersive infrared gas analysers for pollution control*. Sensors and Actuators A: Physical, 1993. **37**: p. 502-506.
89. Pockrand, I., et al., *Surface plasmon spectroscopy of organic monolayer assemblies*. Surface Science, 1978. **74**(1): p. 237-244.
90. Gordon, J.G. and S. Ernst, *Surface plasmons as a probe of the electrochemical interface*. Surface Science, 1980. **101**(1): p. 499-506.
91. Nylander, C., B. Liedberg, and T. Lind, *Gas detection by means of surface plasmon resonance*. Sensors and Actuators, 1982. **3**: p. 79-88.
92. Liedberg, B., C. Nylander, and I. Lunström, *Surface plasmon resonance for gas detection and biosensing*. Sensors and Actuators, 1983. **4**: p. 299-304.
93. Sharma, A.K. and R. Jha, *Surface plasmon resonance-based gas sensor with chalcogenide glass and bimetallic alloy nanoparticle layer*. Journal of Applied Physics, 2009. **106**(10): p. 103101.
94. Yuan, X., et al., *Sensitivity–stability-optimized surface plasmon resonance sensing with double metal layers*. Journal of Optics A: Pure and Applied Optics, 2006. **8**(11): p. 959.
95. Kooyman, R.P.H., et al., *Surface plasmon resonance immunosensors: sensitivity considerations*. Analytica Chimica Acta, 1988. **213**: p. 35-45.
96. Ordal, M., et al., *Optical properties of the metals al, co, cu, au, fe, pb, ni, pd, pt, ag, ti, and w in the infrared and far infrared*. Applied Optics, 1983. **22**(7): p. 1099-1119.
97. de Bruijn, H.E., R.P. Kooyman, and J. Greve, *Choice of metal and wavelength for surface-plasmon resonance sensors: some considerations*. Applied optics, 1992. **31**(4): p. 440\_1-442.
98. Lakkis, S., et al., *Review of recent trends in gas sensing technologies and their miniaturization potential*. Sensor Review, 2014. **34**(1): p. 24-35.
99. Karthikeyan, S., et al., *Gas Sensors-A Review*. J. Environ. Nanotechnol, 2015. **4**(4): p. 01-14.
100. Sauerbrey, G., *Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung*. Zeitschrift für Physik, 1959. **155**(2): p. 206-222.
101. King, W.H., *Piezoelectric Sorption Detector*. Analytical Chemistry, 1964. **36**(9): p. 1735-1739.
102. Wohltjen, H. and R. Dessy, *Surface acoustic wave probe for chemical analysis. I. Introduction and instrument description*. Analytical Chemistry, 1979. **51**(9): p. 1458-1464.
103. Cheeke, J.D.N. and Z. Wang, *Acoustic wave gas sensors*. Sensors and Actuators B: Chemical, 1999. **59**(2–3): p. 146-153.
104. Grate, J.W., S.J. Martin, and R.M. White, *Acoustic Wave Microsensors*. Analytical Chemistry, 1993. **65**(21): p. 940A-948A.
105. Ballantine Jr, D., et al., *Acoustic Wave Sensors: Theory, Design, & Physico-Chemical Applications*. 1996: Academic press.
106. Drafts, B., *Acoustic wave technology sensors*. IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques, 2001. **49**(4): p. 795-802.
107. Lakin, K.M., G.R. Kline, and K.T. McCarron, *High-Q microwave acoustic resonators and filters*. IEEE transactions on microwave theory and techniques, 1993. **41**(12): p. 2139-2146.
108. Grate, J.W., S.W. Wenzel, and R.M. White, *Flexural plate wave devices for chemical analysis*. Analytical Chemistry, 1991. **63**(15): p. 1552-1561.

109. Cai, Q.-Y., et al., *Vapor recognition with an integrated array of polymer-coated flexural plate wave sensors*. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2000. **62**(2): p. 121-130.
110. Viens, M., et al., *Mass sensitivity of thin rod acoustic wave sensors*. *IEEE transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control*, 1996. **43**(5): p. 852-857.
111. Li, P.C.H. and M. Thompson, *Mass Sensitivity of the Thin-Rod Acoustic Wave Sensor Operated in Flexural and Extensional Modes*. *Analytical Chemistry*, 1996. **68**(15): p. 2590-2597.
112. MONTMEAT, P., F. THERY-MERLAND, and L. HAIRAUT, *Capteurs chimiques pour la détection d'explosifs*. *Techniques de l'ingénieur. Mesures et contrôle*, 2003(IN14): p. IN14. 1-IN14. 8.
113. Mari, C.M. and G.B. Barbi, *Electrochemical gas sensors*, in *Gas Sensors*. 1992, Springer. p. 329-364.
114. Capone, S., et al., *Solid state gas sensors: state of the art and future activities*. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 2003. **5**(5): p. 1335-1348.
115. Stetter, J.R. and J. Li, *Amperometric Gas Sensors A Review*. *Chemical Reviews*, 2008. **108**(2): p. 352-366.
116. Xiong, L. and R.G. Compton, *Amperometric gas detection: A review*. *Int. J. Electrochem. Sci*, 2014. **9**: p. 7152-7181.
117. Weppner, W., *Solid-state electrochemical gas sensors*. *Sensors and Actuators*, 1987. **12**(2): p. 107-119.
118. Kaushik, A., et al., *Nanostructured Gas Sensors for Health Care: An Overview*. *Journal of personalized nanomedicine*, 2015. **1**(1): p. 10.
119. Firth, J., A. Jones, and T. Jones, *The principles of the detection of flammable atmospheres by catalytic devices*. *Combustion and Flame*, 1973. **20**(3): p. 303-311.
120. Xu, L., et al. *A high heating efficiency two-beam microhotplate for catalytic gas sensors*. in *Nano/micro engineered and molecular systems (NEMS), 2012 7th IEEE International Conference on*. 2012. IEEE.
121. Minming, T., et al. *Effect of Electric Field to Catalytic Sensor*. in *2006 IEEE International Conference on Information Acquisition*. 2006. IEEE.
122. Tardy, P., et al., *Dynamic thermal conductivity sensor for gas detection*. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2004. **98**(1): p. 63-68.
123. Aswal, D.K. and S.K. Gupta, *Science and technology of chemiresistor gas sensors*. 2007: Nova Publishers.
124. Franke, M.E., T.J. Koplin, and U. Simon, *Metal and metal oxide nanoparticles in chemiresistors: does the nanoscale matter?* *Small*, 2006. **2**(1): p. 36-50.
125. Brattain, W.H. and J. Bardeen, *Surface properties of germanium*. *Bell System Technical Journal*, 1953. **32**(1): p. 1-41.
126. Heiland, G., *Zum Einfluß von adsorbiertem Sauerstoff auf die elektrische Leitfähigkeit von Zinkoxydkristallen*. *Zeitschrift für Physik*, 1954. **138**(3-4): p. 459-464.
127. Shaver, P., *Activated tungsten oxide gas detectors*. *Applied Physics Letters*, 1967. **11**(8): p. 255-257.
128. Seiyama, T. and S. Kagawa, *Study on a Detector for Gaseous Components Using Semiconductive Thin Films*. *Analytical Chemistry*, 1966. **38**(8): p. 1069-1073.
129. Taguchi, N., *A metal oxide gas sensor*. *Japanese Patent*, 1962(45-38200).
130. Neri, G., *First fifty years of chemoresistive gas sensors*. *Chemosensors*, 2015. **3**(1): p. 1-20.
131. Yamazoe, N., *New approaches for improving semiconductor gas sensors*. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 1991. **5**(1-4): p. 7-19.

132. Shimizu, Y. and M. Egashira, *Basic aspects and challenges of semiconductor gas sensors*. Mrs Bulletin, 1999. **24**(06): p. 18-24.
133. Gurlo, A., N. Barsan, and U. Weimar, *Gas sensors based on semiconducting metal oxides. Metal Oxides: Chemistry and Applications*. 2006, CRC Press, Boca Raton.
134. Yao, S., et al., *Solid electrolyte CO<sub>2</sub> sensor using binary carbonate electrode*. Chemistry letters, 1990(11): p. 2033-2036.
135. Kim, H.-J. and J.-H. Lee, *Highly sensitive and selective gas sensors using p-type oxide semiconductors: overview*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2014. **192**: p. 607-627.
136. Korotcenkov, G., *Gas response control through structural and chemical modification of metal oxide films: state of the art and approaches*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2005. **107**(1): p. 209-232.
137. Afaah, A., Z. Khusaimi, and M. Rusop. *A Review on zinc oxide nanostructures: Doping and gas sensing*. in *Advanced Materials Research*. 2013. Trans Tech Publ.
138. Tricoli, A., M. Righettoni, and S.E. Pratsinis, *Minimal cross-sensitivity to humidity during ethanol detection by SnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> solid solutions*. Nanotechnology, 2009. **20**(31): p. 315502.
139. Yamazoe, N., G. Sakai, and K. Shimano, *Oxide semiconductor gas sensors*. Catalysis Surveys from Asia, 2003. **7**(1): p. 63-75.
140. Barsan, N., M. Schweizer-Berberich, and W. Göpel, *Fundamental and practical aspects in the design of nanoscaled SnO<sub>2</sub> gas sensors: a status report*. Fresenius' journal of analytical chemistry, 1999. **365**(4): p. 287-304.
141. Samson, S. and C. Fonstad, *Defect structure and electronic donor levels in stannic oxide crystals*. Journal of Applied Physics, 1973. **44**(10): p. 4618-4621.
142. Maier, J. and W. Göpel, *Investigations of the bulk defect chemistry of polycrystalline tin (IV) oxide*. Journal of solid state chemistry, 1988. **72**(2): p. 293-302.
143. Baraton, M.-I., et al., *Comparison of the gas sensing properties of tin, indium and tungsten oxides nanopowders: carbon monoxide and oxygen detection*. Materials Science and Engineering: C, 2002. **19**(1): p. 315-321.
144. Sun, Y.-F., et al., *Metal oxide nanostructures and their gas sensing properties: a review*. Sensors, 2012. **12**(3): p. 2610-2631.
145. Emadi, T.A., et al. *Development of a polymer-based gas sensor-humidity and CO<sub>2</sub> sensitivity*. in *Microsystems and Nanoelectronics Research Conference, 2009. MNRC 2009. 2nd*. 2009. IEEE.
146. Hagleitner, C., et al., *CMOS single-chip gas detection system comprising capacitive, calorimetric and mass-sensitive microsensors*. IEEE Journal of Solid-State Circuits, 2002. **37**(12): p. 1867-1878.
147. Nylander, C., M. Armgarth, and I. Lundström. *An ammonia detector based on a conducting polymer*. in *Anal. Chem. Symp. Ser.* 1983.
148. Bai, H. and G. Shi, *Gas sensors based on conducting polymers*. Sensors, 2007. **7**(3): p. 267-307.
149. Adhikari, B. and S. Majumdar, *Polymers in sensor applications*. Progress in Polymer Science, 2004. **29**(7): p. 699-766.
150. Wong, K., et al. *Study on selectivity enhancement of tin dioxide gas sensor using non-conducting polymer membrane*. in *Electron Devices Meeting, 1995., Proceedings 1995 IEEE Hong Kong*. 1995. IEEE.
151. Llobet, E., *Gas sensors using carbon nanomaterials: A review*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2013. **179**: p. 32-45.
152. Thai, T.T., et al., *Nanotechnology enables wireless gas sensing*. IEEE Microwave Magazine, 2011. **12**(4): p. 84-95.

153. Yang, L., et al., *A novel conformal RFID-enabled module utilizing inkjet-printed antennas and carbon nanotubes for gas-detection applications*. IEEE Antennas and Wireless Propagation Letters, 2009. **8**: p. 653-656.
154. Ong, K.G., K. Zeng, and C.A. Grimes, *A wireless, passive carbon nanotube-based gas sensor*. IEEE Sensors Journal, 2002. **2**(2): p. 82-88.
155. Kim, S.J., *The effect on the gas selectivity of CNT-based gas sensors by binder in SWNT/silane sol solution*. IEEE Sensors Journal, 2010. **10**(1): p. 173-177.
156. Liu, Y., et al. *The effect of sequence length on DNA decorated CNT gas sensors*. in *2011 16th International Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems Conference*. 2011. IEEE.
157. Sin, M.L.Y., et al., *Ultralow-power alcohol vapor sensors using chemically functionalized multiwalled carbon nanotubes*. IEEE Transactions on Nanotechnology, 2007. **6**(5): p. 571-577.
158. Wisitsoraat, A., et al. *Gas sensing properties of CNT-SnO<sub>2</sub> Nanocomposite Thin Film Prepared by E-beam Evaporation*. in *Sensors, 2007 IEEE*. 2007.
159. Ruschau, G., et al., *0-3 ceramic/polymer composite chemical sensors*. Sensors and Actuators, 1989. **20**(3): p. 269-275.
160. Norman, R.H., *Conductive rubbers and plastics: their production, application and test methods*. 1957: Elsevier Publishing Company.
161. Lundberg, B. and B. Sundqvist, *Resistivity of a composite conducting polymer as a function of temperature, pressure, and environment: applications as a pressure and gas concentration transducer*. Journal of Applied Physics, 1986. **60**(3): p. 1074-1079.
162. Talik, P., M. Zabkowska-Waclawek, and W. Wacławek, *Sensing properties of the CB-PCV composites for chlorinated hydrocarbon vapours*. Journal of Materials Science, 1992. **27**(24): p. 6807-6810.
163. Kirkpatrick, S., *Percolation and conduction*. Reviews of modern physics, 1973. **45**(4): p. 574.
164. Zhang, B., et al., *Gas sensitive vapor grown carbon nanofiber/polystyrene sensors*. Materials research bulletin, 2006. **41**(3): p. 553-562.
165. Im, J.S., et al., *Improved gas sensing of electrospun carbon fibers based on pore structure, conductivity and surface modification*. Carbon, 2010. **48**(9): p. 2573-2581.
166. Zhang, L., et al., *Electrospun carbon nano-felt surface-attached with Pd nanoparticles for hydrogen sensing application*. Materials Letters, 2012. **68**: p. 133-136.
167. Schedin, F., et al., *Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene*. Nature materials, 2007. **6**(9): p. 652-655.
168. Leenaerts, O., B. Partoens, and F. Peeters, *Adsorption of H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, CO, NO<sub>2</sub>, and NO on graphene: A first-principles study*. Physical Review B, 2008. **77**(12): p. 125416.
169. Huang, B., et al., *Adsorption of Gas Molecules on Graphene Nanoribbons and Its Implication for Nanoscale Molecule Sensor*. The Journal of Physical Chemistry C, 2008. **112**(35): p. 13442-13446.
170. Dan, Y., et al., *Intrinsic Response of Graphene Vapor Sensors*. Nano Letters, 2009. **9**(4): p. 1472-1475.
171. Robinson, J.T., et al., *Reduced Graphene Oxide Molecular Sensors*. Nano Letters, 2008. **8**(10): p. 3137-3140.
172. Wohltjen, H. and A.W. Snow, *Colloidal metal-insulator-metal ensemble chemiresistor sensor*. Analytical Chemistry, 1998. **70**(14): p. 2856-2859.
173. Han, L., et al., *Core-shell nanostructured nanoparticle films as chemically sensitive interfaces*. Analytical chemistry, 2001. **73**(18): p. 4441-4449.

174. Krasteva, N., et al., *Self-assembled gold nanoparticle/dendrimer composite films for vapor sensing applications*. Nano Letters, 2002. **2**(5): p. 551-555.
175. Evans, S.D., et al., *Vapour sensing using hybrid organic–inorganic nanostructured materials*. Journal of Materials Chemistry, 2000. **10**(1): p. 183-188.
176. Zhang, H., et al., *Vapour sensing using surface functionalized gold nanoparticles*. Nanotechnology, 2002. **13**(3): p. 439.
177. Talapin, D.V., et al., *Prospects of colloidal nanocrystals for electronic and optoelectronic applications*. Chemical reviews, 2009. **110**(1): p. 389-458.
178. Haick, H., *Chemical sensors based on molecularly modified metallic nanoparticles*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2007. **40**(23): p. 7173.
179. Jimenez-Cadena, G., J. Riu, and F.X. Rius, *Gas sensors based on nanostructured materials*. Analyst, 2007. **132**(11): p. 1083-1099.
180. Hanwell, M., et al., *Gas and vapour sensing characteristics of Langmuir-Schaeffer thiol encapsulated gold nanoparticle thin films*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2006. **284**: p. 379-383.
181. Yun, J.-H., et al., *Highly sensitive carbon nanotube-embedding gas sensors operating at atmospheric pressure*. Nanotechnology, 2009. **20**(5): p. 055503.
182. Baik, J.M., et al., *Pd-Sensitized single vanadium oxide nanowires: highly responsive hydrogen sensing based on the metal–insulator transition*. Nano letters, 2009. **9**(12): p. 3980-3984.
183. Wang, Y.D., et al., *Polymer - assisted generation of antimony - doped SnO<sub>2</sub> nanoparticles with high crystallinity for application in gas sensors*. Small, 2008. **4**(10): p. 1656-1660.
184. Baik, J.M., et al., *Tin-oxide-nanowire-based electronic nose using heterogeneous catalysis as a functionalization strategy*. Acs Nano, 2010. **4**(6): p. 3117-3122.
185. Bolotin, K.I., et al., *Metal-nanoparticle single-electron transistors fabricated using electromigration*. Applied physics letters, 2004. **84**(16): p. 3154-3156.
186. Yang, G., et al., *Single electron tunneling and manipulation of nanoparticles on surfaces at room temperature*. Surface Science, 2005. **589**(1–3): p. 129-138.
187. Takele, H., et al., *Tuning of electrical and structural properties of metal-polymer nanocomposite films prepared by co-evaporation technique*. Applied Physics A, 2008. **92**(2): p. 345-350.
188. Dubé, P., *Développement d'électrocatalyseurs pour l'hydrogénation de molécules organiques en cellule dynamique*. 2001: Université de Sherbrooke.
189. Richardt, A., A.-M. Durand, and H. Le Gall, *Le vide: les couches minces, les couches dures*. 1994: Ed. In fine.
190. Joshi, R.K., et al., *Pd nanoparticles and thin films for room temperature hydrogen sensor*. Nanoscale research letters, 2009. **4**(10): p. 1191.
191. Kalele, S., et al., *Nanoshell particles: synthesis, properties and applications*. Current Science, 2006. **91**(8): p. 1038-1052.
192. Lin, J., et al., *Multiform oxide optical materials via the versatile Pechini-type sol-gel process: synthesis and characteristics*. The Journal of Physical Chemistry C, 2007. **111**(16): p. 5835-5845.
193. Mirzaei, A., et al., *Metal-core@ metal oxide-shell nanomaterials for gas-sensing applications: a review*. Journal of Nanoparticle Research, 2015. **17**(9): p. 1-36.
194. Zheng, W., et al., *La (III)-doped ZnO/C nanofibers with core–shell structure by electrospinning–calcination technology*. Materials Letters, 2013. **98**: p. 94-97.
195. Grote, F., L. Wen, and Y. Lei, *Nano-engineering of three-dimensional core/shell nanotube arrays for high performance supercapacitors*. Journal of Power Sources, 2014. **256**: p. 37-42.

196. Song, X., et al., *Synthesis of polyacrylonitrile/Ag core-shell nanowire by an improved electroless plating method*. Materials letters, 2008. **62**(17): p. 2681-2684.
197. Karaagac, H., et al., *A baseball-bat-like CdTe/TiO<sub>2</sub> nanorods-based heterojunction core-shell solar cell*. Scripta Materialia, 2013. **69**(4): p. 323-326.
198. Wang, Z., et al., *CO oxidation on Au@ CeO<sub>2</sub> yolk-shell nanoparticles with high catalytic stability*. Materials Letters, 2014. **137**: p. 188-191.
199. Chen, X., *Core/shell structured silica spheres with controllable thickness of mesoporous shell and its adsorption, drug storage and release properties*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2013. **428**: p. 79-85.
200. Chen, C., et al., *Core-shell CuO@ TiO<sub>2</sub> nanorods as a highly stable anode material for lithium-ion batteries*. Materials Letters, 2015. **140**: p. 111-114.
201. González-Ruiz, V., A.I. Olives, and M.A. Martín, *Core-shell particles lead the way to renewing high-performance liquid chromatography*. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2015. **64**: p. 17-28.
202. Liu, Y., et al., *Fabrication and optical properties of 3D composite photonic crystals of core-shell structures*. Applied surface science, 2007. **253**(21): p. 8571-8574.
203. Chen, X., et al., *Facile synthesis of a novel magnetic core-shell hierarchical composite submicrospheres Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ CuNiAl-LDH under ambient conditions*. Materials Letters, 2012. **69**: p. 48-51.
204. Chen, S.F., et al., *Large scale photochemical synthesis of M@ TiO<sub>2</sub> nanocomposites (M= Ag, Pd, Au, Pt) and their optical properties, CO oxidation performance, and antibacterial effect*. Nano Research, 2010. **3**(4): p. 244-255.
205. Thatai, S., et al., *Nanoparticles and core-shell nanocomposite based new generation water remediation materials and analytical techniques: A review*. Microchemical Journal, 2014. **116**: p. 62-76.
206. Wang, X., et al., *Pt@ CeO<sub>2</sub> multicore@ shell self-assembled nanospheres: clean synthesis, structure optimization, and catalytic applications*. Journal of the American Chemical Society, 2013. **135**(42): p. 15864-15872.
207. Yan, W., et al., *A selective dopamine biosensor based on AgCl@ polyaniline core-shell nanocomposites*. Bioelectrochemistry, 2008. **72**(1): p. 21-27.
208. Zhang, L., et al., *Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub> supported Ru@ Pt core-shell catalyst for CO-tolerance in PEM fuel cell hydrogen oxidation reaction*. Applied energy, 2013. **103**: p. 507-513.
209. Ponrouch, A., et al., *Ultra high capacitance values of Pt@ RuO<sub>2</sub> core-shell nanotubular electrodes for microsupercapacitor applications*. Journal of Power Sources, 2013. **221**: p. 228-231.
210. Zeng, Y., et al., *Preparation of Cu-Zn/ZnO core-shell nanocomposite by wire electrical explosion and precipitation process in aqueous solution and CO sensing properties*. Applied Surface Science, 2009. **255**(7): p. 4045-4049.
211. Kwon, H.-W., et al., *Synthesis of Au/TiO<sub>2</sub> core-shell nanoparticles from titanium isopropoxide and thermal resistance effect of TiO<sub>2</sub> shell*. Japanese journal of applied physics, 2007. **46**(4S): p. 2567.
212. Yu, Y.-T. and P. Dutta, *Examination of Au/SnO<sub>2</sub> core-shell architecture nanoparticle for low temperature gas sensing applications*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2011. **157**(2): p. 444-449.
213. Das, S., et al., *Microwave assisted hydrothermal synthesis of well-dispersed and thermally stable Ag@ SnO<sub>2</sub> core-shell nanocomposites for propane sensing applications*. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2014. **25**(1): p. 217-223.
214. Gyger, F., et al., *Pd@ SnO<sub>2</sub> and SnO<sub>2</sub>@ Pd core@ shell nanocomposite sensors*. Particle & Particle Systems Characterization, 2014. **31**(5): p. 591-596.

215. Chung, F.-C., et al., *Au@ ZnO core-shell structure for gaseous formaldehyde sensing at room temperature*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2014. **199**: p. 314-319.
216. Henglein, A., *Preparation and optical absorption spectra of Au@Ptshell and Pt@Au shell colloidal nanoparticles in aqueous solution*. The Journal of Physical Chemistry B, 2000. **104**(10): p. 2201-2203.
217. Hu, J.-W., et al., *Synthesis of Au@ Pd core-shell nanoparticles with controllable size and their application in surface-enhanced Raman spectroscopy*. Chemical physics letters, 2005. **408**(4): p. 354-359.
218. Iakovenko, S.A., et al., *One- and Two-Dimensional Arrays of Magnetic Nanoparticles by the Langmuir-Blodgett*. Adv. Mater, 1999. **11**(5).
219. Tang, Z. and N.A. Kotov, *One - dimensional assemblies of nanoparticles: preparation, properties, and promise*. Advanced Materials, 2005. **17**(8): p. 951-962.
220. Taleb, A., C. Petit, and M. Pileni, *Synthesis of highly monodisperse silver nanoparticles from AOT reverse micelles: a way to 2D and 3D self-organization*. Chemistry of Materials, 1997. **9**(4): p. 950-959.
221. Duan, X. and C.M. Lieber, *General synthesis of compound semiconductor nanowires*. Advanced Materials, 2000. **12**(4): p. 298-302.
222. Tang, Z., et al., *Self-assembly of CdTe nanocrystals into free-floating sheets*. Science, 2006. **314**(5797): p. 274-278.
223. Liu, S. and Z. Tang, *Nanoparticle assemblies for biological and chemical sensing*. Journal of Materials chemistry, 2010. **20**(1): p. 24-35.
224. Srivastava, S. and N.A. Kotov, *Nanoparticle assembly for 1D and 2D ordered structures*. Soft Matter, 2009. **5**(6): p. 1146-1156.
225. Papavassiliou, G.C., *Optical properties of small inorganic and organic metal particles*. Progress in Solid State Chemistry, 1979. **12**(3): p. 185-271.
226. Petit, C., V. Russier, and M. Pileni, *Effect of the structure of cobalt nanocrystal organization on the collective magnetic properties*. The Journal of Physical Chemistry B, 2003. **107**(38): p. 10333-10336.
227. Feldheim, D. and C. Keating, *Self-assembly of single electron transistors and related devices*. Chemical Society Reviews, 1998. **27**(1): p. 1-12.
228. Maenosono, S., T. Okubo, and Y. Yamaguchi, *Overview of Nanoparticle Array Formation by Wet Coating*. Journal of Nanoparticle Research, 2003. **5**(1): p. 5-15.
229. Yang, Y., et al., *Self-assembled silver nanochains for surface-enhanced Raman scattering*. Langmuir, 2007. **23**(24): p. 12042-12047.
230. Favier, F., et al., *Hydrogen sensors and switches from electrodeposited palladium mesowire arrays*. Science, 2001. **293**(5538): p. 2227-2231.
231. Varghese, S.S., et al., *Two-Dimensional Materials for Sensing: Graphene and Beyond*. Electronics, 2015. **4**(3): p. 651-687.
232. Jia, X., H. Fan, and W. Yang, *Hydrothermal synthesis and primary gas sensing properties of CuO nanosheets*. Journal of Dispersion Science and Technology, 2010. **31**(7): p. 866-869.
233. Chen, D., et al., *The enhanced alcohol-sensing response of ultrathin WO<sub>3</sub> nanoplates*. Nanotechnology, 2009. **21**(3): p. 035501.
234. Moon, C.S., et al., *Highly sensitive and fast responding CO sensor using SnO<sub>2</sub> nanosheets*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2008. **131**(2): p. 556-564.
235. Murray, C.B., et al., *Colloidal synthesis of nanocrystals and nanocrystal superlattices*. IBM Journal of Research and Development, 2001. **45**(1): p. 47-56.
236. Stoeva, S., et al., *Gram-Scale Synthesis of Monodisperse Gold Colloids by the Solvated Metal Atom Dispersion Method and Digestive Ripening and Their*

- Organization into Two- and Three-Dimensional Structures*. Journal of the American Chemical Society, 2002. **124**(10): p. 2305-2311.
237. Giersig, M. and P. Mulvaney, *Preparation of ordered colloid monolayers by electrophoretic deposition*. Langmuir, 1993. **9**(12): p. 3408-3413.
238. Grabar, K.C., et al., *Two-dimensional arrays of colloidal gold particles: a flexible approach to macroscopic metal surfaces*. Langmuir, 1996. **12**(10): p. 2353-2361.
239. He, H.X., et al., *Fabrication of Designed Architectures of Au Nanoparticles on Solid Substrate with Printed Self-Assembled Monolayers as Templates*. Langmuir, 2000. **16**(8): p. 3846-3851.
240. Liu, S., et al., *Evaporation-induced self-assembly of gold nanoparticles into a highly organized two-dimensional array*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2002. **4**(24): p. 6059-6062.
241. Huang, S., et al., *Formation of a large-scale Langmuir–Blodgett monolayer of alkanethiol-encapsulated gold particles*. Journal of Vacuum Science & Technology B, 2001. **19**(1): p. 115-120.
242. Bourgoin, J.-P., et al., *Langmuir–Blodgett films of thiol-capped gold nanoclusters: fabrication and electrical properties*. Thin Solid Films, 1998. **327**: p. 515-519.
243. Brown, J.J., et al., *Ordered arrays of amphiphilic gold nanoparticles in Langmuir monolayers*. Langmuir, 2001. **17**(26): p. 7966-7969.
244. Pastoriza-Santos, I., et al., *One-Pot Synthesis of Ag@TiO<sub>2</sub> Core–Shell Nanoparticles and Their Layer-by-Layer Assembly*. Langmuir, 2000. **16**(6): p. 2731-2735.



## **Chapitre II: Capteurs de H<sub>2</sub> à base de nanoparticules cœur-coquilles Au@ZnO obtenus par la méthode de Langmuir-Blodgett:**

Introduction .....	63
I-Synthèse et caractérisations des nanoparticules: .....	64
I-1 Matériels et méthodes:.....	64
I-2 Synthèse des nanoparticules d'or: .....	65
I-3 Caractérisations des nanoparticules d'or: .....	67
I-3-1 Microscopie électronique en transmission MET:.....	67
I-3-2 Spectroscopie UV-Visible:.....	68
I-4 Synthèse des nanoparticules cœurs-coquilles Au@ZnO:.....	68
I-4-1 Synthèses hydrothermale et caractérisation par diffraction des rayons X: .....	69
I-4-2 Synthèse micro-ondes et synthèse par voie chimique douce: .....	71
i/ Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB):.....	72
I-4-3 Synthèse par voie chimique douce: .....	74
i/ Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB):.....	76
ii/ Analyse par diffraction X MEB-EDX: .....	77
iii/ Caractérisation par microscopie électronique en transmission MET: .....	77
iv/ Spectroscopie UV-Visible : .....	80
II-Fabrication des capteurs et tests de détection: .....	80
II-1 Fabrication des capteurs à base de NPs Au@ZnO par la méthode de Langmuir-Blodgett: .....	80
II-2 Caractérisation par microscopie électronique à balayage MEB des films formés par la méthode Langmuir-Blodgett: .....	83
II-3 Mesures électriques pour la détection du dihydrogène H <sub>2</sub> :.....	85
II-4 Mécanisme de détection: .....	87
II-5 Mesures de désorption thermo programmée (TPD) et de réduction thermo programmée (TPR):.....	93
III- Conclusions:.....	97
IV- Références bibliographiques:.....	98



## Introduction

Grâce à leurs propriétés physiques et chimiques spécifiques, les oxydes métalliques ont attiré beaucoup d'attention dans plusieurs applications, notamment la détection de gaz [1]. Parmi les différents oxydes métalliques, l'oxyde de zinc est l'un des plus étudié pour la fabrication de capteurs chimiques. Il est considéré comme matériau sensible prometteur grâce à sa stabilité, sa faible toxicité, son aptitude au dopage et son faible coût [2]. Plusieurs études ont examiné les nanostructures de ZnO pour la détection de gaz. Les structures de type 1D les plus étudiées sont les nano fils, les nano tiges et les nano tubes [3]. Mais, il a été suggéré que les films minces de ZnO présentent des sensibilités plus élevées par rapport à d'autres formes de capteurs de ZnO [4]. Les dispositifs dont le matériau sensible est à base de ZnO sont utilisés dans la détection de H<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub>, O<sub>2</sub> et CO [5-8].

Les capteurs de gaz à base de films fins d'oxydes métalliques montrent des variations de leur conductivité électrique lors de leurs expositions à des gaz réducteurs comme le monoxyde de carbone ou le dihydrogène [9]. Le changement de la résistivité de surface est lié au transfert de charge ayant lieu lors des réactions entre les gaz cibles et les espèces oxygénées adsorbées à la surface de l'oxyde de zinc [10]. En effet, l'oxygène adsorbé à la surface des oxydes métalliques arrache des électrons de la bande conduction et les piège sous forme d'ions chargés négativement à la surface induisant ainsi une diminution de la concentration en porteurs de charges à la surface et formation d'une zone de déplétion [11]. Les espèces oxygénées présentes à la surface dépendent de la température. Pour des températures inférieures à 100°C, il s'agit de O<sub>2</sub><sup>-</sup>, entre 100 et 300 °C, de O<sup>-</sup> et au-delà de 300 °C, de O<sup>2-</sup> [12]. Dans le cas de l'oxyde de zinc qui est caractérisé par un gap d'énergie égal à 3,2 eV à température ambiante, on retrouve en fait les trois types d'espèces oxygénées O<sub>2</sub><sup>-</sup>, O<sup>-</sup> et O<sup>2-</sup>, même à température ambiante mais l'espèce dominante jusqu'à 200 °C reste O<sub>2</sub><sup>-</sup> [10, 13-15]. La réponse des capteurs à base de ZnO se manifeste par une diminution de la résistance du film sous gaz réducteur suite à son oxydation qui s'accompagne de la libération d'électrons qui seront réinjectés dans la bande de conduction de l'oxyde métallique [16]. Les capteurs de gaz à base de film fin d'oxyde de zinc nécessitent des températures de fonctionnement élevées, supérieures à 300 °C. De nombreux travaux ont pour objectifs de diminuer ces températures de fonctionnement [16-18]. Par exemple, dans les travaux réalisées par Tien et al, des tiges de ZnO ont été revêtues par le platine [19]. Une réponse à 500 ppm de H<sub>2</sub> dans N<sub>2</sub> est obtenue à température ambiante. De même, des tiges de ZnO revêtues par le palladium ont montré une réponse à H<sub>2</sub> à température ambiante [20].

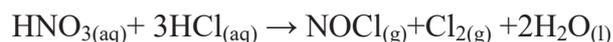
Notre approche pour diminuer les températures de fonctionnement consiste à utiliser des nanoparticules de type cœur-coquille Au@ZnO. Dans ces capteurs, la coquille en oxyde de zinc assure la sensibilité vis à vis de l'hydrogène (gaz cible) et le cœur métallique en or pourrait intervenir dans le mécanisme de conduction des électrons grâce à ses très bonnes propriétés de conduction.

## **I-Synthèse et caractérisations des nanoparticules:**

La première étape de la préparation des capteurs à base de films discontinus à deux dimensions de nanoparticules cœur-coquille repose sur la synthèse des nanoparticules. Des travaux antérieurs effectués au sein du laboratoire consistent à synthétiser des nanoparticules sphériques bimétalliques de type Au@Pd et Au@Pt pour la détection du dihydrogène. Le choix des nanoparticules d'or est justifié par l'inertie de ce matériau vis-à-vis aux gaz (la sensibilité est assurée par la coquille), la stabilité des colloïdes, le bon control de la morphologie des nanoparticules et les très bonnes propriétés conductrices de ce métal [21]. Ce premier chapitre porte sur la synthèse des nanoparticules Au@ZnO, leur assemblage en films 2D par la méthode de Langmuir-Blodgett et l'étude des propriétés de détection des films formés sous H<sub>2</sub>.

### **I-1 Matériels et méthodes:**

Les nanoparticules d'or et les nanoparticules Au@ZnO sont préparées à partir des produits chimiques suivants : Le tetrachloroaurate (III) dihydrate de sodium (NaAuCl<sub>4</sub>, 2H<sub>2</sub>O ; 99,99% ; M= 397,80 g.mol<sup>-1</sup>) de Alfa Aesar, zinc nitrate hexahydrate (Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 6H<sub>2</sub>O ; 98% ; M= 297,49 g.mol<sup>-1</sup>) de Sigma-Aldrich, le citrate de sodium dihydrate (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Na<sub>3</sub>O<sub>7</sub>, 2H<sub>2</sub>O ; 99% ; M=294,06 g.mol<sup>-1</sup>) de Sigma-Aldrich. Toute la verrerie utilisée est nettoyée avec de l'eau régale. Il s'agit d'un mélange volumique d'acide chlorhydrique et nitrique (3 :1 HCl :HNO<sub>3</sub>) puis rincée abondamment à l'eau distillée. L'eau régale permet de dissoudre toute trace métallique mais elle n'est pas très stable, elle se décompose rapidement par formation de chlorure de nitrosyle et de chlore :



Ensuite le nitrosyle se décompose



La solution perd son efficacité en quelques heures, elle doit donc être préparée juste avant utilisation. L'acide chlorhydrique (HCl ; 37% en masse dans H<sub>2</sub>O, M= 36,46 g.mol<sup>-1</sup>) et l'acide nitrique (HNO<sub>3</sub> ; 65% en masse dans H<sub>2</sub>O ; M=63,0 g.mol<sup>-1</sup>) sont de Sigma-Aldrich.

Les monocouches formées à partir des nanoparticules sont déposées à la surface de substrats en verre dotés d'électrodes interdigitées. Ces substrats sont traités avec une solution piranha avant le dépôt des couches sensibles. Il s'agit d'un mélange volumique d'acide sulfurique et de peroxyde d'oxygène (7 :3 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) porté à ébullition à 110 °C. L'eau oxygénée doit être versée lentement dans l'acide sulfurique. Le mélange est très exothermique et se met à bouillir pendant plusieurs minutes après le mélange. Il faut donc prendre beaucoup de précautions lors de la préparation de ce mélange. Il est impératif de travailler sous une hotte aspirante et de bien se protéger. L'acide peroxy-sulfurique H<sub>2</sub>SO<sub>5</sub> formé permet à la fois la dégradation des molécules organiques présentes à la surface des substrats et l'augmentation de l'hydrophilie des substrats suite à l'augmentation du nombre des groupements hydroxyles à la surface du verre.

L'acide sulfurique (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ; 97% en masse dans H<sub>2</sub>O ; M=99,08 g.mol<sup>-1</sup>) de Sigma-Aldrich, le peroxyde d'hydrogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ; 30% en masse dans H<sub>2</sub>O ; M=34,01 g.mol<sup>-1</sup>) de Carlo Erba, l'hexane (C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> ; M=86,18 g.mol<sup>-1</sup>) de Carlo Erba, le méthanol ( CH<sub>3</sub>OH ; 99,9% ; M= 32,04 g.mol<sup>-1</sup>) de Sigma-Aldrich et de l'eau distillée ultra pure ( $\sigma= 18,2 \text{ M}\Omega.\text{cm}^{-1}$ ).

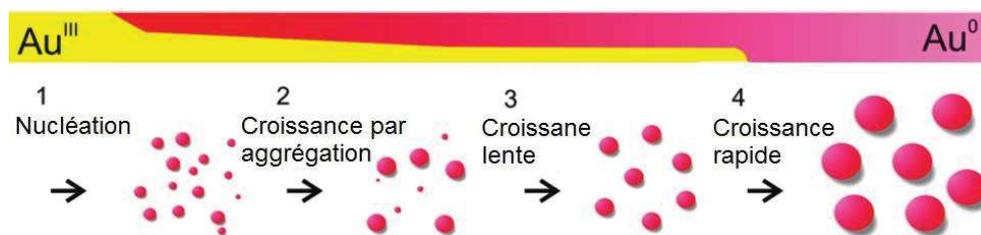
Le nettoyage de la verrerie à l'eau régale et le traitement des substrats avec la solution piranha se font sous une hotte aspirante, tandis que les synthèses des nanoparticules, l'assemblage de ces dernières et le séchage des films sont réalisés sous une hotte à flux laminaire horizontal «Clean Air » de « Clean Air Technik » afin d'éviter la contamination avec des microparticules ou poussières en suspension dans l'air.

## **I-2 Synthèse des nanoparticules d'or:**

Plusieurs méthodes de préparation de colloïdes d'or sont décrites dans la littérature [22]. Parmi les méthodes classiques, une des méthodes les plus populaires est celle décrite par Turkevich en 1951 [23]. Elle conduit à des nanoparticules d'or (AuNPs) d'environ 20 nm. Il s'agit de réduire Au (III) avec le citrate de sodium. En 1973, cette méthode a été modifiée par Frens afin d'obtenir des particules d'or de taille prédéfinie (entre 16 et 147 nm) [24, 25]. La taille des particules est contrôlée par le ratio entre Au (III) et le réducteur, qui peut aussi jouer le rôle de stabilisateur, de l'autre côté. Typiquement, la préparation des nanoparticules par voie chimique humide se fait en présence d'agents stabilisants. Ces derniers se lient aux atomes exposés à la surface des nanoparticules ce qui empêche la croissance incontrôlée et l'agrégation des nanoparticules [26].

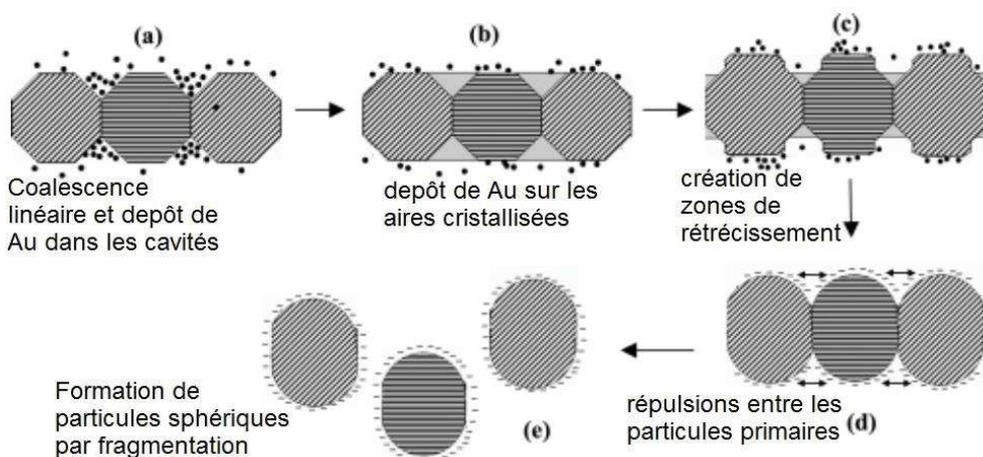
Il est généralement accepté que le mécanisme de formation des nanoparticules d'or procède d'abord par la formation de nucléi à partir d'atomes métalliques de Au. Ensuite, l'apparition

de particules et leur croissance par agrégation d'or résiduel résulte en des particules plus grandes [27]. Un mécanisme constitué de quatre étapes décrit la formation des particules d'or obtenues par la réduction de Au(III) par le citrate de sodium : durant les premières 60 secondes de la réaction, il y a formation des nucléi et coalescence de ces derniers pour donner des particules plus grandes (~ 2 nm). La coalescence est décrite par le modèle d'Ostwald. Ensuite, une croissance lente des particules est soutenue par la réduction du précurseur d'or. Cette phase de croissance est en accord avec le modèle de croissance par diffusion décrit par Reiss. Finalement, une réduction rapide se traduit par la consommation totale du précurseur(Figure 1) [28].



**Figure 1: Schéma représentant le processus de formation des nanoparticules d'or [28].**

Des observations expérimentales ont abouti à des modifications du modèle commun accepté. En effet, il est suggéré que des 'nanocluster' d'or de 5 nm formé par des nuclei s'assemblent de façon linéaire pour former des réseaux de nano fils (Figure 2-a). Le diamètre de ces derniers augmente suite à la formation de plus de Au (Figure 2-b). Cette augmentation de taille déstabilise les nano fils ce qui conduit à leur fragmentation pour donner des particules sphériques (Figure 2-c, d et e) [29]. La croissance lente décrite par le modèle d'Ostwald conduit ensuite à des particules ayant une morphologie sphérique bien déterminée et leur taille finale.



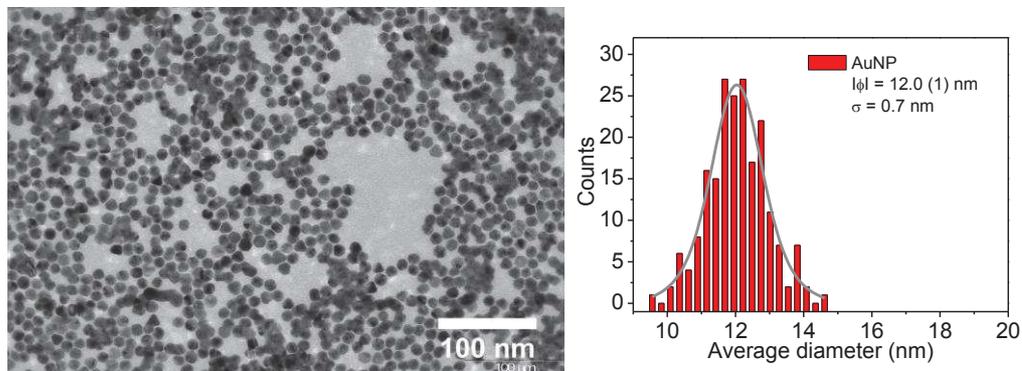
**Figure 2: Schéma représentant le processus modifié de formation des nanoparticules d'or [29].**

Le mode opératoire qui a été utilisé dérive de celui de Turkevich et Frens. 100 mL d'une solution de NaAuCl<sub>4</sub> à 1×10<sup>-3</sup> mol.L<sup>-1</sup> est préparée en dissolvant 39,95 mg du précurseur d'Or

dans de l'eau ultra pure. La dissolution du tetrachloroaurate de sodium conduit à une solution caractérisée par une couleur jaune. Cette solution est portée à ébullition, sous forte agitation magnétique, dans un bain d'huile de silicone à 110°C. Une fois que la solution est à ébullition, on ajoute 10 mL d'une solution de citrate de sodium à  $38,8 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  préalablement préparée en dissolvant 700 mg de  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  dans 50 mL d'eau ultra pure. L'introduction du citrate fait virer la couleur initialement jaune de la solution. Le changement de couleur se fait en passant par plusieurs étapes, la solution devient instantanément transparente suite à la réduction des ions  $\text{Au}^{3+}$  et la formation de  $\text{Au}^0$  elle devient ensuite bleue et passe par un bleu encore plus foncé. Finalement, la solution vire au rouge rubis. La solution est maintenue sous agitation et sous chauffage pour 20 min supplémentaires. Après avoir arrêté le chauffage et retiré le bain d'huile, l'agitation est gardée pendant 20 min et la solution se refroidit à température ambiante. La suspension préparée est protégée de la lumière et conservée au réfrigérateur à 4 °C afin d'éviter l'agglomération des nanoparticules. Elle peut être utilisée sous quinze jours.

### I-3 Caractérisations des nanoparticules d'or:

#### I-3-1 Microscopie électronique en transmission MET:



**Figure 3: Clichés MET de nanoparticules de Au préparées par la méthode de Turkevich-Frens et histogramme de distribution des diamètres des nanoparticules correspondants [30].**

La Figure 3 montre un cliché de microscopie électronique en transmission et la distribution moyenne de taille des nanoparticules correspondante. Les mesures sont effectuées sur une population de 100 nanoparticules. Les nanoparticules obtenues ont une morphologie sphérique et une distribution de taille étroite. Les tailles vont de 9,5 à 14,5 nm et la taille moyenne est de 12,0 (1) nm ( $\sigma = 0,7$  nm).

### I-3-2 Spectroscopie UV-Visible:

Typiquement, les nanoparticules métalliques présentent une forte bande d'absorption dans la région du visible. Cet effet est induit par les particules de petite taille, puisque ce dernier n'est pas observé ni dans le cas du matériau massif ni dans celui de "l'atome individuel" [31].

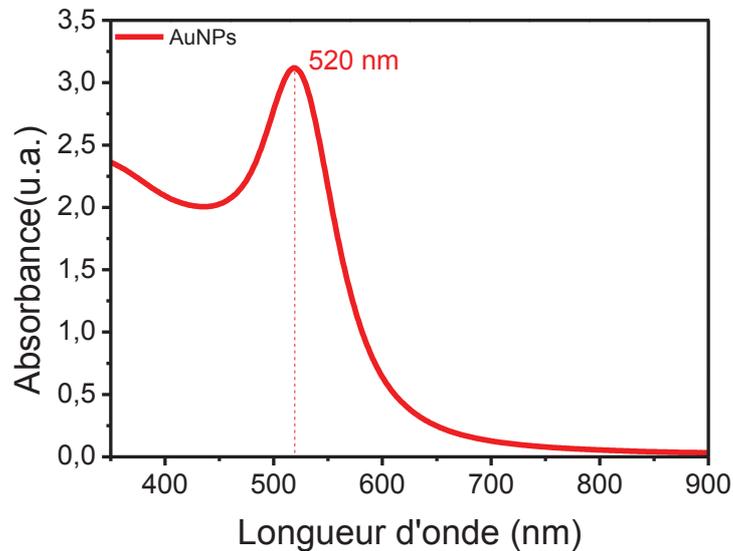


Figure 4: Spectre UV-Visible de la suspension de nanoparticules de Au.

La Figure 4 représente le spectre UV-Visible de la suspension de nanoparticules de Au préparée par la méthode Turkevich-Frens décrite précédemment. Le spectre est obtenu pour une gamme de longueurs d'onde de 350 nm à 900 nm. Les nanoparticules de Au présentent un fort pic d'absorption à 520 nm. Ce pic est dû à un phénomène de résonance de plasmon de surface. Lorsque les particules de Au sont assez petites ( $\lambda \gg \varnothing_{\text{NPs}}$ ), leur couleur est rouge rubis en raison de leur forte absorption de lumière verte à 520 nm, fréquence à laquelle une résonance de plasmon se produit. Ce phénomène a une origine physique. En effet, les électrons de la bande de conduction oscillent d'une manière collective et en phase avec le champ magnétique incident. La résonance du plasmon de surface a lieu quand la fréquence de l'onde incidente est équivalente à la fréquence induite par l'oscillation de ces électrons [25]. La résonance du plasmon est étroitement liée à la taille des particules, la distribution en tailles, la forme des particules, leurs environnement ainsi que les interactions inter particulaires[32, 33].

### I-4 Synthèse des nanoparticules cœurs-coquilles Au@ZnO:

Les particules d'or préparées préalablement ont été décorées par une couche d'oxyde de zinc.

Avant d'optimiser la méthode de préparation des particules cœur@coquille de type Au@ZnO, on est passé par plusieurs essais expérimentaux. Les résultats sont présentés dans l'ordre chronologique du déroulement de cette étude.

#### I-4-1 Synthèse hydrothermale et caractérisation par diffraction des rayons X:

Dans un premier temps, on ajoute 8 mL d'une solution de  $\text{ZnNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  à  $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  à 80 mL d'une suspension de Au. Le pH du mélange est ajusté à 7,5 par ajout de NaOH à  $1 \text{ mol.L}^{-1}$ . Ce mélange est ensuite transféré dans un autoclave et ce dernier est placé dans un four. Le programme de chauffage consiste à monter à  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  par un pas de  $10 \text{ }^\circ\text{C/min}$ . La température est maintenue pendant six heures. Le refroidissement est fait à  $20 \text{ }^\circ\text{C/min}$  jusqu'à atteindre  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ .

La solution récupérée est filtrée à l'aide d'un filtre à  $0,1 \text{ }\mu\text{m}$ . Le solide est rincé plusieurs fois avec de l'eau ultra pure. Le filtre est ensuite séché dans une étuve à  $90 \text{ }^\circ\text{C}$ . La poudre récupérée est analysée par diffraction des rayons X afin de vérifier la formation de l'oxyde de zinc. Cette synthèse est appelée synthèse 1. Le diffractogramme de la poudre obtenue est présenté dans la Figure 5.

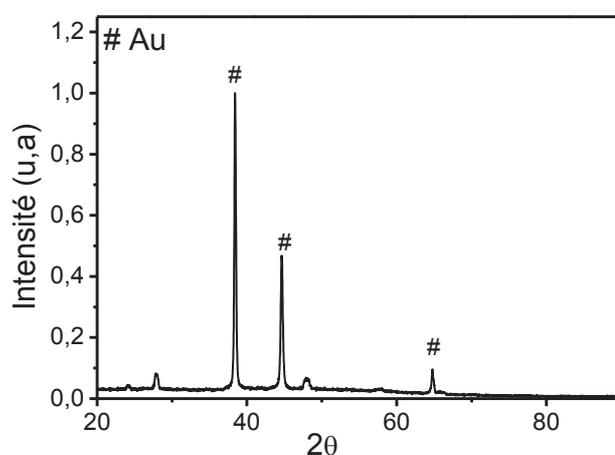
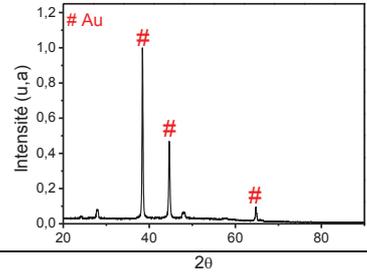
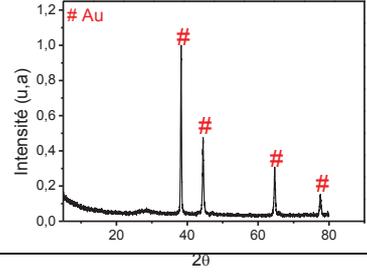
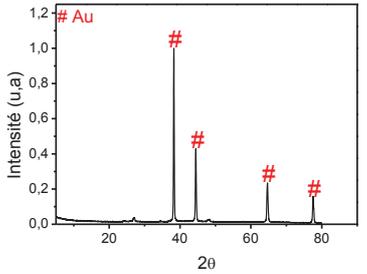
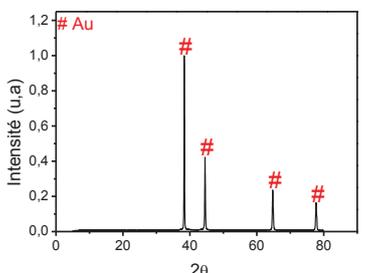
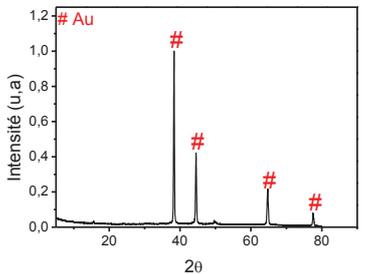


Figure 5: Diffractogramme des rayons X de la poudre issue de la synthèse 1

Les raies caractéristiques de Au (PDF:96-901-3038) sont présentes sur le diffractogramme. Par contre, aucun pic correspondant à l'oxyde de zinc n'est présent. On peut déduire que cette synthèse n'aboutit pas à la formation de l'oxyde de zinc. Différents paramètres expérimentaux ont donc été modifiés. Toutes les combinaisons des paramètres de synthèse hydrothermale sont rassemblées dans le tableau suivant :

	V <sub>Au</sub> (mL)	[Zn <sup>2+</sup> ] (mol.L <sup>-1</sup> )	V <sub>Zn<sup>2+</sup></sub> (mL)	T (°C)	t (h)	pH	Diffractogrammes
1	80	10 <sup>-2</sup>	8	120	6	7,5	
2	80	10 <sup>-2</sup>	8	120	10	7,5	
3	80	10 <sup>-2</sup>	8	200	6	7,5	
4	80	10 <sup>-2</sup>	8	200	10	7,5	
5	80	10 <sup>-2</sup>	80	120	6	7,5	

6	60	$10^{-1}$	7,5	120	6	9,5	
7	60	$10^{-1}$	7,5	120	6	11,5	

**Tableau 1: Différentes combinaisons des conditions expérimentales pour la synthèse hydrothermale des nanoparticules core-shell Au@ZnO**

Dans toutes les synthèses décrites ci-dessus, un volume  $V=800 \mu\text{l}$  d'une solution d'éthylène glycol à  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  est ajouté aux 80 mL de la suspension de Au avant l'ajout du nitrate de zinc. L'éthylène glycol jouerait un rôle de structurant pour l'obtention de la morphologie core-shell souhaitée.

D'après les diffractogrammes présentés dans le tableau ci-dessus, l'oxyde de zinc se forme à partir de  $\text{pH}=9,5$ . En effet, à  $\text{pH}=7,5$ , augmenter le temps de réaction de 6 h à 10 h à  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  n'a pas abouti à un produit qui contient de l'oxyde de zinc. De même, augmenter la température de  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  à  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  et le temps de réaction de 6 h à 10 h à  $\text{pH}=7,5$  ne conduit pas à la formation de ZnO. Le fait de multiplier la quantité du précurseur de zinc par dix, et de mener la température à  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  pendant 6 h à  $\text{pH}=7,5$  n'a pas plus mené à l'oxyde de zinc. Par contre, le passage de  $\text{pH}=7,5$  à  $\text{pH}=9,5$  résulte en une poudre qui contient de Au et de l'oxyde de zinc. Ceci est vérifié par la présence des pics caractéristiques dans le diffractogramme correspondant à la synthèse n°6 (PDF 96-230-0115). Il en est de même pour le produit de la synthèse n°7 effectuée à  $\text{pH}=11,5$ . La seule différence notée concerne l'intensité des pics de Au qui sont plus faibles dans ce cas, suggérant en première analyse une plus grande quantité de ZnO dans le mélange.

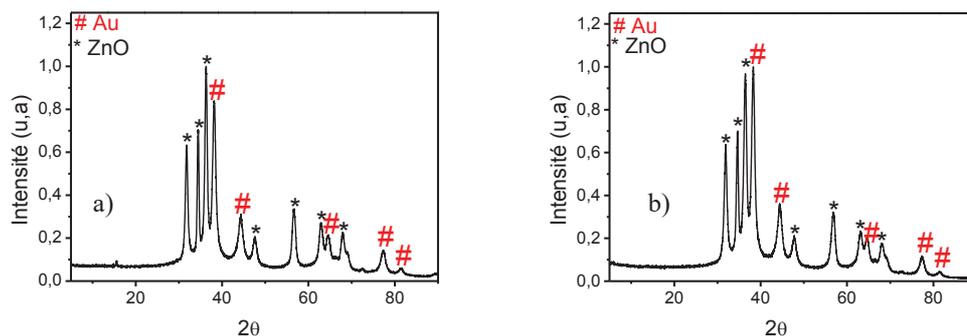
#### **I-4-2 Synthèse micro-ondes et par voie chimique douce:**

Les mêmes paramètres expérimentaux que ceux de la dernière synthèse solvothermale (n°7) sont reproduits dans une synthèse à micro-ondes et par voie chimique douce. En ce qui concerne la synthèse micro-ondes,  $600 \mu\text{L}$  d'une solution d'éthylène glycol sont ajoutés à 1

mol.L<sup>-1</sup> à 60 mL de suspension de Au. Ensuite 7,5 mL d'une solution de ZnNO<sub>3</sub> à 10<sup>-1</sup> mol.L<sup>-1</sup> sont ajoutés. Le pH du mélange est ajusté à pH=11,5 par ajout de NaOH à 1 mol.L<sup>-1</sup>.

Ce mélange est placé dans un ballon en verre de 100 mL. La réaction est effectuée à 200 W pendant 3 minutes.

La synthèse par voie chimique douce consiste à chauffer 60 mL de suspension de Au à 60 °C dans un bain marie pendant 20 min. 600 µL d'une solution d'éthylène glycol à 1 mol.L<sup>-1</sup> et 7,5 mL de la solution contenant le précurseur de zinc sont ensuite ajoutés. L'hydroxyde de soude est ajouté à 1 mol.L<sup>-1</sup> jusqu'à pH=11,5.

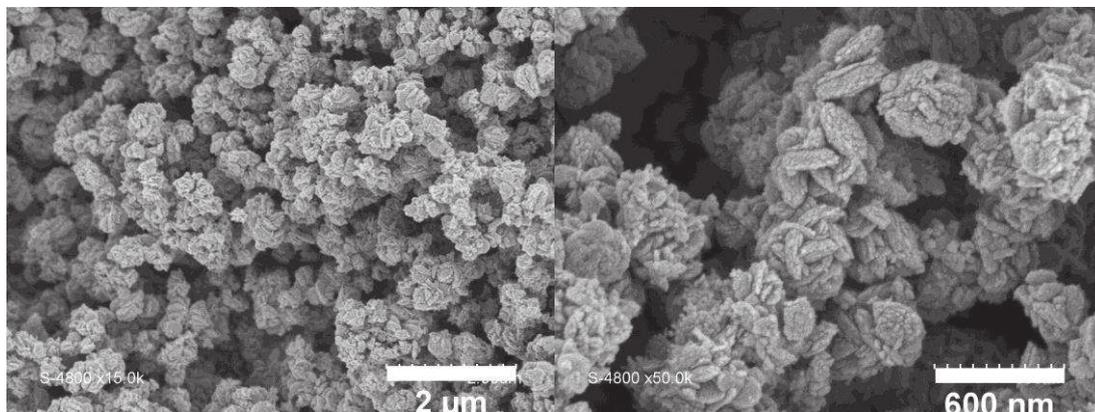


**Figure 6: Diffractogramme de rayons X de la poudre issue de la synthèse a) micro-ondes b) voie chimique douce.**

La synthèse micro-ondes ainsi que celle par voie chimique douce (nommées synthèses 8 et 9 respectivement) donnent des produits contenant Au et de l'oxyde de zinc.

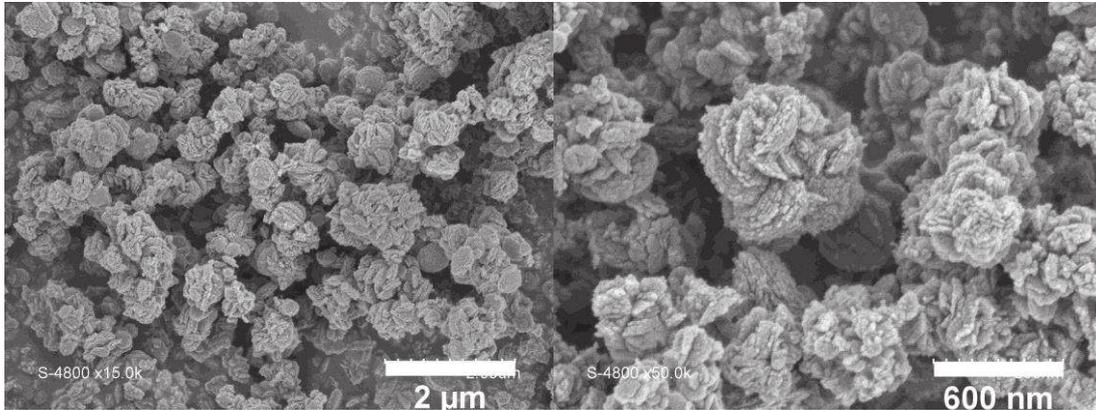
#### **i/ Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB):**

Les échantillons synthétisés précédemment et qui, d'après leurs diffractogrammes, contiennent de l'oxyde de zinc, sont caractérisés par microscopie électronique à balayage. Les clichés sont présentés dans l'ordre des synthèses décrites dans le paragraphe ci-dessus, soient, synthèses 6, 7, 8 et 9.



**Figure 7: Clichés MEB correspondants à la poudre issue de la synthèse 6.**

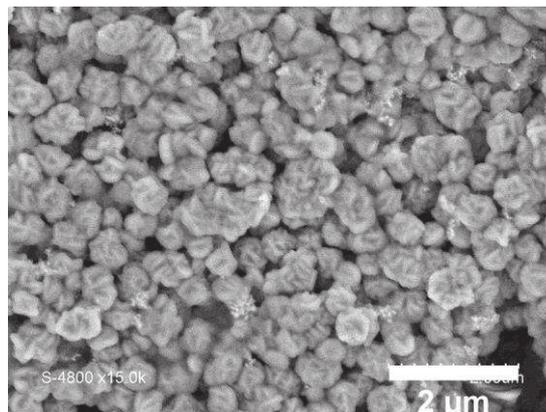
Une synthèse identique à la synthèse n°6 est effectuée. Un seul paramètre est changé puisque la réaction est laissée 3 h au lieu de 6 h. Les images MEB correspondantes à cet échantillon sont présentées. L'objectif est d'étudier l'effet du temps de réaction sur la morphologie du produit.



**Figure 8:** Clichés MEB correspondants à la poudre issue d'une synthèse identique à la synthèse 6, temps de réaction 3 h.

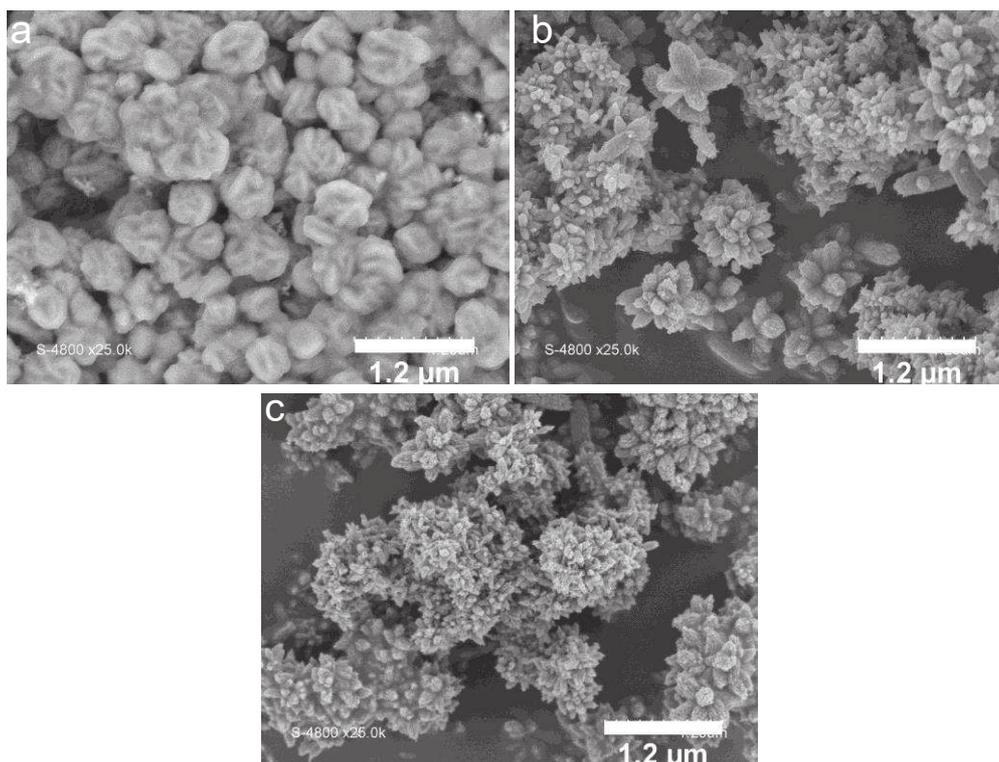
Les images montrent des structures assez grandes en taille en particulier par rapport à la taille des particules de Au (12 nm). La croissance se fait en feuillet, cette croissance correspond à celle de l'oxyde de zinc. Le temps de réaction, 6 h et 3 h, n'a aucune influence sur la morphologie du produit final.

Ces images ne permettent pas de localiser les particules de Au, ces dernières doivent être enrobées par un excès d'oxyde.



**Figure 9:** Cliché MEB correspondant à la poudre issue de la synthèse 7.

L'image présentée dans la Figure 9 montre que le passage d'un pH=9,5 à un pH=11,5 est accompagné d'un changement de morphologie du produit. En effet, dans ce cas la présence des amas d'oxyde est notée plutôt qu'une structure formée de feuillets.



**Figure 10:** Clichés MEB correspondants aux poudres issues des synthèses 7 en a), 8 en b) et 9 en c).

Les images rassemblées dans la Figure 10 correspondent à des échantillons préparés en utilisant les mêmes quantités de réactifs, mais par des voies de synthèse différentes. La synthèse micro-ondes et celle par voie chimique douce donnent des produits qui ont la même morphologie en fleur, contrairement à la synthèse hydrothermale qui aboutit à un produit sous forme d'amas.

La synthèse en solution est la méthode de synthèse la plus simple mise en œuvre dans le cadre de cette étude. Elle est explorée plus en détail dans les sections suivantes.

#### **I-4-3 Synthèse par voie chimique douce:**

Cette synthèse est décrite dans le paragraphe précédent. Il s'agit de chauffer 60 mL de suspension de Au à 60 °C dans un bain marie pendant 20 min. On ajoute ensuite 600 μL d'une solution d'éthylène glycol à 1 mol.L<sup>-1</sup> avant d'ajouter le précurseur de zinc et l'hydroxyde de sodium. Dans cette partie, on va changer ces deux derniers paramètres afin de voir leurs influences sur les produits obtenus.

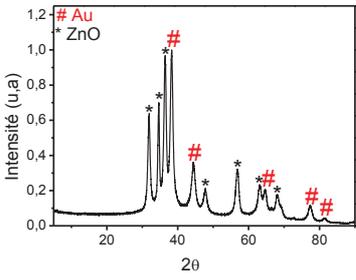
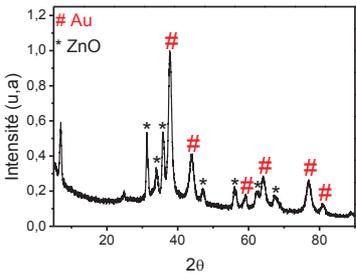
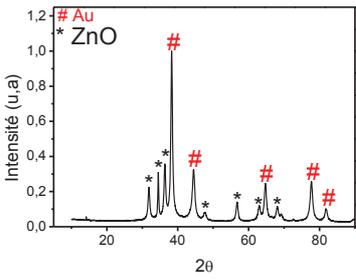
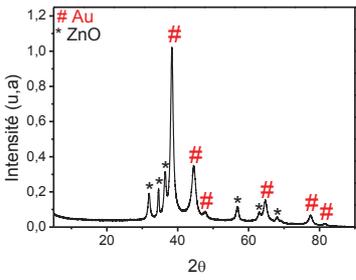
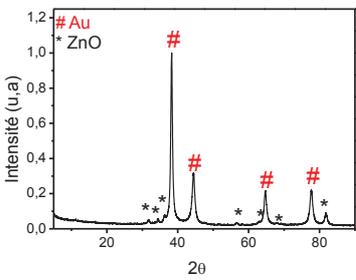
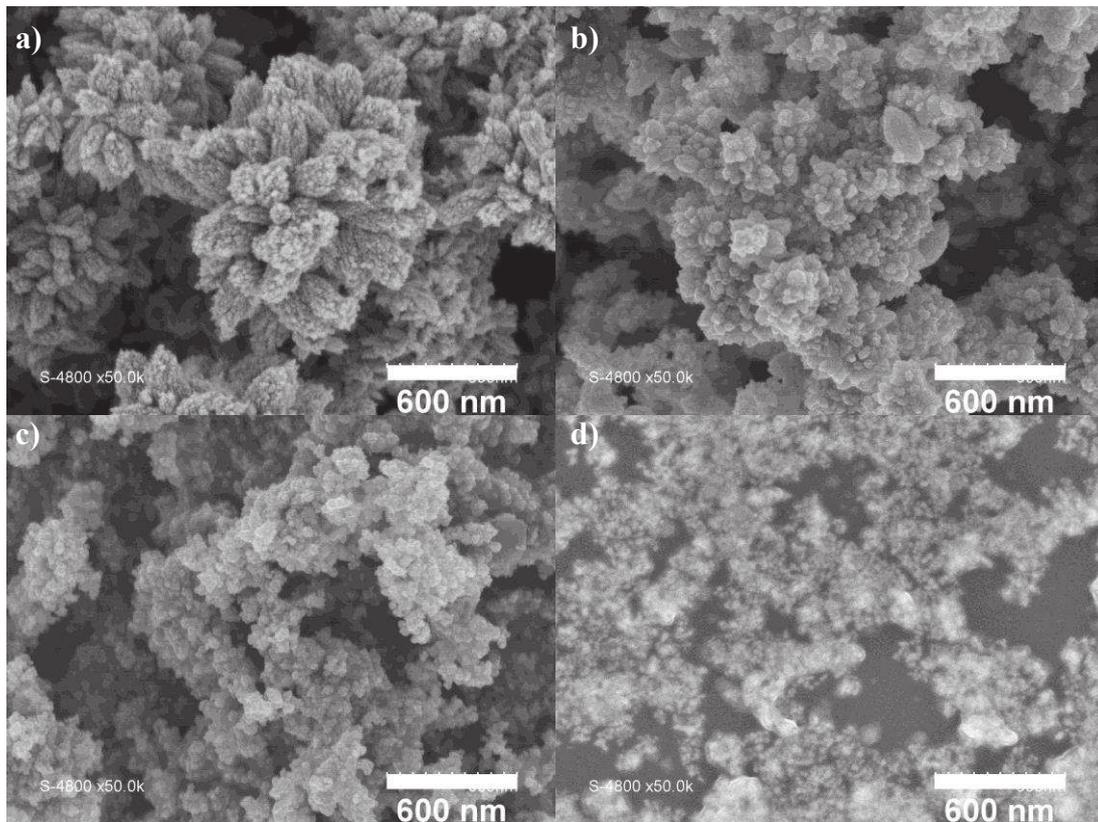
	$V_{Au}$ (mL)	$[Zn^{2+}]$ (mol.L <sup>-1</sup> )	$V_{Zn^{2+}}$ (mL)	pH	Diffractogrammes
9	60	$10^{-1}$	7,5	11,5	
10	60	$10^{-1}$	7,5	9,5	
11	60	$10^{-1}$	3	11,5	
12	60	$10^{-1}$	1,5	11,5	
13	60	$10^{-1}$	0,75	11,5	

Tableau 2: Variation des paramètres de synthèse des nanoparticules core-shell Au@ZnO par voie chimique douce.

Au cours des synthèses 9 et 10, les mêmes quantités de réactifs sont utilisées. La seule différence concerne le pH de la solution. La comparaison des diffractogrammes correspondants à ces deux synthèses montrent que les intensités des pics caractéristiques de Au sont du même ordre de grandeur, tandis que les pics caractéristiques de l'oxyde de zinc sont plus faibles quand le pH est de 9,5. Ainsi, à pH 11,5, la quantité d'oxyde de zinc déposée est plus importante. A un pH constant de 11,5, la diminution du volume du précurseur de zinc, résulte en des pics caractéristiques de ZnO de plus faibles intensités.

**i/ Caractérisations par microscopie électronique à balayage (MEB):**



**Figure 11:**Clichés MEB correspondants aux poudres issues des synthèses 9 en a), 11 en b), 12 en c) et 13 d).

Les images présentées dans la Figure 11 correspondent à des échantillons obtenus en changeant la quantité du précurseur d'oxyde de zinc. La division du volume de la solution de  $ZnNO_3 \cdot 6H_2O$  par dix, donne des structures plus petites en taille et on passe d'une morphologie "flower-like" à de petites sphères.

Il est connu que la formation des nanoparticules de ZnO en solution aqueuse sous conditions alcalines et chauffage fait intervenir les réactions suivantes :



La formation des nuclei de ZnO a lieu grâce au chauffage. ZnO croit ensuite en 'nanoclusters'. En présence d'un excès d'ions OH<sup>-</sup> des complexes de type [Zn(OH)<sub>4</sub><sup>2-</sup>] se forment. La déshydratation de ces derniers suite au chauffage conduit à la nucléation et la croissance des nanoparticules de ZnO. Les complexes [Zn(OH)<sub>4</sub><sup>2-</sup>] s'adsorbent préférentiellement à la surface des nanoparticules ZnO et facilitent leur croissance. La coalescence des particules de ZnO conduit à la formation des pétales. Ces pétales possèdent un certain degré de porosité, et les défauts que comportent ces dernières vont servir de sites de croissance de pétales secondaires. L'auto assemblage des pétales primaires et secondaires se fait afin de minimiser l'énergie de surface et ceci conduit à la formation de la structure tridimensionnelle en fleur [34, 35]. Les "nano fleurs" sont donc formées suite à l'agglomération des "nano pétales".

Le processus de formation des "fleurs" dépend des concentrations des ions Zn<sup>2+</sup> et OH<sup>-</sup> [34, 35]. Il comprend trois étapes: (i) nucléation et croissance des nanoparticules de ZnO, (ii) attachement orienté des nanoparticules de ZnO pour former les nano pétales, (iii) auto assemblage des nano pétales en une structure 3D pour former la structure en fleur.

La dernière synthèse, utilisant la quantité la plus faible de précurseur de Zn<sup>2+</sup>, est gardée. Cette synthèse a permis l'obtention de particules individuelles sphériques.

#### ii/ Analyse par diffraction X MEB-EDX:

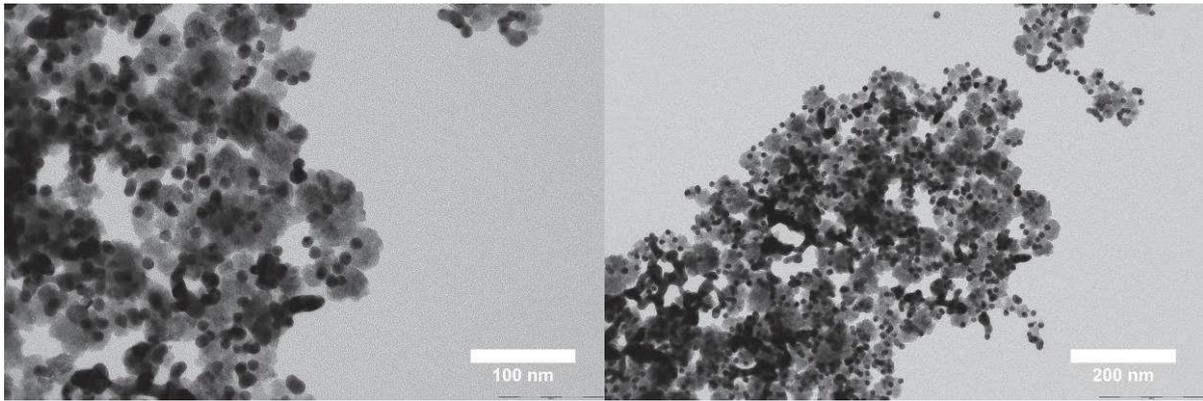
	Zn	O	Au
% atomique	34	37	27
σ	2,31	2,67	1,34
% massique	27	7	65
σ	1,67	0,70	1,57

Tableau 3: Composition chimique obtenue par MEB-EDX des poudres issues de la synthèse n°13.

Le tableau ci-dessus précise la composition chimique obtenue par MEB-EDX de l'échantillon issue de la synthèse n°13. La composition est exprimée en pourcentage atomique et massique. Les mesures sont effectuées sur quatre zones différentes et les valeurs présentées dans le tableau représentent les moyennes de ces valeurs. Cette analyse confirme la formation de l'oxyde de zinc, en effet la stœchiométrie entre l'oxygène et le zinc est vérifiée par les pourcentages atomiques.

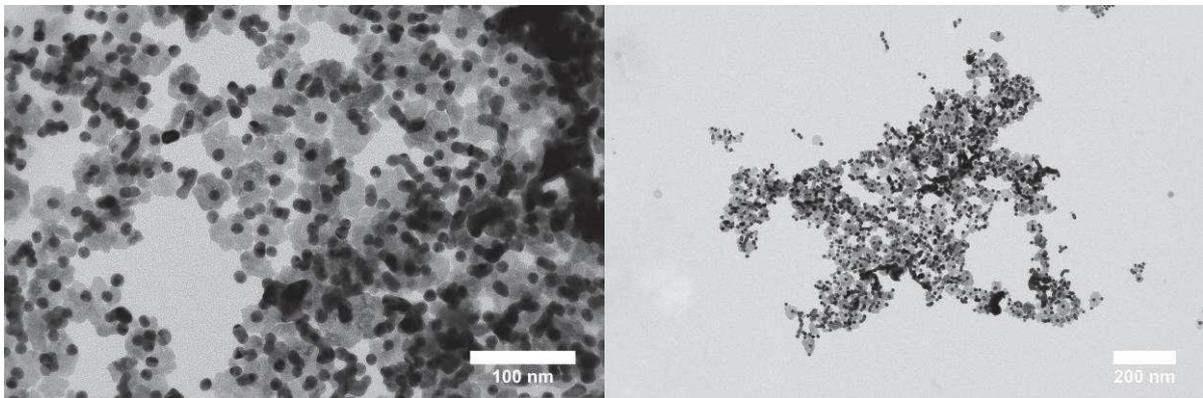
#### iii/ Caractérisation par microscopie électronique en transmission MET:

Les clichés MET présentés dans la Figure 12 représentent des nanoparticules issues de la synthèse de Au@ZnO. Nombre de particules a en effet une structure cœur-coquille. Le cœur est constitué d'une particule de Au sphérique de 12 nm recouverte par une coquille à base d'oxyde de zinc.



**Figure 12:** Clichés MET des nanoparticules cœur-coquille Au@ZnO, [NaOH]=1 mol.L<sup>-1</sup> (synthèse 13).

Ces images permettent de vérifier que la nucléation et la croissance de l'oxyde de zinc ont lieu à la surface des particules de Au pour donner des particules de type core-shell. Pour rappel, dans la synthèse qui aboutit à ces particules, on chauffe 60 mL de Au à 60 °C pendant 20 minutes, auxquels on ajoute 600 µL d'une solution d'éthylène glycol à 1 mol.L<sup>-1</sup> suivie par l'ajout de 750 µL de la solution de ZnNO<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O à 10<sup>-1</sup> mol.L<sup>-1</sup>. Le pH est ajusté à 11,5 à par ajout de petits volumes de 20 µL d'une solution de NaOH à 1 mol.L<sup>-1</sup>. Afin d'étudier l'effet de la concentration de soude, on reprend la même synthèse et on utilise une solution de NaOH à 0,1 mol.L<sup>-1</sup>. Les particules obtenues sont représentées dans la Figure 13.



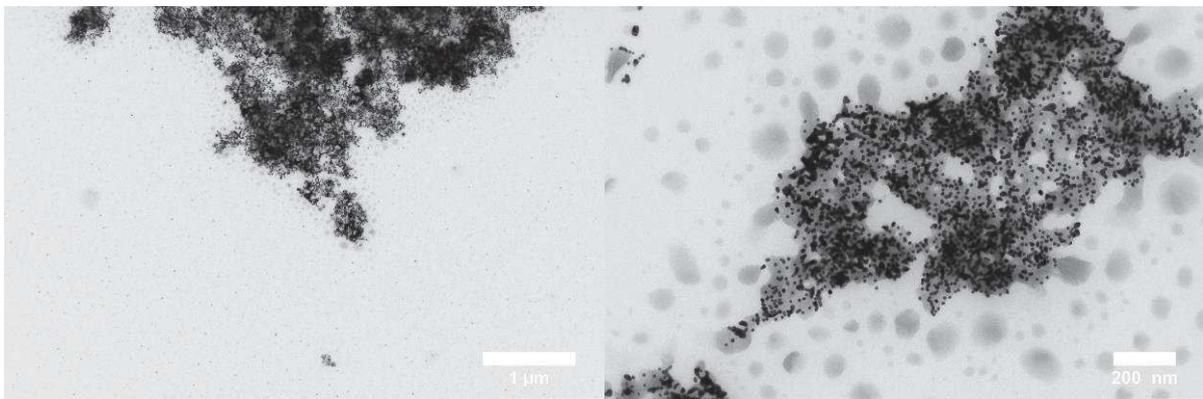
**Figure 13:** Clichés MET des nanoparticules cœur-coquille Au@ZnO, [NaOH]=0,1 mol.L<sup>-1</sup>.

L'utilisation d'une solution plus diluée de soude, permet aussi d'avoir des particules de types cœur-coquille comme le montre les images de la Figure 13. Mais dans ce cas, il y a moins d'agglomération de particules de Au entre elles. Les suspensions de Au synthétisées sont sensibles aux pH. En effet, à pH basique, la stabilité de ces suspensions est perturbée et conduit à l'agglomération des particules de Au. Ce phénomène pourrait avoir lieu lors de la synthèse des particules core-shell Au@ZnO au moment où on augmente le pH de la solution. C'est pour cela que, comme le montre la Figure 13, ils existent des particules core-shell mais il y a aussi des agglomérations de particules de Au. Quand la solution de soude diluée dix fois

est utilisée on peut imaginer que la stabilité de la suspension de Au est perturbée d'une manière moins brusque et que la précipitation de l'oxyde de zinc permet une décoration plus efficace de la surface de Au.

L'épaisseur de la coquille d'oxyde de zinc est mesurée grâce aux clichés MET obtenues. La mesure est faite sur une population de 100 nanoparticules et l'épaisseur est égale à 14,4 nm ( $\sigma=3,19$ ).

L'influence de l'éthylène glycol est aussi étudiée. On reprend la synthèse décrite au début de cette section. On travaille à pH=11,5 et à une concentration de NaOH égale à 0,1 mol.L<sup>-1</sup> sans éthylène glycol.



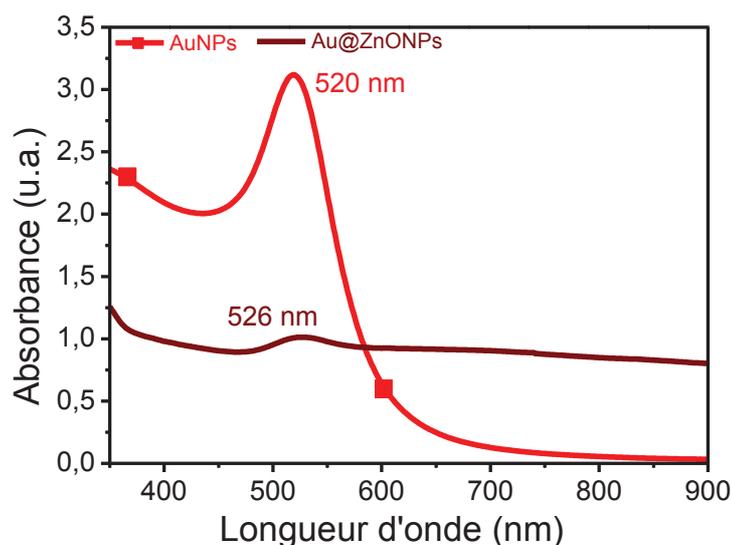
**Figure 14: Clichés MET des nanoparticules cœur-coquille Au@ZnO, [NaOH]=0,1 mol.L<sup>-1</sup>, sans éthylène glycol.**

Cette synthèse donne les particules imagées dans la Figure 14. Ces images montrent qu'il y a quelques particules core-shell, mais la structure dominante est formée par une matrice d'oxyde dans laquelle se placent des particules de Au. La structure de type core-shell est perdue en absence de l'éthylène glycol. Ce dernier joue donc le rôle de structurant et il doit être retenu dans la synthèse des particules Au@ZnO.

Les paramètres optimums pour la synthèse des nanoparticules core-shell Au@ZnO sont donc les suivants : A 60 mL de la suspension de Au, 600 µL d'éthylène glycol à 1 mol.L<sup>-1</sup> sont ajoutés suivi par l'addition de 750 µL de nitrate de zinc à 0,1 mol.L<sup>-1</sup>. Le pH est ensuite ajusté à 11,5 par l'ajout de petits volumes de 20 µL d'une solution de soude à 0,1 mol.L<sup>-1</sup>. La réaction est maintenue 20 min dans un bain marie à 60 °C.

#### **iv/ Spectroscopie UV-Visible :**

La Figure 15 montre le spectre UV-Visible de la suspension de Au et présente celui des nanoparticules Au@ZnO. On remarque que le pic d'absorption intense situé à 520 nm caractéristique des particules de Au de 12 nm de taille a quasiment disparu.



**Figure 15: Spectres UV-Visibles de la suspension de nanoparticules de Au et celui des nanoparticules Au@ZnO.**

En effet, le spectre correspondant aux particules Au@ZnO présente un pic beaucoup plus faible en intensité situé à 526 nm. Cette modification prouve que la surface des particules de Au est modifiée suite à la formation de l'oxyde de zinc à la surface de ces dernières. La présence de cet oxyde se manifeste par un spectre UV différent étant donné que le phénomène de résonance plasmonique, à l'origine du pic d'absorption des particules de Au, est lié aux interactions entre les particules, l'environnement dans lequel elles se trouvent ainsi que leurs tailles. Tous ces paramètres sont modifiés lors du dépôt des coquilles d'oxyde de zinc sur les particules de Au.

## **II-Fabrication des capteurs et tests de détection:**

### **II-1 Fabrication des capteurs à base de NPs Au@ZnO par la méthode de Langmuir-Blodgett:**

L'objectif de notre travail est de fabriquer des capteurs de gaz à partir de nanoparticules initialement dispersées dans des solutions aqueuses. On vise à trouver une méthode qui nous permet d'organiser ces nanoparticules sous forme de couches ordonnées et robustes d'une manière contrôlée. On a pensé à construire des assemblages de type 2D qu'on pourra ensuite transférer sur un substrat solide.

Parmi les techniques d'assemblage 2D des nanoparticules colloïdales les plus utilisées on cite le drop casting et la méthode de Langmuir-Blodgett [36]. Dans la méthode du drop casting, le processus d'évaporation du solvant peut être compliqué du fait des phénomènes qui peuvent avoir lieu tels que la convection du solvant et le démouillage sur le substrat. Ceci peut aboutir

à un mélange de réseaux 2D et 3D et à la formation d'une couche hétérogène [36]. On reproche aussi à cette technique son manque de reproductibilité [37]. De l'autre côté, la méthode de Langmuir-Blodgett est très répandue pour la fabrication de monocouches compactes et ordonnées [38]. La technique Langmuir Blodgett est une approche qui permet de former une grande surface ordonnée pouvant être facilement transférée à d'autres substrats [39]. La formation des structures s'effectue en général à l'aide d'une cuve de Langmuir-Blodgett. Cette dernière permet d'organiser des molécules amphiphiles ou des nanoparticules à la surface d'une phase ou à l'interface de deux phases non-miscibles. Les phénomènes de surface ayant lieu sont contrôlés par la compression à l'intérieur de la cuve [40, 41].

Il est difficile d'assembler des particules chargées, étant donné que la déstabilisation des suspensions conduit généralement à la coagulation incontrôlée. Mais, il a été observé que des nanoparticules de Au peuvent former spontanément un mono film à l'interface eau-huile si la charge à la surface de ces particules est diminuée graduellement [42]. Les mono films sont robustes et peuvent être transférés facilement sur différents substrats. Trois paramètres principaux pilotent la présence d'un film à base de nanoparticules de Au à l'interface eau-heptane. Il s'agit d'abord de l'énergie interfaciale due à la tension de surface. Cette énergie est liée à la tension de surface huile/eau, nanoparticules/eau et nanoparticule/huile. Ensuite, l'énergie électrostatique due à la répulsion électrostatique entre les particules de Au chargées négativement et finalement, les interactions de type Van Der Waals. Ces interactions contribuent à contre balancer, en partie, l'effet de répulsion [42].

D'un point de vue expérimental, on place 20 mL de la suspension de nanoparticules cœur-coquille Au@ZnO dans un bécher en verre de 50 mL. On ajoute ensuite 5 mL d'hexane. On se trouve ainsi avec deux phases non miscibles. A l'interface de ces deux phases on ajoute progressivement du méthanol à l'aide d'une seringue. On observe la formation d'un film à base de nanoparticules au fur et à mesure de l'ajout de l'alcool. Un volume insuffisant d'alcool conduit à un film de nanoparticules d'une densité surfacique trop faible alors qu'un volume trop important entraîne la formation de cassures dans le film et l'apparition de multicouches. Il est donc nécessaire d'arrêter l'ajout de l'alcool lorsque l'on a visuellement un film assez dense. L'étape suivante consiste à enlever délicatement l'excès d'hexane à l'aide d'une pipette pasteur. Finalement, on laisse le film sécher à l'air ambiant.

Entre temps, des substrats supportant des électrodes inter digités sont traités dans une solution piranha, rincés abondamment à l'eau ultra pure et enfin séchés sous flux de N<sub>2</sub> sous une hôte à flux laminaire. Une fois que la totalité de l'hexane est évaporée, le film est transféré à la surface de ces substrats. Le transfert se fait par dip-coating. Il s'agit d'immerger le substrat

dans la phase aqueuse et de le retirer ensuite lentement et d'une manière inclinée de façon à transférer le film à base de nanoparticules Au@ZnO sur le substrat. Le film formé est réellement constitué d'une distribution de particules cœur-coquille, de particules d'or partiellement recouvertes par l'oxyde de zinc et des particules d'or nu. L'excès de solvant est évaporé lors du séchage à l'air. On obtient un film déposé sur les électrodes. Ces dernières sont connectées avec des fils en cuivre nécessaires à la réalisation des mesures électriques. La Figure 16 correspond à une représentation schématique décrivant les différentes étapes de formation des films de Langmuir-Blodgett. La distance entre les électrodes est égale à 5  $\mu\text{m}$ . La laque utilisée est une laque d'argent (Agar Scientific). La résistance du film est mesurée entre les électrodes à l'aide d'un multimètre. Les capteurs qui présentent des résistances de l'ordre du  $\text{k}\Omega$  sont utilisés dans les mesures de détection. La valeur de la résistance du film dépend de la qualité du film. En effet plus le film est épais, moins il est conducteur. Ceci va être discuté dans le paragraphe suivant.

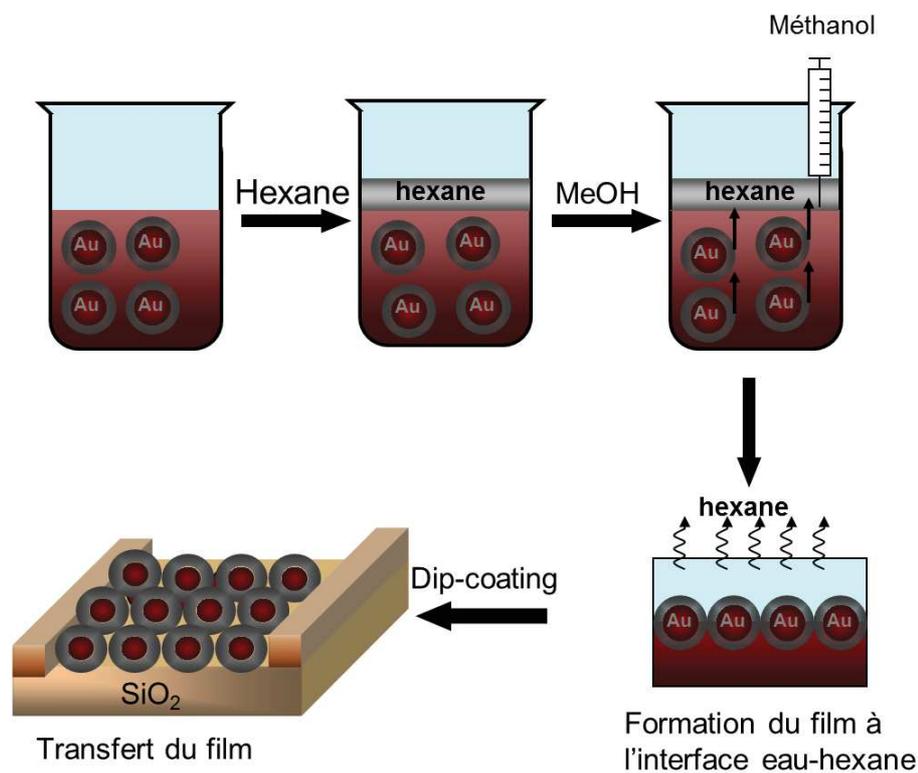


Figure 16: Schématisation des différentes étapes de formation des films de Langmuir-Blodgett.

## II-2 Caractérisation par microscopie électronique à balayage MEB des films formés par la méthode Langmuir-Blodgett:

Les films à base de nanoparticules cœur-coquille Au@ZnO, formés par la méthode de Langmuir-Blodgett et déposés sur des substrats par dip-coating sont imagés par microscopie électronique à balayage et les images obtenues sont présentées dans la Figure 17. On voit que la technique d'assemblage qu'on a utilisé permet d'obtenir des films constitués d'une monocouche dense de nanoparticules. Sur cette figure, on compare quatre films qui sont de plus en plus résistifs : film 1,  $R=1,4\text{ K}\Omega$  ; film 2,  $R= 142,2\text{ K}\Omega$  ; film 3,  $R= 240,0\text{ K}\Omega$  ; la résistance du film 4 n'est pas mesurable par notre équipement.

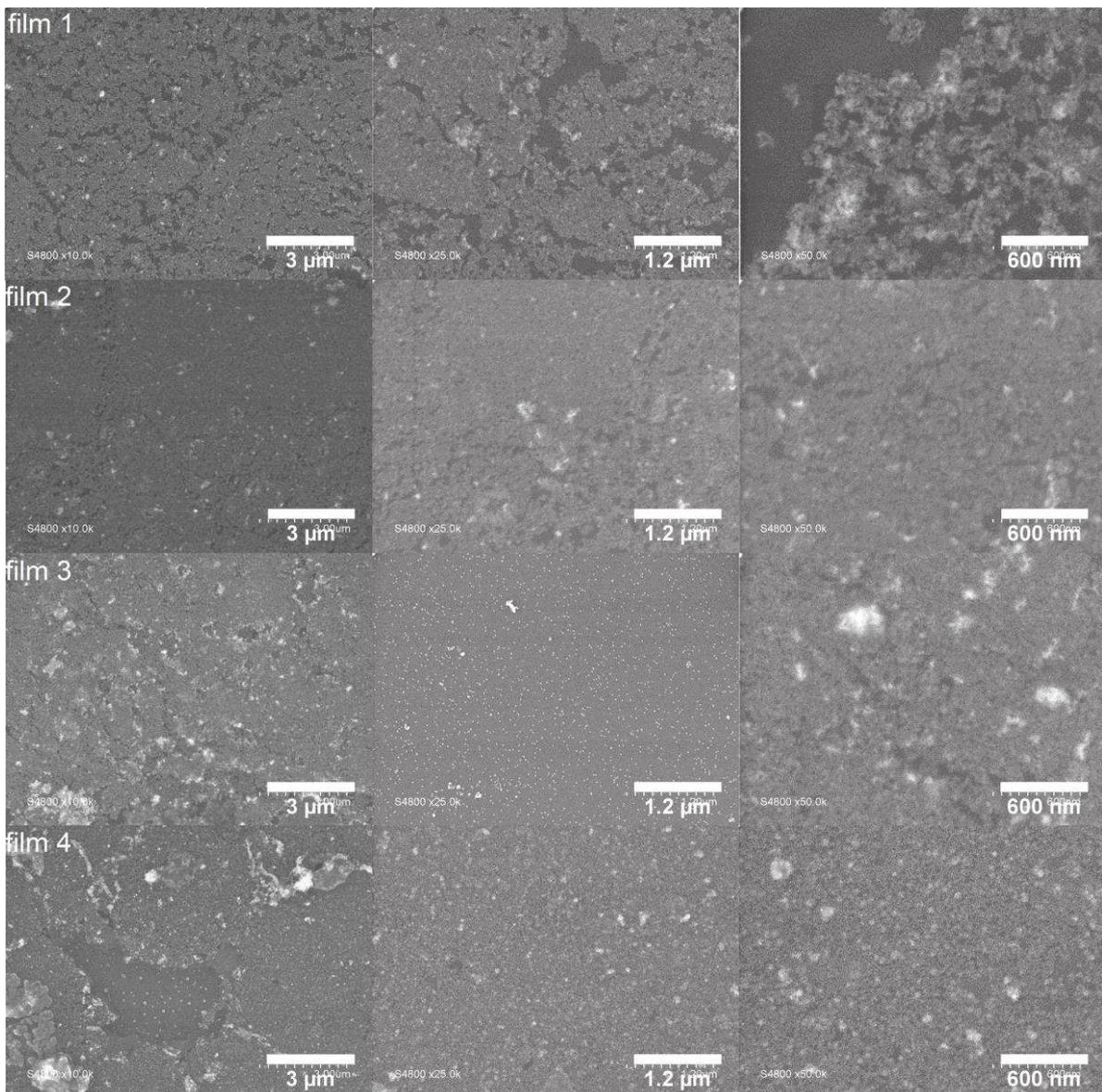


Figure 17: Clichés MEB correspondants aux films à base de nanoparticules Au@ZnO formés par la méthode de Langmuir-Blodgett.

On remarque que plus le film est épais, moins il est conducteur. Il est possible que le film présent à la surface du substrat soit formé de plusieurs couches, soit parce que le film obtenu par la méthode de Langmuir-Blodgett est lui-même constitué de plusieurs couches suite à l'addition d'un volume excessif d'alcool ou alors le film de Langmuir-Blodgett est formé d'une monocouche mais au moment du dépôt par dip-coating, plusieurs couches sont transférées sur le substrat suite à l'immersion de ce dernier plus d'une fois dans la phase aqueuse.

Des films fins de ZnO ayant des épaisseurs entre 40 et 280 nm ont été préparés par sol-gel et spin coating. Leurs conductivités électriques augmentent avec l'épaisseur du film. Pour les auteurs, l'évolution de la conductivité est corrélée à la densité du film et à son épaisseur [43].

Un effet percolant est plus probable. Ceci n'est pas en accord avec l'évolution de la conductivité de nos films en fonction de l'épaisseur de ces derniers. Le modèle qui décrit la conductivité des films à base de nanoparticules Au@ZnO serait alors différent de celui responsable de la conductivité des films de ZnO seul. En effet, le cœur de Au jouerait un rôle dans le processus de conduction des électrons au sein du film.

Dans un film constitué de nanoparticules de type cœur-coquille Au@ZnO, chaque particule peut être considérée comme une hétérojonction de type métal-semi conducteur dans laquelle les électrons vont passer du semi conducteur vers le métal, soit de ZnO vers Au pour former une barrière de Schottky. Celle-ci élargit la zone de déplétion du semi conducteur ce qui a pour conséquence l'augmentation de la résistivité [44, 45]. Donc, plus il y aura de barrières de Schottky, plus l'assemblage sera résistif. L'existence de ces barrières peut expliquer le fait que plus le film est épais, plus il est résistif.

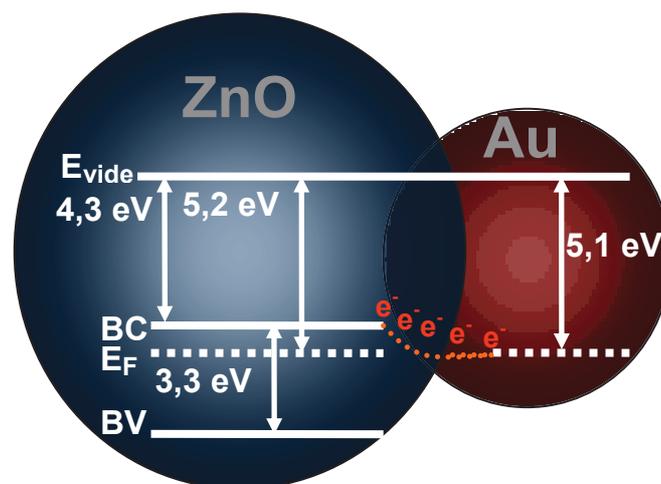


Figure 18: Schéma représentatif de l'hétérojonction Au-ZnO.

Avec  $E_{vide}$  = énergie du vide,  $E_F$  = le niveau de Fermi, BC = bande de conduction, BV = bande de valence.

### II-3 Mesures électriques pour la détection du dihydrogène H<sub>2</sub>:

Les mesures électriques de détection sont effectuées à partir d'assemblage à deux dimensions de nanoparticules Au@ZnO obtenu par la méthode de Langmuir-Blodgett. La monocouche formée est transférée sur les substrats en verre dotés de microélectrodes interdigitées.

La réponse en courant  $i=f(t)$  et sous un potentiel constant  $\Delta U=0,5$  V d'une monocouche à base de nanoparticules Au@ZnO sous différentes concentrations de dihydrogène dans l'air et à température ambiante est représentée dans la Figure 19.

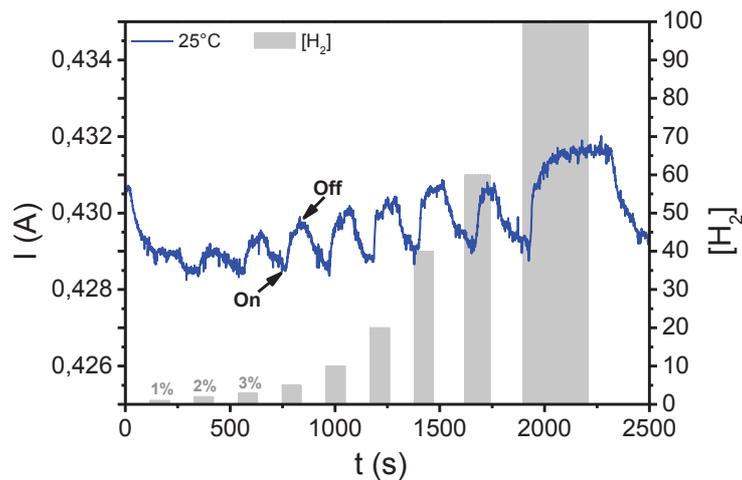
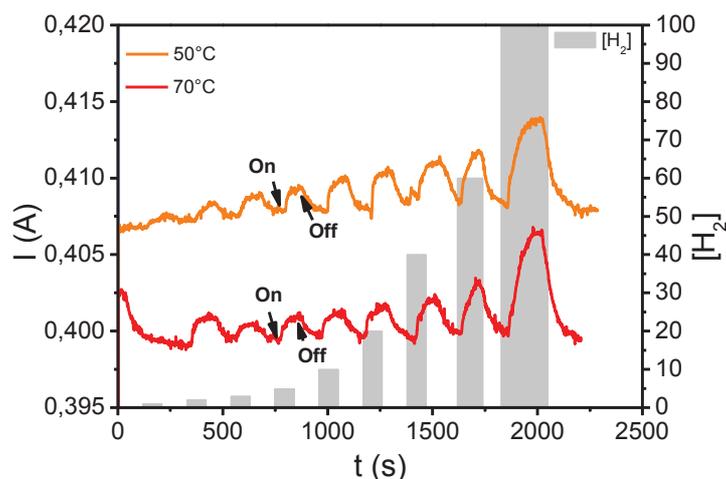


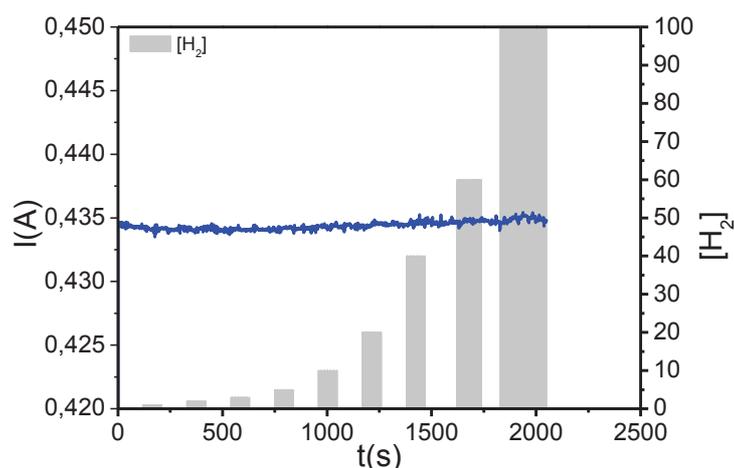
Figure 19: Réponse en courant  $i=f(t)$  d'un capteur à base de nanoparticules Au@ZnO mesurée par chronoampérométrie en fonction de la concentration de H<sub>2</sub> dans l'air à température ambiante.

La réponse à l'hydrogène se manifeste par une augmentation de l'intensité de courant à travers la couche sensible. Cette réponse est réversible, en effet, quand le capteur passe d'une atmosphère contenant de l'hydrogène à une atmosphère ne contenant que de l'air, la valeur de l'intensité du courant revient à la ligne de base du capteur. L'amplitude de réponse augmente légèrement avec l'augmentation de la concentration de l'hydrogène dans l'air. Le capteur est sensible à l'hydrogène à partir d'une concentration égale à 1% de H<sub>2</sub> dans l'air et jusqu'à une concentration égale à 100% de H<sub>2</sub>.



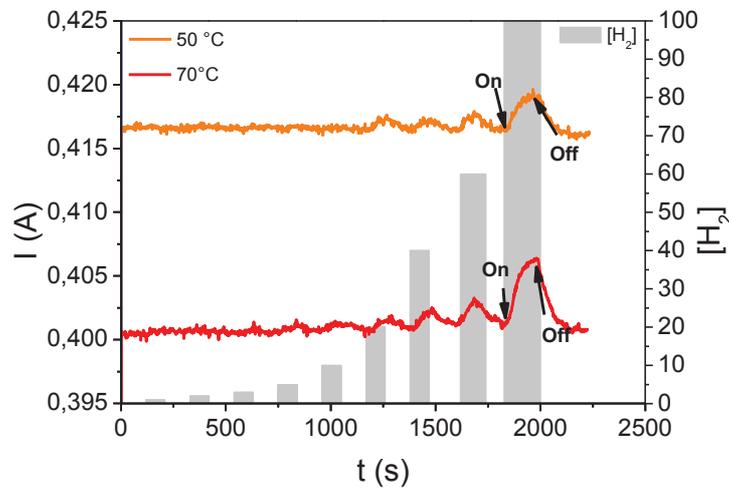
**Figure 20: Réponses en courant  $i=f(t)$  d'un capteur à base de nanoparticules Au@ZnO mesurées par chronoampérométrie en fonction de la concentration de  $H_2$  dans l'air à 50°C (courbe orange) et 70°C (courbe rouge).**

La réponse du capteur à base d'une monocouche de nanoparticules Au@ZnO a été étudiée à différentes températures de mesure. Le chauffage est assuré par une nappe chauffante en polyimide de dimensions 25x25 mm (WATLOW) placée en dessous du substrat sur lequel est déposé le film sensible. Les courbes de sensibilité montrent le même type de réponse avec une augmentation de l'amplitude de réponse avec la température de mesure qui passe de 25 °C, à 50 °C et à 70 °C. On remarque que la ligne de base du capteur diminue quand la température augmente. Ceci correspond à un comportement métallique plutôt qu'un comportement semi-conducteur.



**Figure 21: Réponse en courant  $i=f(t)$  d'un capteur à base de nanoparticules Au@ZnO mesurée par chronoampérométrie en fonction de la concentration de  $H_2$  dans  $N_2$  à température ambiante.**

La sensibilité du capteur à base de nanoparticules Au@ZnO est testée sous des atmosphères hydrogénées mais cette fois préparées dans N<sub>2</sub>. Aucune réponse n'est observée dans ce gaz vecteur à température ambiante (25 °C).



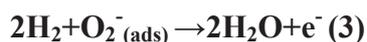
**Figure 22:** Réponses en courant  $i=f(t)$  d'un capteur à base de nanoparticules Au@ZnO mesurées par chronoampérométrie en fonction de la concentration de H<sub>2</sub> dans N<sub>2</sub> à 50°C (courbe orange) et 70°C (courbe rouge).

En augmentant la température de 25 °C à 50 °C, le capteur répond à partir de 20% de H<sub>2</sub> dans N<sub>2</sub>. Il en est de même quand on passe à 70 °C. Une petite augmentation de l'amplitude de réponse avec la température est également observée.

#### II-4 Mécanisme de détection:

Le mécanisme de détection proposé pour les capteurs résistifs à base de ZnO fait intervenir l'oxygène adsorbé à la surface. Selon la température, trois types d'oxygène sont présents O<sub>2</sub><sup>-</sup>, O<sup>-</sup> et O<sup>2-</sup> [1, 46]. Dans le cas de l'oxyde de zinc, toutes ces espèces sont présentes à température ambiante mais O<sub>2</sub><sup>-</sup> restent majoritaires [10].

La réponse de nos capteurs à base de mono films de nanoparticules Au@ZnO assemblées par la méthode de Langmuir-Blodgett à des atmosphères hydrogénées préparées dans l'air synthétique comme gaz vecteur (Figure 19) est en accord avec le mécanisme proposé pour les capteurs d'hydrogène à base d'oxyde de zinc et qui repose sur la réaction suivante :



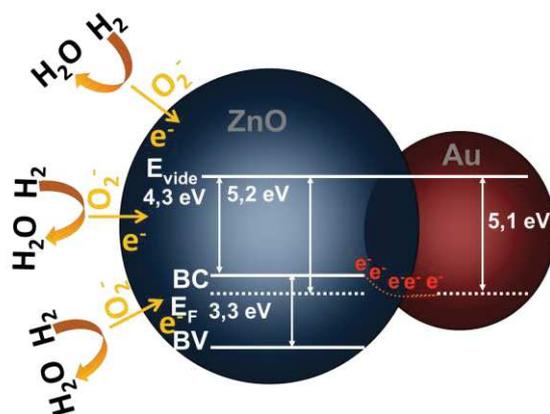
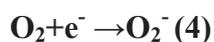


Figure 23: Mécanisme de détection de H<sub>2</sub> par les particules Au@ZnO.

Cette réaction est exothermique (1,8 Kcal/mol) donc les molécules d'eau sont désorbées rapidement [10, 47]. La réponse du capteur à plus haute température se caractérise par une amplitude de réponse plus grande que celle obtenue à température ambiante, on remarque aussi que la ligne de base du capteur diminue avec la température. Deux hypothèses pourraient expliquer cette diminution de la valeur de la ligne de base. On peut imaginer qu'on adsorbe plus de molécules d'oxygène à la surface de l'oxyde de zinc en chauffant le matériau. Cette adsorption induit une augmentation de la résistivité du film suite à l'arrachement des électrons de la bande de conduction de ZnO selon la réaction:



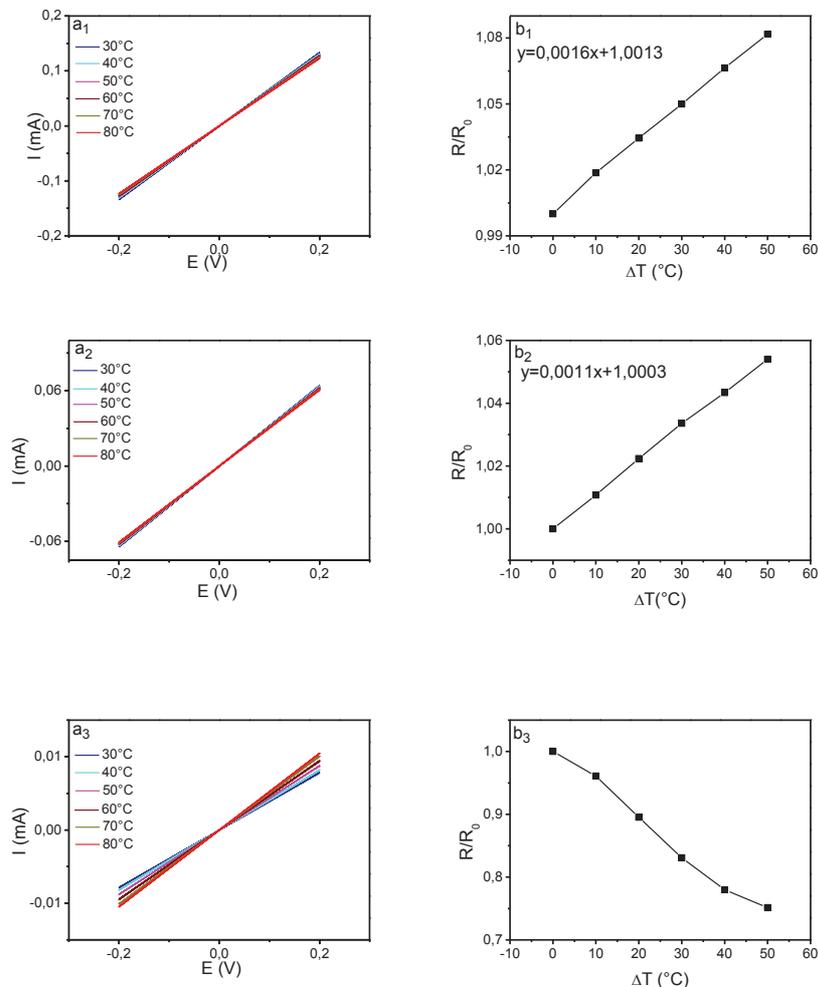
Cette hypothèse a été formulée pour expliquer la différence de conductivité entre deux capteurs à base de film d'oxyde de zinc ou un premier capteur était formé d'une couche d'oxyde et un deuxième capteur préparé de la même manière, sauf que la couche d'oxyde dans ce deuxième capteur était sensibilisée avec du palladium. Le capteur à base de couche non sensibilisée est dix fois plus conducteur que le capteur sensibilisé au palladium. Cette observation était corrélée avec la quantité de molécules de O<sub>2</sub> adsorbée qui aurait été plus grande dans le cas du deuxième capteur ce qui a donc augmenté la résistivité de ce dernier selon la réaction  $\text{O}_2 + e^- \rightarrow \text{O}_2^-$  (4) [10]. L'exaltation de la réponse à haute température pourrait être expliquée dans ce cas par l'augmentation de la concentration des espèces oxygénées présentes à la surface. Ces dernières devraient intervenir dans le mécanisme de détection (équation (3)  $2\text{H}_2 + \text{O}_2^- (\text{ads}) \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + e^-$ ), donc plus on aura de l'oxygène adsorbé à la surface plus la réponse du capteur sera importante.

La deuxième hypothèse consiste à confirmer le rôle joué par le cœur en or qui forme, en contact avec l'oxyde de zinc, une barrière Schottky. L'existence de ces barrières piloterait la conductivité du film à base des nanoparticules Au@ZnO ce qui expliquerait ainsi

l'augmentation de la résistivité avec la température. Etant donné, que la conductivité du film diminue avec la température aussi bien dans une atmosphère contenant de l'air (gaz vecteur air synthétique) qu'une atmosphère pauvre en oxygène (gaz vecteur  $N_2$ ), l'hypothèse suggérant l'adsorption de l'oxygène est écartée.

L'augmentation de l'amplitude de réponse pourrait alors être expliquée par l'implication d'une surface plus importante du matériau sensible.

Dans le but de mieux comprendre le processus de conduction au sein des films à base de nanoparticules  $Au@ZnO$ , des mesures de voltamétrie cyclique ont été effectuées. La fenêtre du potentiel imposée varie entre -0,2 et 0,2 V. Les mesures sont effectuées à différentes températures allant de 30 °C à 80 °C avec un pas de 10 degrés. Trois films ayant des résistances différentes sont étudiés ( $R_1=1,5\text{ k}\Omega$ ,  $R_2=3\text{ k}\Omega$  et  $R_3=29\text{ k}\Omega$ ). Les courbes I-V obtenues sont représentées dans la Figure 24.



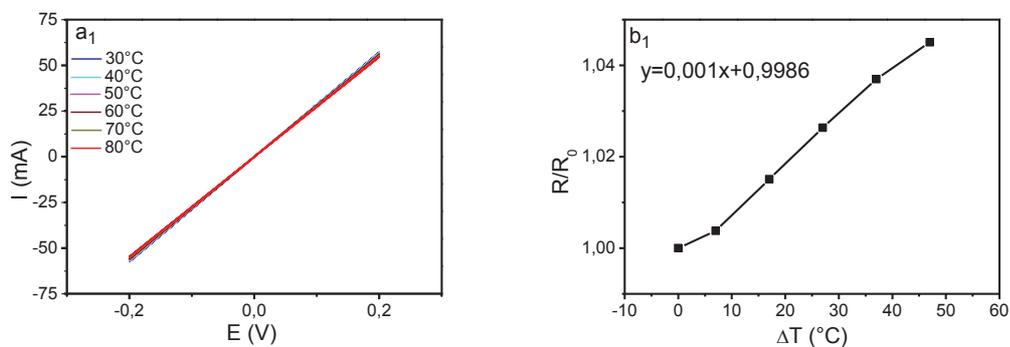
**Figure 24: Propriétés électroniques de trois films à base de nanoparticules cœur-coquille  $Au@ZnO$  en fonction de la température. Les courbes I-V en a<sub>1</sub>), a<sub>2</sub>) et a<sub>3</sub>) et  $R=f(T)$  en b<sub>1</sub>), b<sub>2</sub>) et b<sub>3</sub>).**

Les courbes  $R = f(T)$  représentées dans la Figure 24 b<sub>1</sub>) et b<sub>2</sub>) correspondent aux deux films ayant des résistances  $R_1$  et  $R_2$  égales à 1,5 et 3 k $\Omega$ , respectivement. Ces films sont les moins denses et les plus fins dans la série préparée (Figure 17-film 1). Deux droites linéaires dont les pentes sont positives sont obtenues. Elles correspondent à un comportement métallique. Par contre, dans le cas du film plus épais dont la résistivité est égale à 29 k $\Omega$  (du type de celui en Figure 17-film 3), la courbe  $R/R_0 = f(\Delta T)$  montre une diminution de la résistance en fonction de la température, caractéristique d'un comportement semi-conducteur.

La relation qui lie la résistance et la température est la suivante :

$$R = R_0 (1 + \alpha (T - T_0))$$

$R_0$  et  $T_0$  sont les valeurs de la résistance et la température de référence respectivement. Le coefficient  $\alpha$  est le coefficient de température. Il s'agit d'une valeur caractéristique du matériau. Afin de vérifier si la conductivité des deux films ayant un comportement métallique est pilotée par le cœur en or, les valeurs des coefficients de température correspondants sont calculés à partir des courbes  $R/R_0 = f(\Delta T)$  représentées dans la Figure 24 en b<sub>1</sub>) et b<sub>2</sub>). Ces valeurs sont comparées entre elles et avec le coefficient de température de l'or. Les valeurs de  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$  correspondants aux pentes des courbes b<sub>1</sub> et b<sub>2</sub>, soient  $\alpha_1 = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ C}^{-1}$  et  $\alpha_2 = 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ C}^{-1}$ . Les coefficients de températures calculés sont du même ordre ce qui signifie que la conduction au sein des deux films se fait de la même manière. Dans le cas de l'or massif,  $\alpha$  est égal à  $3,4 \cdot 10^{-3} \text{ C}^{-1}$ . Cette valeur change en passant de l'or massif à des films nanométriques [48]. Afin d'avoir des valeurs de référence, des films minces d'or sont préparés par dépôt physique. L'épaisseur de ces films est de l'ordre de quelques nanomètres (~5 nm). Des mesures I-V sont effectuées afin d'en déduire la courbe  $R/R_0 = f(\Delta T)$  correspondante et par la suite le coefficient de température.



**Figure 25: Propriétés électroniques d'un film mince d'or déposé par pulvérisation cathodique, e=5 nm. Les courbes I-V en a<sub>1</sub>) et R=f(T) en b<sub>1</sub>).**

Le coefficient  $\alpha_{Au}$  calculé à partir de la courbe  $R/R_0 = f(\Delta T)$  représentée dans la Figure 25 est de  $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ C}^{-1}$ . Les coefficients de températures  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  et  $\alpha_{Au}$  ont des valeurs très proches. On en déduit alors que la conductivité des films fins à base de nanoparticules Au@ZnO est pilotée par le cœur en or.

A partir d'une épaisseur critique de film, le comportement électronique bascule de métallique (Figure 24-a<sub>1</sub> et a<sub>2</sub>) à semi-conducteur (Figure 24-a<sub>3</sub>). La résistance du film passe alors de quelques unités de Kilo-Ohm à des dizaines de Kilo-Ohm. Plus la couche est épaisse, plus le nombre de joints de grains est important, ce qui par conséquent, augmente la résistance globale du film.

Si le processus de conduction des films à comportement métallique a été élucidé et implique une conduction pilotée par les cœurs en or, le comportement semi-conducteur, quant à lui, implique la coquille en oxyde de zinc. Le nombre de jonctions de type ZnO-ZnO augmente en passant d'un film fin à des multicouches. La contribution semi-conductrice prend le pas sur celle métallique des particules d'or en contact.

Le capteur à base de nanoparticules Au@ZnO assemblées en mono couche ne montre aucune réponse sous des atmosphères hydrogénées préparées dans N<sub>2</sub> à température ambiante (Figure 21). Ce résultat peut confirmer l'implication de l'oxygène adsorbé à la surface du ZnO dans le mécanisme de détection de H<sub>2</sub>. Cet oxygène est apporté par le gaz vecteur qui était l'air synthétique dans les premières mesures. Par contre, quand l'air synthétique est remplacé par N<sub>2</sub>, l'apport d'oxygène est absent et le capteur ne présente aucune réponse à H<sub>2</sub>. Ce même capteur est chauffé à 50 °C et ensuite à 70 °C afin d'étudier la sensibilité à H<sub>2</sub> dans N<sub>2</sub> à ces deux températures. Une réponse est visible à partir de 20% de H<sub>2</sub> dans N<sub>2</sub> et jusqu'à 100% de H<sub>2</sub> (Figure 22). Cette réponse ne peut pas être due au mécanisme décrit par la réaction (3) ( $2\text{H}_2 + \text{O}_2^{\text{(ads)}} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + e^-$ ) puisque le milieu de détection ne contient pas d'oxygène. Cette réponse doit alors avoir une origine différente.

L'effet de l'adsorption du dihydrogène à la surface de l'oxyde de zinc est décrit dans la littérature. Il existe deux types de chimisorption du dihydrogène à la surface de l'oxyde de zinc à température ambiante. Chimisorption de type I et de type II qui ont lieu simultanément mais indépendamment et avec des cinétiques différentes. La chimisorption de type I est un processus rapide au cours duquel le dihydrogène s'adsorbe d'une manière dissociative pour donner des groupements Zn-H et Zn-OH. Ce processus ne fait pas intervenir des électrons, en effet, aucun changement de conductivité électrique n'a été observé. Dans ce cas, l'adsorption de l'hydrogène est réversible, le gaz adsorbé peut être évacué à température ambiante. La chimisorption de type II est un processus plus lent et plus complexe composé de deux étapes

cinétiquement différentes. La partie rapide consiste à adsorber l'hydrogène d'une manière dissociative pour former des ponts de type  $Zn-H\cdot Zn$  et  $O-H\cdot O$ . La partie plus lente concerne la diffusion de l'hydrogène au sein du volume de la structure cristalline. Ce type d'adsorption est irréversible, et l'hydrogène adsorbé ne peut pas être éliminé à température ambiante, même après des heures [49].

Nos capteurs ont été exposés à l'hydrogène pendant un temps assez court (150 s), la partie lente de la chimisorption de type II n'a donc pas le temps d'avoir lieu. On aurait alors une chimisorption de type I et une adsorption rapide de type II.

L'étude de l'adsorption du dihydrogène à la surface de l'oxyde de zinc couplée aux mesures des changements de la conductivité électrique de ce matériau montre qu'aucune variation de conductivité électrique n'est notée à température ambiante lors de l'adsorption de l'hydrogène. L'étude en température montre l'existence de trois régimes différents. A des températures inférieures à 100 °C, la chimisorption de l'hydrogène induit une diminution de la conductivité électrique. Entre 100 et 200 °C et pour des températures supérieures à 200 °C, la conductivité électrique augmente suite à la chimisorption de l'hydrogène. Mais les énergies d'activation sont différentes pour ces deux dernières gammes de température [50]. Les variations de la conductivité électrique induites par la chimisorption de l'hydrogène ne suivent pas le sens des réponses des capteurs. En effet, la conductivité du film à base de nanoparticules  $Au@ZnO$  augmente suite à l'exposition de ce dernier à l'hydrogène à température ambiante, 50 °C et 70 °C pour les mélanges d'hydrogène dans l'air synthétique et à 50 et 70 °C et pour les mélanges de  $H_2$  dans  $N_2$ .

D'autres travaux reportent que l'adsorption du dihydrogène à la surface de l'oxyde de zinc induit une augmentation de la conductivité de surface. Cette augmentation de conductivité est corrélée à un dopage de surface. L'introduction d'états donneurs à la surface entrainerait un désordre de surface qui se manifesterait par un repositionnement des atomes de surface [51-55]. Ces observations seraient cohérentes avec le sens de la réponse de nos capteurs à l'hydrogène. Donc l'hypothèse du dopage de surface peut être considérée.

Deux types d'interactions entre le métal et le gaz cible sont décrits dans les capteurs de gaz faisant intervenir des jonctions de type métal-semi conducteur. Une interaction chimique au cours de laquelle le gaz cible se dissocie à la surface du métal catalytique. Le produit de dissociation migre ensuite à la surface de l'oxyde et réagit soit avec l'oxygène adsorbé à la surface de celui-ci soit avec l'oxygène de surface de l'oxyde. Ce processus conduit à l'augmentation de la conductivité du semi conducteur. La deuxième interaction est de type électronique. Dans ce cas, le métal, au contact du gaz cible, voit son état électronique changer

induisant ainsi une augmentation de la conductivité du semi-conducteur suite au décalage du niveau de fermi de ce dernier [56]. La dissociation du gaz à la surface du métal suivie par le 'spillover' à la surface de l'oxyde produit une couche dipolaire à l'interface métal-semi-conducteur. La hauteur de la barrière Schottky à l'interface est alors diminuée suite à l'abaissement de la fonction de travail du métal ce qui conduit à l'augmentation de la conductivité [57-63].

## II-5 Mesures de désorption thermo programmée (TPD) et de réduction thermo programmée (TPR):

Les mesures de désorption thermo programmée et de réduction thermo programmée sont effectuées dans le but de mieux comprendre et de confirmer le mécanisme de détection discuté dans le paragraphe précédent. La poudre de Au@ZnO utilisée dans ces mesures est obtenue suite à la filtration d'une suspension. Puis, les particules de Au@ZnO collectées au niveau du filtre sont rincées plusieurs fois à l'eau ultra pure et ensuite séchée à l'étuve à 90 °C. Une première mesure d'adsorption du diazote à basse température (-90 °C) et sa désorption en température (de -90 °C jusqu'à 200 °C) servira de référence. Le chauffage s'effectue avec une rampe de chauffage de 10°C/minute. La courbe enregistrée lors de cette mesure est représentée dans la Figure 26.

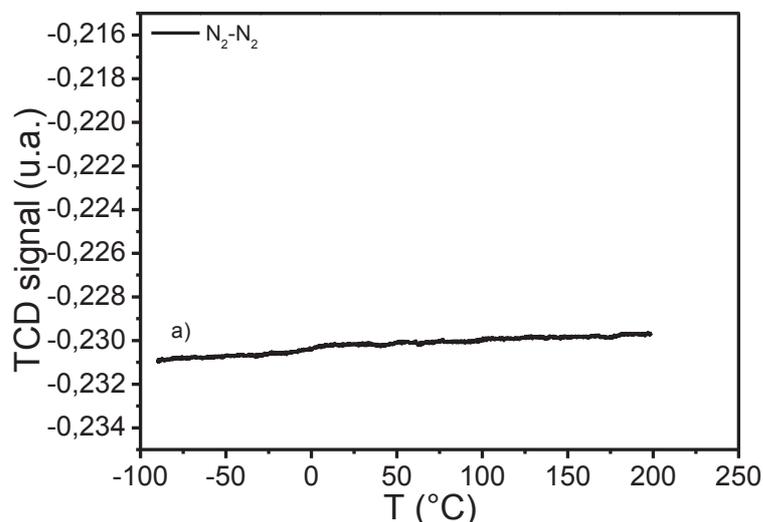


Figure 26: Courbe de thermo désorption programmée N<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>.

Cette figure montre qu'il y a une légère dérive du signal observée lors du chauffage de l'échantillon de -90 °C à 200 °C. N<sub>2</sub> physisorbé à la surface de la poudre se désorbe lentement.

L'expérience suivante consiste à adsorber l'azote à basse température et à exposer ensuite l'échantillon au dihydrogène lors du chauffage Figure 27 (b).

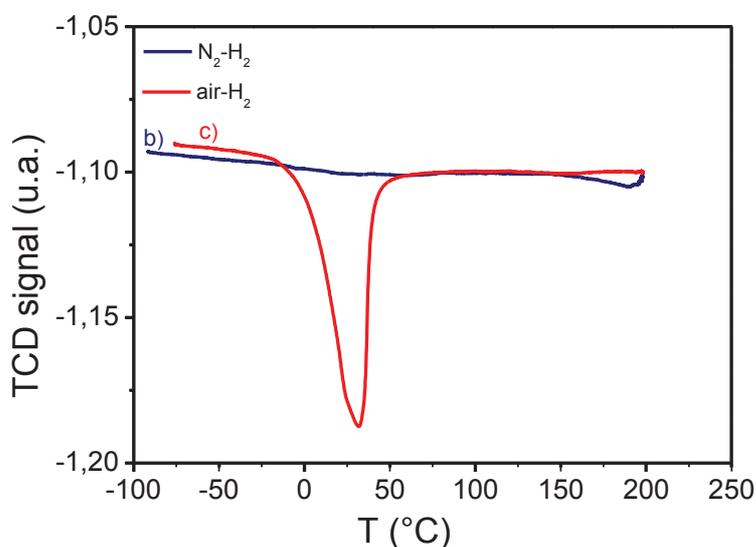


Figure 27: Courbe de thermo réduction programmée  $N_2-H_2$  en b) et  $air-H_2$  en c).

La courbe obtenue n'est significative d'aucun phénomène particulier dans cette gamme de température et sous cette atmosphère. Par contre, quand l'échantillon est d'abord exposé à l'air à froid et ensuite au dihydrogène au chauffage, un pic négatif est enregistré à 30 °C. Il s'agit d'un pic de consommation de  $H_2$  (Figure 27-c).

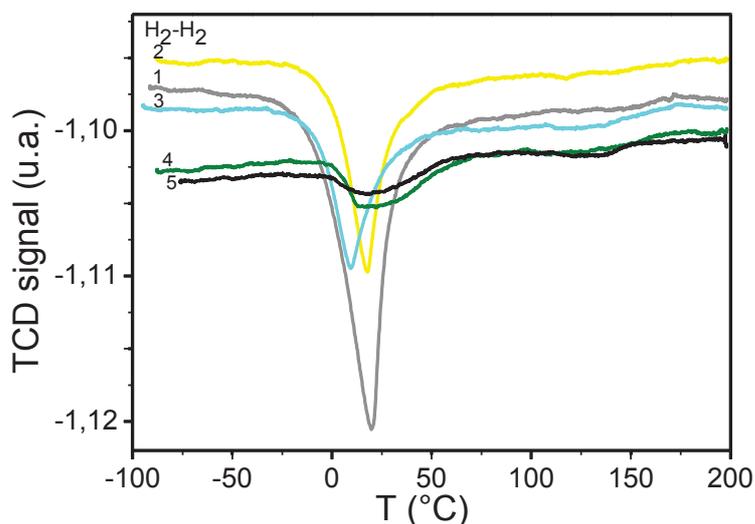


Figure 28: Courbe de thermo réduction programmée  $H_2-H_2$ .

La poudre  $Au@ZnO$  est exposée au dihydrogène autant à froid que lors de l'augmentation de la température. L'objectif est d'étudier l'adsorption de  $H_2$  et sa désorption sous  $H_2$ . La même expérience est effectuée cinq fois successivement (Figure 28). Dans toutes ces expériences, un

pic de consommation de H<sub>2</sub> est enregistré aux alentours de 20 °C, mais l'intensité de ce dernier diminue d'une expérience à la suivante.

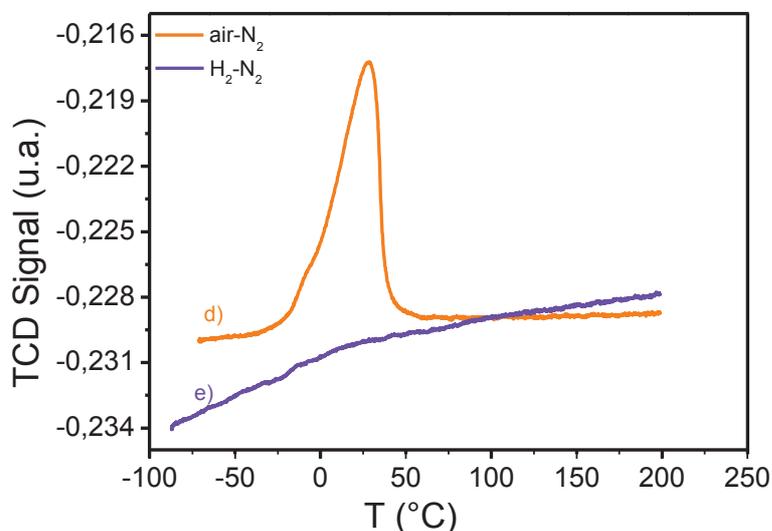


Figure 29: Courbe de thermo désorption programmée Air-N<sub>2</sub>(d) et H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>(e).

La Figure 29 représente les courbes obtenues suite à deux expériences au cours desquelles la poudre de Au@ZnO a été d'abord exposée à l'air (Figure 29-d) et au dihydrogène (Figure 29-e) à froid, la désorption est ensuite faite sous N<sub>2</sub>. La courbe (d) qui correspond à la désorption de l'air sous N<sub>2</sub> présente un pic positif à 27 °C. Ce pic correspond à un phénomène de désorption. Par contre, la courbe (e) obtenue lors de la désorption du dihydrogène sous N<sub>2</sub> ne présente aucun pic. On a plutôt une légère dérive de la ligne de base comparable à celle observée lors de l'expérience de référence (Figure 26).

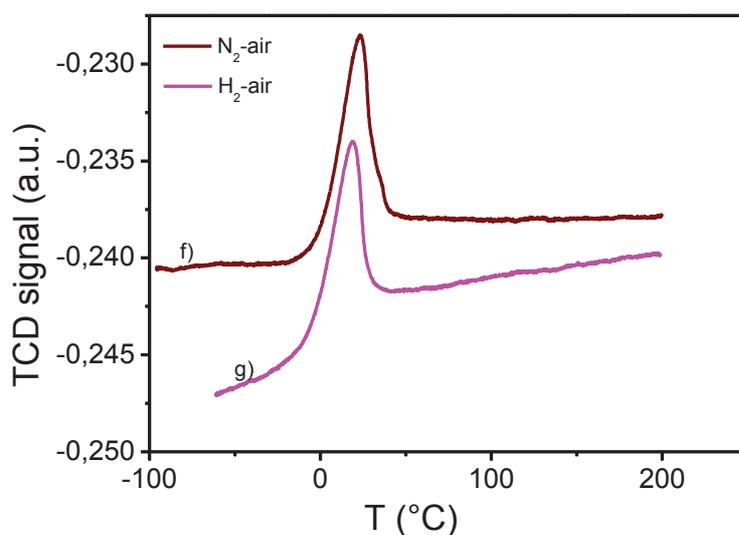


Figure 30: Courbe de thermo désorption programmée N<sub>2</sub>-Air (f) et H<sub>2</sub>-Air (g).

La courbe présentée dans la Figure 30-f est obtenue suite à l'adsorption du diazote à basse température suivi par l'envoi d'un flux d'air lors du chauffage. Un pic de désorption à 23 °C est observé. La courbe (g) de la Figure 30 correspond à une expérience au cours de laquelle le dihydrogène est adsorbé à basse température et la désorption en température est suivie sous air. Un pic de désorption situé à 18 °C est enregistré. La forme de cette courbe est comparable à celle obtenue dans l'expérience de référence (Figure 26) et celle présentée dans la Figure 29-e, en effet on remarque qu'elle a la même tendance de la dérive du signal, la seule différence est que qu'un pic de désorption est alors observé.

Dans l'expérience de référence (Figure 26), il semble que  $N_2$  est adsorbé sur la poudre  $Au@ZnO$ , la désorption de ce gaz se fait lentement lorsqu'on augmente la température. Cette désorption lente pourrait être à l'origine de la dérive du signal observée dans la Figure 26. Dans la Figure 27-b, on suit la désorption de  $N_2$  et  $H_2$  en température. Cette désorption n'induit aucun phénomène particulier. Par contre, un pic de consommation de  $H_2$  est observé dans la Figure 27-c et il pourrait être due à la réduction de l'oxygène pré adsorbé à la surface de la poudre de  $Au@ZnO$ . De plus la position de ce pic, à 30 °C, correspond à celles des pics observés dans les Figure 29-d et Figure 30-f qui sont bien des pics de désorption d'oxygène. Les courbes obtenues suite à l'exposition de la poudre à l'hydrogène (Figure 28) sont caractérisées par une diminution de l'amplitude du pic d'adsorption d'une expérience à la suivante. Ceci pourrait être expliqué par la réduction de la surface de l'oxyde de zinc. Cette réaction peut être partiellement irréversible [64]. Il s'agirait dans ce cas d'une adsorption de type II du dihydrogène à la surface de l'oxyde de zinc. En effet, dans ce cas, ce type d'adsorption peut avoir lieu étant donné que l'échantillon est exposé à l'hydrogène pendant les deux étapes de refroidissement et de chauffage. L'adsorption du dihydrogène de type II est irréversible d'où la diminution de l'amplitude du pic d'adsorption de  $H_2$  d'un cycle au suivant [50, 51, 65, 66]. Comme présenté dans la Figure 29-e,  $H_2$  et  $N_2$  se désorbent lentement de la surface de la poudre. En effet, à basse température, le dihydrogène s'adsorbe d'une manière réversible sous forme moléculaire [50, 51, 66, 67]. Dans la Figure 30-g, le dihydrogène introduit à basse température est désorbé sous air. Le pic de désorption observé dans cette figure correspond à la désorption de l'oxygène qui a pu s'adsorber à basse température, lors de son introduction dans le milieu. En effet, dans l'expérience  $H_2-N_2$  (Figure 29-e) aucun pic de désorption n'est observé, donc l'espèce qui s'est désorbée à 18 °C (Figure 30-g) ne serait pas  $H_2$  mais plutôt l'oxygène de l'air.

Ces mesures confirment l'existence d'interactions entre l'oxygène et le dihydrogène à la surface des particules  $Au@ZnO$ . L'oxygène adsorbé à la surface de ces dernières est réduit

par le dihydrogène. Cette réduction peut expliquer la réponse du capteur à base de nanoparticules Au@ZnO à l'hydrogène en présence d'oxygène dans le milieu. Par contre, les expériences sous H<sub>2</sub> et N<sub>2</sub> n'ont pas permis d'expliquer la réponse du capteur sous des atmosphères hydrogénées préparées dans N<sub>2</sub> puisqu'aucun phénomène d'adsorption ou de désorption n'a été observé.

### III- Conclusions:

La méthode de Turkevich-Frens a permis l'obtention de particules de Au sphériques de 12 nm de taille. Une coquille d'oxyde de zinc est déposée à la surface des particules de Au suite à une réaction de précipitation en milieu aqueux. La majorité des particules obtenues est de type Au@ZnO, mais ils existent aussi des particules d'or partiellement décorées ainsi que quelques particules d'or seul.

Les particules obtenues sont assemblées par la méthode de Langmuir-Bodgett pour former des mono films 2D compacts. Ces derniers sont transférés par simple dip-coating sur un substrat en verre supportant des électrodes interdigitées. Un capteur à base de monocouche de nanoparticules cœur-coquille Au@ZnO est alors fabriqué. Les films obtenus par l'assemblage des nanoparticules sont formés également de particules d'or partiellement décorées et de particules d'or nu. Il a été montré que la conduction des films fins est pilotée par le Au. Le comportement métallique bascule vers un semi-conducteur quand l'épaisseur du film augmente. Dans les films épais, la contribution semi-conductrice prends le relais dans le processus de conduction.

Les capteurs fabriqués sont testées sous des mélanges H<sub>2</sub>/air et H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>. Ils sont sensibles à l'hydrogène dans l'air à partir de la température ambiante et à partir de 1% de H<sub>2</sub> dans l'air. Mais ils ne présentent des réponses aux mélanges H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> qu'à partir de 50 °C et de 20% de H<sub>2</sub> dans N<sub>2</sub>.

Les mécanismes de détection sous des atmosphères H<sub>2</sub>/air et H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> sont donc différentes. En effet, dans le premier cas, le mécanisme de détection correspond au mécanisme classique décrit pour les capteurs à base d'oxyde métalliques. Ce mécanisme décrit une réaction d'oxydation du dihydrogène par les espèces oxygénées adsorbées à la surface de l'oxyde métallique. Ce mécanisme est mis en évidence par les mesures de désorption thermo programmée où un pic d'adsorption de H<sub>2</sub> et un pic de désorption de O<sub>2</sub> ont été observés quasiment à la même température. Dans le cas des mélanges H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, la réponse du capteur est expliquée par un dopage de l'oxyde de zinc par le dihydrogène. Ce dopage induit des états donneurs à la surface de l'oxyde et augmente donc la conductivité de ce dernier.

#### IV- Références bibliographiques:

1. Galstyan, V., et al., *Nanostructured ZnO chemical gas sensors*. *Ceramics International*, 2015. **41**(10, Part B): p. 14239-14244.
2. Wang, L., et al., *ZnO nanorod gas sensor for ethanol detection*. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2012. **162**(1): p. 237-243.
3. Spencer, M.J., *Gas sensing applications of 1D-nanostructured zinc oxide: Insights from density functional theory calculations*. *Progress in Materials Science*, 2012. **57**(3): p. 437-486.
4. Gong, H., et al., *Nano-crystalline Cu-doped ZnO thin film gas sensor for CO*. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2006. **115**(1): p. 247-251.
5. Bott, B., T.A. Jones, and B. Mann, *The detection and measurement of CO using ZnO single crystals*. *Sensors and Actuators*, 1984. **5**(1): p. 65-73.
6. Egashira, M., et al., *Gas-sensing characteristics of Li<sup>+</sup>-doped and undoped ZnO whiskers*. *Sensors and Actuators*, 1989. **18**(3): p. 349-360.
7. Sberveglieri, G., et al., *Oxygen gas sensing characteristics at ambient pressure of undoped and lithium-doped ZnO-sputtered thin films*. *Materials Science and Engineering: B*, 1990. **7**(1): p. 63-68.
8. Nanto, H., T. Minami, and S. Takata, *Zinc - oxide thin - film ammonia gas sensors with high sensitivity and excellent selectivity*. *Journal of Applied Physics*, 1986. **60**(2): p. 482-484.
9. Seiyama, T., et al., *A New Detector for Gaseous Components Using Semiconductive Thin Films*. *Analytical Chemistry*, 1962. **34**(11): p. 1502-1503.
10. Mitra, P., A.P. Chatterjee, and H.S. Maiti, *ZnO thin film sensor*. *Materials Letters*, 1998. **35**(1): p. 33-38.
11. Wang, C., et al., *Metal oxide gas sensors: sensitivity and influencing factors*. *Sensors*, 2010. **10**(3): p. 2088-2106.
12. Yoon, D.H. and G.M. Choi, *Microstructure and CO gas sensing properties of porous ZnO produced by starch addition*. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 1997. **45**(3): p. 251-257.
13. Basu, S. and A. Dutta, *Modified heterojunction based on zinc oxide thin film for hydrogen gas-sensor application*. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 1994. **22**(2): p. 83-87.
14. Basu, S. and A. Dutta, *Room-temperature hydrogen sensors based on ZnO*. *Materials chemistry and physics*, 1997. **47**(1): p. 93-96.
15. Tanaka, K. and G. Blyholder, *Adsorbed oxygen species on zinc oxide in the dark and under illumination*. *The Journal of Physical Chemistry*, 1972. **76**(22): p. 3184-3187.
16. Wang, J., et al., *Hydrothermally grown oriented ZnO nanorod arrays for gas sensing applications*. *Nanotechnology*, 2006. **17**(19): p. 4995.
17. Xu, J., Q. Pan, and Z. Tian, *Grain size control and gas sensing properties of ZnO gas sensor*. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2000. **66**(1): p. 277-279.
18. Xu, H., et al., *A novel method for improving the performance of ZnO gas sensors*. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2006. **114**(1): p. 301-307.
19. Tien, L., et al., *Hydrogen sensing at room temperature with Pt-coated ZnO thin films and nanorods*. *Applied Physics Letters*, 2005. **87**(22): p. 222106.
20. Wang, H.-T., et al., *Hydrogen-selective sensing at room temperature with ZnO nanorods*. *Applied Physics Letters*, 2005. **86**(24): p. 243503.
21. Jennings, T. and G. Strouse, *Past, present, and future of gold nanoparticles*, in *Bio-Applications of Nanoparticles*. 2007, Springer. p. 34-47.
22. Wang, Z. and L. Ma, *Gold nanoparticle probes*. *Coordination Chemistry Reviews*, 2009. **253**(11): p. 1607-1618.

23. Turkevich, J., P.C. Stevenson, and J. Hillier, *A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold*. Discussions of the Faraday Society, 1951. **11**: p. 55-75.
24. Frens, G., *Controlled nucleation for the regulation of the particle size in monodisperse gold suspensions*. Nature, 1973. **241**(105): p. 20-22.
25. Daniel, M.-C. and D. Astruc, *Gold nanoparticles: assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology*. Chemical reviews, 2004. **104**(1): p. 293-346.
26. Niemeyer, C.M., *Nanoparticles, proteins, and nucleic acids: biotechnology meets materials science*. Angewandte Chemie International Edition, 2001. **40**(22): p. 4128-4158.
27. Kimling, J., et al., *Turkevich method for gold nanoparticle synthesis revisited*. The Journal of Physical Chemistry B, 2006. **110**(32): p. 15700-15707.
28. Polte, J.r., et al., *Mechanism of gold nanoparticle formation in the classical citrate synthesis method derived from coupled in situ XANES and SAXS evaluation*. Journal of the American Chemical Society, 2010. **132**(4): p. 1296-1301.
29. Pong, B.-K., et al., *New insights on the nanoparticle growth mechanism in the citrate reduction of gold (III) salt: formation of the Au nanowire intermediate and its nonlinear optical properties*. The Journal of Physical Chemistry C, 2007. **111**(17): p. 6281-6287.
30. Rajoua, K., L. Baklouti, and F. Favier, *Electronic and Mechanical Antagonist Effects in Resistive Hydrogen Sensors Based on Pd@ Au Core-Shell Nanoparticle Assemblies Prepared by Langmuir-Blodgett*. The Journal of Physical Chemistry C, 2015. **119**(18): p. 10130-10139.
31. Ghosh, S.K. and T. Pal, *Interparticle coupling effect on the surface plasmon resonance of gold nanoparticles: from theory to applications*. Chemical Reviews, 2007. **107**(11): p. 4797-4862.
32. Noguez, C., *Surface plasmons on metal nanoparticles: the influence of shape and physical environment*. The Journal of Physical Chemistry C, 2007. **111**(10): p. 3806-3819.
33. Garcia, M., *Surface plasmons in metallic nanoparticles: fundamentals and applications*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2011. **44**(28): p. 283001.
34. Kuriakose, S., et al., *Structural, optical and photocatalytic properties of flower-like ZnO nanostructures prepared by a facile wet chemical method*. Beilstein journal of nanotechnology, 2013. **4**(1): p. 763-770.
35. Jung, J.Y., et al., *The growth of the flower-like ZnO structure using a continuous flow microreactor*. Current Applied Physics, 2008. **8**(6): p. 720-724.
36. Schultz, D.G., et al., *Structure, wrinkling, and reversibility of Langmuir monolayers of gold nanoparticles*. The Journal of Physical Chemistry B, 2006. **110**(48): p. 24522-24529.
37. Chen, S., *Langmuir-Blodgett fabrication of two-dimensional robust cross-linked nanoparticle assemblies*. langmuir, 2001. **17**(9): p. 2878-2884.
38. Chen, S., *Two-dimensional crosslinked nanoparticle networks*. Advanced Materials, 2000. **12**(3): p. 186-189.
39. Yang, P. and F. Kim, *Langmuir - Blodgett Assembly of One - Dimensional Nanostructures*. ChemPhysChem, 2002. **3**(6): p. 503-506.
40. Hussain, S.A., *Langmuir-Blodgett Films a unique tool for molecular electronics*. arXiv preprint arXiv:0908.1814, 2009.

41. Fu, Y., J. Ouyang, and A. Lever, *In-situ Langmuir-Blodgett surface film electrochemical study of Ru (P (C18H37) 3) 2 (DTBSq) 2*. The Journal of Physical Chemistry, 1993. **97**(51): p. 13753-13760.
42. Reincke, F., et al., *Spontaneous assembly of a monolayer of charged gold nanocrystals at the water/oil interface*. Angewandte Chemie International Edition, 2004. **43**(4): p. 458-462.
43. Bae, H.Y. and G.M. Choi, *Electrical and reducing gas sensing properties of ZnO and ZnO–CuO thin films fabricated by spin coating method*. Sensors and Actuators B: Chemical, 1999. **55**(1): p. 47-54.
44. Ju, D.-X., et al., *Near room temperature, fast-response, and highly sensitive triethylamine sensor assembled with Au-loaded ZnO/SnO<sub>2</sub> core–shell nanorods on flat alumina substrates*. ACS applied materials & interfaces, 2015. **7**(34): p. 19163-19171.
45. Jenkins, K., et al., *Piezotronic Effect: An Emerging Mechanism for Sensing Applications*. Sensors, 2015. **15**(9): p. 22914-22940.
46. Yuan, Q., et al., *Ab Initio Study of ZnO-Based Gas-Sensing Mechanisms: Surface Reconstruction and Charge Transfer*. The Journal of Physical Chemistry C, 2009. **113**(15): p. 6107-6113.
47. Lupan, O., G. Chai, and L. Chow, *Novel hydrogen gas sensor based on single ZnO nanorod*. Microelectronic Engineering, 2008. **85**(11): p. 2220-2225.
48. Oliva, A. and J. Lugo, *Measurement of the Temperature Coefficient of Resistance in Metallic Films with Nano-thickness*. International Journal of Thermophysics, 2016. **37**(3): p. 1-10.
49. Anderson, A.B. and J.A. Nichols, *Hydrogen on zinc oxide. Theory of its heterolytic adsorption*. Journal of the American Chemical Society, 1986. **108**(16): p. 4742-4746.
50. Bielanski, A. and J. Haber, *Oxygen in catalysis*. 1990: CRC Press.
51. Kunat, M., U. Burghaus, and C. Wöll, *Adsorption of hydrogen on the polar O–ZnO surface: a molecular beam study*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2003. **5**(21): p. 4962-4967.
52. Moormann, H., D. Kohl, and G. Heiland, *Variations of work function and surface conductivity on clean cleaved zinc oxide surfaces by annealing and by hydrogen adsorption*. Surface Science, 1980. **100**(2): p. 302-314.
53. Becker, T., et al., *Interaction of hydrogen with metal oxides: the case of the polar ZnO (0001) surface*. Surface science, 2001. **486**(3): p. L502-L506.
54. Wright, J., et al., *Nitride and oxide semiconductor nanostructured hydrogen gas sensors*. Semiconductor Science and Technology, 2010. **25**(2): p. 024002.
55. Zhou, R., et al., *Piezotronic effect enhanced detection of flammable/toxic gases by ZnO micro/nanowire sensors*. Nano Energy, 2015. **12**: p. 588-596.
56. Yamazoe, N., Y. Kurokawa, and T. Seiyama, *Effects of additives on semiconductor gas sensors*. Sensors and Actuators, 1983. **4**: p. 283-289.
57. Yu, J., et al., *Nanorod based Schottky contact gas sensors in reversed bias condition*. Nanotechnology, 2010. **21**(26): p. 265502.
58. Basu, P., et al., *Schottky junction methane sensors using electrochemically grown nanocrystalline-nanoporous ZnO thin films*. Journal of Sensors, 2009. **2009**.
59. Luther, B., S. Wolter, and S. Mohny, *High temperature Pt Schottky diode gas sensors on n-type GaN*. Sensors and Actuators B: Chemical, 1999. **56**(1): p. 164-168.
60. Usgaocar, A., et al., *Low power hydrogen sensors using electrodeposited PdNi–Si Schottky diodes*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2012. **170**: p. 176-181.
61. Kim, S., et al., *Sensitivity of Pt/ZnO Schottky diode characteristics to hydrogen*. Applied physics letters, 2004. **84**(10): p. 1698-1700.

62. Aswal, D.K. and S.K. Gupta, *Science and technology of chemiresistor gas sensors*. 2007: Nova Publishers.
63. Gu, H., Z. Wang, and Y. Hu, *Hydrogen gas sensors based on semiconductor oxide nanostructures*. *Sensors*, 2012. **12**(5): p. 5517-5550.
64. Idriss, H. and M. Barteau, *Photoluminescence from zinc oxide powder to probe absorption and reaction of oxygen, carbon monoxide, hydrogen, formic acid, and methanol*. *The Journal of Physical Chemistry*, 1992. **96**(8): p. 3382-3388.
65. Fubini, B., et al., *Adsorption of hydrogen on zinc oxide. Energy of interaction and related mechanisms*. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, 1982. **78**(1): p. 153-164.
66. GHIOTTI, et al., *Surface chemistry and electronic effects of H[2] (D[2]) on two different microcrystalline ZnO powders*. 1993, Kidlington, ROYAUME-UNI: Elsevier.
67. Chang, C., L. Dixon, and R. Kokes, *Nature of molecular hydrogen adsorbed on zinc oxide*. *The Journal of Physical Chemistry*, 1973. **77**(22): p. 2634-2640.



### **Chapitre III : Capteurs de H<sub>2</sub> à base d'assemblage de nanoparticules cœurs-coquilles Au@SnO<sub>2</sub> obtenues par la méthode de Langmuir-Blodgett:**

Introduction .....	105
I-Synthèse et caractérisations des nanoparticules Au@SnO <sub>2</sub> : .....	106
I-1 Synthèse des nanoparticules Au@SnO <sub>2</sub> : .....	106
I-2 Caractérisations des nanoparticules Au@SnO <sub>2</sub> : .....	106
I-2-1 Spectroscopie UV-Visible : .....	106
I-2-2 Diffraction des rayons X et MEB-EDX: .....	107
I-2-3 Microscopie électronique en transmission MET: .....	108
II- Assemblage des nanoparticules cœur-coquille Au@SnO <sub>2</sub> par la méthode de Langmuir-Blodgett et caractérisations du film: .....	109
II-1 Assemblage des nanoparticules cœur-coquille Au@SnO <sub>2</sub> : .....	109
II-2 Microscopie électronique en transmission MET et microscopie électronique à balayage MEB: .....	110
III- Mesures électriques pour la détection du dihydrogène H <sub>2</sub> et discussion des mécanismes de détection: .....	111
IV- Conclusions: .....	128
V-Références bibliographiques: .....	129



## Introduction

Les oxydes métalliques semi-conducteurs ont été largement utilisés et étudiés pour la détection de gaz [1]. La majorité des capteurs ont adoptée  $\text{SnO}_2$  en tant que matériau de détection en raison de sa sensibilité élevée et de sa stabilité aux températures de fonctionnement [2]. Les nanostructures à base de  $\text{SnO}_2$  sont prometteuses pour la détection de  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2$  et  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  [3, 4]. L'utilisation des nanostructures améliore la sensibilité grâce au rapport surface/volume très favorable [5]. Plusieurs méthodes de fabrications, telles que les techniques d'évaporation chimique et physique, l'ablation laser, le dépôt électrochimique, et les synthèses par voie chimiques douces ont été développées pour préparer des nanoparticules, nano-fils et des nano-tiges de  $\text{SnO}_2$  [3, 6-8]. Mais les méthodes chimiques restent les plus courantes pour la synthèse de particules de tailles nanométriques d'oxyde d'étain [9, 10]. Le procédé sol-gel est le plus souvent utilisé, il produit des couches minces à base de nanostructures cristallines. La structure nanocristalline est essentielle pour améliorer la sensibilité du matériel à utiliser dans des applications de détection de gaz [11, 12]. Les capteurs à base de  $\text{SnO}_2$  sont généralement fabriqués sous forme de films minces, dans lesquels les structures nanométriques sont déposées sur des substrats supportant des électrodes. Le dépôt est suivi d'une étape de chauffage à haute température [13, 14]. Ils fonctionnent à hautes températures, entre 200 et 500 °C [15]. Des capteurs de  $\text{SnO}_2$  ont été utilisés à température ambiante, mais il s'est avéré qu'ils ne sont pas suffisamment sensibles à cette température et leur fabrication est trop coûteuse [16]. Par conséquent, la fabrication de capteurs à base de  $\text{SnO}_2$  capables de fonctionner à des températures plus basses, avec des sensibilités élevées et de faibles coûts de production, a attiré beaucoup d'attention [17-19]. Il a été constaté que le dopage de l'oxyde d'étain ou l'utilisation de composite améliore la sensibilité des capteurs et peut baisser les températures de fonctionnement [20]. Par exemple, la comparaison des réponses à  $\text{H}_2$  de nano-fils de  $\text{SnO}_2$  dopés et non dopés au palladium a montré que la présence du dopant améliore la sensibilité. Cette sensibilité est de plus en plus importante quand la concentration du dopant est de plus en plus grande [21]. De même, des films à base de  $\text{SnO}_2$  dopés au platine ont montré une meilleure réponse à l'éthanol par rapport à leurs homologues à base de  $\text{SnO}_2$  pur [22]. D'autres films de  $\text{SnO}_2$  ont été dopés avec des oxydes métalliques, l'oxyde de platine ( $\text{PtO}_2$ ), l'oxyde palladium ( $\text{PdO}$ ), l'oxyde de lanthane ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ), l'oxyde de cuivre  $\text{CuO}$ , l'oxyde de Fer III ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) et avec des nanotubes de carbone. Le capteur dopé à l'oxyde de platine a montré la meilleure réponse à l'éthanol et aux gaz de pétrole liquéfié (GPL) [23]. Dans ce chapitre, des capteurs à base de nanoparticules cœur-coquille de type  $\text{Au}@\text{SnO}_2$  ont été fabriqués. Des nanoparticules  $\text{Au}@\text{SnO}_2$  ont été

d'abord synthétisées. Différentes techniques physico-chimiques ont été utilisées pour les caractériser. Les nanoparticules ont été ensuite assemblées en films 2D par la méthode de Langmuir-Blodgett. La sensibilité des capteurs fabriqués a été testée sous hydrogène. Les réponses des capteurs ont été représentées et les mécanismes impliqués ont été discutés.

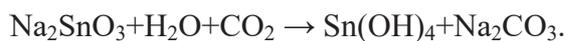
## **I-Synthèse et caractérisations des nanoparticules Au@SnO<sub>2</sub>:**

### **I-1 Synthèse des nanoparticules Au@SnO<sub>2</sub>:**

Une suspension aqueuse de nanoparticules d'or a été préparée par la méthode de Turkevich-Frens. Cette synthèse est décrite dans le paragraphe 1 du chapitre I. Les particules obtenues ont une morphologie sphérique. Elles ont un diamètre moyen de 12 nm. La suspension est caractérisée par une couleur rouge rubis. Le dépôt d'une coquille d'oxyde d'étain à la surface des particules d'or est possible grâce à une méthode de synthèse décrite dans la littérature [24]. L'objectif est d'obtenir des nanoparticules de type cœur-coquille Au@SnO<sub>2</sub>.

20 mL de la suspension d'or sont placés dans un bécher. Le pH de la suspension est ajusté à une valeur de 10,5 par ajout de petits volumes de 20 µL d'une solution d'hydroxyde de soude NaOH à 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Une solution fraîche de stannate de sodium Na<sub>2</sub>SnO<sub>3</sub>.3H<sub>2</sub>O à 4 mM est préparée. Un volume V<sub>n</sub> de cette solution est ajouté, sous agitation, à la suspension d'or à pH 10,5. Le bécher est ensuite placé dans un bain d'eau thermostaté à 60 °C. La température est maintenue pendant deux heures. La couleur caractéristique de la suspension d'or vire du rouge rubis au violet.

La réaction de précipitation de l'oxyde d'étain à la surface de l'or est décrite par les équations chimiques suivantes [25]:



L'hydroxyde se déshydrate à 60 °C :

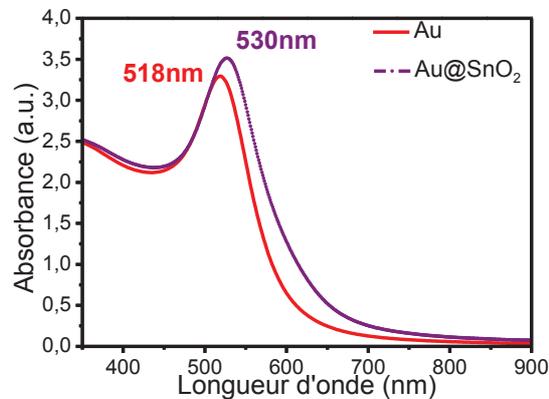


### **I-2 Caractérisations des nanoparticules Au@SnO<sub>2</sub>:**

#### **I-2-1 Spectroscopie UV-Visible :**

Les propriétés optiques de la suspension obtenue sont étudiées par spectroscopie UV-Visible. Les particules d'or sphériques de 12 nm sont caractérisées par un pic d'absorption situé à 520 nm. Un phénomène de résonance de surface est à l'origine de ce pic [26]. Le spectre est enregistré entre 350 et 900 nm et est représenté dans la Figure 1. Comme le montre la Figure 1, la suspension d'or présente un pic d'absorption intense à  $\lambda = 518$  nm. Ce pic est déplacé à 530 nm dans le cas de la suspension des nanoparticules Au@SnO<sub>2</sub>. La position du pic dépend

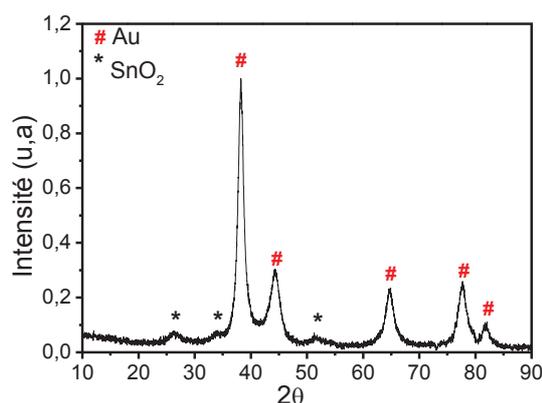
de la nature du métal, la taille et la forme des particules ainsi que le milieu environnant [27, 28]. La présence de l'oxyde d'étain à la surface des particules d'or a modifié la surface de ces dernières ce qui a induit le déplacement du pic d'absorption de 518 à 530 nm.



**Figure 1: Spectre UV-Visible de la suspension des nanoparticules d'or, et de la solution des nanoparticules core-shell Au@SnO<sub>2</sub>.**

### I-2-2 Diffraction des rayons X et MEB-EDX:

La présence d'une coquille d'oxyde d'étain est vérifiée par diffraction des rayons X sur un échantillon en poudre. La poudre est collectée après la déstabilisation de la suspension des particules Au@SnO<sub>2</sub> par ajout d'hydroxyde de sodium. La suspension est ensuite filtrée à l'aide d'un filtre à 0,1 µm de diamètre de pores et les particules agglomérées sont retenues par le filtre. Elles sont ensuite rincées plusieurs fois à l'eau ultra pure. Le filtre est ensuite séché dans une étuve à 90°C. La poudre récupérée est analysée par diffraction des rayons X (CuK<sub>α</sub>).



**Figure 2: Diffractogramme des rayons X de la poudre correspondante aux particules Au@SnO<sub>2</sub>.**

Le diffractogramme est enregistré entre 10 et 90 ° (2θ). Les raies caractéristiques de Au (PDF: 00-004-0784) sont présentes. Elles sont situées aux positions angulaires suivantes : 38,20, 44,23, 64,61, 77,72 et 81,81 (2θ). Les pics caractéristiques de l'oxyde d'étain (PDF: 00-046-

1088) sont aussi présentes sur le diffractogramme aux positions angulaires 26,48, 34,00 et 51,81 ( $2\theta$ ). Cette analyse confirme la présence d'oxyde d'étain à l'issue de la réaction de synthèse des nanoparticules Au@SnO<sub>2</sub>

La même poudre est analysée par MEB-EDX. Les compositions atomique et massique obtenues sont précisées dans le tableau suivant :

	Au (%) ( $\sigma$ )	Sn (%) ( $\sigma$ )	O (%) ( $\sigma$ )
% atomique	22 (0,54)	19 (0,49)	58 (0,95)
% massique	57 (0,45)	30 (0,39)	57 (0,42)

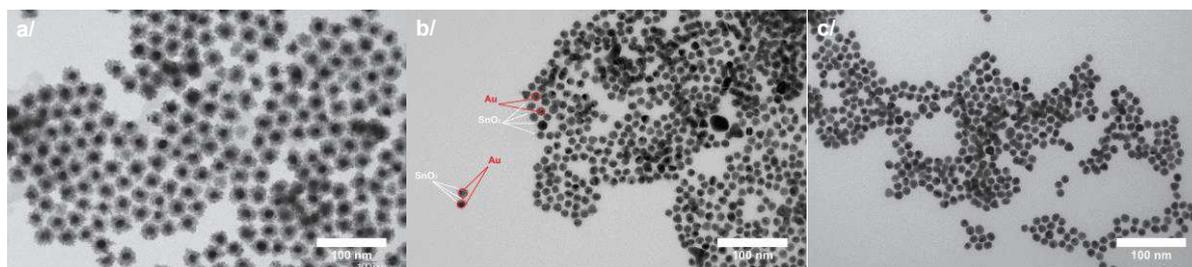
**Tableau 1: Composition chimique obtenue par MEB-EDX de la poudre correspondante aux particules Au@SnO<sub>2</sub>.**

La présence de l'oxyde d'étain est confirmée par cette analyse mais le ratio Sn/O est supérieur à 2. Le dosage de l'oxygène par cette technique peut être imprécis du fait d'oxygène résiduel de l'air ambiant adsorbé à la surface des particules.

L'analyse par diffraction des rayons X ainsi que l'analyse par MEB-EDX confirment la présence de l'oxyde d'étain mais elles ne peuvent pas confirmer la formation de l'oxyde à la surface des particules d'or. La morphologie des particules est alors vérifiée par microscopie électronique en transmission.

### I-2-3 Microscopie électronique en transmission MET:

Trois volumes décroissants de la solution de stannate de sodium à 40 mM ont été utilisés lors de la synthèse des nanoparticules Au@SnO<sub>2</sub>. V<sub>1</sub> = 1 mL, V<sub>2</sub>=0,5 mL et V<sub>3</sub>=0,3 mL. Les particules obtenues à la fin de chaque synthèse sont imagées par microscopie électronique en transmission afin d'étudier l'effet de la quantité du précurseur d'oxyde sur la taille des particules. Les images obtenues sont représentées dans la Figure 3.



**Figure 3: Clichés MET correspondants aux nanoparticules Au@SnO<sub>2</sub> obtenues avec des volumes de 1, 0,5 et 0,3 mL de stannate de sodium représentées en a/, b/ et c/ respectivement.**

Les clichés MET montrent que le dépôt de la coquille d'oxyde d'étain a eu lieu à la surface des particules d'or sauf dans le dernier cas où la plus petite quantité de précurseur a été utilisée ( $V_3=0,3$  ml). Dans ce cas, seules les particules d'or sont clairement visibles au MET. Cette quantité de précurseur est insuffisante pour qu'il y ait formation d'oxyde d'étain. La taille de la coquille en or ainsi que l'épaisseur des coquilles d'oxyde d'étain correspondantes aux particules représentées dans la Figure 3 ont été mesurées. Les mesures sont effectuées sur une population de 100 particules. Le diamètre des particules d'or reste invariable, il est égal à 12 nm. La valeur moyenne de l'épaisseur de la coquille d'oxyde d'étain des particules Au@SnO<sub>2</sub> issues de la synthèse utilisant 1 ml de précurseur (Figure 3-a) est égale à 9,4 nm ( $\sigma=1,1$ ). Celle qui correspond aux particules issues de la synthèse utilisant 0,5 ml de précurseur est égale à 3,7 nm ( $\sigma=0,7$ ) (Figure 3-b).

$V_{Na_2SnO_3}$ (mL)	$\varnothing_{Au}$ (nm)	$e_{SnO_2}$ (nm) ( $\sigma$ )
0,3	12	-
0,5	12	3,7 (3,7)
1	12	9,4 (1,1)

**Tableau II : Epaisseurs des coquilles d'oxyde d'étain déposée à la surface des nanoparticules d'or en fonction du volume du précurseur utilisé.**

## II- Assemblage des nanoparticules cœur-coquille Au@SnO<sub>2</sub> par la méthode de Langmuir-Blodgett et caractérisations du film:

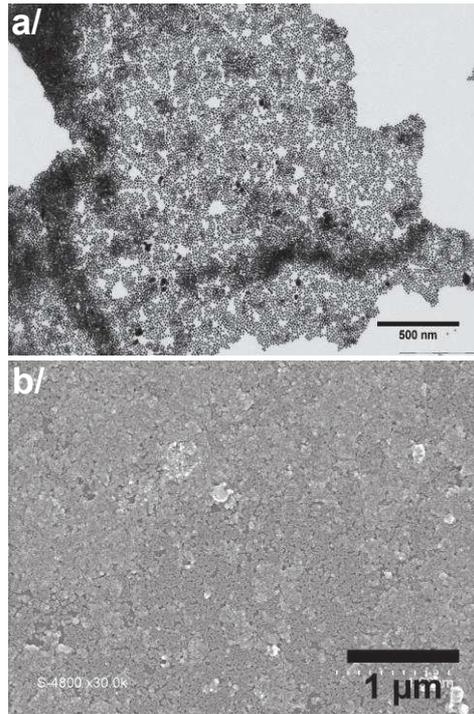
### II-1 Assemblage des nanoparticules cœur-coquille Au@SnO<sub>2</sub>:

Des capteurs à base de films de nanoparticules ont été fabriqués. Les films sensibles sont constitués des nanoparticules cœur-coquille de type Au@SnO<sub>2</sub> préparées. L'assemblage est réalisé par la technique de Langmuir-Blodgett décrite dans le paragraphe II du chapitre I. Cette technique permet de fabriquer des monocouches compactes et ordonnées [29]. La technique de Langmuir-Blodgett permet la formation du film à l'intérieur d'une cuve de Langmuir-Blodgett. Les nanoparticules sont organisées à l'interface de deux phases non-miscibles. Le contrôle de la compression à l'intérieur de la cuve permet de générer la surface ordonnée. Le film formé peut être transféré sur un substrat. Dans notre cas 20 mL de la suspension Au@SnO<sub>2</sub> sont placés dans un bécher 50 mL. 5mL d'hexane sont ensuite ajoutés à la surface. Deux phases non miscibles, la suspension aqueuse contenant les nanoparticules et l'hexane, se forment. Du méthanol est introduit à l'interface huile-eau à l'aide d'une seringue

dans le but de modifier la charge de surface des nanoparticules et de les faire migrer à l'interface eau-huile. Dans le cas de la suspension contenant les nanoparticules Au@SnO<sub>2</sub> à coquille épaisse ( $e=9,4$  nm), l'ajout du méthanol ne fait pas migrer les particules. Le test est alors effectué avec de l'éthanol mais la modification de la longueur de la chaîne carbonée de l'alcool n'a aucun effet sur la formation du film. Un tensioactif, le cetyl triméthylammonium bromide CTAB, est alors ajouté à la suspension des nanoparticules sous forte agitation. La stabilité des particules colloïdales dépend des interactions entre elles. L'ajout des tensioactifs aux nanoparticules modifie les interactions interparticulaires et pousse dans le sens de l'auto-assemblage à l'interface eau-air dans une cuve de Langmuir [30]. L'ajout du tensioactif n'a pas abouti à la formation d'un film à base nanoparticules. On suppose que la grande taille des particules empêche leur migration à l'interface eau-huile, en effet, dans le cas des particules Au@SnO<sub>2</sub> dont l'épaisseur de coquille est plus faible ( $e=3,7$  nm), l'organisation à l'interface se fait dès que le méthanol est introduit à la seringue. L'introduction d'un volume croissant d'alcool conduit à la formation d'un film de plus en plus compacte. L'excès d'hexane est enlevé à l'aide d'une pipette pasteur et le film à base de nanoparticules Au@SnO<sub>2</sub> est séché à l'air ambiant sous hôte à flux laminaire. Une fois sec, le film est transféré par simple dip-coating à la surface d'un substrat en verre sur lequel des électrodes interdigitées en platine ont été déposées par photolithographie. Avant le dépôt, les substrats sont nettoyés pendant une heure à l'aide d'une solution piranha chaude fraîchement préparée afin d'enlever les résidus de résine protectrice et afin de rendre la surface du verre hydrophile.

## **II-2 Microscopie électronique en transmission MET et microscopie électronique à balayage MEB:**

Les nanoparticules cœur-coquille Au@SnO<sub>2</sub> dont l'épaisseur de la coquille d'oxyde d'étain est égale à 3,7 nm ( $\sigma=0,7$ ) sont assemblées par la méthode de Langmuir-Blodgett. Le film résultant est imagé par microscopie électronique en transmission MET et par microscopie électronique à balayage MEB. Les images correspondantes sont représentées dans la Figure 4 en a/ et b/ respectivement. L'image MEB correspond à un film déposé par dip coating sur un substrat en verre sur des électrodes interdigitées. L'échantillon imagé par MET consiste à une partie d'un film à base de nanoparticules Au@SnO<sub>2</sub> transférée à la surface d'une grille MET.



**Figure 4: Clichés MET (a) et MEB (b) correspondants à un film à base de nanoparticules Au@SnO<sub>2</sub> formé par la méthode de Langmuir-Blodgett.**

Le film n'est pas constitué d'une monocouche. En effet comme le montre le cliché MET (Figure 4-a), il y a des zones sombres qui correspondent à la présence de multicouches. Cette observation est confirmée par la photo MEB (Figure 4-b).

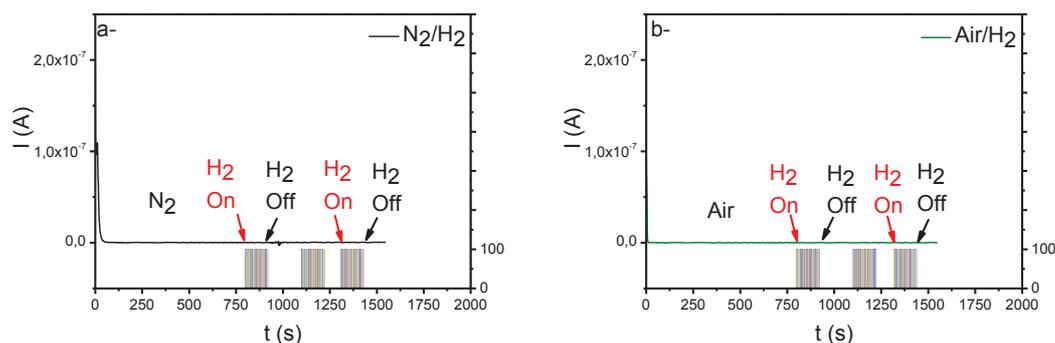
### **III- Mesures électriques pour la détection du dihydrogène H<sub>2</sub> et discussion des mécanismes de détection:**

Le film formé est très résistif. En effet, la résistance du film mesurée à l'aide d'un multimètre pour une distance entre les électrodes égale à 100 μm est de l'ordre du MΩ.

Les capteurs dont le film sensible est constitué d'un assemblage de nanoparticules Au@SnO<sub>2</sub> sont testés sous des mélanges d'hydrogène H<sub>2</sub> en présence de différents gaz vecteurs.

Les mesures électriques de détection sont effectuées en mesurant le courant  $i=f(t)$  et sous un potentiel constant,  $\Delta U=0,5V$ , d'une monocouche à base de nanoparticules Au@SnO<sub>2</sub> en absence et en présence du gaz cible.

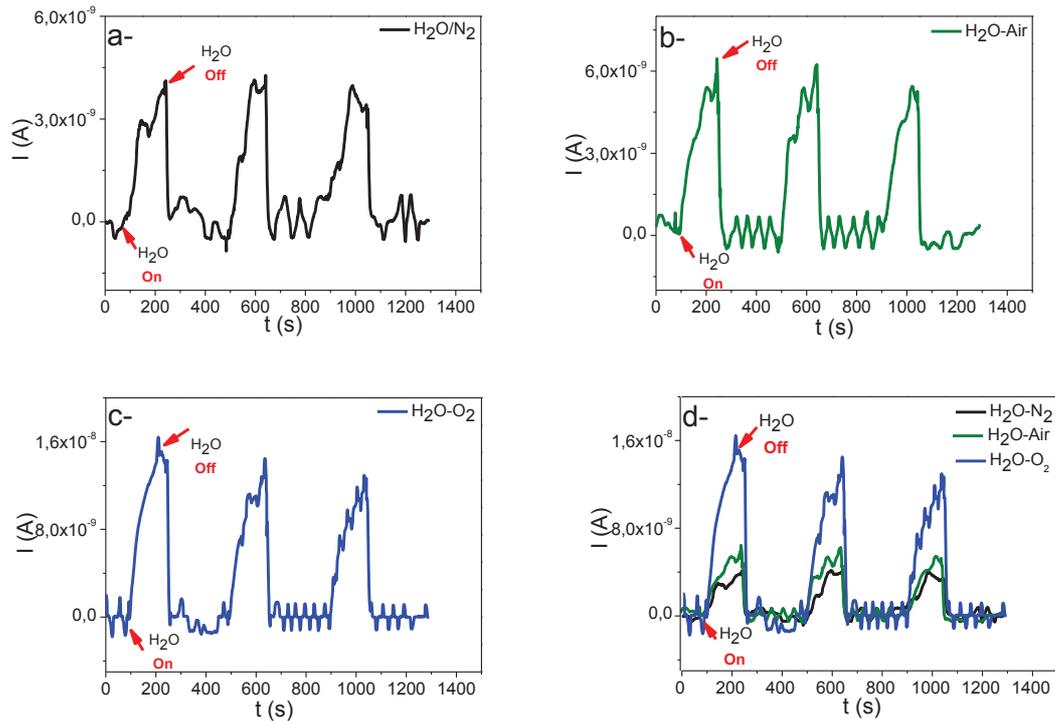
Le premier test est effectué sous 100% de H<sub>2</sub>. Deux tests sont effectués. Dans un premier temps la ligne de base est stabilisée sous N<sub>2</sub> et dans l'autre cas sous air synthétique. Dans les deux cas, le même gaz utilisé pour la stabilisation de la ligne de base est utilisé pour la régénération de la cellule. Les gaz sont secs et la mesure est effectuée à température ambiante. Les résultats obtenus sont représentés dans la Figure 5.



**Figure 5: Réponse en courant  $i=f(t)$  à  $H_2$  d'un capteur à base d'un film de nanoparticules  $Au@SnO_2$  mesurée par chronoampérométrie à température ambiante.**

Le capteur ne présente aucune réponse en présence de dihydrogène. En effet, la ligne de base ne varie pas quand ce dernier est exposé à 100% de  $H_2$ . La stabilisation de la ligne de base sous  $N_2$  ou sous air synthétique ne modifie pas la sensibilité du capteur. Dans le cas des capteurs à base d'oxyde d'étain, l'oxygène présent à la surface assure la détection des gaz réducteurs. Dans le cas présent, les espèces oxygénées présentes à la surface du film sensible à température ambiante n'ont aucun effet sur la détection de  $H_2$ . L'absence de réponse à  $H_2$  signifie qu'aucun transfert d'électrons n'a eu lieu au moment de l'exposition du film sensible à base de nanoparticules cœur-coquille  $Au@SnO_2$  à l'hydrogène, contrairement à ce qui se passe quand les capteurs à base d'oxyde d'étain sont exposés à ce gaz à des températures plus hautes.  $H_2$  s'est donc physisorbé à la surface, cette physisorption n'induit aucun changement dans les propriétés de conduction du film.

Le capteur est ensuite exposé à des vapeurs d'eau. Le gaz vecteur passe par une vanne trois voies. Il est véhiculé, selon la position de la vanne, soit directement à l'intérieur de la cellule de mesure contenant le capteur et dans ce cas le capteur sera sous gaz sec soit à travers un bulleur contenant de l'eau. Des vapeurs d'eau seront ainsi générées dans différents gaz. Les vapeurs passent ensuite dans la cellule de mesure et le film sensible est au contact avec une atmosphère humide. La conductivité du film est suivie par chronoampérométrie sous les deux atmosphères, sèches et humides. La Figure 6 représente les réponses du capteur aux différentes atmosphères humides selon le gaz vecteur.

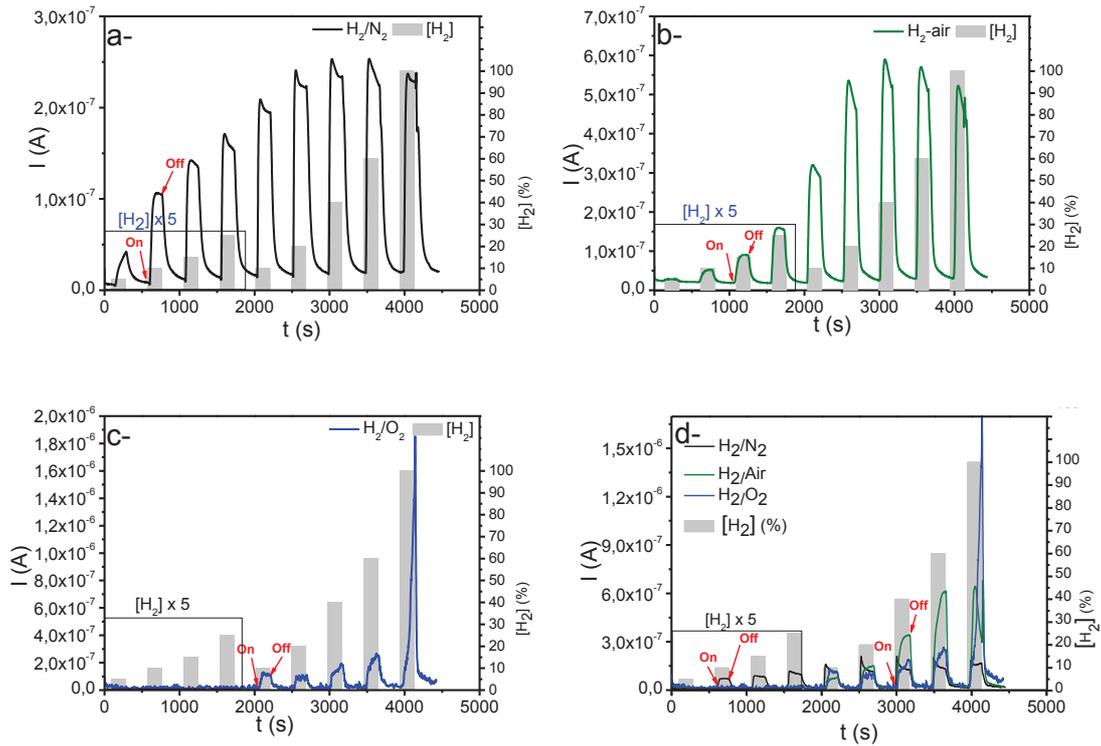


**Figure 6: Réponse en courant  $i=f(t)$  d'un capteur à base d'un film de nanoparticules  $\text{Au@SnO}_2$  à la vapeur d'eau véhiculée par  $\text{N}_2$  en a/, l'air synthétique en b/ et  $\text{O}_2$  en c/ mesurée par chronoampérométrie à température ambiante. La Figure d correspond à la superposition des trois Figures a/, b/ et c/.**

Comme le montre la Figure 6, le passage d'un milieu sec à un milieu humide entraîne une augmentation de la conductivité du film à base de nanoparticules  $\text{Au@SnO}_2$ . La superposition des trois courbes (Figure 6-c) montre que l'amplitude de réponse varie selon la nature du gaz vecteur. En effet, l'amplitude de réponse la plus faible est observée sous les vapeurs d'eau générées par le barbotage de l'azote. Une amplitude légèrement plus grande est notée sous des vapeurs d'eau issues du barbotage de l'air synthétique et l'amplitude la plus importante est enregistrée lors de l'exposition du film aux vapeurs d'eau générées par le barbotage de l'oxygène dans l'eau (Figure 6).

Le capteur n'a montré aucune réponse sous hydrogène sec mais la conductivité du film augmente en présence d'humidité.

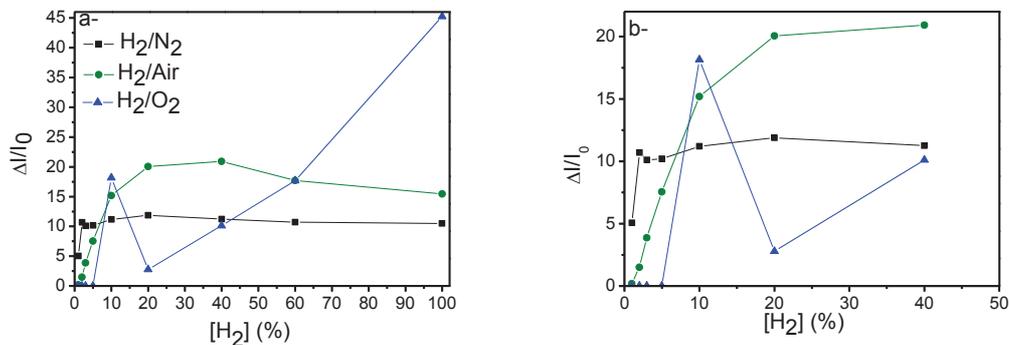
La sensibilité du capteur à l'hydrogène en présence d'humidité est alors évaluée. Le capteur est d'abord stabilisé sous gaz vecteur humide ( $\text{N}_2$ , air,  $\text{O}_2$ ), il est ensuite exposé à des atmosphères humides de dihydrogène à différentes concentrations. Les tests sont effectués sous des mélanges de  $\text{H}_2/\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$ /air synthétique et  $\text{H}_2/\text{O}_2$  afin d'évaluer les performances de détection et d'explorer l'effet du gaz vecteur.



**Figure 7: Réponse en courant  $i=f(t)$  d'un capteur à base d'un film de nanoparticules  $\text{Au@SnO}_2$  à différentes concentrations d'hydrogène  $\text{H}_2$  dans  $\text{N}_2$  a/, l'air synthétique en b/ et  $\text{O}_2$  en c/ mesurée par chronoampérométrie à température ambiante.  $\Delta U=0,5\text{V}$ . La Figure d correspond à la superposition des courbes a, b et c.**

La Figure 7 représente les réponses du capteur à base d'assemblage de nanoparticules cœur-coquille  $\text{Au@SnO}_2$  à différentes atmosphères hydrogénées préparées dans trois gaz vecteurs différents soient  $\text{N}_2$ , air synthétique et  $\text{O}_2$ . La conductivité du film augmente en présence d'hydrogène humide et le capteur répond à partir de 1% de  $\text{H}_2$  dans  $\text{N}_2$ , 2% de  $\text{H}_2$  dans l'air et 10% de  $\text{H}_2$  dans  $\text{O}_2$  contrairement à l'expérience effectuée sous  $\text{H}_2$  sec où ce même capteur ne présente aucune réponse sous un flux de 100% de  $\text{H}_2$ . La présence d'humidité est donc nécessaire pour activer le mécanisme de détection de l'hydrogène. Il ne s'agit pas d'une réponse à la vapeur d'eau puisque le capteur est déjà en contact avec les vapeurs d'eau véhiculées par le gaz vecteur qu'il ne soit exposé aux mélanges d'hydrogène humide. En effet, le capteur est d'abord stabilisé sous gaz vecteur humide ( $\text{N}_2$ , air ou  $\text{O}_2$ ), ensuite, les mélanges humides d'hydrogène sont envoyés dans la cellule. Le gaz vecteur et les mélanges d'hydrogène passent tous les deux par le même bulleur ce qui implique que le même taux d'humidité est maintenu au cours de l'expérience (avant et après exposition à  $\text{H}_2$ ), l'hypothèse d'une réponse exclusive à l'humidité peut alors être exclue. Dans le cas des mélanges  $\text{H}_2/\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2/\text{air}$  et  $\text{H}_2/\text{O}_2$ , la proportionnalité entre l'amplitude de réponse et la concentration du dihydrogène est vérifiée en traçant les courbes de sensibilité. En effet, afin de comparer les

amplitudes de réponses du même capteur entre elles à des concentrations différentes de dihydrogène, les amplitudes relatives à la ligne de base sont représentées en fonction des concentrations de H<sub>2</sub> (Figure 8). Les courbes sont tracées pour les différents gaz vecteurs (N<sub>2</sub>, air synthétique et O<sub>2</sub>). Les valeurs des amplitudes de réponse relatives à la ligne de base sont obtenues à partir des courbes  $I = f(t)$  (Figure 7).



**Figure 8: Amplitudes de réponse relatives à la ligne de base d'un capteur à base d'un film de nanoparticules Au@SnO<sub>2</sub> en fonction de la concentration de H<sub>2</sub> dans trois gaz vecteurs différents (N<sub>2</sub> en carrés noirs, air synthétique cercles verts et O<sub>2</sub> en triangles bleus). La courbe (b) correspond à un zoom de la courbe (a) entre 1 et 40% de H<sub>2</sub>.**

Avec

$I_0$  = intensité de la ligne de base.

$I$  = intensité de la réponse après exposition à H<sub>2</sub>.

$\Delta I = I - I_0$  amplitude de réponse correspondante à une certaine concentration de H<sub>2</sub> dans le gaz vecteur (N<sub>2</sub>, air synthétique ou O<sub>2</sub>).

La proportionnalité entre l'amplitude de réponse et la concentration de dihydrogène est assurée pour les faibles concentrations de H<sub>2</sub>. Elle est suivie ensuite par une saturation pour les concentrations les plus élevées. La saturation n'est pas observée dans le mélange H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> (Figure 8).

Les courbes de sensibilité montrent que pour des concentrations inférieures à 5% en H<sub>2</sub>, les amplitudes de réponse relatives à la ligne de base les plus élevées sont obtenues pour des mélanges de H<sub>2</sub> dans N<sub>2</sub>. La limite de détection est 1% de H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>. Le capteur répond également à des mélanges de dihydrogène dans l'air. Dans ce cas, la limite de détection est 2% de H<sub>2</sub>/air. Ce n'est qu'à partir de 10% de H<sub>2</sub> que le capteur commence à répondre aux mélanges H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>. Pour des concentrations inférieures à 100%, les amplitudes de réponse à ces mélanges H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> sont les plus faibles, par contre à 100% de H<sub>2</sub>, la réponse la plus élevée est obtenue quand le capteur était sous O<sub>2</sub> avant son exposition à l'hydrogène. Contrairement à ce qui a été observé dans la gamme de concentration entre 1 et 10%, les amplitudes de réponse

sous les mélanges H<sub>2</sub>/air sont supérieures à celles obtenues sous les mélanges H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> pour des concentrations supérieures à 10%.

### **Rôle de l'oxygène apporté par le gaz vecteur:**

Le paramètre qui change d'un gaz vecteur à l'autre est la teneur en oxygène. La teneur en oxygène dans le mélange 2% de H<sub>2</sub>/air, concentration à partir de laquelle une réponse du capteur est observée, est égale à 20,5%. Il s'agirait donc de la quantité maximale d'oxygène que le mélange H<sub>2</sub>-air doit contenir pour que le capteur puisse donner une réponse à H<sub>2</sub>. En effet, le capteur ne répond pas à des mélanges d'hydrogène dans l'air contenant des pourcentages d'oxygène supérieurs à 20% de O<sub>2</sub> (par conséquent les mélanges de H<sub>2</sub>/air dont [H<sub>2</sub>]<sub>air</sub><2%). Si cette hypothèse est vraie, le capteur devrait commencer à répondre à partir de 80% de H<sub>2</sub> dans O<sub>2</sub> étant donné qu'en dessous de cette concentration en hydrogène, le pourcentage en oxygène est supérieure à 20 %. Or, la limite inférieure du domaine de sensibilité pour les mélanges H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> commence à partir de 10% de H<sub>2</sub> dans O<sub>2</sub>. Cette concentration de H<sub>2</sub> est bien inférieure à la concentration attendue (80% de H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>). On peut donc en déduire que la teneur en oxygène du gaz vecteur n'est pas le paramètre qui détermine

le domaine de sensibilité. Dans le mélange 2% de H<sub>2</sub> dans l'air, le rapport  $\frac{\%O_2}{\%H_2}$  est quasiment égal à 10. Ce rapport est très proche du ratio entre les quantités d'oxygène et de dihydrogène dans le mélange 10% de H<sub>2</sub> dans O<sub>2</sub> ( $\frac{\%O_2}{\%H_2} = 9$ ). On en déduit alors, que si

l'atmosphère en contact avec le film sensible contient de l'oxygène et puisque ce n'est pas le pourcentage en oxygène qui détermine le domaine de sensibilisé du capteur, ça pourrait plutôt être le rapport entre les pourcentages d'oxygène et de dihydrogène dans le mélange qui détermine la limite de détection.

La réponse du capteur à l'humidité est étudiée en présence de trois gaz vecteurs différents, N<sub>2</sub>, l'air synthétique et O<sub>2</sub> (Figure 6). La réponse du capteur est caractérisée par une augmentation de la conductivité du film, mais cette augmentation n'a pas la même amplitude pour les trois gaz vecteurs. Or, le taux d'humidité à la sortie du bulleur est le même pour les trois gaz, on en déduit alors que c'est l'état de surface du film qui change d'un cas à l'autre. Selon la littérature, l'adsorption de l'eau sur ces surfaces est dissociative et la surface des oxydes métalliques exposés à des atmosphères humides est couverte par des groupements hydroxyles [31]. On peut alors considérer que la surface du film sensible Au@SnO<sub>2</sub> est couverte par des

groupements hydroxyles mais le taux de couverture en groupements hydroxyles dépend du gaz vecteur (N<sub>2</sub>-air synthétique et O<sub>2</sub>).

La réponse du capteur aux vapeurs d'eau est comparée d'une manière qualitative avec la réponse du même capteur sous 100% de H<sub>2</sub> humide (Les trois points à [H<sub>2</sub>]=100% représentés Figure 8). Il est à noter que le capteur est stabilisé sous gaz vecteur humide avant exposition à 100% de H<sub>2</sub> humide. La stabilisation est effectuée sous gaz vecteur N<sub>2</sub>, air et O<sub>2</sub> humidifié.

La Figure 6-d, représente la superposition des différentes réponses du capteur à l'humidité et montre que l'amplitude de réponse augmente légèrement en passant de N<sub>2</sub> à l'air et que l'augmentation est plus marquée en passant de l'air à l'oxygène O<sub>2</sub>. Le même sens de variation est noté dans le cas de la réponse du capteur à 100% de H<sub>2</sub> humide (Figure 7-d). La variation de l'amplitude de réponse en fonction de l'apport en oxygène est tracée pour la détection de l'humidité et pour la détection de 100% de H<sub>2</sub>. Il s'agit de l'apport en oxygène apporté par le gaz vecteur avant exposition à 100% de H<sub>2</sub>.

Les rapports entre les amplitudes de réponses, appelés R, sont calculés de la manière suivante :

$$R_{20)H_2O} = \frac{\Delta I_{H_2O)air}}{\Delta I_{H_2O)N_2}} = \frac{(I_{H_2O} - I_0)_{air}}{(I_{H_2O} - I_0)_{N_2}} \text{ Pour un apport en oxygène égal à 20\%.$$

$$R_{80)H_2O} = \frac{\Delta I_{H_2O)O_2}}{\Delta I_{H_2O)air}} = \frac{(I_{H_2O} - I_0)_{O_2}}{(I_{H_2O} - I_0)_{air}} \text{ Pour un apport en oxygène égal à 80\%.$$

$$R_{100)H_2O} = \frac{\Delta I_{H_2O)O_2}}{\Delta I_{H_2O)N_2}} = \frac{(I_{H_2O} - I_0)_{O_2}}{(I_{H_2O} - I_0)_{N_2}} \text{ Pour un apport en oxygène égal à 100\%.$$

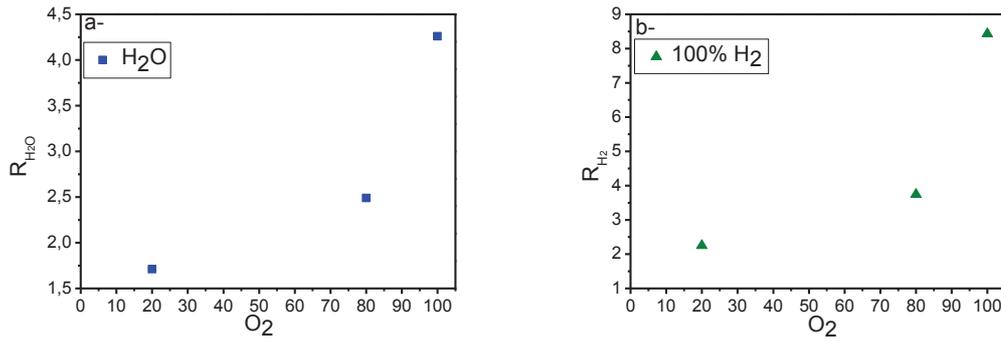
Les rapports des amplitudes de réponses à 100% de H<sub>2</sub> humide sont aussi calculés.

$$R_{20)100\%H_2} = \frac{\Delta I_{100\%H_2)air}}{\Delta I_{100\%H_2)N_2}} = \frac{(I_{100\%H_2} - I_0)_{air}}{(I_{100\%H_2} - I_0)_{N_2}} \text{ Pour un apport en oxygène égal à 20\%.$$

$$R_{80)100\%H_2} = \frac{\Delta I_{100\%H_2)O_2}}{\Delta I_{100\%H_2)air}} = \frac{(I_{100\%H_2} - I_0)_{O_2}}{(I_{100\%H_2} - I_0)_{air}} \text{ Pour un apport en oxygène égal à 80\%.$$

$$R_{100)100\%H_2} = \frac{\Delta I_{100\%H_2)O_2}}{\Delta I_{100\%H_2)N_2}} = \frac{(I_{100\%H_2} - I_0)_{O_2}}{(I_{100\%H_2} - I_0)_{N_2}} \text{ Pour un apport en oxygène égal à 100\%.$$

Les courbes R=f(O<sub>2</sub>) sont alors tracées dans les deux cas, humidité et sous 100% de H<sub>2</sub> humide. Elles sont représentées dans la Figure 9.



**Figure 9: Rapports des amplitudes de réponses à l'humidité en a) et à 100% de H<sub>2</sub> en b) en fonction de l'apport en oxygène apporté par le gaz vecteur.**

La courbe  $R=f(O_2)$  indique qu'il n'y a pas linéarité entre les rapports des amplitudes de réponses et l'apport en oxygène mais le fait que les deux courbes sont croissantes implique que l'apport en oxygène augmente les amplitudes de réponses. Il est noté que la courbe représentant  $R$  en fonction de l'apport en  $O_2$  obtenue sous humidité varie de la même manière que celle obtenue sous 100% de  $H_2$ . Les valeurs numériques des rapports  $R$  ne sont par contre pas les mêmes, en effet

$$R_{20)H_2O} = 1,75 \neq R_{20)100\%H_2} = 2,25$$

Ceci signifie que sous humidité, l'apport de 20% en  $O_2$  fait augmenter l'amplitude de réponse d'un facteur 1,75 alors que sous 100% de  $H_2$  le même apport en oxygène fait augmenter l'amplitude de réponse 2,25 fois plus. Il en est de même pour les autres rapports :

$$R_{80)H_2O} = 2,49 \neq R_{80)100\%H_2} = 3,74$$

$$R_{100)H_2O} = 4,26 \neq R_{100)100\%H_2} = 8,43$$

Mais si les des amplitudes de réponses sont corrigées par rapport aux lignes de base correspondantes, les rapports  $R_{H_2O}$  deviennent  $R'_{H_2O}$  :

$$R'_{20)H_2O} = \frac{\frac{\Delta I_{H_2O)air}}{I_{0)N_2}}}{\frac{\Delta I_{H_2O)N_2}}{I_{0)N_2}}} = \frac{\frac{(I_{H_2O} - I_0)_{air}}{I_{0)N_2}}}{\frac{(I_{H_2O} - I_0)_{N_2}}{I_{0)N_2}}}$$

$$R'_{80)H_2O} = \frac{\frac{\Delta I_{H_2O)O_2}}{I_{0)air}}}{\frac{\Delta I_{H_2O)air}}{I_{0)air}}} = \frac{\frac{(I_{H_2O} - I_0)_{O_2}}{I_{0)air}}}{\frac{(I_{H_2O} - I_0)_{air}}{I_{0)air}}}$$

$$R'_{100)H_2O} = \frac{\frac{\Delta I_{H_2O)O_2}}{I_{0)O_2}}}{\frac{\Delta I_{H_2O)N_2}}{I_{0)N_2}}} = \frac{\frac{(I_{H_2O} - I_0)_{O_2}}{I_{0)O_2}}}{\frac{(I_{H_2O} - I_0)_{N_2}}{I_{0)N_2}}}$$

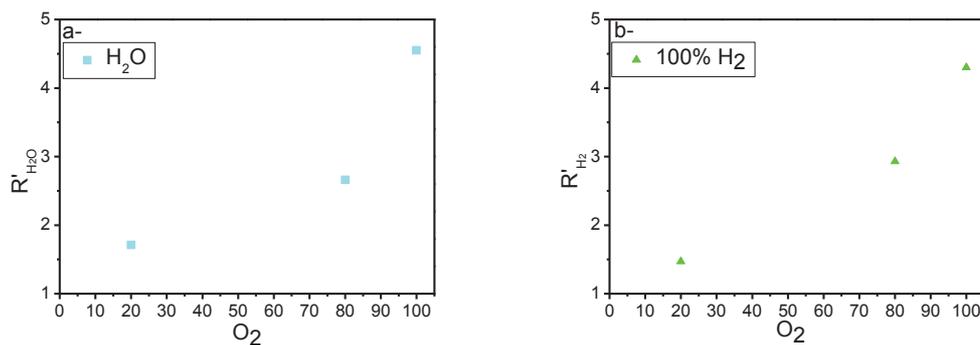
De même, les amplitudes de réponse à 100% de H<sub>2</sub> sont corrigées par rapport aux lignes de base et les rapports  $R_{100\%H_2}$  deviennent  $R'_{100\%H_2}$  :

$$R'_{20)100\%H_2} = \frac{\frac{\Delta I_{100\%H_2)air}}{I_{0)air}}}{\frac{\Delta I_{100\%H_2)N_2}}{I_{0)N_2}}} = \frac{\frac{(I_{100\%H_2} - I_0)_{air}}{I_{0)air}}}{\frac{(I_{100\%H_2} - I_0)_{N_2}}{I_{0)N_2}}}$$

$$R'_{80)100\%H_2} = \frac{\frac{\Delta I_{100\%H_2)O_2}}{I_{0)100\%}}}{\frac{\Delta I_{100\%H_2)air}}{I_{0)air}}} = \frac{\frac{(I_{100\%H_2} - I_0)_{O_2}}{I_{0)O_2}}}{\frac{(I_{100\%H_2} - I_0)_{N_2}}{I_{0)N_2}}}$$

$$R'_{100)100\%H_2} = \frac{\frac{\Delta I_{100\%H_2)O_2}}{I_{0)100\%}}}{\frac{\Delta I_{100\%H_2)N_2}}{I_{0)N_2}}} = \frac{\frac{(I_{100\%H_2} - I_0)_{O_2}}{I_{0)O_2}}}{\frac{(I_{100\%H_2} - I_0)_{N_2}}{I_{0)N_2}}}$$

Les courbes  $R' = f(O_2)$  sont tracées et représentées dans la Figure 10.



**Figure 10: Rapports des amplitudes de réponses relatives à la ligne de base à l'humidité en a) et à 100% de H<sub>2</sub> en b) en fonction de l'apport en oxygène apporté par le gaz vecteur.**

La comparaison des rapports  $R'_{H_2O}$  et  $R'_{100\%H_2}$  montre que cette fois les valeurs numériques des rapports sont très proches :

$$R'_{20)H_2O} = 1,71 \sim R'_{20)100\%H_2} = 1,47$$

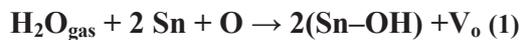
$$R'_{80)H_2O} = 2,66 \sim R'_{80)100\%H_2} = 2,93$$

$$R'_{100)H_2O} = 4,3 \sim R'_{100)100\%H_2} = 4,55$$

Cette proximité des rapports  $R'_{H_2O}$  et  $R'_{100\%H_2}$  signifient que la variation des amplitudes de réponse en fonction de l'apport en oxygène s'effectue de la même manière et avec la même intensité en absence et en présence de dihydrogène ce qui met en évidence le rôle joué par l'oxygène dans l'augmentation de l'amplitude de réponse à l'humidité et à 100% de H<sub>2</sub> mais également le fait que la réponse à l'hydrogène dépend des espèces présentes à la surface du film sensible.

### Mécanisme de détection:

Selon la littérature, l'adsorption des molécules d'eau à la surface de l'oxyde d'étain est donc dissociative. Elle génère des groupements hydroxyles. Cette dissociation est accompagnée par une augmentation de la conductivité de SnO<sub>2</sub>, ce qui a été confirmé par nos résultats expérimentaux (Figure 6). Un mécanisme expliquant l'augmentation de la conductivité de SnO<sub>2</sub> suite à l'exposition à H<sub>2</sub>O fait intervenir l'effet donneur de la molécule d'eau et décrit le transfert d'électrons depuis la molécule d'eau vers la surface de l'oxyde [32-37]. Deux mécanismes possibles sont proposés pour décrire la dissociation des molécules de H<sub>2</sub>O à la surface de l'oxyde d'étain [36, 38]. Le premier mécanisme est le suivant :



Avec

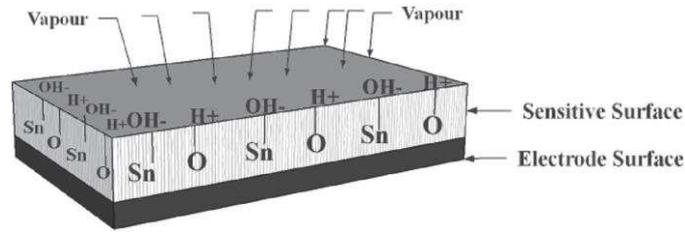
$V_o$  = lacune d'oxygène.

La dissociation de H<sub>2</sub>O ne peut pas avoir lieu selon ce mécanisme dans le cas présent étant donné que les lacunes d'oxygène ne peuvent être générées qu'à des températures supérieures à 150°C.

Le deuxième mécanisme proposé se fait selon l'équation suivante :



Deux groupements hydroxyles par molécule d'eau sont formés [39-41]. Le groupement -OH qui possède une densité de charge locale élevée s'adsorbe sur le cation métallique présent dans la couche superficielle, et le proton s'adsorbe sur l'oxygène adjacent pour former un deuxième groupement -OH. La chimisorption de la vapeur d'eau est illustrée dans la Figure 11.



**Figure 11: Illustration de la chimisorption de la vapeur d'eau et la formation des groupements hydroxyles à la surface de SnO<sub>2</sub> [31].**

Les courbes de détection des vapeurs d'eau obtenues expérimentalement ont montré que l'amplitude de réponse varie en fonction du gaz vecteur (N<sub>2</sub>, air synthétique et O<sub>2</sub>) et que l'amplitude de réponse augmente avec l'apport en oxygène ( Figure 9-a) et (Figure 10-a). Etant donné que l'augmentation de la conductivité est corrélée avec le transfert des électrons lors de la formation des groupements hydroxyles, la différence entre les amplitudes de réponse sous les trois gaz vecteurs pourrait être due à la quantité des groupements hydroxyles formés à chaque fois que la surface sensible est exposée à l'humidité véhiculée par le gaz vecteur (N<sub>2</sub>, air synthétique et O<sub>2</sub>). L'hypothèse émise suggère que l'oxygène présent dans le gaz vecteur pourrait déplacer l'équilibre des équations (3) et (4) vers la droite, ce qui résulterait en un nombre plus grand de groupements hydroxyles chimisorbés et par conséquent un transfert d'électrons plus important.

La Figure 8 permet d'établir la limite inférieure du domaine de sensibilité du capteur à base de nanoparticules cœur-coquille Au@SnO<sub>2</sub> à des mélanges de dihydrogène contenant de l'oxygène (H<sub>2</sub>/air synthétique et H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>). En effet, la détection a lieu à partir d'une valeur du

rapport  $\frac{\%O_2}{\%H_2}$  située aux alentours de 10. D'un autre côté, la courbe de détection de H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>

(Figure 7-a) peut être considérée comme référence étant donné qu'elle représente la réponse du capteur au dihydrogène puisque N<sub>2</sub> est un gaz inerte dont la présence ne modifie pas à priori les propriétés de détection de H<sub>2</sub>. La comparaison des courbes de sensibilité H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> et

H<sub>2</sub>/air permet de définir deux domaines différents. Un premier domaine où les  $\frac{\Delta I}{I_0} \Big|_{H_2/N_2}$  sont

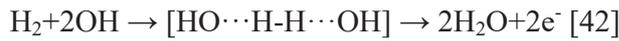
supérieures à  $\frac{\Delta I}{I_0} \Big|_{H_2/air}$  et un deuxième domaine où cet ordre est inversé, les  $\frac{\Delta I}{I_0} \Big|_{H_2/air}$  sont

supérieurs à  $\frac{\Delta I}{I_0} \Big|_{H_2/N_2}$  (Figure 8). Le passage du premier au deuxième s'effectue à une

concentration de H<sub>2</sub> dans l'air synthétique égale à 10%. Le rapport  $\frac{\%O_2}{\%H_2}$  qui correspond à cette

concentration en H<sub>2</sub> est égal à 2. La courbe de sensibilité de référence (H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>) peut également être comparée à celle correspondante aux mélanges H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>. Pour des raisons de simplification,





Cette dissociation implique le transfert de deux électrons, ce qui résulterait en une augmentation du courant circulant au sein du film sensible. Ceci est en accord avec les courbes de détection en Figure 7. Ce type de réponse est caractéristique d'un oxyde de type n. On en déduit alors que l'oxyde d'étain présent à la surface des nanoparticules d'or est de type n.

**Domaines de sensibilité:**

(i)  $2 < \frac{\%O_2}{\%H_2} < 10 :$

Pour les faibles concentrations en hydrogène, où les amplitudes de réponses relatives à la ligne de base sont classées de la manière suivante  $\left. \frac{\Delta I}{I_0} \right)_{\text{H}_2/\text{N}_2} > \left. \frac{\Delta I}{I_0} \right)_{\text{H}_2/\text{air}} > \left. \frac{\Delta I}{I_0} \right)_{\text{H}_2/\text{O}_2}$ , l'hypothèse d'une

compétition entre l'oxygène moléculaire  $\text{O}_2$  apporté par le mélange  $\text{H}_2/\text{gaz}$  vecteur et le dihydrogène  $\text{H}_2$  est proposée. Etant donné que les hydroxyles de surface sont les sites de détection, les molécules de  $\text{O}_2$  et de  $\text{H}_2$  vont entrer en compétition pour s'adsorber sur les groupements  $-\text{OH}$  présents à la surface de  $\text{SnO}_2$  ce qui expliquerait le fait que la courbe de sensibilité obtenue pour le mélange  $\text{H}_2/\text{N}_2$  soit au dessus de celle obtenue pour le mélange  $\text{H}_2/\text{air}$  et que ces deux dernières soient au dessus de la courbe de sensibilité correspondante au mélange  $\text{H}_2/\text{O}_2$ . Ceci n'est par contre valable que si le rapport  $\frac{\%O_2}{\%H_2}$  est supérieur ou égale à 2.

Ce rapport correspond à la stœchiométrie nécessaire à la formation d'une molécule de  $\text{H}_2\text{O}$ .

(ii)  $\frac{\%O_2}{\%H_2} < 2:$

Pour des rapports inférieurs à 2, il est impossible de former une molécule d'eau à partir de dihydrogène et d'oxygène en provenance du mélange gazeux. Donc l'oxygène moléculaire entre en compétition avec le dihydrogène en occupant les sites dédiés à la détection de  $\text{H}_2$  (les groupements  $-\text{OH}$  de surface) et il est très probable aussi que cet oxygène adsorbé forme des molécules de  $\text{H}_2\text{O}$  ce qui expliquerait la suppression de cet effet compétitif entre  $\text{O}_2$  et  $\text{H}_2$  pour des rapports  $\frac{\%O_2}{\%H_2} < 2$ . En effet, pour  $0 < \frac{\%O_2}{\%H_2} < 2$ , la réponse à  $\text{H}_2$  est caractérisée par des

amplitudes de réponse relatives à la ligne de base proportionnelles à la quantité d'oxygène présente dans le gaz vecteur. La même proportionnalité a été observée dans le cas de la détection de l'humidité avec:

$$\left. \frac{\Delta I}{I_0} \right)_{\text{H}_2/\text{N}_2} < \left. \frac{\Delta I}{I_0} \right)_{\text{H}_2/\text{air}} < \left. \frac{\Delta I}{I_0} \right)_{\text{H}_2/\text{O}_2}$$

$$\left. \frac{\Delta I}{I_0} \right)_{H_2O/N_2} < \left. \frac{\Delta I}{I_0} \right)_{H_2O/air} < \left. \frac{\Delta I}{I_0} \right)_{H_2O/O_2}$$

Les courbes de proportionnalité représentées dans la Figure 10 ont montré que la réponse à 100% de H<sub>2</sub> et la réponse à l'humidité varient de la même manière avec l'augmentation du taux d'oxygène présent dans le gaz vecteur. Les valeurs numériques des rapports de proportionnalité sont très proches dans le cas de la réponse à 100% de H<sub>2</sub> et celui de la réponse à H<sub>2</sub>O.

L'hypothèse émise pour expliquer l'effet de l'oxygène suggère le déplacement de l'équilibre de dissociation de la molécule d'eau dans le sens de la chimisorption des groupements hydroxyles en présence d'oxygène. Les groupements hydroxyles sont les sites de détection de H<sub>2</sub>, donc plus le nombre des sites est important plus l'amplitude de réponse attendue est grande. Ainsi, quand la surface du film sensible est au contact avec l'humidité véhiculé par N<sub>2</sub>, air et O<sub>2</sub> (ce qui correspond à la ligne de base courbes de détection de H<sub>2</sub>), le nombre des hydroxyles de surface générés augmente avec le taux d'oxygène dans le gaz vecteur. L'hydrogène introduit ensuite va réagir d'une manière proportionnelle au nombre de groupements –OH présents à la surface.

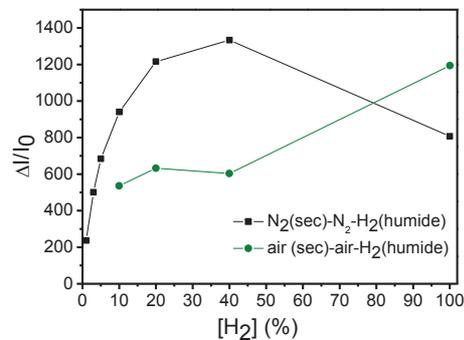
Une autre observation concerne la saturation. Dans le cas du mélange H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, la saturation est atteinte à 10% de H<sub>2</sub> dans N<sub>2</sub>. Cette valeur est décalée à 20% dans le cas du mélange de H<sub>2</sub> dans l'air et aucune saturation n'est observée dans le cas du mélange H<sub>2</sub> dans O<sub>2</sub>. La variation de la concentration à partir de laquelle la saturation est observée peut être due au fait que le taux de couverture de la surface par les groupements hydroxyles est de plus en plus important en passant de N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O à air/H<sub>2</sub>O et ensuite à O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O. En effet, avant chaque exposition au dihydrogène, la surface sensible est stabilisée sous gaz vecteur humide. Par la suite, le nombre de sites de détection (groupements –OH) est plus important, ce qui décale la saturation vers des concentrations en H<sub>2</sub> plus élevées. L'existence de l'oxygène dans le gaz vecteur dans le cas des mélanges H<sub>2</sub>/air et H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> peut aussi contribuer à la régénération continue des hydroxyles consommés dans la réaction de détection de H<sub>2</sub>. Cette régénération des groupements –OH n'est pas possible quand N<sub>2</sub> est utilisé en tant que gaz vecteur. Ceci pourrait expliquer le décalage de la saturation vers des concentrations plus importantes quand il y a de l'oxygène dans le gaz vecteur. Il est aussi possible que les deux causes soient concomitantes. Mais si l'amplitude de réponse à 100% de H<sub>2</sub> est prise en compte, le mélange hydrogéné, dans ce cas, ne contient que du dihydrogène, et pourtant

$$\left. \frac{\Delta I}{I_0} \right)_{100\%H_2/O_2} > \left. \frac{\Delta I}{I_0} \right)_{100\%H_2/air} >$$

$\frac{\Delta I}{I_0} \Big|_{100\%H_2/N_2}$  . Ceci qui suggère que l'effet des hydroxyles générés à la surface avant l'exposition

à  $H_2$  l'emporte sur l'effet de la régénération continue des groupements-OH pendant la détection.

Le rôle important joué pas les groupements -OH de surface dans la détection de  $H_2$  par les assemblages à base de particules  $Au@SnO_2$  est vérifié par une expérience où le capteur est stabilisé sous gaz vecteur sec. Il est ensuite exposé à une atmosphère hydrogénée humide contrairement à l'expérience précédente où le gaz vecteur ainsi que les différents mélanges de  $H_2$ /gaz vecteur sont humidifiés. Les courbes de sensibilités obtenues sont représentées dans la Figure 12.



**Figure 12: Amplitudes de réponse relatives à la ligne de base d'un capteur à base d'un film de nanoparticules  $Au@SnO_2$  en fonction de la concentration de  $H_2$  dans  $N_2$  (carrés noirs) et dans l'air synthétique (cercles verts).**

Selon la Figure 12, la détection de  $H_2$  commence à partir de 1% de  $H_2/N_2$ , ce qui coïncide à la même concentration seuil de  $H_2/N_2$  à laquelle le capteur commence à répondre lorsque le gaz vecteur et le mélange  $H_2$ /gaz vecteur sont tous les deux humidifiés (Figure 7-a). Dans le cas du mélange  $H_2$ /air, la limite de détection est décalée de 2% de  $H_2$ /air humide (Figure 7-b) à 10% de  $H_2$ /air quand le capteur est d'abord exposé à l'air sec avant de l'être à des mélanges humides de dihydrogène dans l'air. Ainsi, la sensibilité du capteur est améliorée en présence d'humidité en amont de l'exposition à  $H_2$ .

Les courbes de sensibilité représentées dans la Figure 8 (capteur exposé à l'humidité tout au long des tests de détection) montrent qu'au-delà de 10% de  $H_2$ /air ( $\frac{\%O_2}{\%H_2} < 2$ ), les amplitudes

de réponses relatives à la ligne de base pour des mélanges  $H_2$ /air sont plus importantes que celles obtenues dans le cas des mélanges  $H_2/N_2$  :  $\frac{\Delta I}{I_0} \Big|_{H_2O/air} > \frac{\Delta I}{I_0} \Big|_{H_2/N_2}$  . Ceci n'est pas le cas des

courbes de sensibilité représentées dans la Figure 12. En effet, quand le capteur ne voit

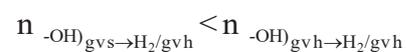
l'humidité qu'au moment où il est exposé à H<sub>2</sub>, on a  $\left(\frac{\Delta I}{I_0}\right)_{H_2O/air} < \left(\frac{\Delta I}{I_0}\right)_{H_2/N_2}$ . Par contre à 100% de

H<sub>2</sub>, on a  $\left(\frac{\Delta I}{I_0}\right)_{100\%H_2/air} > \left(\frac{\Delta I}{I_0}\right)_{100\%H_2/N_2}$ . Les courbes de sensibilité correspondantes aux mélanges H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>

sont considérées comme des courbes de références puisque dans ce cas il ne s'agit que de la détection du dihydrogène, sans gaz interférant (Figure 8 et Figure 11). On considère la même gamme de concentrations de H<sub>2</sub>/ air ( $10\% \leq [H_2] < 100\%$ ,  $0 < \frac{\%O_2}{\%H_2} \leq 2$ ) et on compare la

sensibilité du capteur aux mélanges H<sub>2</sub>/air par rapport à la sensibilité aux mélanges H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>. Dans un cas (Figure 8), la sensibilité aux mélanges H<sub>2</sub>/air est plus importante que la sensibilité aux mélanges H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>. Dans un autre cas (Figure 11), la sensibilité aux mélanges H<sub>2</sub>/air est plus faible que la sensibilité aux mélanges H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>. L'amplitude de réponse à H<sub>2</sub>/air est plus importante quand la surface sensible a déjà vu l'humidité avant d'être exposée au flux hydrogéné. Ceci met en évidence le rôle important joué par les hydroxyles de surface dans le mécanisme de détection. D'un côté, il a été noté que la détection de H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> commence à partir de 1%, que la surface ait vu ou pas l'humidité avant d'être exposée au flux de H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>. Ainsi, a priori, la détection de H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> n'est pas modifiée par la présence ou l'absence des groupements -OH à la surface du film sensible avant exposition à H<sub>2</sub>, et dans les deux cas la détection se fait de la même manière. On peut en déduire que le nombre de groupements -OH, générés dans les deux cas (le cas où la surface est exposée à H<sub>2</sub>O/N<sub>2</sub> avant d'être exposée à H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> et le cas où la couche sensible est d'abord sous N<sub>2</sub> sec avant exposition à un mélange humide H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>), est le même. D'un autre côté, il a été observé que la détection de H<sub>2</sub> dans l'air ne se fait pas de la même manière quand le capteur est exposé tout le temps à l'humidité, ou quand il passe d'un milieu sec à la détection de mélanges humides de H<sub>2</sub>/air. Ceci s'est manifesté par le décalage de la limite de sensibilité et par la position de la courbe de sensibilité H<sub>2</sub>/air par rapport à la courbe de sensibilité de référence (H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>).

L'hypothèse qui pourrait expliquer ces observations suggère que, par rapport au cas du flux constant d'humidité, un nombre plus faible de groupements -OH est formé quand la surface du film sensible est exposée directement à un mélange humide de H<sub>2</sub>/air. En effet, l'équilibre déplacé vers la formation des -OH chimisorbés en présence de molécules de O<sub>2</sub> décrit précédemment est perturbé par la présence des molécules de H<sub>2</sub> :



Avec

n: nombre de groupements hydroxyles

gv: gaz vecteur

s: sec

h: humide

Etant donné que la détection de  $H_2$  a lieu à la surface des groupements hydroxyles, la diminution du nombre des sites de détection induit une réponse plus faible. Ce nombre plus faible de groupements  $-OH$  pourrait expliquer le décalage de la limite de détection de 2% à 10% de  $H_2$  dans l'air. En effet, puisque les molécules  $O_2$  entrent en compétition avec  $H_2$ , ainsi, le phénomène de compétition est plus marqué quand le nombre de sites de détection disponibles est plus faible.

### Temps de réponse $t_{res}$ et de retour $t_{rec}$

Le temps de réponse et de retour d'un capteur sont des grandeurs caractéristiques propres à chaque capteur. Ces grandeurs caractérisent la vitesse de transduction du signal de réponse par rapport à la concentration du gaz. En effet, le temps de réponse  $t_{res}$  d'un capteur est défini comme le temps nécessaire pour que la réponse du signal atteigne 90 % de l'amplitude de la réponse maximale. Cette durée est mesurée à partir du moment où le gaz est introduit dans l'enceinte de mesure. Le temps de retour  $t_{rec}$  d'un capteur est la durée nécessaire pour que la réponse passe de son niveau maximale observable à 10 % de l'amplitude maximale de réponse par rapport à la ligne de base. Même si la ligne de test utilisée n'est pas optimisée pour des mesures de temps de réponse, une première analyse a permis d'établir une estimation des temps de réponse et de retour des capteurs à base de nanoparticules  $Au@SnO_2$ .

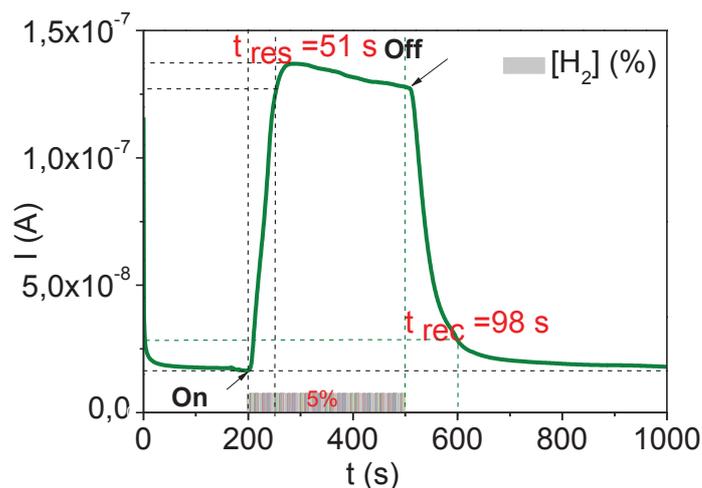


Figure 13: Temps de réponse et temps de retour pour les assemblages de nanoparticules  $Au@SnO_2$ .

La Figure 13 représente les temps de réponse  $t_{res}$  et de retour  $t_{rec}$  pour des capteurs à base de monocouches de Langmuir-Blodgett de nanoparticules  $Au@SnO_2$ . Ces temps sont obtenus pour une concentration en dihydrogène de 5 % dans l'air. Les droites en pointillés permettent

de déterminer les valeurs de 10 % de l'amplitude pour  $t_{rec}$  et 90 % pour  $t_{res}$  par rapport aux amplitudes maximales. Pour les mesures de temps de réponse et de retour, il est nécessaire d'obtenir un pallier de réponse afin de déterminer avec précision le niveau de l'amplitude maximale et celui de la ligne de base. Le temps de réponse est de 51 s et le temps de retour est de 98 s pour ces capteurs.

#### **IV- Conclusions:**

Des nanoparticules cœur-coquille de type Au@SnO<sub>2</sub> ont été synthétisées. Les particules sont ensuite assemblées en un film 2D grâce à la méthode de Langmuir-Blodgett. Les films formés ont été transférés à la surface d'un substrat en verre supportant des électrodes interdigitées afin de permettre les mesures électriques de détection.

Les capteurs à base des films de nanoparticules Au@SnO<sub>2</sub> ont été testés sous hydrogène à température ambiante, contrairement à tous les capteurs à base d'oxyde d'étain qui ne fonctionnent que sous chauffage. Les capteurs préparés ne montrent aucune réponse sous H<sub>2</sub> en milieu sec, par contre, la présence d'humidité les rend sensibles à H<sub>2</sub>. Les tests de détection ont été effectués en utilisant trois gaz vecteurs différents, N<sub>2</sub>, air synthétique et O<sub>2</sub>. Les différents résultats expérimentaux ont montré que le taux d'oxygène présent dans le gaz vecteur influe sur les paramètres de détection. En effet un rapport entre la quantité de l'oxygène présente dans le gaz vecteur et la quantité de dihydrogène est défini :  $\frac{\%O_2}{\%H_2}$ . Il s'est

avéré que ce rapport détermine le domaine de sensibilité du capteur. Pour des rapports supérieurs à 10, le dihydrogène n'est pas détectable par le capteur. Un mécanisme proposant une compétition entre l'oxygène moléculaire et H<sub>2</sub> est ainsi proposé afin d'expliquer les différences entre les amplitudes de réponses obtenues sous les différents gaz vecteurs. Cette compétition n'a lieu qu'à des rapports  $\frac{\%O_2}{\%H_2}$  supérieurs à 2. Il s'agit du rapport représentant la

stœchiométrie entre l'oxygène et le dihydrogène nécessaire à la formation d'une molécule d'eau. La compétition entre O<sub>2</sub> et H<sub>2</sub> impliquerait ainsi la formation de molécules d'eau. Les sites de détection responsables de la détection de H<sub>2</sub> sont les groupements hydroxyles présents à la surface de l'oxyde d'étain. Ces hydroxyles sont générés suite à l'exposition du capteur à l'humidité et l'adsorption dissociative des molécules d'eau à la surface du film sensible. Le rôle joué par l'humidité est très important dans la sensibilisation du capteur et dans la détermination du domaine de sensibilité.

## V-Références bibliographiques:

1. Wang, C., et al., *Metal oxide gas sensors: sensitivity and influencing factors*. Sensors, 2010. **10**(3): p. 2088-2106.
2. Hagen, W., R.E. Lambrich, and J. Lagois, *Semiconducting gas sensors*, in *Festkörperprobleme 23*. 1983, Springer. p. 259-274.
3. Wang, B., et al., *Fabrication of a SnO<sub>2</sub> nanowire gas sensor and sensor performance for hydrogen*. The Journal of Physical Chemistry C, 2008. **112**(17): p. 6643-6647.
4. Chiu, H.-C. and C.-S. Yeh, *Hydrothermal synthesis of SnO<sub>2</sub> nanoparticles and their gas-sensing of alcohol*. The Journal of Physical Chemistry C, 2007. **111**(20): p. 7256-7259.
5. Jitianu, A., et al., *New SnO<sub>2</sub> nano-clusters obtained by sol-gel route, structural characterization and their gas sensing applications*. Journal of sol-gel science and technology, 2003. **26**(1-3): p. 483-488.
6. Hu, J., et al., *Laser - Ablation Growth and Optical Properties of Wide and Long Single - Crystal SnO<sub>2</sub> Ribbons*. Advanced Functional Materials, 2003. **13**(6): p. 493-496.
7. Wang, Y., X. Jiang, and Y. Xia, *A solution-phase, precursor route to polycrystalline SnO<sub>2</sub> nanowires that can be used for gas sensing under ambient conditions*. Journal of the American Chemical Society, 2003. **125**(52): p. 16176-16177.
8. Qin, L., et al., *The template-free synthesis of square-shaped SnO<sub>2</sub> nanowires: the temperature effect and acetone gas sensors*. Nanotechnology, 2008. **19**(18): p. 185705.
9. Leite, E., et al., *A new method to control particle size and particle size distribution of SnO<sub>2</sub> nanoparticles for gas sensor applications*. Advanced Materials, 2000. **12**(13): p. 965-968.
10. Lu, F., S. Chen, and S. Peng, *Ultrafine SnO<sub>2</sub> prepared by supercritical fluid drying technique (SCFDT) for gas sensors*. Catalysis today, 1996. **30**(1): p. 183-188.
11. Song, K.-H. and S.-J. Park, *Gas sensing characteristics of tin dioxide with small crystallites*. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 1993. **4**(4): p. 249-253.
12. Brinker, C.J. and G.W. Scherer, *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*. 2013: Academic press.
13. Xu, C., et al., *Grain size effects on gas sensitivity of porous SnO<sub>2</sub>-based elements*. Sensors and Actuators B: Chemical, 1991. **3**(2): p. 147-155.
14. Chiorino, A., et al., *Preparation and characterization of SnO<sub>2</sub> and WO<sub>x</sub>-SnO<sub>2</sub> nanosized powders and thick films for gas sensing*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2001. **78**(1): p. 89-97.
15. Wei, B.-Y., et al., *A novel SnO<sub>2</sub> gas sensor doped with carbon nanotubes operating at room temperature*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2004. **101**(1): p. 81-89.
16. Srivastava, R., R. Dwivedi, and S. Srivastava, *Development of high sensitivity tin oxide based sensors for gas/odour detection at room temperature*. Sensors and Actuators B: Chemical, 1998. **50**(3): p. 175-180.
17. Anothainart, K., et al., *Light enhanced NO<sub>2</sub> gas sensing with tin oxide at room temperature: conductance and work function measurements*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2003. **93**(1): p. 580-584.
18. Niranjana, R., et al., *A novel hydrogen sulfide room temperature sensor based on copper nanocluster functionalized tin oxide thin films*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2002. **85**(1): p. 26-32.
19. Comini, E., G. Faglia, and G. Sberveglieri, *UV light activation of tin oxide thin films for NO<sub>2</sub> sensing at low temperatures*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2001. **78**(1): p. 73-77.

20. Vaishampayan, M.V., et al., *Fe-doped SnO<sub>2</sub> nanomaterial: A low temperature hydrogen sulfide gas sensor*. Materials Chemistry and Physics, 2008. **109**(2–3): p. 230-234.
21. Shen, Y., et al., *Microstructure and H<sub>2</sub> gas sensing properties of undoped and Pd-doped SnO<sub>2</sub> nanowires*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2009. **135**(2): p. 524-529.
22. Ivanov, P., et al., *Development of high sensitivity ethanol gas sensors based on Pt-doped SnO<sub>2</sub> surfaces*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2004. **99**(2–3): p. 201-206.
23. Van Hieu, N., et al., *Gas-sensing properties of tin oxide doped with metal oxides and carbon nanotubes: A competitive sensor for ethanol and liquid petroleum gas*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2010. **144**(2): p. 450-456.
24. Yu, Y.-T. and P. Dutta, *Synthesis of Au/SnO<sub>2</sub> core-shell structure nanoparticles by a microwave-assisted method and their optical properties*. Journal of Solid State Chemistry, 2011. **184**(2): p. 312-316.
25. Chung, F.-C., R.-J. Wu, and F.-C. Cheng, *Fabrication of a Au@ SnO<sub>2</sub> core-shell structure for gaseous formaldehyde sensing at room temperature*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2014. **190**: p. 1-7.
26. Noguez, C., *Surface plasmons on metal nanoparticles: the influence of shape and physical environment*. The Journal of Physical Chemistry C, 2007. **111**(10): p. 3806-3819.
27. Kelly, K.L., et al., *The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment*. The Journal of Physical Chemistry B, 2003. **107**(3): p. 668-677.
28. Haes, A.J., et al., *A Nanoscale Optical Biosensor: The Long Range Distance Dependence of the Localized Surface Plasmon Resonance of Noble Metal Nanoparticles*. The Journal of Physical Chemistry B, 2004. **108**(1): p. 109-116.
29. Chen, S., *Two-dimensional crosslinked nanoparticle networks*. Advanced Materials, 2000. **12**(3): p. 186-189.
30. Wang, J.-C., P. Neogi, and D. Forciniti, *On one-dimensional self-assembly of surfactant-coated nanoparticles*. The Journal of Chemical Physics, 2006. **125**(19): p. 194717.
31. Farahani, H., R. Wagiran, and M.N. Hamidon, *Humidity sensors principle, mechanism, and fabrication technologies: A comprehensive review*. Sensors, 2014. **14**(5): p. 7881-7939.
32. Steele, J.J., M.T. Taschuk, and M.J. Brett, *Nanostructured metal oxide thin films for humidity sensors*. IEEE Sensors Journal, 2008. **8**(8): p. 1422-1429.
33. Chen, Z. and C. Lu, *Humidity sensors: a review of materials and mechanisms*. Sensor letters, 2005. **3**(4): p. 274-295.
34. Traversa, E., *Ceramic sensors for humidity detection: the state-of-the-art and future developments*. Sensors and Actuators B: Chemical, 1995. **23**(2): p. 135-156.
35. Yamazoe, N., et al., *Interactions of tin oxide surface with O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O and H<sub>2</sub>*. Surface Science, 1979. **86**: p. 335-344.
36. Pavelko, R.G., et al., *Interaction of water, hydrogen and their mixtures with SnO<sub>2</sub> based materials: the role of surface hydroxyl groups in detection mechanisms*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2010. **12**(11): p. 2639-2647.
37. Kuang, Q., et al., *High-Sensitivity Humidity Sensor Based on a Single SnO<sub>2</sub> Nanowire*. Journal of the American Chemical Society, 2007. **129**(19): p. 6070-6071.
38. Li, M., et al., *Water pre-adsorption effect on room temperature SnO<sub>2</sub> nanobelt ethanol sensitivity in oxygen-deficient conditions*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2011. **158**(1): p. 340-344.

39. Goniakowski, J. and M.J. Gillan, *The adsorption of H<sub>2</sub>O on TiO<sub>2</sub> and SnO<sub>2</sub>(110) studied by first-principles calculations*. Surface Science, 1996. **350**(1): p. 145-158.
40. Munuera, G. and F.S. Stone, *Adsorption of water and organic vapours on hydroxylated rutile*. Discussions of the Faraday Society, 1971. **52**(0): p. 205-214.
41. Jones, P. and J.A. Hockey, *Infra-red studies of rutile surfaces. Part 2.-Hydroxylation, hydration and structure of rutile surfaces*. Transactions of the Faraday Society, 1971. **67**(0): p. 2679-2685.
42. Pavelko, R.G., et al., *The Influence of Wide Range Humidity on Hydrogen Detection with Sensors Based on Nano - SnO<sub>2</sub> Materials*. AIP Conference Proceedings, 2009. **1137**(1): p. 29-33.



## **Chapitre IV : Capteurs de NH<sub>3</sub> à base de nanoparticules cœurs-coquilles Au@Ag et de nanoparticules d'argent obtenus par la méthode de Langmuir-Blodgett et à base de films denses d'argent**

Introduction .....	135
I- Synthèse et caractérisations des nanoparticules: .....	136
I-1 Synthèse des nanoparticules Au@Ag:.....	136
I-2 Caractérisations des nanoparticules Au@Ag: .....	137
I-2-1 Spectroscopie UV-Visible:.....	137
I-2-2 Diffraction des rayons X: .....	138
I-2-3 Analyse par diffraction X MEB-EDX:.....	138
I-2-4 Caractérisation par microscopie électronique en transmission MET:.....	139
II- Assemblage des nanoparticules cœur-coquille Au@Ag par la méthode de Langmuir-Blodgett et fabrication des capteurs: .....	142
II-1 Formation de films à base de nanoparticules Au@Ag par la méthode de Langmuir-Blodgett: .....	142
II-2 Caractérisation des films formés par la méthode de Langmuir-Blodgett par microscopie électronique à balayage MEB: .....	143
III-Mesures électriques pour la détection de NH <sub>3</sub> :.....	143
IV-Synthèse et caractérisations des nanoparticules d'argent: .....	148
IV-1 Synthèse des nanoparticules d'argent:.....	148
IV-2 Spectroscopie UV-Visible: .....	148
IV-3 Microscopie électronique en transmission MET:.....	149
V-Assemblage des nanoparticules d'argent par la méthode de Langmuir-Blodgett et tests en détection sous NH <sub>3</sub> :.....	150
V-1 Assemblage des nanoparticules d'argent :.....	150
V-2 Caractérisation d'un film à base de nanoparticules d'argent par microscopie électronique à balayage MEB et par microscopie électronique en transmission MET:.....	150
VI- Tests en détection des capteurs à base d'assemblage 2D des nanoparticules d'argent: ..	151
VII- Capteurs à base de films d'argent obtenus par dépôt physique (pulvérisation cathodique): .....	152
VII-1 Dépôt des films minces d'argent par pulvérisation cathodique: .....	152
VII-2 Mesures électriques de détection de NH <sub>3</sub> :.....	153
VIII-Mécanisme de détection:.....	158

IX Conclusions:.....	163
X- Références bibliographiques: .....	164

## Introduction

Il existe plusieurs principes de détection de  $\text{NH}_3$  décrits dans la littérature [1]. Les capteurs utilisés dépendent de l'application visée, par exemple un capteur utilisé pour la mesure de la concentration de  $\text{NH}_3$  dans les tuyaux d'échappement des automobiles est différent de celui utilisé dans la détection de très faibles concentrations d'ammoniac ambiant pour la surveillance de l'environnement [1]. Parmi les capteurs résistifs d'ammoniac, les capteurs à base d'oxydes métalliques sont les plus répandus. Ils sont, la plupart du temps, à base de  $\text{SnO}_2$  [2]. Les capteurs à base d'oxydes métalliques fonctionnent à haute température et ils ont des problèmes de durée de vie. Les nanotubes de carbone ont également servi à la détection de  $\text{NH}_3$  [3]. Les capteurs à base de nanotubes de carbone sont capables de détecter la vapeur d'ammoniac à température ambiante, mais la purification et la dispersion de carbone sont des processus fastidieux pour la fabrication de capteurs. D'autres capteurs sont à base de polymères. Les polymères utilisés généralement sont le polypyrrole et la polyaniline [4, 5]. Leur utilisation est limitée par les problèmes d'irréversibilité. Les nano-fils d'argent sont largement étudiés au cours des dernières années. En 2005, il a été observé que la résistance de nano-fils d'argent électro-déposés, est modifiée lors de l'exposition à la vapeur de  $\text{NH}_3$  [6]. De même, des nano-fils de  $\text{Ag}_x\text{O}$  ont présenté une réponse à  $\text{NH}_3$  très semblable à la réponse obtenue avec les nano-fils de Ag [7]. La sensibilité de nano-fils de Ag contenant des jonctions d'oxyde d'argent a également été étudié. Ces capteurs répondent d'une manière réversible à  $\text{NH}_3$  [8]. Ces différents capteurs à base de nano-fils d'argent ne peuvent pas être utilisés en tant que capteurs de sécurité pour l'ammoniac ou détecteurs de fuite car les capteurs commerciaux utilisés à ces fins ont une limite de détection de 25 ppm ou moins, valeur très inférieure par rapport aux limites de détection des nano-fils de Ag (entre 500 et 1000 ppm) [6]. Dans notre étude, et pour comparaison aux résultats obtenus sur des systèmes 1D, nous évaluons le potentiel de capteurs pour la détection de  $\text{NH}_3$  à base d'assemblages 2D de nanoparticules d'argent. Le recours aux dispositifs 2D vise à étendre la gamme de détection pour atteindre des limites de détection inférieures à celles obtenues dans le cas des dispositifs à nano-fils.

La fabrication de capteurs 2D formés par des nanoparticules à base d'argent, assemblées par la méthode de Langmuir-Blodgett, est une approche originale pour la détection de  $\text{NH}_3$ . Des films à base de nanoparticules cœur-coquille  $\text{Au}@\text{Ag}$ , des nanoparticules de Ag et des films de Ag préparés par pulvérisation cathodique ont été fabriqués. Les nanoparticules préparées sont assemblées en monocouches par la méthode de Langmuir-Blodgett. Les différentes

synthèses de nanoparticules ainsi que la méthode d'assemblage et de dépôt sont décrites. Les performances de détection des capteurs fabriqués sont présentées.

## **I- Synthèse et caractérisations des nanoparticules:**

### **I-1 Synthèse des nanoparticules Au@Ag:**

La méthode de synthèse utilisée dans la préparation des colloïdes Au@Ag est reportée dans la littérature. Cette synthèse de référence décrit dans un premier temps la préparation des colloïdes d'or par la méthode proposée par Goia et al. suivie par le dépôt d'une coquille d'argent à leur surface des particules d'or [9, 10]. La morphologie des nanoparticules d'or obtenues par la méthode de Goia et al est sphérique. Les particules ont un diamètre moyen de 30 nm. Dans le cas présent, uniquement la partie qui concerne le dépôt d'une coquille d'argent à la surface des particules d'or est reprise de la référence [10]. En effet, les nanoparticules d'or utilisées dans notre travail sont obtenues par la méthode proposée par Turkevich-Frens [11, 12]. Cette synthèse résulte en des particules sphériques avec un diamètre moyen de 12 nm. La méthode de Turkevich-Frens est décrite dans le chapitre II. Il s'agit de réduire un sel d'or ( $\text{NaAuCl}_4, 2\text{H}_2\text{O}$ ) par le citrate de sodium ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7, 2\text{H}_2\text{O}$ ). La coquille d'argent est ensuite formée par une réaction de réduction d'un sel d'argent ( $\text{AgNO}_3$ ) par l'acide ascorbique ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ).

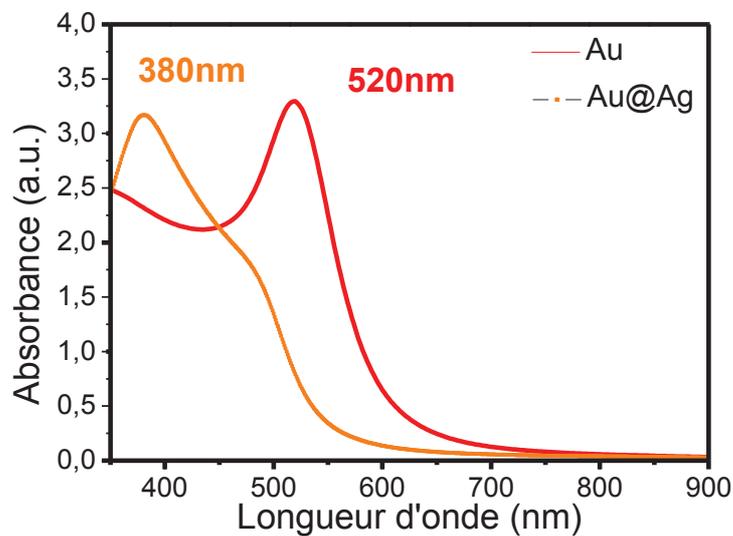
Le mode opératoire utilisé dans la synthèse des nanoparticules cœur-coquille Au@Ag est le suivant : Le tetrachloroaurate est dissout dans 100 mL d'eau ultra pure pour donner une solution de concentration égale à  $1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ . La solution obtenue de couleur jaune est portée à ébullition, sous forte agitation magnétique, dans un bain d'huile de silicone à 110 °C. 10 mL d'une solution de citrate de sodium à  $38,8 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  sont ajoutés à la solution à ébullition. La solution finale de couleur rouge rubis est refroidit à température ambiante. Entre temps, une solution de nitrate d'argent à  $2,4 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  est préparée en dissolvant 40 mg du précurseur d'argent dans 100 mL d'eau ultra pure. Une solution à  $2,2 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  d'acide ascorbique est également préparée. Cette dernière est obtenue en dissolvant 40 mg d'acide ascorbique dans 100 mL d'eau ultra pure. Un volume 20 mL de la suspension d'or est prélevé dans un bécher de 50 mL. Un volume  $V_n$  ( $V_1= 4,15 \text{ mL} / V_2=8,3 \text{ mL} / V_3=12,45 \text{ mL}$ ) de la solution de nitrate d'argent est ensuite ajouté sous agitation magnétique suivi de l'ajout rapide d'un volume  $V'_n$  d'acide ascorbique ( $V'_1=2,25 \text{ mL} / V'_2= 4,5 \text{ mL} / V'_3= 6,75 \text{ mL}$ ). La couleur rouge initiale des particules d'or devient orangée suite à la formation de la coquille d'argent [13]. La réaction est maintenue pendant 15 minutes.

## I-2 Caractérisations des nanoparticules Au@Ag:

### I-2-1 Spectroscopie UV-Visible:

La spectroscopie UV-Visible est une technique de caractérisation très utile et très utilisable pour la caractérisation des particules métalliques [13]. Un phénomène de résonance de surface est à l'origine des bandes plasmoniques caractéristiques des nanoparticules métalliques.

Le spectre UV-visible correspondant à la suspension d'or obtenue par la méthode de Turkevich-Frens est représenté sur la Figure 1. Ce spectre est caractérisé par un pic intense d'absorption situé à 520 nm. Cette absorption est caractéristique des nanoparticules d'or sphériques ayant une taille de 12 nm.



**Figure 1: Spectre UV-Visible de la suspension des nanoparticules d'Or, et de la solution des nanoparticules core-shell Au@Ag**

La même Figure représente le spectre UV-Visible correspondant aux nanoparticules de type core-shell Au@Ag. La solution contenant ces nanoparticules est de couleur orangée, elle présente un pic intense d'absorption situé à 380 nm, région dans laquelle les nanoparticules d'argent présentent habituellement un phénomène de résonance de surface [14, 15]. L'existence de ce pic d'absorption prouve la réduction du nitrate d'argent par l'acide ascorbique et la formation d'argent métallique. On remarque un épaulement situé aux alentours de 480 nm. Cet épaulement pourrait être dû à la présence de quelques nanoparticules d'argent libres [16, 17]. Mais, la forte intensité de la bande d'absorption située à 380 nm et l'absence d'un pic d'absorption à 520 nm prouve que la majorité de la surface des particules d'or a été décorée par l'argent.

### I-2-2 Diffraction des rayons X:

La suspension contenant les nanoparticules Au@Ag issues de la synthèse décrite dans le paragraphe I-1 est filtrée en utilisant un filtre à 0,1  $\mu\text{m}$  de diamètre de pores. Les particules retenues sur le filtre sont rincées plusieurs fois à l'eau ultra pure. Le filtre est ensuite séché dans une étuve à 90 °C.

La poudre obtenue à la fin de la filtration est analysée par diffraction des rayons X. Le diffractogramme obtenu est présenté dans la Figure 2.

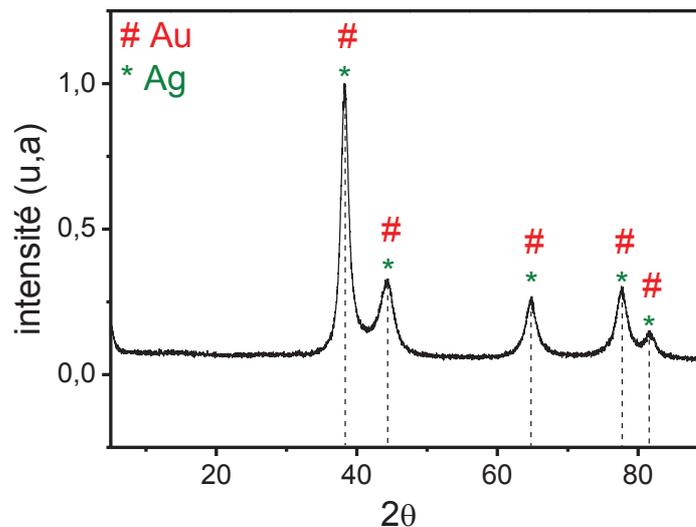


Figure 2: Diffractogramme des rayons X correspondant aux nanoparticules core-shell Au@Ag.

Le diffractogramme obtenu présente les raies caractéristiques de l'or (PDF: 96-900-8464) et de l'argent (PDF: 01-087-0718). Ces dernières sont situées sur les mêmes positions de  $2\theta$ . En effet, Au et Ag ont des constantes de maille très similaires et donc leurs valeurs  $d$  (et  $2\theta$ ) sont très proches les unes des autres [18]. Le diffractogramme correspondant à un matériau à base d'or et d'argent est similaire à ceux obtenus dans le cas de l'or et de l'argent monométallique.

### I-2-3 Analyse par diffraction X MEB-EDX:

La composition chimique de la poudre issue de la filtration de la suspension contenant les nanoparticules Au@Ag est examinée par MEB-EDX. Trois échantillons obtenus suite à l'utilisation de trois quantités différentes de précurseur d'argent (comme décrit dans le paragraphe I-1) sont analysés. Dans chaque échantillon ; trois zones différentes sont analysées et les moyennes des valeurs obtenues dans chaque cas sont rassemblées dans les tableaux ci-dessous.

Echantillon 1 ( $V_1=4,15$ mL)	<b>Ag</b>	<b>Au</b>
<b>% atomique</b>	54	45
$\sigma$	3,70	3,70
<b>% massique</b>	39	60
$\sigma$	7,20	7,20

**Tableau 1: Composition chimique obtenue par MEB-EDX de la poudre Au@Ag ( $V_1=4,15$ mL).**

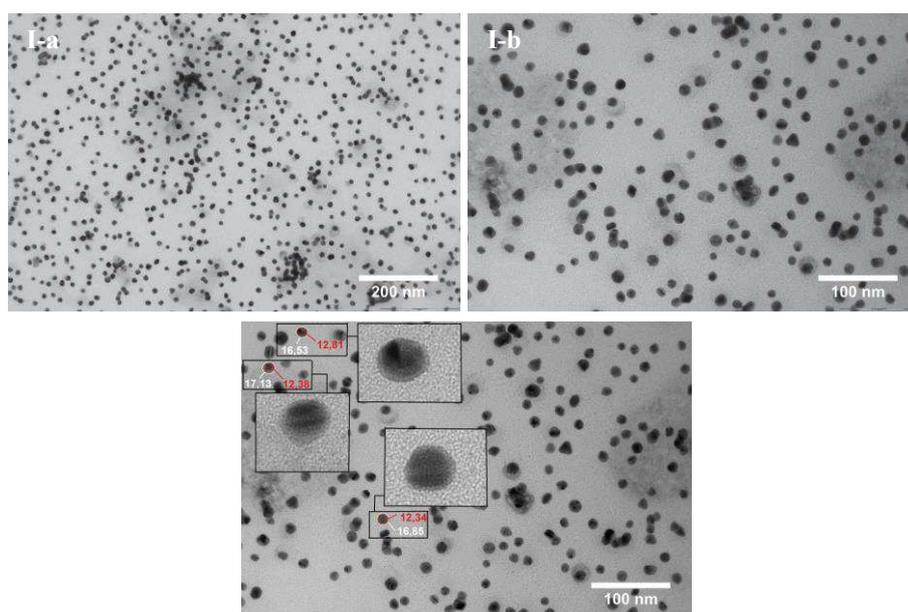
Echantillon 2 ( $V_2=8,3$ mL)	<b>Ag</b>	<b>Au</b>
<b>% atomique</b>	57	42
$\sigma$	3,70	3,70
<b>% massique</b>	43	56
$\sigma$	3,67	3,67

**Tableau 2:Composition chimique obtenue par MEB-EDX de la poudre Au@Ag ( $V_2=8,3$ mL).**

On remarque que le rapport  $\frac{\% At_{Ag}}{\% At_{Au}}$  augmente avec la quantité du précurseur d'argent utilisé mais cette augmentation n'est pas proportionnelle aux rapports des quantités de précurseurs utilisés d'une synthèse à l'autre.

#### **I-2-4 Caractérisation par microscopie électronique en transmission MET:**

Les nanoparticules synthétisées sont caractérisées par microscopie électronique en transmission afin de vérifier la structure cœur-coquille de ces dernières. Les images obtenues sont représentées dans les Figures 3, 4 et 5.



**Figure 3: Clichés MET correspondant aux nanoparticules Au@Ag en utilisant  $V_1=4,15$  mL.**

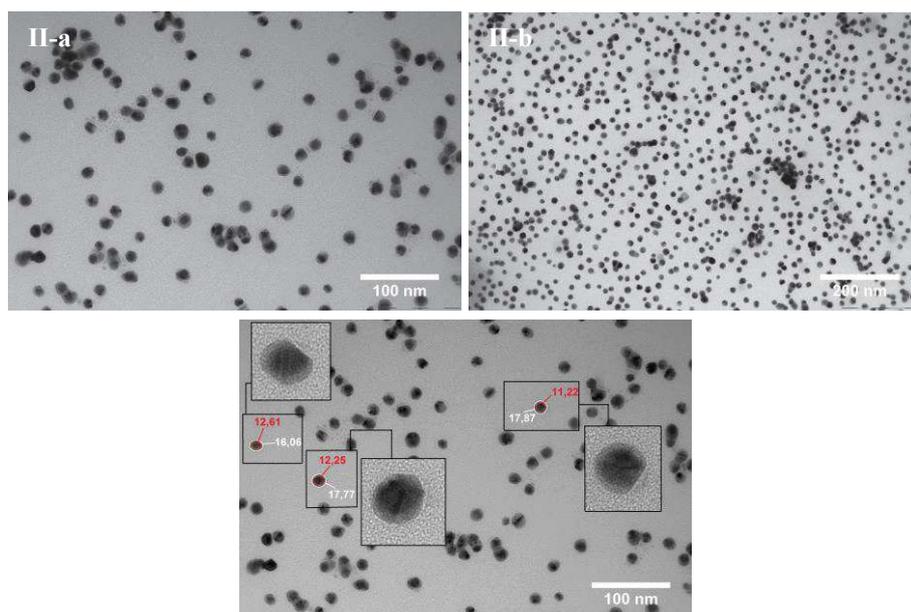


Figure 4: Clichés MET correspondant aux nanoparticules Au@Ag en utilisant  $V_2=8,3$  mL.

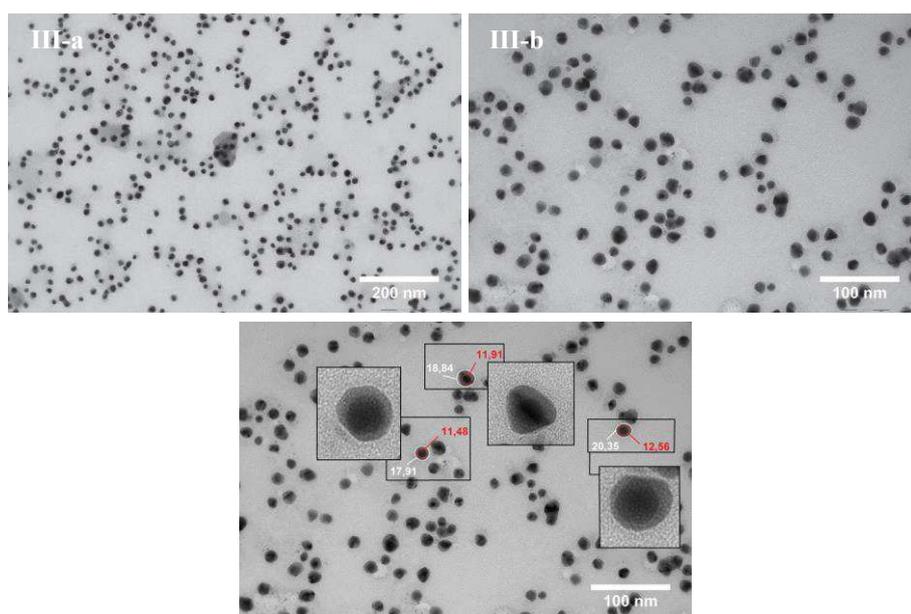


Figure 5: Clichés MET correspondant aux nanoparticules Au@Ag en utilisant  $V_3=12,45$  mL.

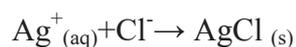
Les différentes images montrent que la morphologie des nanoparticules est sphérique. Ces nanoparticules sont composées d'un noyau plus sombre que la périphérie. Le noyau correspond à de l'or tandis que la coquille périphérique est à base d'argent. En effet, l'argent possède un numéro atomique plus faible que l'or et produit moins de contraste [19]. Une coquille d'argent s'est donc formée à la surface des particules d'or. Des images MET similaires sont obtenues à l'issue d'autres méthodes de synthèses de nanoparticules core-shell Au@Ag [20, 21]. Sur les images MET obtenues, il est parfois difficile de distinguer le cœur et la coquille. Cette difficulté est une conséquence de l'orientation des nanoparticules par

rapport au faisceau d'électrons au MET. Le contraste nécessaire pour différencier les deux métaux ne peut être atteint que dans le cas où des conditions particulières sont satisfaites [22]. Les particules doivent être dans une orientation spécifique (bas h,k,l), ce procédé est difficile à mettre en œuvre dans la pratique [23].

La microscopie électronique en transmission est généralement peu instructive du fait de la petite différence dans les constantes de mailles impliquées.

La taille moyenne des nanoparticules et l'écart type par rapport à cette moyenne sont calculés. Les mesures sont effectuées sur une population de cent particules. Dans la première synthèse utilisant la quantité la plus faible de précurseur d'argent ( $V_1=4,15$  ml), la taille moyenne des nanoparticules obtenues est de 14,20 nm ( $\sigma=1,70$ ). L'utilisation d'un volume  $V_2=8,3$  ml a donné des particules ayant une taille de 16,35 nm ( $\sigma=1,80$ ). La taille la plus grande des particules est obtenue pour  $V_3=12,45$  ml. Dans ce cas, les particules ont une taille de 17,05 nm ( $\sigma=2,72$ ). Les tailles mesurées sont toutes supérieures à la taille moyenne des nanoparticules d'or (12,00 nm /  $\sigma=0,7$ ). L'augmentation de taille prouve le dépôt de l'argent à la surface des particules d'or. On remarque aussi que l'épaisseur de la coquille formée augmente avec la quantité du précurseur d'argent utilisée suite à la réduction d'une plus grande quantité de sel d'argent à la surface de l'or.

Comme le montre les images MET (Figure 3, 4 et 5), ainsi que les analyses MEB-EDX (Tableau 1 et 2), la quantité de l'argent déposée à la surface de Au croît avec la concentration du précurseur d'argent, mais la relation entre l'épaisseur de la coquille d'argent et la quantité du nitrate d'argent n'est pas linéaire. L'acide ascorbique a été utilisé en tant qu'agent réducteur pour réduire les ions  $Ag^+$ . Bien qu'il soit capable de transformer la totalité des ions  $Ag^+$  en argent métallique, il semble que la réduction n'est pas complète. L'argent non réduit serait sous forme  $[AgCl_n]^{1-n}$  [10]. En effet, le milieu réactionnel contient des ions chlorures, qui proviennent du sel d'or utilisée ( $NaAuCl_4, 2H_2O$ ). Les ions  $Ag^+$  et  $Cl^-$  forment facilement un précipité soluble, mais aussi des complexes stables solubles selon les réactions suivantes [24-26] :



Il a même été démontré que ces complexes chargés, formés à partir des ions  $Ag^+$  et  $Cl^-$ , jouent un rôle important dans la stabilisation de la suspension contenant les nanoparticules Au@Ag [10]. En effet, il s'est avéré que la stabilité des suspensions des particules cœur-coquille Au@Ag augmente avec la quantité des ions  $Cl^-$ . La présence de ces ions en plus grande quantité favorise la formation des complexes chargés  $[AgCl_n]^{1-n}$ .

## **II- Assemblage des nanoparticules cœur-coquille Au@Ag par la méthode de Langmuir-Blodgett et fabrication des capteurs:**

### **II-1 Formation de films à base de nanoparticules Au@Ag par la méthode de Langmuir-Blodgett:**

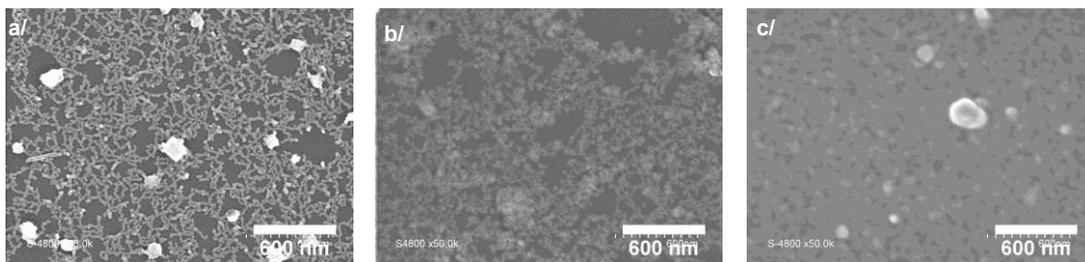
L'auto assemblage des nanoparticules en des structures ordonnées est un objectif très recherchée dans de nombreuses branches de la science des matériaux grâce aux propriétés très intéressantes que ces structures peuvent offrir dans des applications physiques, chimiques et biologiques [27, 28]. Dans ce cadre, plusieurs techniques d'auto-assemblage ont été élaborées pour ordonner des nanoparticules à base d'argent en des structures étendues [29-31]. L'approche choisie pour former des mono films à base de nanoparticules cœur-coquille Au@Ag organisées consiste à utiliser la méthode de Langmuir-Blodgett. Cette technique d'assemblage permet la formation de mono films à base de molécules amphiphiles et de les transférer sur des substrats solides. Les entités amphiphiles possèdent une tête hydrophile et une queue hydrophobe, elles se positionnent donc aux niveaux des interfaces eau/air ou eau/huile [32]. La technique Langmuir-Blodgett est avantageuse grâce à sa simplicité et son efficacité [33]. Elle est considérée parmi les outils d'assemblage les plus attractifs car elle permet le contrôle de l'assemblage à l'échelle moléculaire ainsi que le contrôle des structures ordonnées en 2D et 3D [34]. La densité des films formés est modulable grâce à cette technique [35].

Un volume égal à 20 mL de la suspension des nanoparticules Au@Ag est placé dans un bécher de 50 mL. A cette phase aqueuse on ajoute 5 mL d'hexane. On se retrouve ainsi avec deux phases distinguées. On ajoute ensuite du méthanol à l'aide d'une seringue qu'on place au niveau de l'interface eau/hexane. Les nanoparticules commencent à migrer de la solution aqueuse vers l'interface eau/hexane au fur et à mesure de l'ajout d'alcool suite à la modification de leur charge de surface comme ce qui a été observée pour les particules de Au [36]. Les paramètres qui pilotent la présence d'un à base de nanoparticules à l'interface eau/hexane sont discuté dans le chapitre II-1 du chapitre I. Un film à base de nanoparticules se forme progressivement. Quand le film est assez dense et stable, l'ajout de l'alcool est arrêté. L'excès de l'hexane est ensuite enlevé à l'aide d'une pipette pasteur et le film est séché à l'air ambiant. Un schéma représentatif des différentes étapes de formation du film L.B est représenté dans le paragraphe II du chapitre II.

Une fois que l'hexane est évaporé, le film est transféré sur des substrats en verre supportant des électrodes inter digitées par dip-coating. Le substrat est d'abord immergé dans la phase

aqueuse avec un certain angle d'inclinaison afin de transférer le film. Il est ensuite retiré délicatement. L'ensemble est séché sous une hôte à flux laminaire. Le film déposé a une couleur grise métallisée. Afin de pouvoir mesurer la résistance à travers le film, une laque d'or est utilisée pour souder des fils de cuivre. Le capteur à base de monocouche 2D de nanoparticules Au@Ag est alors prêt pour les mesures en détection.

## II-2 Caractérisation des films formés par la méthode de Langmuir-Blodgett par microscopie électronique à balayage MEB:



**Figure 6:** Clichés MEB correspondants aux films à base de nanoparticules Au@Ag formés par la méthode de Langmuir-Blodgett a/Au@Ag NPs à partir de  $V_1=4,15$  mL, b/ Au@Ag NPs à partir de  $V_2=8,3$  mL, c/. Au@Ag NPs à partir de  $V_3=12,45$  mL.

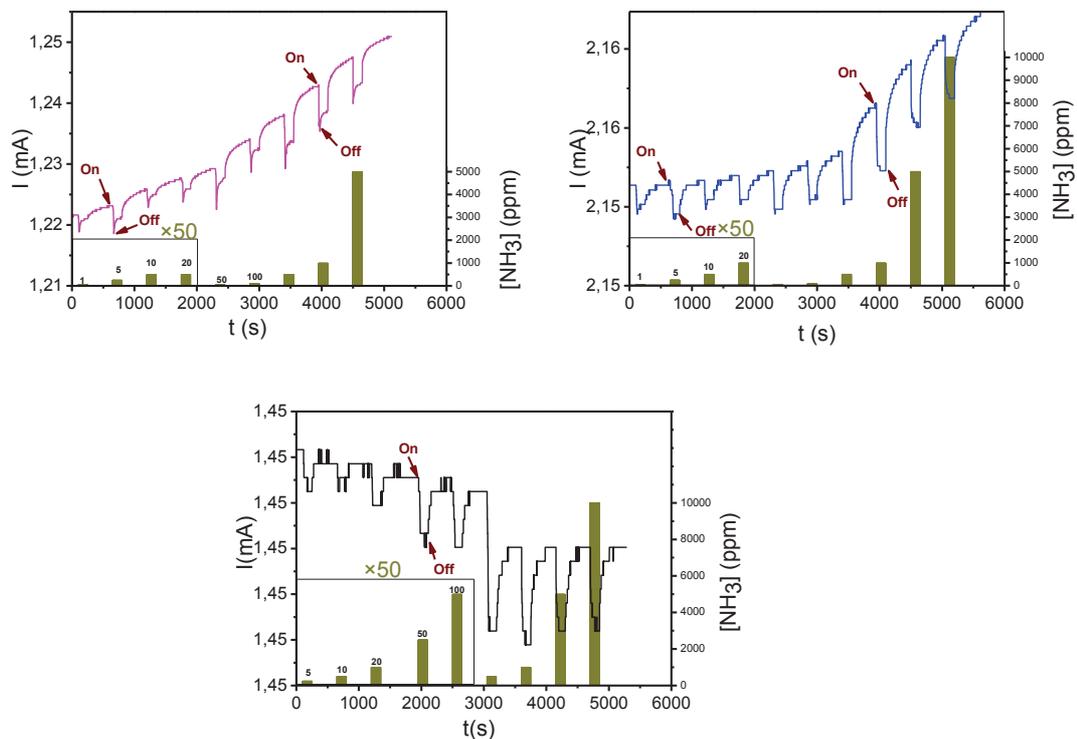
La Figure 6 représente les clichés MEB correspondants aux nanoparticules cœur-coquille Au@Ag obtenues avec trois volumes différents de précurseur d'argent ( $\text{AgNO}_3$ ), soient,  $V_1=4,15\text{mL}$ ,  $V_2=8,3\text{mL}$  et  $V_3=12,45\text{mL}$ . Ces clichés montrent la formation d'une monocouche à base de nanoparticules Au@Ag organisées suite à l'introduction du méthanol. On en déduit alors que l'introduction progressive d'un volume convenable de méthanol à l'interface eau/hexane conduit à la formation d'un film à base de nanoparticules Au@Ag. Ces assemblages seront utilisés pour les mesures électriques en détection. Ces dernières ne sont possibles que si la monocouche formée est suffisamment compacte pour permettre le transport du courant à travers la couche lors de l'application d'une différence de potentiel. La distance inter-électrodes utilisée pour les mesures en détection est de  $5\ \mu\text{m}$ .

## III-Mesures électriques pour la détection de $\text{NH}_3$ :

Les mesures électriques de détection sont effectuées à partir d'assemblages à deux dimensions de nanoparticules Au@Ag obtenues par la méthode de Langmuir-Blodgett. Les capteurs à base de nanoparticules cœur-coquille Au@Ag issues des trois volumes de nitrate d'argent utilisés dans la synthèse des nanoparticules  $V_1=4,15$  mL,  $V_2=8,3$  mL et  $V_3=12,45$  mL sont appelés capteur 1, capteur 2 et capteur 3 respectivement. Les réponses en courant  $i=f(t)$  de ces capteurs à des mélanges gazeux d'ammoniac dans le diazote sont représentées dans la

Figure 7 représentée ci-dessous. La différence de potentiel  $\Delta U$  imposée est égale à 0,5 V. Les capteurs sont exposés au gaz cible pendant 150 s. Du diazote est ensuite envoyé dans la cellule de mesure pendant 400 s pour évacuer l'ammoniac et permettre le recouvrement du capteur. La ligne d'approvisionnement du  $N_2$  est indépendante de celle qui génère les mélanges  $NH_3-N_2$ . La sensibilité des capteurs à l'ammoniac est étudiée à partir de 1 ou 5 ppm et jusqu'à 5000 ou 10000 ppm et ceci en fonction des conditions expérimentales lors de la réalisation des tests de mesure.

Remarque : Les capteurs à base de nanoparticules  $Au@Ag$  sont photosensibles. En effet, les valeurs de leurs lignes de base changent avec le temps jusqu'à ce que les capteurs deviennent non conducteurs si ces derniers sont exposés à la lumière. Quand les capteurs sont conservés à l'abri de la lumière, il a été constaté que les valeurs des lignes de base restent stables.



**Figure 7: Réponses en courant  $i=f(t)$  des capteurs à base de nanoparticules  $Au@Ag$  (capteur 1-courbe rose/ capteur 2-courbe bleue/ capteur 3-courbe noire) mesurées par chronoampérométrie en fonction de la concentration de  $NH_3$  dans  $N_2$  à température ambiante.**

Quand les trois capteurs testés à base des nanoparticules cœurs-coquilles  $Au@Ag$  sont exposés à des mélanges  $NH_3$  dans  $N_2$  à température ambiante, l'intensité du courant traversant le film à base de nanoparticules diminue (résistance augmente). Ces capteurs sont donc sensibles au gaz cible étudié, soit l'ammoniac. La sensibilité commence à partir de 1 ppm et la

courbe  $i=f(t)$  présente une dérive par rapport à la ligne de base dont l'allure change d'un capteur à l'autre. Aucune saturation n'est observée jusqu'à 10000 ppm de  $\text{NH}_3$  dans  $\text{N}_2$ .

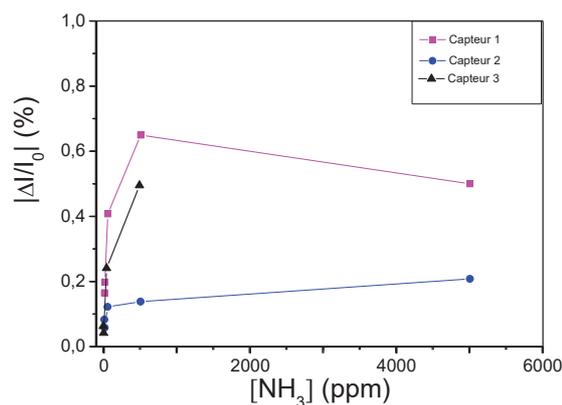
L'amplitude de réponse est la différence d'intensité électrique mesurée entre la ligne de base, quand le capteur est sous gaz vecteur ( $\text{N}_2$ ), et la réponse stable dans le temps quand ce dernier est exposé au gaz cible ( $\text{NH}_3$ ). Ces valeurs sont relevées à partir des courbes de réponse en courant en fonction des différentes concentrations en  $\text{NH}_3$ . Ces données permettent de calculer l'amplitude relative en courant par rapport à la ligne de base pour chaque capteur. La courbe  $\Delta I/I_0=f([\text{NH}_3])$  permet de comparer les amplitudes de réponses de chaque capteur les unes par rapport aux autres permettant ainsi la comparaison des capteurs entre eux, avec:

$I_0$ = intensité de la ligne de base (A).

$I$ = intensité de la réponse après exposition à  $\text{NH}_3$ (A).

$\Delta I= I-I_0$  amplitude de réponse correspondante à une certaine concentration de  $\text{NH}_3$  dans  $\text{N}_2$ .

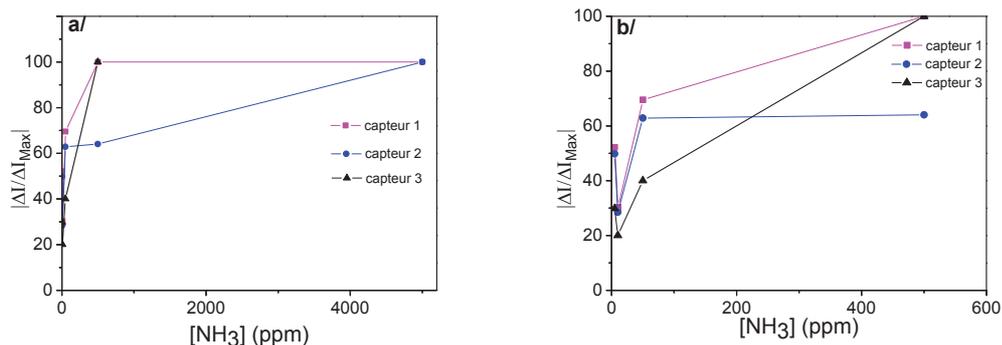
$\Delta I/I_0$ = amplitude de réponse relative par rapport à la ligne de base.



**Figure 8: Comparaison entre les amplitudes réponses des capteurs à base de nanoparticules cœur-coquille Au@Ag relatives à la ligne de base en fonction des différentes concentrations d'exposition à  $\text{NH}_3$ .**

La Figure 8 représente la comparaison entre les amplitudes de réponses relatives en courant par rapport à la ligne de base des trois capteurs issus d'assemblage 2D des nanoparticules cœur-coquille Au@Ag. Les valeurs représentées dans la Figure 8 correspondent à des moyennes de trois valeurs relevées à chaque concentration étudiée. Ces trois valeurs correspondent à trois capteurs différents de chaque type de capteur à base de nanoparticules cœur-coquille Au@Ag préparés à partir des volumes croissants de nitrate d'argent ( $V_1=4,15$  mL (capteur 1),  $V_2=8,3$  mL (capteur 2) et  $V_3= 12,45$  mL (capteur 3)).

De même, l'amplitude relative en courant par rapport à l'amplitude maximale de réponse est calculée pour chaque type de capteur. Dans ce cas, la courbe  $\Delta I/\Delta I_{\text{Max}}=f([\text{NH}_3])$  permet de comparer les amplitudes de réponse à différentes concentrations du même capteur entre elles.



**Figure 9: Amplitudes des réponses des capteurs à base de nanoparticules cœur-coquille Au@Ag relatives à l'amplitude maximale de réponse en fonction des différentes concentrations d'exposition à  $NH_3$ , la courbe (b) est un zoom de la partie de la courbe (a) pour  $[NH_3]$  entre 5 ppm 500 ppm.**

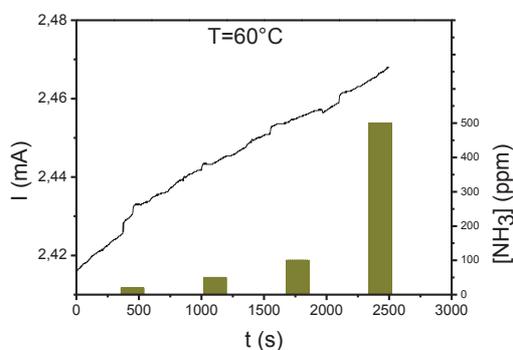
$I_{Max}$ : intensité de la réponse maximale (A).

$I_{0Max}$ : valeur de l'intensité à la ligne de base correspondante à la réponse maximale.

$$\Delta I_{Max} = I_{Max} - I_{0Max}$$

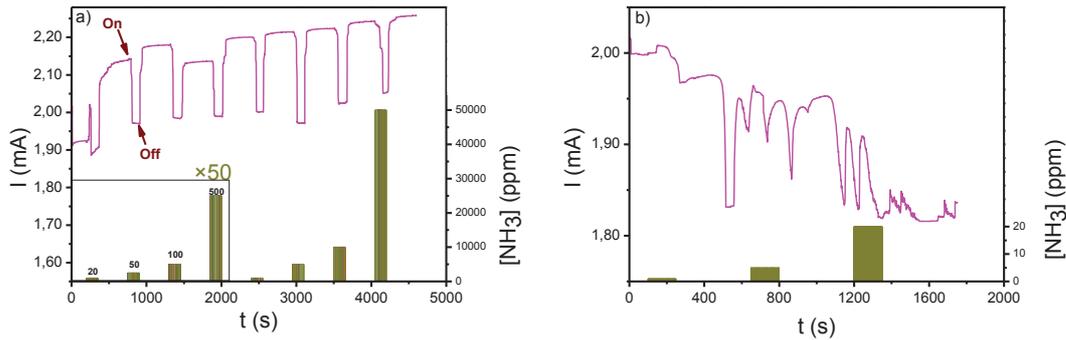
$\Delta I / \Delta I_{Max}$  = amplitude de réponse relative par rapport à la réponse maximale.

On remarque que les amplitudes des réponses sont proportionnelles aux concentrations de  $NH_3$ . Par contre, des réponses de type On/Off sont observées sur les courbes  $i=f(t)$ , à partir de certaines concentrations d'ammoniac ( $[NH_3] > 500 \text{ ppm}$ ) non représentées sur la courbe  $\Delta I / \Delta I_{Max} = f([NH_3])$ .



**Figure 10: Réponse en courant  $i=f(t)$  des capteurs à base de nanoparticules Au@Ag (capteur 1) mesurée par chronoampérométrie en fonction de la concentration de  $NH_3$  dans  $N_2$  à  $T=60^\circ C$ .**

Le capteur à base des nanoparticules Au@Ag ne répond plus à l'ammoniac quand la température passe de l'ambiante à  $60^\circ C$  (Figure 10). En effet, on ne remarque aucune variation de courant quand le capteur est exposé au gaz cible, une augmentation continue de la valeur de l'intensité du courant traversant le film à base de nanoparticule est observé. Cette augmentation est indépendante du gaz au contact du capteur. Nous n'avons pas d'explications à ce phénomène.



**Figure 11: Réponse en courant  $i=f(t)$  des capteurs à base de nanoparticules Au@Ag (capteur 1) mesurée par chronoampérométrie en fonction de la concentration de  $\text{NH}_3$  dans  $\text{N}_2$  humide en a) et sous flux constant d'humidité en b).**

Le capteur 1 est exposé à des mélanges de  $\text{NH}_3$  dans  $\text{N}_2$  à différentes concentrations. Le mélange est d'abord barboté dans l'eau pour l'humidifier. Ces vapeurs sont ensuite injectées dans la cellule en plexiglas dans laquelle est placé le capteur à base nanoparticules Au@Ag. Le retour à l'atmosphère originale se fait ensuite en faisant passer de l'azote sec dans la cellule. Le capteur est sensible aux vapeurs humides d'ammoniac (Figure 11-a). Cette sensibilité se traduit par l'augmentation de la résistance du film quand ce dernier se trouve sous mélange humide. Par contre, quand le même capteur se trouve en continu en présence d'humidité, la réponse à l'ammoniac est perdue, et l'intensité du courant traversant le film varie indépendamment du milieu. Afin d'expliquer ces observations, une hypothèse décrivant l'état de la surface du film est formulée. En effet, quand le capteur est sous  $\text{N}_2$  sec, la surface du film est couverte de  $\text{N}_2$  faiblement physisorbé. Au passage à une atmosphère contenant de l'ammoniac humide, la surface du film adsorbe des molécules de  $\text{H}_2\text{O}$  et de  $\text{NH}_3$ . Le passage d'une surface " $\text{N}_2$ " à une surface " $\text{H}_2\text{O}/\text{NH}_3$ " se traduit par une variation de l'intensité du courant traversant le film à base de nanoparticules. Dans la deuxième expérience, un flux d'humidité constant est maintenu. En effet,  $\text{N}_2$  pur et le mélange  $\text{N}_2\text{-NH}_3$  passent tous les deux par le bulleur à eau avant d'arriver à la cellule de mesure, ce qui signifie que des vapeurs d'eau sont générées constamment. Si on conserve le raisonnement sur l'état de la surface, on peut émettre l'hypothèse suivante : en présence de  $\text{N}_2$  humide, la surface du film sensible est occupée par des molécules d'eau, l'introduction d'un mélange humide d'ammoniac ne modifie pas l'état de la surface étant donnée que celle-ci est déjà saturée par des molécules d'eau, donc aucun changement n'a lieu quand le capteur passe d'un milieu contenant  $\text{N}_2$  humide à un milieu contenant un mélange  $\text{N}_2\text{-NH}_3$  humide et aucune réponse n'est observée.

## **IV-Synthèse et caractérisations des nanoparticules d'argent:**

### **IV-1 Synthèse des nanoparticules d'argent:**

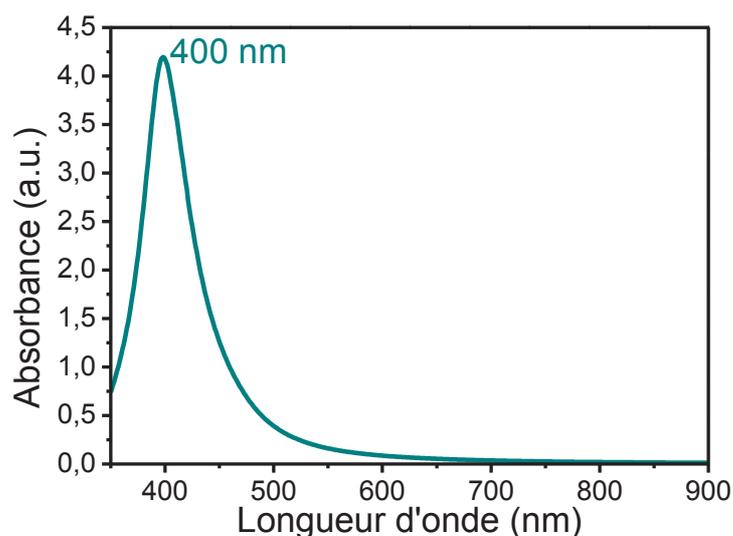
La réduction au citrate de sodium se présente comme une stratégie simple qui permet le contrôle de la forme et de la taille des nanoparticules d'or en changeant le ratio molaire entre le précurseur d'or et le réducteur [12]. Cette méthode a été développée par Turkevich [11]. Des travaux ultérieurs ont extrapolé la réduction au citrate de sodium à la synthèse des nanoparticules d'argent, mais il s'est avéré que, dans le cas de l'argent, cette méthode est moins efficace en terme de contrôle de la morphologie et de la taille. Dans le cas de l'argent, la réduction au citrate de sodium résulte en des particules de grandes tailles (entre 60 et 200 nm) par rapport aux particules d'or obtenues par la même méthode. Ceci serait dû au déséquilibre entre les processus de nucléation et de croissance [37, 38]. Les ions citrate subissent de fortes interactions de surface avec les cristallites de Ag et forment des complexes avec les dimères  $\text{Ag}_2^+$  en surface. Cette complexation ralentit la croissance des cristallites de Ag et joue un rôle important dans la détermination de la forme et la taille finale [39].

Le choix du réducteur est donc important pour améliorer l'équilibre entre ces deux processus afin de permettre la synthèse de nanoparticules avec un contrôle sur la taille et la forme. Une méthode, décrite dans la littérature, utilisant l'acide ascorbique en tant que réducteur et le citrate de sodium comme stabilisant a permis l'obtention de nanoparticules d'argent sphériques dont la taille varie entre 31 et 73 nm en fonction des conditions expérimentales [40].

Typiquement, 8,4 mg d'acide ascorbique et 70,5 mg de citrate de sodium sont dissouts dans 80 mL d'eau ultra pure. Le mélange est agité à l'aide d'un agitateur magnétique. 800  $\mu\text{L}$  d'une solution de nitrate d'argent à  $10^{-1}\text{mol.L}^{-1}$  sont ajoutés au mélange sous agitation. Le pH de la solution est ajusté à 10,5 par ajout d'hydroxyde de sodium à  $10^{-1}\text{mol.L}^{-1}$ . La réaction est conduite dans un bain d'eau à 30 °C pendant 15 minutes.

### **IV-2 Spectroscopie UV-Visible:**

La spectroscopie UV-Visible est une technique de caractérisation assez simple et efficace qui permet de caractériser les colloïdes de nanoparticules métalliques. Cette technique est alors utilisée pour vérifier la formation de nanoparticules d'argent à l'issue de la synthèse décrite dans le paragraphe précédent.

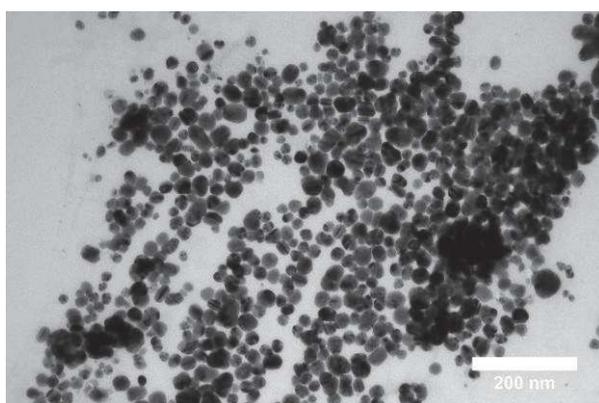


**Figure 12: Spectre UV-Visible de la suspension des nanoparticules d'argent.**

Il est bien connu que les nanoparticules d'argent colloïdales présentent un pic d'absorption à des longueurs d'ondes comprises entre 390 et 420 nm due à un phénomène de résonance plasmonique de surface [41]. Le spectre UV-Visible des colloïdes d'argent synthétisés est représenté dans la Figure 12. Il présente un pic fort d'absorption situé à 400 nm, caractéristique des nanoparticules d'argent de petites tailles, typiquement de l'ordre de 20 nm [42-45].

#### **IV-3 Microscopie électronique en transmission MET:**

La morphologie ainsi que la taille des nanoparticules d'argent synthétisées sont vérifiées par microscopie électronique en transmission.



**Figure 13: Cliché MET correspondant aux nanoparticules d'argent AgNPs.**

Une image MET correspondante aux nanoparticules d'argent synthétisées est représentée dans la Figure 13. Cette figure confirme que les particules obtenues ont une morphologie sphérique.

La taille moyenne est calculée grâce aux mesures effectuées sur une population de 100 particules. Elle est égale à 19,23 nm ( $\sigma=2,72$  nm).

## V-Assemblage des nanoparticules d'argent par la méthode de Langmuir-Blodgett et tests en détection sous $\text{NH}_3$ :

### V-1 Assemblage des nanoparticules d'argent :

Les nanoparticules d'argent synthétisées sont assemblées par la méthode de Langmuir-Blodgett de la même manière que celle décrite pour les nanoparticules core-shell Au@Ag. Brièvement, un volume  $V=20$  mL de la suspension contenant les nanoparticules d'argent est placé dans un bécher en verre de 50 mL. 5 mL d'hexane sont ensuite ajoutés. Du méthanol est introduit délicatement à l'aide d'une seringue à l'interface eau-hexane. Un film métallique à base de nanoparticules d'argent est formé au fur et à mesure de l'ajout de l'alcool. Quand le film est continu, l'ajout de l'alcool est arrêté et l'excès d'hexane est enlevé à l'aide d'une pipette pasteur. Le film est séché à l'air ambiant sous une hôte à flux laminaire. Une fois sec, le film formé est transféré par dip-coating à la surface des substrats en verre supportant des électrodes inter digitées. Ces derniers sont nettoyés au préalable à l'aide d'une solution piranha fraîche à 110 °C. Ils sont rincés abondamment à l'eau ultra pure et séchés avec un flux d'azote sous une hôte à flux laminaire.

### V-2 Caractérisation d'un film à base de nanoparticules d'argent par microscopie électronique à balayage MEB et par microscopie électronique en transmission MET:

Le film formé est caractérisé par microscopie électronique à balayage. Les images obtenues sont représentées dans la Figure 14.

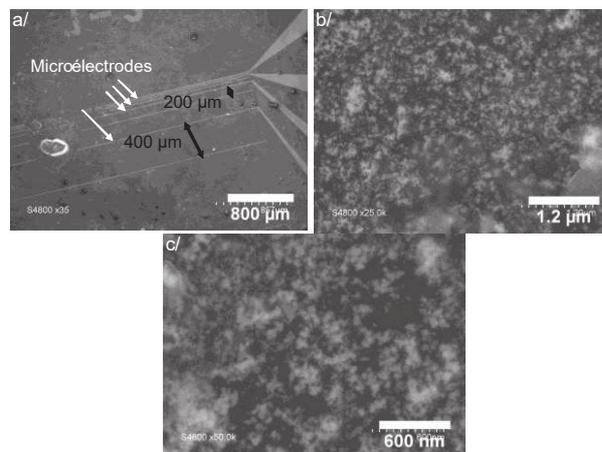
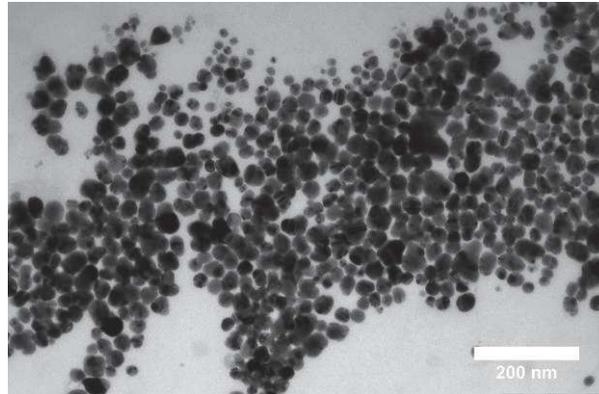


Figure 14: Clichés MEB correspondants aux films à base de nanoparticules Au@Ag formés par la méthode de Langmuir-Blodgett.

La Figure 14 montre que l'assemblage des nanoparticules d'argent par la méthode de Langmuir-Blodgett résulte en un mono film compact à base de nanoparticules. Ce film est aussi caractérisé par microscopie électronique en transmission. La Figure 15 présente une image correspondant au film à base nanoparticules d'argent organisées.

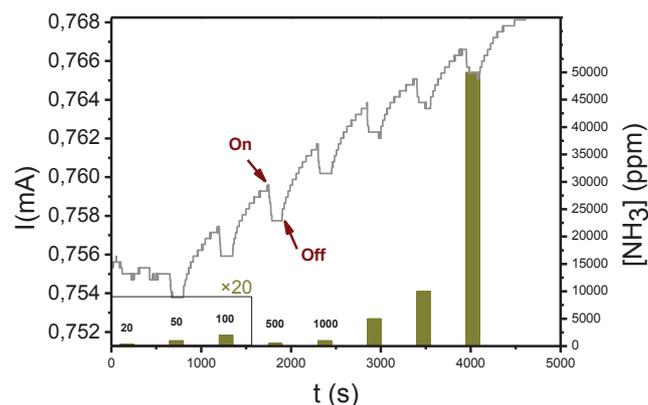


**Figure 15:** Cliché MET correspondant aux nanoparticules d'argents AgNPs organisées par la méthode Langmuir-Blodgett.

Cette image confirme les conclusions déduites à partir des clichés MEB. En effet, les nanoparticules forment un mono film plutôt que des multicouches.

## VI- Tests en détection des capteurs à base d'assemblage 2D des nanoparticules d'argent:

La sensibilité d'un capteur à base d'un film 2D de nanoparticules d'argent est étudiée sous des mélanges d'ammoniac dans l'azote à température ambiante.

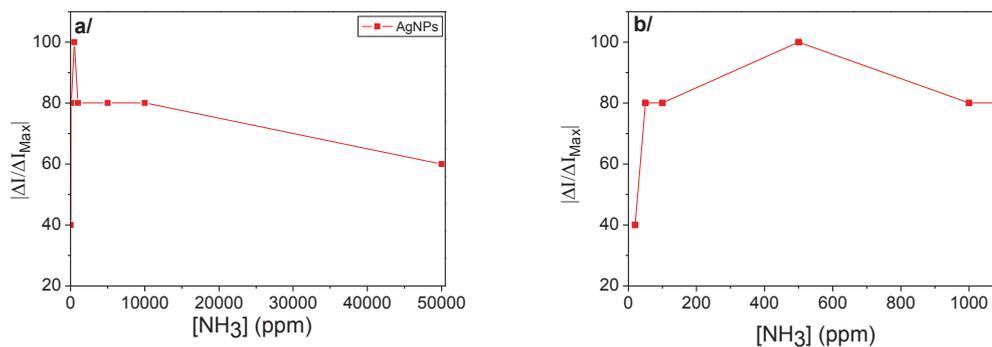


**Figure 16:** Réponse en courant  $i=f(t)$  d'un capteur à base de nanoparticules d'argent mesurée par chronoampérométrie en fonction de la concentration de  $\text{NH}_3$  dans  $\text{N}_2$  à température ambiante.

La Figure 16 représente la réponse en courant  $i= f(t)$  d'un capteur à base des nanoparticules d'argent soumis à différentes concentrations en  $\text{NH}_3$ . Le capteur étudié est sensible à l'ammoniac. La réponse se manifeste par une diminution de la conductivité du film quand ce

dernier est exposé au gaz cible. Ce capteur commence à répondre à partir de 20 ppm de  $\text{NH}_3$  dans  $\text{N}_2$ . La réponse est réversible mais une dérive de la ligne de base est constatée.

La courbe de réponse en courant en fonction des différentes concentrations de  $\text{NH}_3$  permet de calculer l'amplitude relative en courant par rapport à l'amplitude maximale de réponse  $\Delta I/\Delta I_{\text{Max}}$ . La courbe  $\Delta I/\Delta I_{\text{Max}}=f([\text{NH}_3])$  est représentée dans la Figure 17, elle permet de comparer les amplitudes de réponse à différentes concentrations.



**Figure 17: Amplitudes des réponses d'un capteur à base de nanoparticules d'argent relatives à l'amplitude maximale de réponse en fonction des différentes concentrations d'exposition à  $\text{NH}_3$ , la courbe(b) est un zoom de la partie de la courbe (a) pour  $[\text{NH}_3]$  entre 20 ppm 1000 ppm.**

La courbe indique que l'amplitude de réponse augmente entre 20 et 500 ppm d'ammoniac. Elle atteint son maximum à 500 ppm puis elle diminue et reste ensuite stable entre 1000 et 10000 ppm. Elle diminue encore en passant de 10000 à 50000 ppm. La variation de l'amplitude de réponse est comparable à celle obtenue dans le cas des nanoparticules de type cœur-coquille  $\text{Au}@\text{Ag}$ .

## VII- Capteurs à base de films d'argent obtenus par dépôt physique (pulvérisation cathodique):

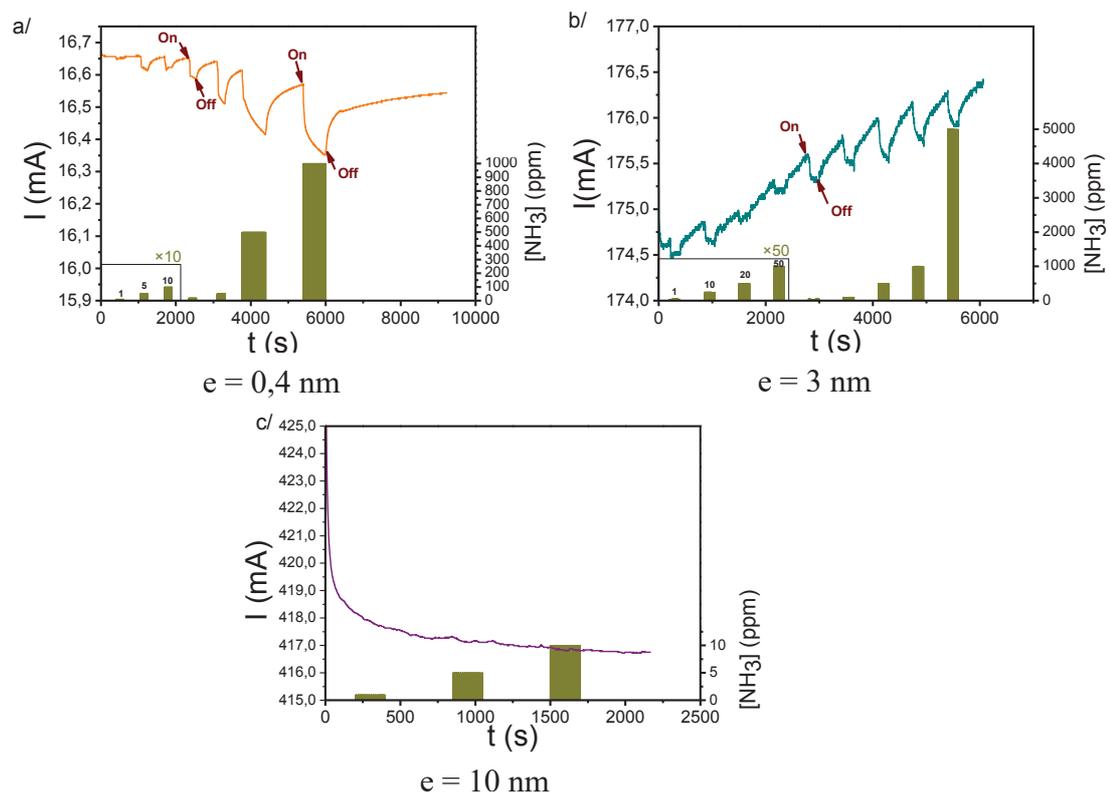
### VII-1 Dépôt des films minces d'argent par pulvérisation cathodique:

Ces capteurs d'ammoniac sont préparés à l'aide de films minces d'argent ayant des épaisseurs nanométriques. Ces films sont déposés sur des substrats en verre dotés d'électrodes interdigitées. Les substrats sont traités à l'aide d'une solution piranha à  $110^\circ\text{C}$  sous agitation pendant une heure. Ce traitement permet d'augmenter la densité de surface en fonction hydroxyle  $-\text{OH}$ . Les substrats sont ensuite rincés abondamment à l'eau ultra pure et placés sous hotte à flux laminaire afin de les sécher sous flux d'azote. A la fin de cette étape de préparation, les substrats sont prêts à être métallisé.

Le film d'argent est déposé par pulvérisation cathodique. Le courant appliqué à la cible d'argent est de 50 mA. Différentes épaisseurs sont déposées en variant le temps de dépôt. Des épaisseurs égales à 0,4; 3; et 10 nm sont déposés au bout de 5, 20 et 60 s de dépôt respectivement.

A l'issue de la métallisation, les capteurs prennent une couleur grise métallisée dont l'intensité dépend du temps de dépôt. En effet, un dépôt plus long donne une couleur plus prononcée suite au dépôt d'une quantité plus importante d'argent métallique. La distance entre les électrodes soudée est de 5µm. Elles sont connectées à des fils de cuivre à l'aide d'une laque d'or (Alfa aesar). Les capteurs sont alors prêts pour les mesures en détection d'ammoniac.

## VII-2 Mesures électriques de détection de NH<sub>3</sub>:



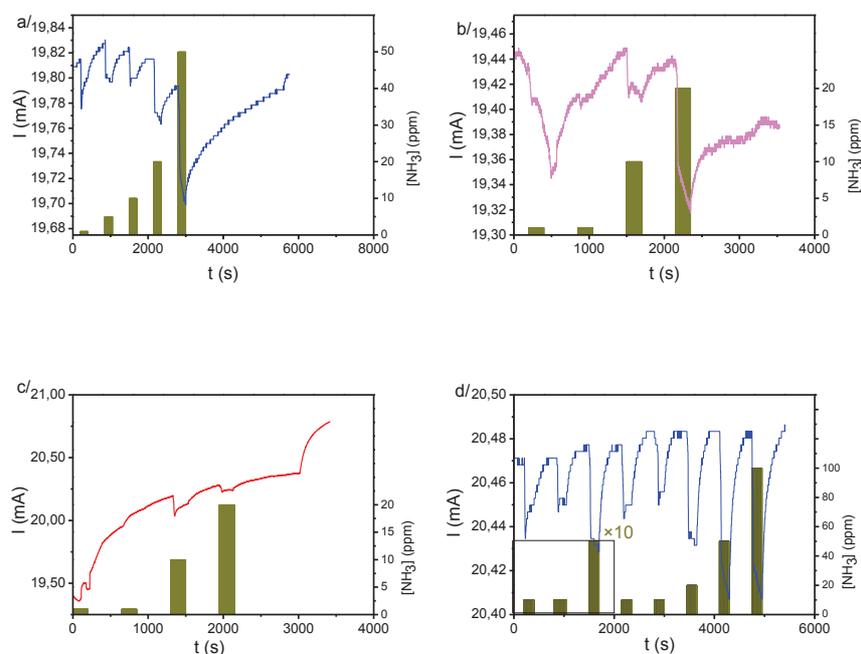
**Figure 18: Réponses en courant des capteurs à base de films minces d'argent déposés par pulvérisation cathodique mesurées par chronoampérométrie en fonction de la concentration de NH<sub>3</sub> dans N<sub>2</sub> pour une différence de potentiel de 0,5 V en a/ et b/ et de 0,1 V en c/; temps de dépôt 5s en a/, 20 s en b/ et 60 s en c/.**

La Figure 18 représente les réponses des capteurs à base de films minces d'argent déposés par pulvérisation cathodique pour différents temps de dépôt : 5 s en Figure 18-a/ (0,4 nm), 20 s en Figure 18-b/ (3 nm) et 60 s en Figure 18-c/ (10 nm). Ces mesures sont effectuées à

température ambiante. Les courants de lignes de base de ces capteurs augmentent avec le temps de dépôt et donc avec les épaisseurs de l'argent déposé. Les deux premiers capteurs (temps de dépôt de 5 s et 20 s) sont sensibles à l'ammoniac tandis que le dernier capteur (temps de dépôt de 60 s) ne présente aucune réponse jusqu'à 10 ppm de  $\text{NH}_3$ . La sensibilité des capteurs est traduite par une diminution de la résistance du film quand ce dernier est exposé à l'ammoniac. Les capteurs sensibles commencent à répondre à partir de 1 ppm de  $\text{NH}_3$  dans  $\text{N}_2$ . Dans le cas du film le plus fin, 0,4 nm, l'amplitude de réponse est proportionnelle à la concentration d'ammoniac jusqu'à 1000 ppm. Dans le cas du capteur obtenu après un temps de dépôt de 20 s, la réponse est proportionnelle à la concentration de  $\text{NH}_3$  jusqu'à 200 ppm. Au-delà de cette concentration, la réponse garde la même amplitude. La réponse est réversible sur toute la gamme de détection.

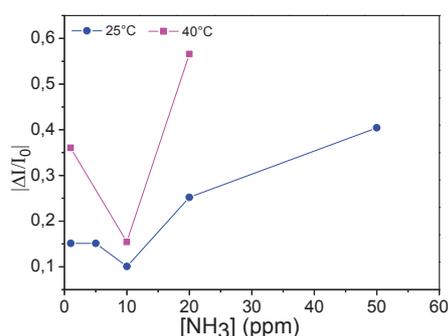
Effet de la température :

Un capteur obtenu après un temps de dépôt de 5s est utilisé pour étudier l'effet de la température sur les propriétés de détection. Les tests sont effectués à température ambiante et à 40°C. Le chauffage est assuré par une nappe chauffante en polyimide (WATLOW) placée en dessous du substrat en verre sur lequel est déposé le film sensible. Une alimentation à tension variable est utilisée pour alimenter la nappe chauffante. Les courbes de sensibilité sont représentées dans la Figure 19.



**Figure 19: Réponses en courant d'un capteur à base d'un film mince d'argent déposé par pulvérisation cathodique mesurées par chronoampérométrie en fonction de la concentration de  $\text{NH}_3$  dans  $\text{N}_2$  pour une différence de potentiel de 0,5 V à 25 °C en a/ et d/, 40 °C en b/ et 60 °C en c/.**

A température ambiante (Figure -a), le capteur répond à l'ammoniac à partir de 1 ppm. La réponse est réversible et l'amplitude de la réponse augmente ici jusqu'à 50 ppm mais le temps de retour nécessaire pour atteindre la ligne de base originale devient de plus en plus long. Le même capteur est chauffé à 40 °C. A cette température le capteur répond toujours à l'ammoniac. La courbe des amplitudes de réponse en courant relatives par rapport à la ligne de base est représentée dans la Figure 20. Ces données permettent de comparer les amplitudes de réponse du capteur à différentes concentrations d'ammoniac à 25 °C (Figure 19-a) et à 40 °C (Figure 19-b).



**Figure 20: Comparaison entre les amplitudes de réponses relatives à la ligne de base à NH<sub>3</sub> à 25 °C (courbe cercles bleus) et 40 °C (courbe carreaux roses) d'un capteur obtenu par pulvérisation cathodique (temps de dépôt égal à 5s).**

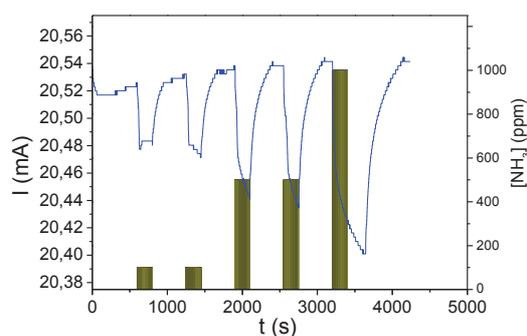
Le passage de 25 °C à 40 °C améliore la sensibilité du capteur. En effet, les amplitudes de réponse relatives à la ligne de base ont des valeurs plus importantes pour les trois concentrations en commun entre les deux courbes (1, 10 et 20 ppm).

La valeur de la ligne de base à 40 °C diminue de 1,87% par rapport à la valeur de la ligne de base à 25 °C. Ce comportement est caractéristique des films métalliques [46].

Deux raisons peuvent être derrière l'amélioration de la réponse du capteur. Soit il y a adsorption d'une quantité plus importante de gaz ce qui augmente les échanges entre le film sensible et l'adsorbat, soit le mécanisme de transduction est favorisée par l'augmentation de la température. L'hypothèse de l'adsorption d'une quantité plus importante de gaz peut être écartée étant donnée que l'augmentation de la température favorise la cinétique désorption des gaz [47]. Une expérience ultérieure, dans laquelle le film de Ag est chauffé à 60 °C, montre que le capteur a une très faible réponse à NH<sub>3</sub> (Figure 19-c). Le film a été refroidit jusqu'à la température ambiante et a été exposé à des mélanges de NH<sub>3</sub>. A cette température (T<sub>amb</sub>), le capteur répond à nouveau au gaz cible. Dans ce cas (Figure 19-d) et même à 100 ppm, le temps de retour est rapide, contrairement à la première exposition à NH<sub>3</sub> où le capteur prend plus de temps pour arriver à la ligne de base à partir de 50 ppm. L'amélioration de la réponse

du capteur, lors de la deuxième exposition à  $\text{NH}_3$  à température ambiante, peut être expliquée par le fait que le capteur a été activé suite à son exposition à différents mélanges de  $\text{NH}_3$ . Cette activation améliore la réversibilité de la réponse.

La Figure 21 montre la réponse du même capteur, à température ambiante, à une gamme de concentrations plus élevées de  $\text{NH}_3$  (de 100 jusqu'à 1000 ppm). La réponse est toujours réversible et le temps de retour est rapide.

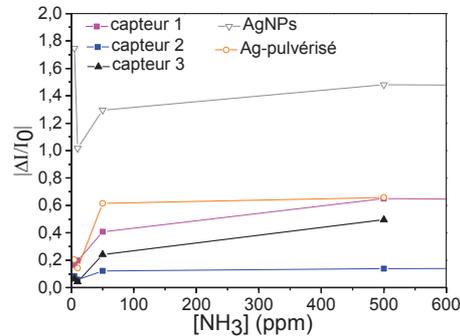


**Figure 21: Réponse en courant d'un capteur à base d'un film mince d'argent déposé par pulvérisation cathodique (temps de dépôt 5 s), mesurée par chronoampérométrie en fonction de la concentration de  $\text{NH}_3$  dans  $\text{N}_2$  entre 100 et 1000 ppm.  $\Delta V = 0,5$  V,  $T = 25$  °C.**

Dans un premier temps, il a été montré que les capteurs fabriqués par pulvérisation cathodique, obtenus après des temps de dépôt de 5 et 20 s sont sensibles à  $\text{NH}_3$ . Plusieurs séries de ces capteurs ont été fabriquées et plusieurs tests de détection ont été effectués. Les différentes courbes obtenues ne sont pas présentées, mais il s'agit toujours de suivre la variation de la résistance du film sensible en présence et en absence du gaz cible. Le même type de réponse est observé, en effet, la résistance du film augmente en présence de  $\text{NH}_3$ . Les capteurs sont sensibles à partir de 1 ppm. Leur réponse est rapide et réversible jusqu'à 50 000 ppm. Mais ces capteurs rencontrent des problèmes de reproductibilité. Pour une même série de capteur, préparée au même temps et sous les mêmes conditions, la réponse peut changer d'un capteur à l'autre.

La Figure 22 montre les courbes de sensibilités des différents capteurs fabriqués à base de Ag. D'après cette figure, les capteurs à base de nanoparticules de Ag présentent les amplitudes de réponse les plus grandes pour des concentrations de  $\text{NH}_3$  entre 1 et 500 ppm. Les amplitudes de réponse des capteurs préparés par pulvérisation cathodique, avec un temps de dépôt de 5 s, sont plus faibles que les amplitudes de réponses des capteurs à base de nanoparticules de Ag, mais elles sont plus importantes que les amplitudes des capteurs à base de nanoparticules cœur-coquille  $\text{Au}@\text{Ag}$ . Néanmoins, les réponses les plus reproductibles sont obtenues avec

les capteurs à base de nanoparticules Au@Ag assemblées par la méthode de Langmuir-Blodgett.



**Figure 22: Comparaison des amplitudes de réponses relatives à la ligne de base des différents capteurs fabriqués.**

Pour expliquer les différences de reproductibilité entre les capteurs à base de nanoparticules d'argent et ceux à base de nanoparticules cœur-coquille Au@Ag, deux hypothèses sont émises. Soit la synthèse des nanoparticules de Ag ne donne pas des particules très homogènes en taille, ce qui résulte par conséquent, en des films différents et donc des réponses différentes. Pour vérifier cette hypothèse, il suffit de comparer les écarts types des tailles des différentes nanoparticules synthétisées. Les nanoparticules de type cœur-coquille ont été préparées en utilisant trois quantités différentes de précurseur. Les tailles obtenues sont 14,20 nm ( $\sigma_1 = 1,7$ ), 16,35 nm ( $\sigma_2 = 1,8$ ) et 17,05 nm ( $\sigma_3 = 2,72$ ). Les nanoparticules de Ag ont une taille de 19,23 nm en moyenne ( $\sigma_4 = 2,72$ ).  $\sigma_1$ ,  $\sigma_2$ ,  $\sigma_3$  et  $\sigma_4$  sont de même ordre, ce qui permet d'écarter l'hypothèse qui lie le manque de reproductibilité de la réponse à l'hétérogénéité des nanoparticules constituant le film. La deuxième hypothèse suggère que la méthode d'assemblage utilisée dans cette étude (film Langmuir-Blodgett) est plus efficace dans le cas des nanoparticules cœur-coquille. En effet, on suppose que les films à base des nanoparticules Au@Ag obtenus par cette méthode d'assemblage sont plus homogènes que leurs homologues à base de nanoparticules de Ag. La différence réside dans la forme des nanoparticules. En effet, la morphologie des nanoparticules cœur-coquille est sphérique, tandis que la synthèse des nanoparticules d'argent aboutit à des nanoparticules dont la morphologie est moins contrôlée (Figure 13). L'assemblage de nanoparticules sphériques est plus facile et plus efficace ce qui donne des films plus homogènes.

## VIII-Mécanisme de détection:

Les capteurs à base des nanoparticules cœur-coquille Au@Ag, des nanoparticules d'argent et les capteurs obtenus par pulvérisation cathodique sont sensibles à l'ammoniac. Leurs réponses se manifestent par une augmentation de la résistivité du film sensible suite à l'exposition au gaz cible. Le mécanisme de détection à l'origine de cette variation de conductivité est présenté dans cette section.

Dans une étude réalisée par Reginald M. Penner, des capteurs d'ammoniac à base de fils d'argent montrent le même type de réponse obtenue dans le cas présent, soit une augmentation de la résistance au contact du gaz cible. Il s'agit de méso fils d'argent synthétisés par 'electrochemical step edge decoration' [6, 48]. Ces capteurs présentent des réponses très variables qui peuvent aller de  $\Delta R/R_0=0,1\%$  à  $\Delta R/R_0=1000\%$ . Etant donné que la plus part des amplitudes de réponses sont supérieures à 5% ( $\Delta R/R_0>5\%$ ), le mécanisme de détection contrôlé par la diffusion inélastique des électrons est écarté. En effet, l'ampleur de cet effet est relativement faible dans le cas des films métalliques  $\Delta R/R_0<5\%$  [49, 50]. Un autre mécanisme expliquant la variation de la conductivité des capteurs suite à l'exposition à l'ammoniac est proposé. L'hypothèse formulée par les auteurs suggère l'existence de frontières interparticulaires chimiquement réactives. La structure et la nature de ces frontières est ambiguë, mais il est très probable qu'il s'agit d'un film d'oxyde d'argent AgO ou Ag<sub>2</sub>O entre les particules métalliques. Si c'est bien le cas, l'adsorption de l'ammoniac entraînerai une modification dans la barrière de conduction de cet oxyde [48]. Ces jonctions ne sont pas présentes de manière uniforme au niveau des fils, ce qui pourrait expliquer les différences de sensibilités des capteurs étudiés.

Les auteurs supposent que la sensibilité de l'oxyde d'argent est liée à l'état d'ionisation des hydroxyles à la surface. Cette surface est initialement chargée négativement. La charge négative impose une barrière coulombienne pour le transport des électrons à travers l'oxyde d'argent qui est un oxyde de type n. La densité de la charge négative est augmentée suite à la déprotonation sous vapeurs d'amines. L'exposition à l'ammoniac entraînerait donc une augmentation de la résistance. L'exposition à des vapeurs d'acide aurait l'effet contraire. Un schéma représentatif de ce mécanisme est présenté dans la Figure 23.

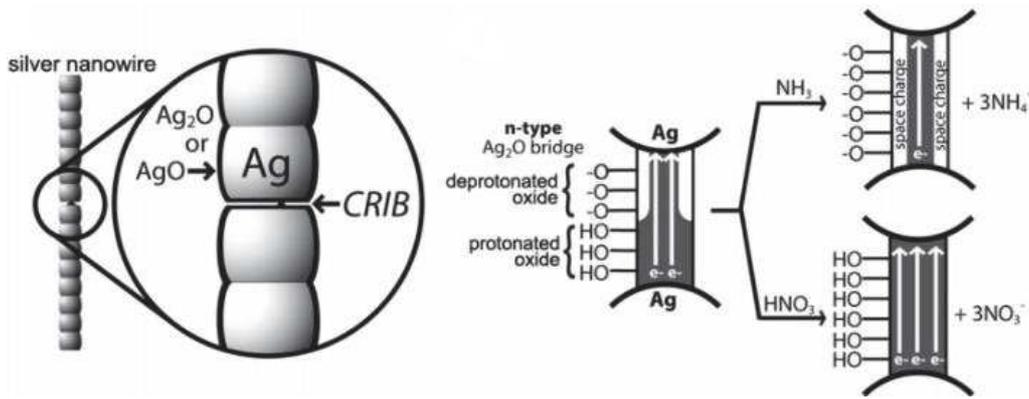
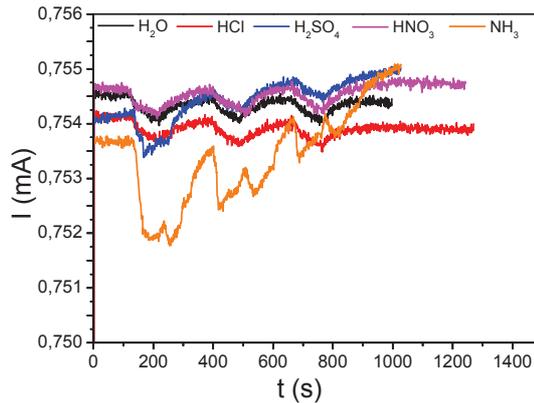


Figure 23: Mécanisme modulant la résistance des jonctions réactives [6].

Des travaux ultérieurs réalisés au sein du même groupe se sont intéressés à la fabrication de micro fils d'oxyde d'argent  $Ag_xO$  [7]. La réponse en détection de ces micros fils sous vapeurs d'ammoniac est identique à celle obtenue dans le cas des meso fils d'argent. Le mécanisme de détection est donc le même dans les deux cas et met en évidence l'hypothèse émise dans le cas des meso fils d'argent. Cette hypothèse suggère l'existence de jonctions sensibles à base d'oxyde d'argent. Un autre mécanisme est décrit dans le cas d'un capteur d'ammoniac basé sur des nano fils d'argent au niveau desquels, des jonctions de type  $Ag_xO$  ont été générées [8]. La réponse de ce capteur à l'ammoniac est rapide et réversible et le mécanisme responsable de cette réponse est expliqué par la présence de jonctions  $Ag_xO$ . Dans ce cas l'oxyde est de type p et la résistance électrique est modulée par l'adsorption des molécules de gaz. En effet, l'étude de l'adsorption des molécules de  $NH_3$  à la surface des jonctions  $Ag_xO$  a montré la formation de liaisons fortes de type Ag-N et de liaisons moins fortes de type O-H. L'effet électronique de cette adsorption est expliqué par un transfert d'électrons depuis la molécule  $NH_3$  vers l'oxyde de type p. Ce transfert de charge compense les trous de l'oxyde ce qui résulte en une augmentation de la résistance.

Il est probable que le mécanisme de détection, proposé dans le cas des fils d'argent, soit responsable de la réponse des capteurs 2D présentés au cours de cette étude étant donné qu'il s'agit du même matériau sensible, soit l'argent.

Pour vérifier que le mécanisme implique l'existence d'un film d'oxyde d'argent  $Ag_2O$  entre les particules métalliques suite à l'oxydation à l'air, un capteur à base de nanoparticules cœur-coquille  $Au@Ag$  a été exposé à des vapeurs acides et amines. Si ce mécanisme est valable on s'attend à une augmentation de la résistance sous vapeurs d'amines et à une diminution de celle-ci sous vapeurs d'acides, d'une manière analogue à ce qui a été observé dans le cas des capteurs à base de méso fils d'argent [6]. Les réponses du capteur sont représentées dans la Figure 24.

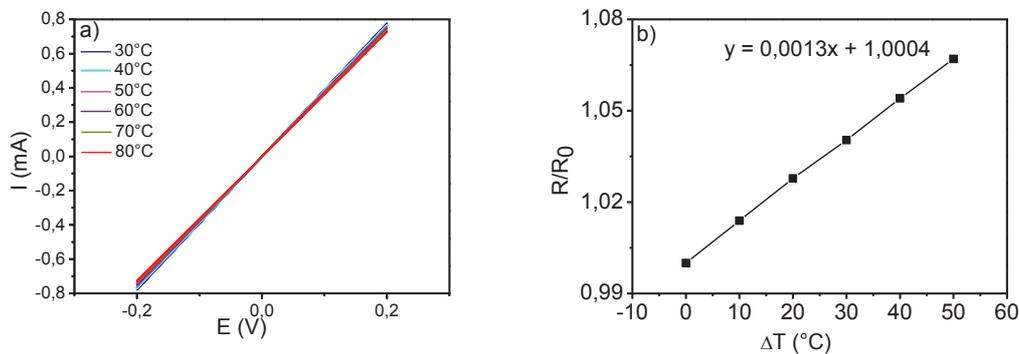


**Figure 24: Réponse d'un capteur à base de nanoparticules cœur-coquille Au@Ag à des vapeurs d'acides et des vapeurs d'amines.**

Comme le montre la Figure 24, la résistance du film diminue sous vapeurs d'amines (courbe orange). La réponse sous vapeurs acides va dans le même sens (courbes rouge, bleu et rose). On note néanmoins que l'amplitude des réponses à ces vapeurs d'acides est du même ordre que celle sous vapeur d'eau. Il est alors très probable qu'il s'agit plutôt d'une réponse à l'humidité plutôt qu'une réponse aux vapeurs acides. Ceci suggère que les résultats obtenus ne correspondent pas au mécanisme décrit dans la Figure 23. Les deux hypothèses encore valables sont la formation d'un oxyde d'argent de type p et la diffusion inélastique des électrons due à l'adsorption des molécules de gaz à la surface du métal. Compte tenu des amplitudes de réponse, qui dans notre cas, ne dépassent pas  $\Delta R/R_0=5\%$ , ces deux mécanismes de détection sont très probables.

Les propriétés électroniques du film à base de nanoparticules cœur-coquille Au@Ag sont examinées par des mesures  $I = f(E)$  pour vérifier si le film présente un comportement métallique ou semi conducteur. L'évolution de la résistance du film en fonction de la température est déduite à partir de cette étude. Si les jonctions de type oxyde d'argent existent, et si ces dernières pilotent la conductivité du film, une diminution de la résistance en fonction de la température est attendue. Les mesures sont effectuées en utilisant des films à base d'assemblage 2D de nanoparticules cœur-coquille Au@Ag déposées sur des substrats en verre sur des électrodes interdigitées. La distance inter électrodes est de 5  $\mu\text{m}$ . La fenêtre de potentiel va de -0,2 V à 0,2 V avec un pas de 10 mV/S. L'élément chauffant est placé en dessous du capteur. Il s'agit d'une nappe chauffante en polyimide dont la température est contrôlée par une alimentation à tension variable. Les températures étudiées vont de 30 °C à 80 °C avec un pas de chauffage égal à 10 °C. Le même test a été effectué sur plusieurs

échantillons. Ils ont tous donné les mêmes résultats. Un exemple est représenté dans la Figure 25.



**Figure 25: Propriétés électroniques d'un film à base de nanoparticules cœur-coquille Au@Ag en fonction de la température. Les courbes I-V en a) et  $R/R_0=f(T)$  en b).**

La courbe  $I = f(E)$  correspond à un comportement ohmique et la courbe  $R/R_0 = f(T)$  révèle un comportement métallique. En effet une droite linéaire caractérisée par une pente positive est obtenue. L'équation de cette courbe est telle que  $R=R_0 (1+\alpha(T-T_0))$ , cette relation reliant la résistance et la température confirme le comportement métallique. Ces mesures n'écartent pas l'hypothèse de l'existence d'un oxyde d'argent de type p, mais elles montrent que la résistance totale du film est pilotée par les nanoparticules métalliques et non pas par des jonctions de type oxyde métallique.

La dernière hypothèse est celle qui explique le mécanisme de détection par la diffusion inélastique des électrons à la surface des films métalliques fabriqués. Les différents modèles expliquant la conduction des électrons au sein des films métalliques minces, en présence et en absence de gaz, figurent dans l'annexe du manuscrit. Une brève description de ces modèles est présentée dans le paragraphe qui suit.

La première formule empirique décrivant la conductivité des électrons de conduction au niveau des films métalliques a été établie par Thomson en 1901 [51, 52]. Dans son modèle, il lie la conductivité au libre parcours moyen par la relation suivante:

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \frac{d}{2\lambda_0} \left[ \log \frac{\lambda_0}{d} + \frac{3}{2} \right] \text{ Relation de Thomson}$$

Cette relation a été examinée ultérieurement par Fuchs [53]. Il critique les hypothèses émises par Thomson et propose une autre équation liant la conductivité au libre parcours moyen:

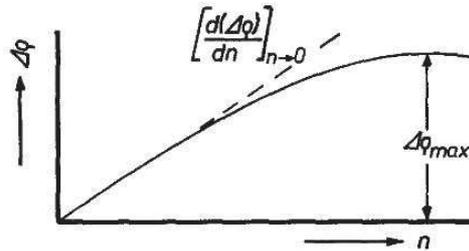
$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \frac{3}{4} \frac{d}{\lambda_0} (1 - \varepsilon) \log\left(\frac{\lambda_0}{d}\right)$$

E.H Sondheimer a repris le modèle de Fuchs et a introduit un autre paramètre  $p$ , appelé paramètre spéculaire [54]. Il suppose qu'il existe deux types de diffusions: diffusion spéculaire avec une probabilité  $p$ , ce processus ne contribue pas à la résistance de surface, et diffusion diffuse avec une probabilité  $1-p$ . Ce type de diffusion constitue une contribution de surface à la résistance [50, 55, 56]. La conductivité est alors donnée par les relations suivantes :

$$\frac{\sigma_0}{\sigma} = \frac{\rho}{\rho_0} = 1 + \frac{3 \lambda_0}{8 d} (1-p) \quad \text{si } d \gg \lambda_0$$

$$\frac{\sigma_0}{\sigma} = \frac{\rho}{\rho_0} = \frac{4 \lambda_0 (1-p)}{3 d (1+p)} \frac{1}{\log\left(\frac{\lambda_0}{d}\right)} \quad \text{si } d \ll \lambda_0$$

La présence de molécules de gaz à la surface des films métalliques induit une modification de leur conductivité électrique de surface. Cette adsorption de surface est plus facilement détectable avec un film mince [57, 58]. Une dépendance entre le changement de la résistivité et le taux de couverture en molécules de gaz a été établie expérimentalement (Figure 26).



**Figure 26: Augmentation de la résistivité en fonction du taux de couverture en gaz [57].**

Plusieurs modèles ont été proposés pour expliquer d'une manière qualitative l'augmentation de la résistance des films en présence de gaz (Voir annexe), mais le modèle de Fuchs et Sondheimer est le plus pertinent. Il lie la variation de la conductivité à la diffusion diffuse des électrons de conduction à la surface des films [53, 54, 57]. Les adsorbats et les défauts de surface changent les conditions de réflexion des électrons de conduction à la surface du métal en diminuant les paramètres spéculaires qui se traduit par une augmentation de la résistance [56, 58, 59]. . La description quantitative de ce modèle est décrite à partir de la relation suivante :

$$\Delta\rho = \frac{-3}{8} \frac{\rho_0 \lambda_0}{d} \Delta p$$

Dans cette expression, la variation de la résistivité est exprimée en fonction de l'épaisseur du film ( $d$ ). Seulement trois capteurs à base de nanoparticules Au@Ag, avec des épaisseurs de

coquilles différentes, ont été fabriqués. Des coquilles plus épaisses ont été préparées, mais leur assemblage par la méthode de Langmuir-Blodgett s'est avéré impossible. Ainsi, les mesures expérimentales de détection n'ont pas pu être corrélées à ce modèle.

## **IX Conclusions:**

Des nanoparticules d'or ont été synthétisées par la méthode de Turkevich-Frens. La surface des particules a été décorée par une coquille d'argent. Le dépôt de la coquille d'argent se fait par une réaction de réduction du nitrate d'argent à l'aide de l'acide ascorbique. Des nanoparticules d'argent sphériques ont également été synthétisées par réduction à l'acide ascorbique.

Des capteurs de  $\text{NH}_3$  ont été fabriqués. La couche sensible est basée sur l'assemblage 2D des nanoparticules  $\text{Au@Ag}$  NPs et Ag NP synthétisées. L'assemblage est effectué à l'aide de la technique de Langmuir-Blodgett. Un autre type de capteurs a été préparé par dépôt physique, mais la nature du matériau sensible reste la même, l'argent.

Des mélanges de  $\text{NH}_3$  dans  $\text{N}_2$  ont été préparés, et la sensibilité des capteurs a été explorée à partir de 1 ppm d'ammoniac. Les capteurs à base d'argent sont sensibles à  $\text{NH}_3$  et la réponse se traduit par une diminution de la résistance électrique des films sensibles en présence du gaz cible. Les capteurs sont sensibles à partir de 1 ppm et la réponse est réversible jusqu'à 50000 ppm. Les films étudiés sont 500 fois plus sensibles que les capteurs 1D à base d'argent qui répondent à l'ammoniac à partir de 500 ppm.

Le mécanisme de détection des films sensibles présentés dans cette étude peut être dû à la présence de jonctions d'oxyde d'argent de type p entre les particules métalliques. Malheureusement, cette hypothèse n'a pas pu être vérifiée expérimentalement. Une autre hypothèse suggère que la variation de la résistance serait due à l'augmentation de la diffusion diffuse des électrons de conduction.

## X- Références bibliographiques:

1. Timmer, B., W. Olthuis, and A. Van Den Berg, *Ammonia sensors and their applications—a review*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2005. **107**(2): p. 666-677.
2. Zakrzewska, K., *Mixed oxides as gas sensors*. Thin solid films, 2001. **391**(2): p. 229-238.
3. Chopra, S., et al., *Carbon-nanotube-based resonant-circuit sensor for ammonia*. Applied Physics Letters, 2002. **80**(24): p. 4632-4634.
4. Kukla, A., Y.M. Shirshov, and S. Piletsky, *Ammonia sensors based on sensitive polyaniline films*. Sensors and Actuators B: Chemical, 1996. **37**(3): p. 135-140.
5. Lähdesmäki, I., A. Lewenstam, and A. Ivaska, *A polypyrrole-based amperometric ammonia sensor*. Talanta, 1996. **43**(1): p. 125-134.
6. Murray, B., et al., *Reversible resistance modulation in mesoscopic silver wires induced by exposure to amine vapor*. Analytical chemistry, 2005. **77**(16): p. 5205-5214.
7. Murray, B.J., et al., *Silver Oxide Microwires: Electrodeposition and Observation of Reversible Resistance Modulation upon Exposure to Ammonia Vapor*. Chemistry of Materials, 2005. **17**(26): p. 6611-6618.
8. Xing, W., et al., *A chemically-responsive nanojunction within a silver nanowire*. Nano letters, 2012. **12**(3): p. 1729-1735.
9. Andreescu, D., T.K. Sau, and D.V. Goia, *Stabilizer-free nanosized gold sols*. Journal of colloid and interface science, 2006. **298**(2): p. 742-751.
10. Lu, L., et al., *Core-shell gold/silver nanoparticles: Synthesis and optical properties*. Journal of colloid and interface science, 2013. **392**: p. 90-95.
11. Turkevich, J., P.C. Stevenson, and J. Hillier, *A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold*. Discussions of the Faraday Society, 1951. **11**: p. 55-75.
12. Frens, G., *Controlled nucleation for the regulation of the particle size in monodisperse gold suspensions*. Nature, 1973. **241**(105): p. 20-22.
13. Shahverdi, A.R., et al., *Rapid synthesis of silver nanoparticles using culture supernatants of Enterobacteria: a novel biological approach*. Process Biochemistry, 2007. **42**(5): p. 919-923.
14. Verma, A. and M.S. Mehata, *Controllable synthesis of silver nanoparticles using Neem leaves and their antimicrobial activity*. Journal of Radiation Research and Applied Sciences, 2016. **9**(1): p. 109-115.
15. Lok, C.-N., et al., *Silver nanoparticles: partial oxidation and antibacterial activities*. JBIC Journal of Biological Inorganic Chemistry, 2007. **12**(4): p. 527-534.
16. Mokhtari, N., et al., *Biological synthesis of very small silver nanoparticles by culture supernatant of Klebsiella pneumonia: The effects of visible-light irradiation and the liquid mixing process*. Materials Research Bulletin, 2009. **44**(6): p. 1415-1421.
17. Vorobyova, S.A., A.I. Lesnikovich, and N.S. Sobal, *Preparation of silver nanoparticles by interphase reduction*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 1999. **152**(3): p. 375-379.
18. Shah, A., et al., *SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND APPLICATIONS OF BIMETALLIC (Au-Ag, Au-Pt, Au-Ru) ALLOY NANOPARTICLES*. Reviews on Advanced Materials Science, 2012. **30**(2): p. 133-149.
19. Shore, M.S., et al., *Synthesis of Au (core)/Ag (shell) nanoparticles and their conversion to AuAg alloy nanoparticles*. Small, 2011. **7**(2): p. 230-234.
20. Chandran, S.P., et al., *Interfacial deposition of Ag on Au seeds leading to Au core Ag shell in organic media*. Journal of colloid and interface science, 2007. **312**(2): p. 498-505.

21. Mandal, S., et al., *Keggin ions as UV-switchable reducing agents in the synthesis of Au core-Ag shell nanoparticles*. Journal of the American Chemical Society, 2003. **125**(28): p. 8440-8441.
22. Hodak, J.H., et al., *Laser-induced inter-diffusion in AuAg core-shell nanoparticles*. The Journal of Physical Chemistry B, 2000. **104**(49): p. 11708-11718.
23. Li, Z., et al., *Direct imaging of core-shell structure in silver-gold bimetallic nanoparticles*. Applied Physics Letters, 2005. **87**(24): p. 243103.
24. Matijevic, E., J.P. Kratochvil, and M. Kerker, *A simple demonstration of some precipitation and solubility effects*. Journal of Chemical Education, 1961. **38**(8): p. 397.
25. Jonte, J.H. and D.S. Martin Jr, *The Solubility of Silver Chloride and the Formation of Complexes in Chloride Solution I*. Journal of the American Chemical Society, 1952. **74**(8): p. 2052-2054.
26. Fritz, J.J., *Thermodynamic properties of chloro-complexes of silver chloride in aqueous solution*. Journal of solution chemistry, 1985. **14**(12): p. 865-879.
27. Panigrahi, S., et al., *Self-Assembly of Silver Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Optical Properties, and Application in Surface-Enhanced Raman Scattering*. The Journal of Physical Chemistry B, 2006. **110**(27): p. 13436-13444.
28. Lewandowski, W., et al., *Dynamically self-assembled silver nanoparticles as a thermally tunable metamaterial*. Nat Commun, 2015. **6**.
29. Asher, S.A., et al., *Self-Assembly Motif for Creating Submicron Periodic Materials. Polymerized Crystalline Colloidal Arrays*. Journal of the American Chemical Society, 1994. **116**(11): p. 4997-4998.
30. Pileni, M., *Reverse micelles as microreactors*. The Journal of physical chemistry, 1993. **97**(27): p. 6961-6973.
31. Solecká-Cermáková, K., B. Vlčková, and F. Lednický, *Structural Characteristics of Ag Colloid-Adsorbate Films Determined from Transmission Electron Microscopic Images: Fractal Dimensions, Particle Size and Spacing Distributions, and Their Relationship to Formation and Optical Responses of the Films*. The Journal of Physical Chemistry, 1996. **100**(12): p. 4954-4960.
32. Brock, S.L., *Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications By Guozhang Cao (University of Washington). Imperial College Press (distributed by World Scientific): London. 2004. xiv+ 434 pp. \$78.00. ISBN 1-86094-415-9*. Journal of the American Chemical Society, 2004. **126**(44): p. 14679-14679.
33. Cabrera, E.-J., et al., *Photonic Characteristics of Langmuir-Blodgett Self-Assembled Monolayers of Colloidal Silica Particles*. Nanoscience and Nanotechnology Letters, 2013. **5**(1): p. 41-45.
34. Paul, P., S. Hussain, and D. Bhattacharjee, *Preparation of ODA-clay hybrid films by Langmuir-Blodgett technique*. Modern Physics Letters B, 2009. **23**(10): p. 1351-1358.
35. Alejo, T., et al., *Polymer/surfactant assisted self-assembly of nanoparticles into Langmuir-Blodgett films*. Materials Chemistry and Physics, 2013. **138**(1): p. 286-294.
36. Reincke, F., et al., *Spontaneous assembly of a monolayer of charged gold nanocrystals at the water/oil interface*. Angewandte Chemie International Edition, 2004. **43**(4): p. 458-462.
37. Lee, P.C. and D. Meisel, *Adsorption and surface-enhanced Raman of dyes on silver and gold sols*. The Journal of Physical Chemistry, 1982. **86**(17): p. 3391-3395.
38. Dong, X., et al., *Shape Control of Silver Nanoparticles by Stepwise Citrate Reduction*. The Journal of Physical Chemistry C, 2009. **113**(16): p. 6573-6576.
39. Pillai, Z.S. and P.V. Kamat, *What factors control the size and shape of silver nanoparticles in the citrate ion reduction method?* The Journal of Physical Chemistry B, 2004. **108**(3): p. 945-951.

40. Qin, Y., et al., *Size control over spherical silver nanoparticles by ascorbic acid reduction*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2010. **372**(1): p. 172-176.
41. Vigneshwaran, N., et al., *A novel one-pot 'green' synthesis of stable silver nanoparticles using soluble starch*. Carbohydrate Research, 2006. **341**(12): p. 2012-2018.
42. Evanoff, D.D. and G. Chumanov, *Size-controlled synthesis of nanoparticles. I. "Silver-only" aqueous suspensions via hydrogen reduction*. The Journal of Physical Chemistry B, 2004. **108**(37): p. 13948-13956.
43. Mulfinger, L., et al., *Synthesis and Study of Silver Nanoparticles*. Journal of Chemical Education, 2007. **84**(2): p. 322.
44. Krishnaraj, C., et al., *Synthesis of silver nanoparticles using Acalypha indica leaf extracts and its antibacterial activity against water borne pathogens*. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2010. **76**(1): p. 50-56.
45. Al-Thabaiti, S.A., et al., *Formation and characterization of surfactant stabilized silver nanoparticles: A kinetic study*. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2008. **67**(2): p. 230-237.
46. Thouless, D., *Maximum metallic resistance in thin wires*. Physical Review Letters, 1977. **39**(18): p. 1167.
47. Reynolds, T.W., *Adsorption-desorption behavior of homogeneous and heterogeneous metal surfaces*. 1968.
48. Murray, B.J., E.C. Walter, and R.M. Penner, *Amine Vapor Sensing with Silver Mesowires*. Nano Letters, 2004. **4**(4): p. 665-670.
49. Hsu, C.-L., E.F. McCullen, and R.G. Tobin, *Evidence for an adsorbate-dependent mechanism for surface resistivity: formic acid, oxygen and CO on Cu(100)*. Chemical Physics Letters, 2000. **316**(5-6): p. 336-342.
50. Tobin, R.G., *Mechanisms of adsorbate-induced surface resistivity—experimental and theoretical developments*. Surface Science, 2002. **502-503**: p. 374-387.
51. Ohring, M., *Materials science of thin films*. 2001: Academic press.
52. Thomson, J. *On the theory of electric conduction through thin metallic films*. in *Proc. Cambridge Philos. Soc.* 1901.
53. Fuchs, K. *The conductivity of thin metallic films according to the electron theory of metals*. in *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*. 1938. Cambridge Univ Press.
54. Sondheimer, E.H., *The mean free path of electrons in metals*. Advances in Physics, 1952. **1**(1): p. 1-42.
55. Cottey, A., *The electrical conductivity of thin metal films with very smooth surfaces*. Thin Solid Films, 1968. **1**(4): p. 297-307.
56. Grabhorn, H., et al., *Variation of the dc-resistance of smooth and atomically rough silver films during exposure to C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>*. Surface science, 1992. **264**(3): p. 327-340.
57. Wissmann, P., *The electrical resistivity of pure and gas covered metal films*, in *Surface Physics*. 1975, Springer. p. 1-96.
58. Diesing, D., et al., *Reversible resistivity change of thin silver films in the spatial afterglow of a nitrogen discharge*. Thin Solid Films, 2002. **409**(2): p. 243-247.
59. Persson, B., *Surface resistivity and vibrational damping in adsorbed layers*. Physical Review B, 1991. **44**(7): p. 3277.





## Chapitre V: Conclusions générales et perspectives

Compte tenu de besoin de détection spécifique et de surveillance des gaz de plus en plus importants, ce travail de thèse avait pour objectif de concevoir et fabriquer des capteurs résistifs pour la détection du dihydrogène et de l'ammoniac. Le dihydrogène est un vecteur énergétique et combustible prometteur, mais il est extrêmement inflammable et explosif. L'ammoniac, est très utilisé dans l'industrie mais présente des risques sur l'environnement et sur les êtres vivants et peut former des mélanges explosifs avec l'air. Plusieurs couches sensibles ont été préparées et étudiées pour fabriquer des capteurs à  $H_2$  et à  $NH_3$ .

Les capteurs de gaz à base d'oxydes métalliques sont très utilisés. La nano structuration de la couche sensible a permis d'améliorer leurs performances de détection en termes de sensibilité et de temps de réponse, mais ils nécessitent de "hautes" températures de fonctionnement. L'approche choisie au cours de ce travail de thèse, pour améliorer les propriétés de détection et baisser les températures de fonctionnement, repose sur l'utilisation de monocouches à base de nanoparticules de type cœur-coquille. Le cœur est un matériau inerte, la sensibilité du gaz est assurée par la coquille. Le cœur est en or. Ce matériau est choisi en raison de la facilité de préparation des suspensions colloïdales de Au avec un très bon contrôle de la taille et de la morphologie. Il est également choisi pour ses très bonnes propriétés de conduction et son insensibilité par rapport aux différents gaz cibles. Les coquilles d'oxydes métalliques préparées sont en  $ZnO$  et  $SnO_2$ . Les capteurs à base des nanoparticules  $Au@ZnO$  et  $Au@SnO_2$  ont été utilisés pour la détection de  $H_2$ . Le choix de ces coquilles est justifié par leur sensibilité vis-à-vis du dihydrogène. En effet, l'oxyde de zinc ainsi que l'oxyde d'étain ont montré de très intéressantes propriétés de détection. D'autres nanoparticules à base d'argent ont été synthétisées, nanoparticules  $Au@Ag$  et des nanoparticules de Ag. Les capteurs à base de ces nanoparticules ont été utilisés pour la détection de  $NH_3$ .

Notre première étude a porté sur les capteurs à base de nanoparticules  $Au@ZnO$ . Les particules de Au sphériques de 12 nm de taille ont été préparées par la méthode de Turkevich-Frens. Différentes voies de formation de coquilles de  $ZnO$  ont été utilisées : hydrothermale, micro-onde et voie chimique douce en modifiant plusieurs paramètres de synthèse tels que la température et le pH. La synthèse retenue pour faire des nanoparticules cœur-coquille  $Au@ZnO$  est celle par voie chimique douce, à  $60^\circ C$  et à pH de 11,5. La majorité des particules obtenues est de type  $Au@ZnO$ , mais ils existent aussi des particules d'or partiellement décorées ainsi que quelques particules d'or seul.

Les capteurs à base de monocouches 2D ont été obtenus par la méthode de Langmuir-Blodgett. Cette méthode permet de former des films interfaciaux à base de nanoparticules. Ces films ont été ensuite transférés sur des substrats isolants présentant des microélectrodes interdigitées. Les capteurs sont sensibles aux mélanges hydrogénés H<sub>2</sub>/air dans une large gamme de détection, de 1% jusqu'à 100% de H<sub>2</sub>/air à température ambiante. Mais aucune réponse n'est observée aux mélanges H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>. Ce n'est qu'à partir de 50 °C que le capteur répond à des mélanges H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> à partir de 20%. Les réponses du capteur sous les différentes atmosphères hydrogénées se manifestent par une augmentation de la conductivité du film en présence du gaz cible. Le mécanisme de détection sous des atmosphères H<sub>2</sub>/air est décrit par l'oxydation de H<sub>2</sub> par les espèces oxygénées présentes à la surface de l'oxyde de zinc. Par contre, le mécanisme de détection sous des atmosphères H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> est décrit par un dopage de surface de ZnO résultant en une augmentation de la conductivité.

Le deuxième capteur à hydrogène qui a été fabriqué est à base de nanoparticules Au@SnO<sub>2</sub>. Ces nanoparticules ont été assemblées par la méthode de Langmuir-Blodgett. Les capteurs obtenus n'ont montré aucune réponse à H<sub>2</sub> sec à température ambiante. Une réponse faible à la vapeur d'eau a été notée. Le film ne répond à l'hydrogène qu'en présence d'humidité.

Les tests de détection ont été effectués sous trois gaz vecteurs différents, N<sub>2</sub>, air synthétique et O<sub>2</sub>. Les réponses du capteur dépendent du taux d'oxygène présent dans le gaz vecteur. Il a été montré que le domaine de sensibilité du capteur dépend du rapport  $\frac{\%O_2}{\%H_2}$ . Pour des rapports

supérieurs à 10, le capteur n'est pas sensible. Une compétition entre l'oxygène moléculaire et H<sub>2</sub> est proposée afin d'expliquer les différences entre les amplitudes de réponses obtenues sous les différents gaz vecteur. Cette compétition est observée à des rapports  $\frac{\%O_2}{\%H_2}$  supérieurs à

2. En tenant compte de cette valeur (stœchiométrie entre O<sub>2</sub> et H<sub>2</sub> nécessaire pour former une molécule d'eau), la compétition entre O<sub>2</sub> et H<sub>2</sub> impliquerait la formation de molécules d'eau.

Les groupements hydroxyles présents à la surface de l'oxyde d'étain sont considérés comme sites de détection de H<sub>2</sub>. Ces hydroxyles sont formés par la dissociation des molécules d'eau à la surface du film sensible. Le rôle joué par l'humidité est très important dans la sensibilisation du capteur et dans la détermination du domaine de sensibilité.

Les capteurs de NH<sub>3</sub> fabriqués sont à base d'argent. Trois types de films sensibles ont été préparés. Il s'agit de films à base d'assemblage de nanoparticules (nanoparticules cœur-coquille Au@Ag et des nanoparticules de Ag) et des films préparés par pulvérisation cathodique.

Des nanoparticules sphériques de Au@Ag ont été obtenues en réduisant un sel d'argent par l'acide ascorbique en présence de nanoparticules de Au préalablement préparées. Les nanoparticules de Ag sont obtenues également par réduction d'un sel d'argent par l'acide ascorbique en présence de citrate de sodium utilisé comme stabilisant. Les capteurs fabriqués sont sensibles à des mélanges de NH<sub>3</sub> dans N<sub>2</sub> à partir de 1 ppm à température ambiante. La réponse se traduit par une diminution de la résistance électrique des films sensibles en présence de NH<sub>3</sub> et la réponse est réversible jusqu'à 50000 ppm. Le mécanisme de détection envisagé dans le cas des films sensibles à base d'argent est celui qui suggère la présence de jonctions en oxyde d'argent entre les particules métalliques. Cette hypothèse n'a pas pu être vérifiée par des moyens expérimentaux. Une deuxième hypothèse suggère que la variation de la résistance du film sensible, en présence du gaz cible, est due à l'augmentation de la diffusion diffuse des électrons de conduction.

Au terme de cette thèse de nombreuses perspectives sont envisageables en ce qui concerne l'amélioration des performances des capteurs fabriqués et les travaux supplémentaires pouvant être réalisées sur les capteurs préparés pour une meilleure caractérisation des couches et des performances de détection. On citera:

- des mesures précises de temps de réponses  $t_{res}$  et de retour  $t_{rec}$ .
- des mesures dans des atmosphères à humidité contrôlée afin de mieux en comprendre l'effet sur les performances de détection.
- des tests de détection des capteurs d'ammoniac à base d'argent sous des mélanges NH<sub>3</sub>/air afin d'examiner l'effet de l'oxygène de l'air sur les réponses.
- des mesures de durée de vie des capteurs : cycles d'exposition H<sub>2</sub>-gaz vecteurs / NH<sub>3</sub>-gaz vecteurs successifs.
- des mesures de détection en présence simultanée de plusieurs gaz réducteurs.

Une autre voie pour améliorer la sensibilité pourrait être l'ajout de dopants comme cela est couramment mis en œuvre pour les matériaux semi-conducteurs utilisés dans la fabrication des capteurs.

Il est possible d'élaborer d'autres capteurs à base d'autres matériaux sensibles tels que CeO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>... qui peuvent être mis en œuvre sous forme de films de nanoparticules obtenus par la méthode de Langmuir-Blodgett pour la détection de différents gaz tels que NH<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>S, ...

La méthode d'assemblage en film 2D peut être optimisée en utilisant une "vraie" cuve de Langmuir-Blodgett. Il est également possible d'assembler les nanoparticules d'une manière

différente, par exemple en les greffant sur des substrats ou en les déposant sur des microstructures en silicium tels que les différents modèles des structures gravées sur silicium.





## Annexes

1-Méthodes de caractérisations:

1-1-Microscopie électronique:

La microscopie optique ne peut être utilisée pour imager les objets que nous synthétisons en raison de leur taille submicronique (de l'ordre de quelques centaines de nanomètres). Les objets de cette taille peuvent être imagés par la microscopie électronique (grossissement  $\times 120000$ ). Les microscopies électroniques utilisées au cours de ce travail sont la microscopie électronique à transmission et à balayage.

1-1-1-Microscopie électronique à transmission:

Le microscope électronique en transmission (MET) utilise un faisceau d'électron à haute tension, émis par un canon à électrons. Des lentilles électromagnétiques sont utilisées pour focaliser le faisceau d'électrons sur l'échantillon. En traversant l'échantillon et les atomes qui le constituent, le faisceau d'électrons produit différentes sortes de rayonnements. En général, seuls les électrons transmis sont alors analysés par le détecteur, qui traduit le signal en image contrastée.

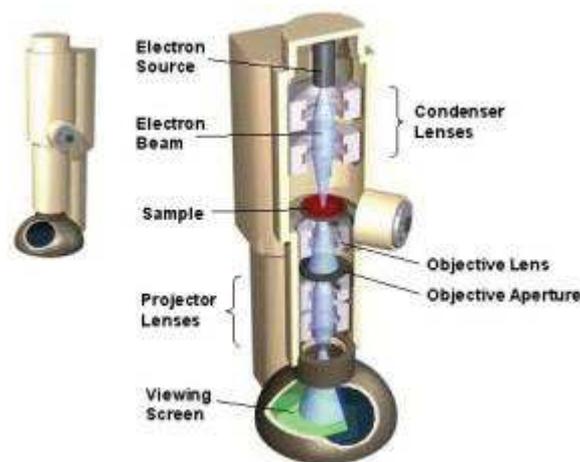


Figure 1: Représentation schématique d'un microscope électronique à transmission.

Le microscope électronique à transmission utilisé pour imager les nanoparticules préparées est de de marque «Jeol» modèle 1200EX2 utilisant un canon à électrons (permettant la production du faisceau électronique) à une tension d'accélération de 100 KV. Les images ont été capturées avec une caméra de marque SIS Olympus modèle Quemesa. La résolution point à point du MET est de 0,4 nm et sa résolution sur réseaux est de 0,2 nm.

La caméra numérique possède un capteur CCD de 11 Mpx. Le JEOL 1200EX2 a été utilisé en mode champ clair. L'échantillonnage en microscopie électronique en transmission se fait par dépôt d'une goutte de suspension de nanoparticules sur une face d'une grille en cuivre «Agar Scientific». La grille en cuivre est formée d'une face où un film de carbone a été déposé. La goutte de nanoparticules est placée sur cette face contenant le film de carbone. Ce film permet de maintenir l'échantillon sur un substrat présentant une bonne conductivité électronique et une transparence vis-à-vis du faisceau d'électrons. Les tailles des nanoparticules sont mesurées à l'aide d'un logiciel de traitement d'image «Image J». Les mesures sont effectuées sur une population d'au moins 100 nanoparticules.

#### 1-1-2 Microscopie électronique à balayage:

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de microscopie électronique capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon. Le MEB est généralement utilisé pour étudier la morphologie d'une surface ou d'un objet et également la composition chimique (microanalyse X). Un faisceau d'électrons incident de quelques dizaines de kilovolts balaye la surface de l'échantillon qui réémet tout un spectre de particules et de rayonnement : électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, électrons Auger et rayons X. La détection (synchronisée avec le balayage du faisceau primaire) de ces différentes particules ou rayonnement permet d'obtenir une image de la surface de l'échantillon. Les informations apportées par cette image dépendent de l'émission détectée.

#### Électrons secondaires

Lors d'une collision entre les électrons primaires du faisceau et les atomes de l'échantillon, un électron primaire peut céder une partie de son énergie à un électron peu lié de la bande de conduction de l'atome cible, provoquant l'éjection de ce dernier (appelé électron secondaire). Les électrons secondaires ont une faible énergie (inférieure à 50 eV) et sont émis en très grand nombre. Étant donné qu'ils proviennent des couches superficielles (profondeur d'échappement inférieure à quelques nanomètres), les électrons secondaires sont très sensibles à la topographie de l'échantillon, c'est pourquoi leur détection fournit une image dont le contraste est lié à la topographie.

## Electrons rétrodiffusés

Les électrons rétrodiffusés sont des électrons résultant de la diffusion quasi élastique des électrons du faisceau primaire avec les noyaux des atomes en surface de l'échantillon. Ces électrons sont réémis dans une direction proche de leur direction d'origine avec une faible perte d'énergie. Les électrons rétrodiffusés ont donc une énergie proche de l'énergie du faisceau primaire et ont une profondeur d'échappement de l'ordre de 100 nm. Le taux de rétrodiffusion étant directement lié au numéro atomique des atomes constituant l'échantillon, la détection des électrons rétrodiffusés fournit une image dont le contraste est lié à la composition chimique de l'échantillon. Cette particularité permet une analyse qualitative de l'homogénéité chimique d'un échantillon.

## Microanalyse X

Le bombardement de la surface d'un échantillon par des électrons primaires de haute énergie conduit également à l'émission de rayons X, dont la longueur d'onde est caractéristique des atomes cibles. L'analyse de ces rayons permet d'obtenir des informations sur la nature chimique de l'atome.

## Electrons Auger

Lors de la collision entre un atome de l'échantillon et un électron primaire, un électron d'une couche profonde de l'atome cible peut être éjecté (électron Auger). Les électrons Auger possèdent une énergie caractéristique de l'atome qui les a émis. Ils permettent ainsi d'obtenir des informations sur la composition chimique de la surface de l'échantillon.

Les clichés en microscopie électronique à balayage sont obtenus en utilisant un appareil «Hitachi S4800» équipé d'un détecteur d'électrons secondaires et rétrodiffusés. La tension de travail varie entre 0,1 et 30 KV. Le grossissement maximal atteint est de 800 K. Pour une différence de potentiel appliquée de 15 KV, la résolution obtenue est de 1 nm. Les échantillons ne sont pas suffisamment conducteurs vis-à-vis du faisceau d'électrons incidents. Une fine couche de platine est alors déposée à la surface des films à imager à l'aide d'un pulvérisateur cathodique «Mini Sputter Coater SC7620» de «Quorum Technologies» avec un courant de plasma de 30 mA pendant 30 s.

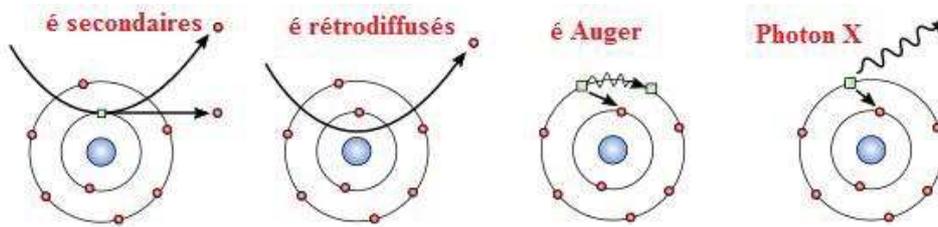
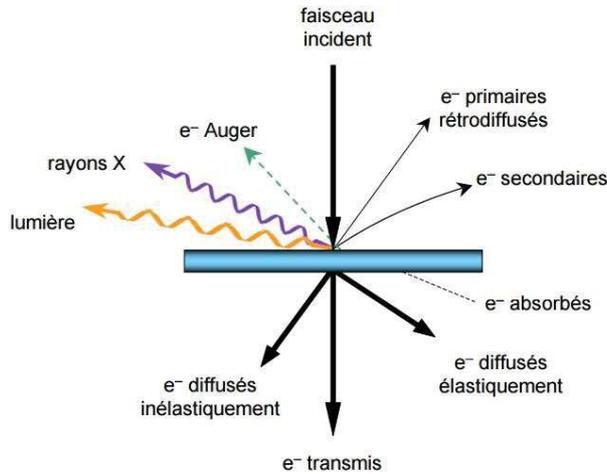


Figure 2: Interactions électron-matière se produisant lors d'une observation en microscopie électronique.

Micro-analyse par diffraction X (Energy Dispersive X-Ray-EDX) :

La composition chimique des couches de nanoparticules préparées a été déterminée à l'aide d'un microscope à balayage environnemental analytique «FEI Quanta EFG 200». Les surfaces sont d'abord observées au MEB, ensuite, les micro-analyses sont effectuées. Ces analyses sont basées sur l'acquisition d'au moins trois spectres de rayonnement X sur trois zones différentes de la surface étudiée. Les valeurs présentées correspondent à la moyenne calculée pour chaque surface analysée.

Elément	C	N	O	F	S	Cl	Ti	Ru	Ir	Pt
Erreur (Wt%)	0,42	0,98	0,75	0,49	0,10	0,27	0,71	0,70	0,44	0,49

## 1-2-UV-Visible:

La spectrométrie UV/visible est une méthode simple et rapide, qui fournit des informations sur la nature chimique, les propriétés physico-structurales, et les caractéristiques optiques des matériaux. Elle permet de mettre en évidence les modes de vibration caractéristiques d'un composé. Les photons mis en jeu ont les longueurs d'onde dans le domaine de l'ultraviolet (200 nm – 400 nm), du visible (400 nm- 750 nm) ou du proche infrarouge (750 nm-1400 nm). Soumis à un rayonnement dans cette gamme de longueurs d'onde, les molécules, les ions ou les complexes sont susceptibles de subir une ou plusieurs transitions électroniques. Les substrats analysés sont le plus souvent en solution, mais peuvent également être en phase gazeuse et plus rarement à l'état solide.

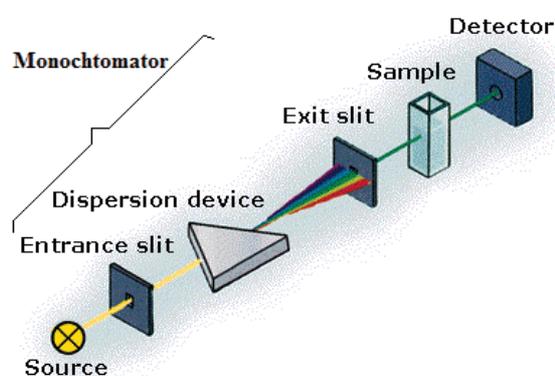


Figure 3: Schéma d'un spectromètre UV-Visible.

Les spectres UV-Visibles ont été obtenus en utilisant un spectrophotomètre « Jasco V-670 Spectrophotometer ». Les échantillons ont été placés dans des cuves Fisherbrand. Les spectres UV-Visibles sont enregistrés à des longueurs d'ondes entre 350 et 900 nm.

## 1-3-Diffraction des rayons X (DRX):

La diffraction de rayons X est une technique d'analyse chimique, sans effets destructeurs, destinée à caractériser les matériaux cristallins. Elle donne des informations sur les structures, les phases, les orientations privilégiées du cristal (texture) et d'autres paramètres structuraux comme la taille moyenne du grain, la cristallinité, la tension et les défauts des cristaux. Cette technique est basée sur les interactions rayonnement-matière. Les pics de diffraction des rayons X sont produits par interférence constructive d'un faisceau monochromatique de rayons X diffusé à des angles spécifiques de chaque jeu de plans réticulaires compris dans un échantillon. Les directions pour lesquels les interférences sont constructives se manifestent par des pics de diffraction sous condition de respect de la loi de Bragg ou condition de Bragg :

$$2 \times d \times \sin\theta = n \times \lambda \text{ Loi de Bragg}$$

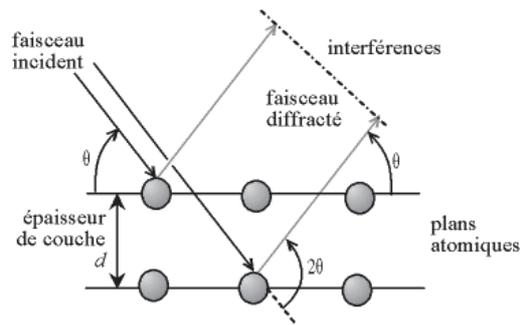


Figure 4: Loi de Bragg.

Avec

- $d$  = distance inter-réticulaire ou distance entre deux plans atomique cristallographiques
- $\theta$  = angle de Bragg ou position du pic de diffraction ( $2\theta$ ) : angle entre le rayon incident et le plan cristallographique
- $n$  = ordre de réflexion (entier) : nombre de plans cristallographiques qui permet à deux rayons parallèles incidents de rester en phase
- $\lambda$  = longueur d'onde du rayonnement X incident :  $\lambda_{CuK\alpha} = 1,54056 \text{ \AA}$

Les intensités des pics sont déterminées par la distribution des atomes à l'intérieur du réseau. Par conséquent, le schéma de diffraction des rayons X est l'empreinte digitale du dispositif atomique périodique dans un matériau donné.

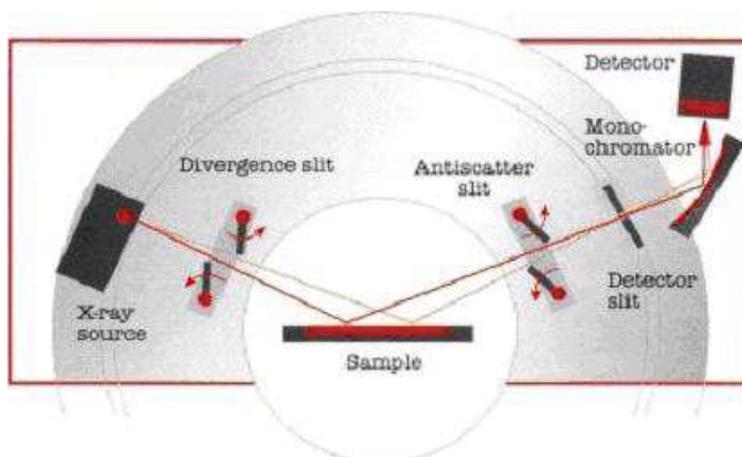


Figure 5: Schéma représentatif d'un diffractomètre de rayons X.

La caractérisation par diffraction des rayons X a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre de type «Philips X'pert» utilisé en géométrie Bragg-Brentano. Le traitement des

diffractogrammes obtenus s'est fait à l'aide d'un logiciel HighScore Plus. Les échantillons analysés sont des poudres obtenues après filtration et rinçage des différentes suspensions colloïdales des nanoparticules préparées.

#### 1-4- Désorption thermo programmée (TPD)

La désorption thermo programmée est une technique d'étude des espèces adsorbées à la surface d'un solide qui consiste à chauffer progressivement un échantillon préalablement recouvert de molécules adsorbées afin d'observer la désorption de ces molécules provoquée par l'élévation de température. Les mesures de la thermo désorption ont été réalisées avec un appareil 2910 Autochem de Micromeritics. L'AutoChem II 2920 réalise la réduction à température programmée (TPR), la désorption (TPD), et l'oxydation (TPO).

#### 1-5-Technique de la pointe chaude:

La technique de pointe chaude a été utilisée afin de vérifier l'existence d'un oxyde d'argent de type p. Il s'agit d'une technique rapide et très utilisée pour la détermination du type des porteurs de charge dans les matériaux semi-conducteurs. Le principe de cette technique repose sur l'effet thermo électrique. Ce dernier a un signe différent pour chaque type de porteur ce qui permet la détermination du type du semi-conducteur. Les outils nécessaires pour effectuer cette expérience sont un milliampèremètre ou un galvanomètre et un fer à souder qui sert à chauffer l'une des électrodes du milliampèremètre/ galvanomètre. Le câblage se fait de manière à relier la pointe chaude à la borne positive du multimètre alors que la pointe froide est reliée à la borne négative du galvanomètre. Les deux pointes sont positionnées à la surface du semi-conducteur. Si le semi-conducteur est de type n, le milliampèremètre indique une valeur positive du courant, par contre s'il s'agit d'un semi-conducteur de type p, une valeur négative est lue. Ces observations sont expliquées par le mouvement des porteurs de charge à travers le semi-conducteur. Du côté chaud, ces derniers ont plus d'énergie cinétique, ils ont donc tendance à diffuser vers le côté froid. Si les électrons sont les porteurs majoritaires, ils diffusent loin de la pointe chaude, et c'est la pointe froide qui fournit les charges négatives ce qui correspond à une valeur positive indiquée par le milliampèremètre. Dans l'autre cas, si les trous diffusent loin de la pointe chaude, la pointe froide produit les charges positives ce qui correspond à la lecture d'une valeur négative du courant [1].

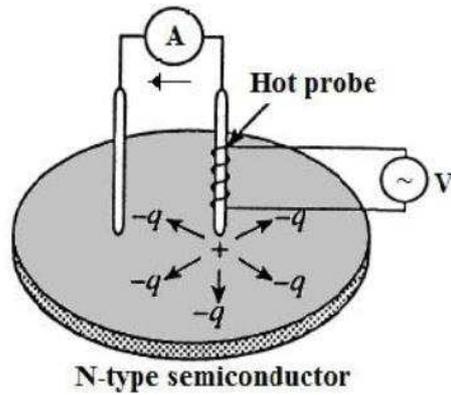


Figure 6: représentatif du dispositif expérimental correspondant à la technique de pointe chaude.

Cette technique a été utilisée pour déterminer le type de l'oxyde de zinc dans les films à base de nanoparticules Au@ZnO et pour vérifier l'existence d'un oxyde d'argent de type p dans les films à base de nanoparticules Au@Ag. Or les mesures  $I=f(E)$  ainsi que les courbes  $R=f(\Delta T)$  ont montré que les deux films ont un comportement métallique, dans ce cas la technique de pointe chaude n'est pas fiable.

## 2- Préparation des substrats avec microélectrodes interdigitées par photolithographie:

Le substrat brut est un wafer en verre, quartz fondu de «Schott» de 10 cm de diamètre. Les électrodes interdigitées sont déposées à la surface des substrats en verre par photolithographie. Les différentes étapes de préparation sont réalisées en salle blanche. La salle blanche est équipée d'un système de ventilation qui permet de minimiser l'introduction, la génération et la rétention de microparticules à l'intérieur. La salle blanche dans laquelle les substrats ont été préparés est celle de l'IES (Institut d'Electronique du Sud) de l'université de Montpellier. La photolithographie est l'ensemble des opérations permettant de transférer une image (généralement présente sur un masque) vers un substrat. Les différentes étapes du dépôt des électrodes interdigitées sont représentées dans la Figure 7. L'image représentée sur le masque est le dessin de plus d'une centaine de puces équipées de microélectrodes inter-digitées. Ce modèle est transféré sur le wafer en verre à l'issue des différentes étapes de photolithographie. La première étape de ce procédé de photolithographie est de traiter le wafer en verre par une solution piranha (70 % de  $H_2SO_4$  + 30 % de  $H_2O_2$ ) pendant 30 minutes. Le wafer est ensuite rincé plusieurs fois à l'eau ultra-pure, puis séché sous flux d'azote puis à l'aide d'une plaque chauffante à  $100^\circ C$  pendant 1 min. Une résine négative photosensible « AZ nLOF 2020 » de « AZ Electronics Materials » est déposée par spin-coating sur le wafer.

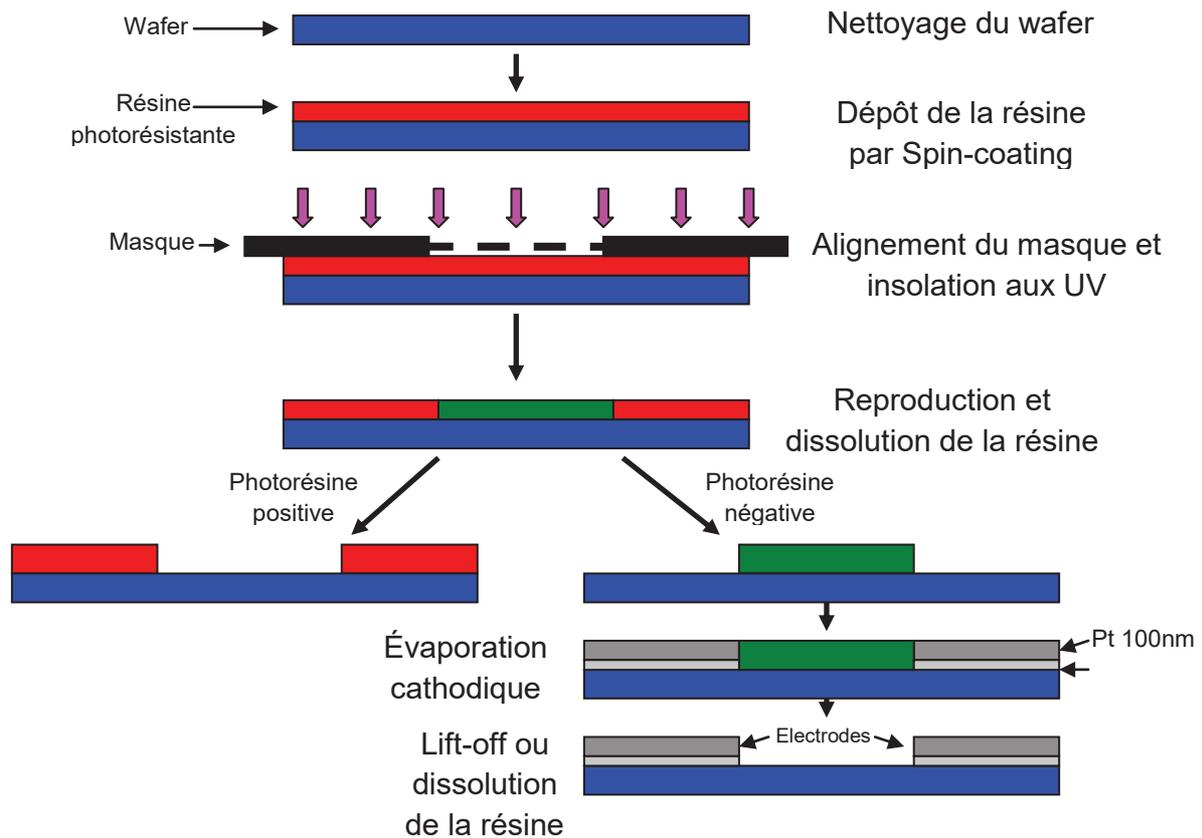


Figure 7: Etapes de la photolithographie.

Le dépôt est réalisé à 5000 tours/min pendant 30 s. Le film de résine est séché sur la plaque chauffante à 110°C pendant 1 min. Le masque est aligné sur le wafer recouvert du film de résine à l'aide du dispositif d'insolation. Ce dispositif d'alignement et d'insolation est un appareil « EVG 620 Newport 400W ». Une fois le masque et le wafer alignés, l'insolation ou exposition aux ultra-violets UV a lieu pendant 5 s. Le wafer subit alors un recuit d'inversion sur la plaque chauffante à 110°C pendant 1 min. Ce recuit favorisera la dissolution de la surface non-exposée. Le développement, c'est-à-dire la dissolution de la résine photosensible sur les zones non-exposées aux UV a lieu dans un bain de développeur « AZ 726 MIF » de « AZ Electronics Materials » (mélange de solvants) pendant au moins 1 min et 15 s. Le wafer est alors rincée plusieurs fois à l'eau ultra-pure et séché au flux de N<sub>2</sub>. Après vérification au microscope optique de la bonne dissolution des zones qui vont accueillir les microélectrodes, le wafer est placé dans le bâti d'évaporation métallique sous vide. Le dépôt métallique est constitué de 15 nm de chrome et 100 nm de platine. Le chrome favorise l'accroche ou l'adhérence et le platine constitue les microélectrodes. Le wafer subit enfin une étape de lift-off dans un bain d'acétone qui permet la dissolution de toute la résine. Des étapes de brossages et/ou de passages en bain à ultrasons permettent de nettoyer parfaitement le wafer des résidus ou limailles métalliques. Le wafer est alors recouvert une nouvelle fois d'une

résine protectrice par spin-coating pour protéger les microélectrodes déposées. Enfin, le wafer est découpé par la société « Kloé » basée sur Montpellier en substrats de 6x7 mm. Les substrats sont alors prêts à accueillir les couches sensibles.

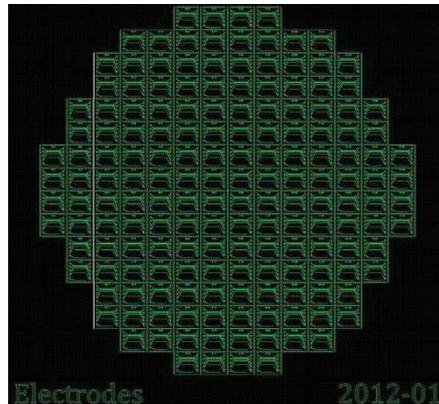


Figure 8: Représentation du dessin du masque de photolithographie.

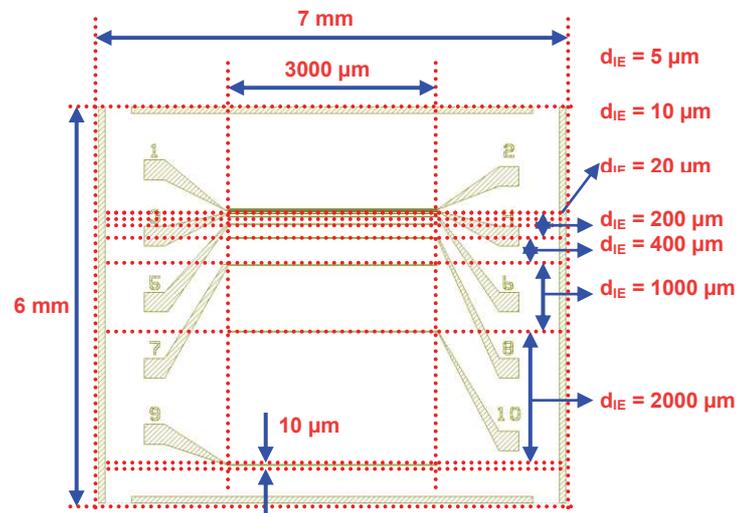


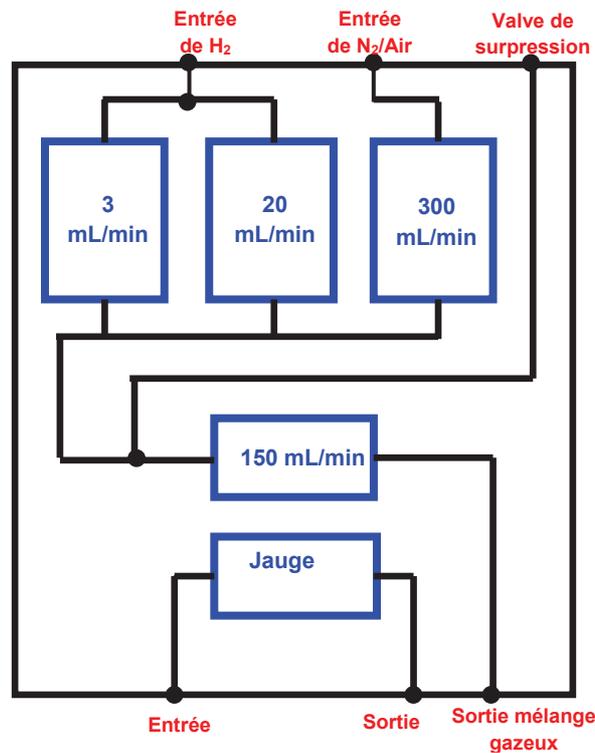
Figure 9: Représentation du dessin des puces avec microélectrodes interdigitées.

3- Mesures électriques de détection:

3-1 Détection de  $H_2$ :

Les capteurs fabriqués, dédiés à la détection de  $H_2$ , sont testés à l'aide d'un dispositif spécial appelé «boite de mélange». Il s'agit d'une boîte qui génère différentes concentrations de mélange gazeux hydrogéné dans une gamme de concentration de 0,1% à 100% de  $H_2$  dans du  $N_2$  ou de l'air synthétique. La boîte de mélange est constituée de deux jeux de mass-flow de « Bronkhorst High Tech » permettant de produire de fortes et de faibles concentrations de  $H_2/N_2$  or  $H_2/Air$  : le flux maximum est de 300 mL/min pour le  $N_2$  ou l'air et 20 mL/min pour le  $H_2$  dans la gamme de concentration de 100% à 5% , et de 300 mL/min pour le  $N_2$  ou l'air et 3 mL/min pour  $H_2$  dans la gamme de concentration de 5% à 0,1%. À la concentration

spécifique de 5% de  $H_2$  dans  $N_2$  ou air, les mesures de détection sont systématiquement répétées afin de vérifier l'exactitude et la fiabilité des mass-flow. À la sortie de la boîte de mélange, les performances de détection des capteurs sont réalisées dans une cellule de mesure de flux en Plexiglas équipée d'une entrée et d'une sortie de gaz, et permettant le passage de fils de cuivre pour les mesures électriques. Les mesures électriques, quant à elles, sont obtenues à l'aide d'un potentiostat-galvanostat « PGSTAT100 » de « Metrohm Autolab B.V. » piloté par le logiciel « General purpose Electrochemical System GPES » de « Eco Chemie B.V. ». Sauf mention particulière, une différence de potentiel de 0,5V est appliquée entre les électrodes interdigitées des substrats pour mesurer le courant passant à travers la couche sensible. Différents mélanges gazeux hydrogénés sont hydratés à l'aide d'un dispositif de bullage dans de l'eau et sont testés en mesures électriques afin de prévenir les différents capteurs de la sensibilité à l'humidité.



**Figure 10: Représentation schématique de la boîte de mélange.**

### 3-2 Détection de $NH_3$ :

Un banc de dilution de gaz à cascade a permis de générer des mélanges de  $NH_3$  dans  $N_2$ . Le banc de dilution est constitué de six masse-flow «BROOKS» permettant de produire des concentrations de  $NH_3$  dans  $N_2$  entre 1 et 50 000 ppm. Le mélange  $NH_3/N_2$  préparé passe dans

la cellule de mesure en plexiglass à un débit constant de 100 mL/min. Les mass-flow sont contrôlés par des électrovannes, lesquelles sont pilotées par un logiciel «FC power».

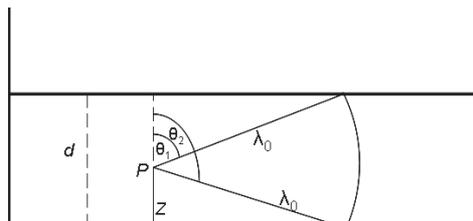


#### 4- Modèles décrivant la conduction des électrons dans les films métalliques fins:

Résistivité des films métalliques purs :

Les propriétés de transport des électrons au sein des films métalliques fins ont fait l'objet de plusieurs études [2, 3]. La première formule empirique décrivant la conductivité des électrons de conduction au niveau des films métalliques a été établie par Thomson en 1901 [4, 5]. Les hypothèses qu'il a émises afin d'établir sa formule sont les suivantes :

- (i) Quand un électron entre en collision avec la surface du film, la probabilité de sa diffusion dans le solide avec un angle  $d\omega$  est  $d\omega/2\mathcal{D}$ . La diffusion est indépendante des trajectoires initiales et finales de l'électron.
- (ii) Le libre parcours moyen d'un électron dans le film est constant ( $\lambda_0$ ).
- (iii)  $\lambda_0$  est supérieure à l'épaisseur du film  $d$ .



**Figure 11: Diffusion diffuse des électrons de la surface dans le modèle de Thomson[5].**

Le libre parcours moyen est donné par les relations suivantes :

$$\lambda = \begin{cases} \frac{d-z}{\cos \theta} & 0 \leq \theta \leq \theta_1 \\ \lambda_0 & \theta_1 \leq \theta \leq \theta_2 \\ \frac{-z}{\cos \theta} & \theta_2 \leq \theta \leq \pi \end{cases}$$

Le libre parcours moyen est obtenue en considérant la valeur moyenne de  $\lambda$  sur tous les angles  $\theta$  et toutes les distances  $z$ . Le libre parcours moyen global des électrons de conduction est :

$$(1) \bar{\lambda} = \frac{d}{2} \left( \log \frac{\lambda_0}{d} + \frac{3}{2} \right)$$

Et la relation qui lie la conductivité au libre parcours moyen est la suivante:

$$(2) \frac{\sigma}{\sigma_0} = \frac{d}{2\lambda_0} \left[ \log \frac{\lambda_0}{d} + \frac{3}{2} \right] \text{ Relation de Thomson}$$

Avec

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \text{conductivité globale du film}$$

$$\sigma_0 = \frac{1}{\rho_0} = \text{conductivité du matériau massif}$$

$\lambda_0$  = libre parcours moyen des électrons de conduction dans le bulk

$d$  = épaisseur du film

Cette relation a été examinée ultérieurement par Fuchs avec plus de détails [2]. Il considère que les hypothèses émises par Thomson sont incorrectes pour les raisons suivantes :

- (i) Il faut considérer tous les électrons du métal et moyenner leurs libres parcours plutôt que de prendre la moyenne de tous les libres parcours d'un électron donné comme suggéré par Thomson.
- (ii) Les libres parcours commençant à partir de la surface ont été négligés dans le modèle de Thomson.

- (iii) La distribution statistique du libre parcours moyen dans le bulk du métal est également négligée.

Le libre parcours moyen global dans ce cas est :

$$(3) \bar{\lambda} = t \left( \log \frac{\lambda_0}{d} + 1 \right)$$

Et l'équation reliant la conductivité au libre parcours moyen proposée par Fuchs est :

$$(4) \frac{\sigma}{\sigma_0} = \frac{3}{4} \frac{d}{\lambda_0} (1 - \varepsilon) \log \left( \frac{\lambda_0}{d} \right)$$

$\bar{\lambda}$  et  $\varepsilon$  sont le libre parcours moyen global des électrons de conduction et la proportion d'électrons de conduction diffusée d'une manière élastique à la surface, respectivement.

E.H Sondheimer a repris le modèle de Fuchs et a introduit un paramètre  $p$  [6]. Il s'agit du paramètre spéculaire. Le modèle de Fuchs-Sondheimer décrit qualitativement le comportement des électrons de conduction. Il suppose qu'il existe deux types de diffusions. Une partie des électrons est diffusée d'une manière spéculaire avec une probabilité  $p$ . Ce processus ne contribue pas à la résistance de surface. Les électrons de conduction peuvent également être diffusés d'une manière diffuse avec une probabilité  $1-p$ . Contrairement à la diffusion spéculaire, ce type de diffusion constitue une contribution de surface à la résistance [3, 7, 8].

La conductivité est donnée par la relation

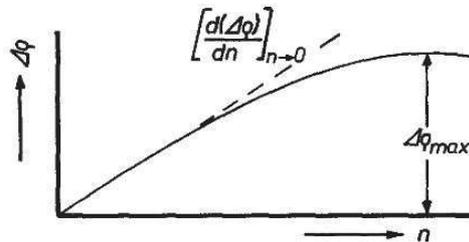
$$(5) \frac{\sigma_0}{\sigma} = \frac{\rho}{\rho_0} = 1 + \frac{3}{8} \frac{\lambda_0}{d} (1 - p) \quad \text{si } d \gg \lambda_0$$

$$(6) \frac{\sigma_0}{\sigma} = \frac{\rho}{\rho_0} = \frac{4}{3} \frac{\lambda_0}{d} \frac{(1 - p)}{(1 + p)} \frac{1}{\log \left( \frac{\lambda_0}{d} \right)} \quad \text{si } d \ll \lambda_0$$

Changement de Résistivité due à l'adsorption de gaz :

La présence de molécules de gaz, à la surface des films métalliques, entraîne toujours une augmentation de leur résistance car l'adsorption de ces dernières induit une modification de la conductivité électrique de surface. Cette adsorption de surface est plus facilement détectable avec un film mince [8, 9]. Les effets de surface sur la résistivité des films métalliques peuvent

être observés dans la gamme d'épaisseur  $10 < d < 40$  à  $50$  nm [4]. Dans le cas des films minces, une dépendance entre le changement de la résistivité et le taux de couverture en molécules de gaz a été établie expérimentalement (Figure ).



**Figure 12: Augmentation de la résistivité en fonction du taux de couverture en gaz [10].**

Les courbes trouvées expérimentalement peuvent être caractérisées par leurs constantes de proportionnalité  $[d(\Delta\rho)/dn]_{n \rightarrow 0}$ . Plusieurs modèles ont été proposés pour calculer ces constantes et expliquer d'une manière qualitative l'augmentation de la résistance.

Un modèle proposé par Suhrmann considère la réduction de la densité d'électrons de conduction [10, 11]. Il explique que la liaison entre l'adsorbat et l'adsorbant est essentiellement polaire. Il suppose l'existence d'une transition directe des électrons de conduction à partir du métal vers les molécules adsorbées réduisant ainsi le nombre des électrons libre dans le métal. Dans ce modèle, le libre parcours moyen et l'épaisseur du film sont considérés invariables.

La formulation quantitative de ce modèle est définie par les équations suivantes :

$$(7) \quad \frac{\Delta\rho}{\rho} = \frac{-2}{3} \frac{\Delta N}{N}$$

Avec  $N$  = la densité des électrons.

Si  $N$  est remplacé par  $S$ , la relation devient

$$(8) \quad \frac{\Delta\rho}{\rho} = \frac{-2}{3} \frac{\Delta S}{S}$$

$S$  = Nombre d'électrons libres

S augmente de manière proportionnelle avec le nombre d'atomes de métal et par conséquent S est proportionnelle à l'épaisseur du film

$$(9) S \propto d$$

De plus, pour de faibles quantités de gaz,  $\Delta S$  devrait varier d'une manière proportionnelle aux taux de couverture étant donné que les électrons de transition sont directement couplés au processus d'adsorption, d'où

$$(10) \Delta S \propto n$$

La combinaison des relations (8), (9) et (10) donne :

$$(11) \frac{\Delta \rho}{\rho} = K_1 \frac{n}{d}$$

Il en résulte

$$(12) \left[ d \left( \frac{\Delta \rho}{\rho} \right) / dn \right]_{n \rightarrow 0} = \frac{K_1}{d}$$

Ce modèle a été critiqué par d'autres auteurs sur la base que les molécules adsorbées sont aussi capables de donner des électrons de conduction au métal ce qui résulterait plutôt en une diminution de la résistance. Des calculs ultérieurs ont montré que le changement de la densité des électrons reste limité au voisinage immédiat de la surface.

Sachtler propose un autre modèle décrivant un changement de l'épaisseur effective du film [10, 11]. Il suppose que la couche métallique la plus élevée de la maille métallique perd partiellement ou complètement ses propriétés métalliques suite à la fixation chimique de l'adsorbat. La couche atomique en question ne contribue plus à la conductivité. Par conséquent, l'épaisseur effective du film diminue.

La formulation quantitative de ce modèle prend en considération la dépendance entre la résistivité du film et les paramètres de dépôt (épaisseur+température de frittage) qui est établie de manière expérimentale. Cette dépendance est décrite par la fonction (13)

$$(13) \frac{\rho}{\rho_0} = f(d, AT)$$

$$(14) \rho_0 \cdot \alpha N^{-2/3} \lambda_0^{-1}$$

Ainsi

$$(15) \rho \alpha \frac{f(d, AT)}{N^{2/3} \lambda_0}$$

La dérivée logarithmique de (15) par rapport à l'épaisseur donne

$$(16) \frac{1}{\rho} \frac{\Delta \rho}{\Delta d} = \frac{1}{f(d, AT)} \frac{f(d, AT)}{\Delta d} = h \frac{f(d, AT)}{d}$$

En prenant en considération que l'épaisseur  $\Delta d$  diminue d'une manière proportionnelle avec le taux de couverture

$$(17) \Delta d \propto n$$

L'équation (16) peut être écrite de la manière suivante :

$$(18) \frac{\Delta \rho}{\rho} = K_2 h(d, AT) \frac{n}{d}$$

$$(19) \left[ d \left( \frac{\Delta \rho}{\rho} \right) / dn \right]_{n \rightarrow 0} = K_2 h \frac{(d, AT)}{d}$$

Fuchs et Sondheimer présentent une théorie afin d'interpréter la diminution de la résistivité des films métalliques suite à l'adsorption d'espèces. Il s'agit de la diffusion diffuse des électrons de conduction à la surface des films [2, 10, 12]. Les électrons de conduction sont considérés comme des électrons libres qui sont diffusés à la surface avec des points de diffusion aléatoires tels que les défauts de surface, les impuretés, les dislocations, etc [2, 7]. Les adsorbats et les défauts de surface changent les conditions de réflexion des électrons de conduction à la surface du métal en diminuant les paramètres spéculaires qui se traduit par une augmentation de la résistance [5, 8, 10].

La surface est considérée comme étant lisse et formée de plans parallèles. Selon ce modèle l'adsorption de gaz ne peut que diminuer, le paramètre spéculaire  $p$  décrivant la réflexion spéculaire des électrons de conduction. La description quantitative de ce modèle est décrite à partir de la relation (5)

$$\Delta\rho = \frac{-3}{8} \frac{\rho_0 \lambda_0}{d} \Delta p$$

$$(20) \Delta p \propto n$$

Il en découle

$$(21) \Delta\rho = K_3 \rho_0 \lambda_0 \frac{n}{d}$$

Par conséquent

$$(22) \left[ \frac{d(\Delta\rho)}{dn} \right]_{n \rightarrow 0} = K_3 \rho_0 \frac{\lambda_0}{d}$$

#### 4-Références bibliographiques:

1. Axelevitch, A. and G. Golan, *Hot-probe method for evaluation of majority charged carriers concentration in semiconductor thin films*. Facta universitatis-series: Electronics and Energetics, 2013. **26**(3): p. 187-195.
2. Ohring, M., *Materials science of thin films*. 2001: Academic press.
3. Thomson, J. *On the theory of electric conduction through thin metallic films*. in *Proc. Cambridge Philos. Soc.* 1901.
4. Sondheimer, E.H., *The mean free path of electrons in metals*. Advances in Physics, 1952. **1**(1): p. 1-42.
5. Grabhorn, H., et al., *Variation of the dc-resistance of smooth and atomically rough silver films during exposure to C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>*. Surface science, 1992. **264**(3): p. 327-340.
6. Cabrera, A., et al., *Resistance change of cobalt and niobium films when exposed to hydrogen and carbon monoxide*. Physical Review B, 1997. **55**(20): p. 13999.
7. Fuchs, K. *The conductivity of thin metallic films according to the electron theory of metals*. in *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*. 1938. Cambridge Univ Press.
8. Diesing, D., et al., *Reversible resistivity change of thin silver films in the spatial afterglow of a nitrogen discharge*. Thin Solid Films, 2002. **409**(2): p. 243-247.
9. Wissmann, P., *The electrical resistivity of pure and gas covered metal films*, in *Surface Physics*. 1975, Springer. p. 1-96.
10. Persson, B., *Surface resistivity and vibrational damping in adsorbed layers*. Physical Review B, 1991. **44**(7): p. 3277.
11. Cottey, A., *The electrical conductivity of thin metal films with very smooth surfaces*. Thin Solid Films, 1968. **1**(4): p. 297-307.
12. Gland, J.L., B.A. Sexton, and G.E. Mitchell, *Ammonia adsorption on the Ag(110) surface*. Surface Science, 1982. **115**(3): p. 623-632.





## Capteurs à base d'assemblages discontinus organisés pour la détection spécifique de gaz

### Résumé

La détection et la surveillance des gaz est un enjeu important tant pour la sécurité industrielle que pour la protection de l'environnement et des personnes. Le dihydrogène, prend une place de plus en plus importante en tant que combustible et vecteur énergétique mais il est extrêmement inflammable et explosif dans un large domaine de 4 à 75% dans l'air. De même, l'ammoniac est très utilisé dans l'industrie comme gaz réfrigérant ou comme élément de base pour la production chimiques d'autres composés. Ce gaz présente des risques sur l'environnement et sur les êtres vivants et peut former des mélanges explosifs avec l'air dans les limites de 15 à 28% en volume. Les capteurs de gaz permettant d'indiquer la présence et/ou la quantification de ces gaz prennent alors toute leur importance. Dans la continuité de nos nombreux travaux sur les capteurs résistifs à base d'assemblages discontinus de nano-objets, l'objet de ce travail de thèse a été de préparer des capteurs résistifs pour la détection de  $H_2$  et  $NH_3$ . Ces capteurs sont à base d'assemblages 2D de nanoparticules de compositions complexes. Trois types de nanoparticules cœur-coquille ont été synthétisés :  $Au@ZnO$ ,  $Au@SnO_2$  et  $Au@Ag$ . Différentes techniques physico-chimiques (UV-Visible/TEM / DRX etc) ont permis de caractériser les particules obtenues. L'étape suivante a consisté à les assembler en monocouches compactes. Les films ont été obtenus par la méthode d'assemblage de Langmuir-Blodgett. Après transfert à la surface d'un substrat en verre supportant des électrodes inter digitées, les performances de détection des capteurs résistifs fabriqués ont été alors évaluées. Les capteurs à base de  $Au@ZnO$  et  $Au@SnO_2$  ont été testés sous  $H_2$ , tandis que les capteurs à base de  $Au@Ag$  l'ont été sous  $NH_3$ . Les capteurs fabriqués ont montré des performances attractives de détection de  $H_2$  et  $NH_3$  dans des gammes de concentration étendues. Une autre contribution importante de ce travail concerne la compréhension des mécanismes de détection. Diverses techniques analytiques, tels que la TPD (Température désorption Programmed) et la TPR (Température de réduction programmée) ont été utilisés pour permettre la discussion des les mécanismes impliqués.

### Mots clés :

**Capteurs résistifs, détection, dihydrogène, ammoniac, nanoparticules cœurs-coquilles, or, oxyde de zinc, oxyde d'étain, argent**

### Gas sensors based on organized assembles for specific gas detection

#### Abstract

Gas sensing and monitoring are important issues for both industrial safety and protection of the environment and human beings. Dihydrogen, is increasingly used as fuel and energy carrier but is extremely flammable and explosive in a wide range of concentration between 4 and 75% in air. Similarly, ammonia is widely used in industry as a cooling gas or as a reagent for the chemical production of other compounds. This gas presents risks to the environment and to living beings and can form explosive mixtures with air within 15 to 28% by volume.

Gas sensors, indicating the presence and /or quantifying these gases, are critical.

In continuation of our work on resistive sensors based on discontinuous assemblies of nano-objects, the aim of this thesis work was to fabricate resistive sensors for the detection of  $H_2$  and  $NH_3$ .

These sensors are based on 2D assemblies of nanoparticles with complex compositions. Three types of core-shell nanoparticles were synthesized:  $Au@ZnO$ ,  $Au@SnO_2$  and  $Au@Ag$ . Different physicochemical techniques (UV-Visible / TEM / DRX etc.) were used to characterize the particles. The next step was to assemble them in compact monolayers. The films were obtained by Langmuir-Blodgett assembling technique. Then, they were transferred onto the surface of a glass slide supporting interdigitated electrodes. Sensing performances of the as-fabricated resistive sensors were evaluated.

Sensors based on  $Au@ZnO$  and  $Au@SnO_2$  nanoparticles were tested towards  $H_2$ , while  $Au@Ag$  based sensors were tested under  $NH_3$ .

The sensors showed attractive sensing performances of  $H_2$  and  $NH_3$  within wide concentration ranges. Another important contribution of this work is the elucidation of detection mechanisms. Various analytical techniques such as TPD (Temperature Programmed Desorption) and TPR (temperature programmed reduction) were used for the discussion of the mechanisms involved.

### Key words:

**Resistive sensors, sensing, hydrogen, ammonia, core-shell nanoparticles, gold, zinc oxide, tin oxide, silver**