

UNIVERSITÉ DE REIMS CHAMPAGNE-ARDENNE

ÉCOLE DOCTORALE SCIENCES DU NUMERIQUE ET DE L'INGENIEUR n°620

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE REIMS CHAMPAGNE-ARDENNE

Discipline : Physique

Spécialité : Sciences des matériaux

Présentée et soutenue publiquement par

Mouna KHIARI

Le 31 mars 2022

Nanocomposites en couches minces à base de ZnO chargé en nanoparticules d'argent : Application à la photocatalyse

Thèse dirigée par **Aomar HADJADJ**

JURY

Mme Anne PONCHEL	Professeur	Université d'Artois	Présidente
Mme Yamin LEPRINCE	Professeur	Université Gustave Eiffel	Rapporteur
M. Mihai LAZAR	Chargé de Recherche HDR	Université de Technologie de Troyes	Rapporteur
M. Martial CLIN	Professeur	Université de Picardie-Jules Verne	Examinateur
Mme Nathalie LEMEE	Maître de Conférences HDR	Université de Picardie-Jules Verne	Examinatrice
M. Aomar HADJADJ	Professeur	Université de Reims Champagne-Ardenne	Directeur
M. Mickaël GILLIOT	Maître de Conférences HDR	Université de Reims Champagne-Ardenne	Co-directeur
M. Michaël LEJEUNE	Maître de Conférences	Université de Picardie-Jules Verne	Co-encadrant

Remerciements

Ce travail a été effectué à l'Unité de Recherche Matériau et Ingénierie Mécanique (MATIM) de l'Université de Reims Champagne-Ardenne (URCA) et au Laboratoire de Physique de la Matière Condensée (LPMC) de l'Université de Picardie-Jules Verne (UPJV). Je remercie M. Boussad ABBES et M. Mimoun EL MARSSI, directeurs, respectivement, de MATIM et du LPMC, de m'avoir accueillie et faite profiter des moyens matériels et humains de leur laboratoire. Je tiens également à remercier la région Grand Est et la région Hauts-de-France qui ont financé le projet PHOTOSOL, support de ce travail de thèse.

Je tiens à remercier Mme Yamin LEPRINCE de l'Université de Gustave Eiffel et M. Mihai LAZAR de l'Université de Technologie de Troyes, d'avoir accepté d'être les rapporteurs de cette thèse. Je remercie également Mme Anne PONCHEL de l'Université d'Artois, M. Martial CLIN et Mme Nathalie LEMEE de l'UPJV, pour avoir accepté de juger ce travail.

Je souhaite remercier très sincèrement mon directeur de thèse, M. Aomar HADJADJ, et mon co-directeur, M. Mickaël GILLIOT, pour m'avoir accueillie et intégrée dans leur équipe. Je leurs en suis très reconnaissante pour le temps qu'ils m'ont accordé. Leur bonne humeur et leur optimisme m'ont toujours encouragée à travailler plus et à avancer durant ces 3 années de thèse. J'adresse un grand remerciement à M. Michaël LEJEUNE qui m'a accueillie et co-encadrée au sein de son équipe au LPMC. A ces trois personnes, je suis très reconnaissante d'avoir été à mes côtés pendant toutes ces années et surtout pendant la période la plus difficile de ma vie, lors du décès de mon père fin 2020.

Je remercie chaleureusement Mme Florica LAZAR, ingénieur de recherche à MATIM, pour son aide dans la caractérisation de mes échantillons. Sa bonne humeur, sa gentillesse ainsi que ses conseils m'ont facilité le travail.

Je remercie également Mme Valérie MANCIER pour son aide et ses conseils sur les nanoparticules et leur caractérisation. Mme Naïma BAABOUCHE, secrétaire de MATIM, était toujours là pour s'occuper des procédures administratives quand c'était nécessaire. Qu'elle trouve ici l'expression de ma gratitude. Sans oublier tous les membres des deux laboratoires, merci à toutes et à tous pour ces bons moments.

Je pense aussi à tous mes collègues docteurs et doctorants pour les bons moments passés ensemble. Dali, Sabrina, Manal, Syrine, Lamia, Sonia, et j'en oublie certainement d'autres, m'ont permis d'effectuer mes recherches dans les meilleures conditions possibles.

Pour ma chère maman qui a toujours cru en moi et qui m'a soutenue et encouragée pour aller toujours plus loin. Je lui dédie ce travail et ma profonde gratitude, ainsi qu'à la mémoire de mon père qui nous a quittés avant de voir sa petite fille arriver au bout de sa thèse. Aucun

mot ne peut exprimer mes sentiments et l'immense reconnaissance qui m'anime. À mon cher père, un grand merci pour tout et plus particulièrement ton encouragement et soutien sans faille.

Un grand merci du fond du cœur à mon mari qui m'a supportée tout le long de cette thèse, qui m'a écoutée quand j'en avais besoin et qui m'a toujours encouragée. Enfin, je n'oublie pas toutes celles et tous ceux qui, de près ou de loin, m'ont tout aussi soutenue durant cette période, Mariam, Aicha, Sarah, Haythem, Jihed et mon ami Ali qui a toujours été à mes côtés.

À toutes et à tous, merci
Mouna

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE.....	7
CHAPITRE I : ZnO ET PHOTOCATALYSE	13
I.1 INTRODUCTION.....	13
I.2 OXYDE DE ZINC.....	13
I.2.1 Intérêt de ZnO.....	13
I.2.2 Techniques de synthèse de couches minces à base de ZnO.....	13
I.2.3 Propriétés cristallographiques de ZnO.....	14
I.2.4 Structure de bandes de ZnO.....	15
I.2.5 Propriétés électriques de ZnO.....	15
I.2.6 Propriétés optiques de ZnO.....	16
I.2.7 Propriétés vibrationnelle de ZnO.....	16
I.2.8 Propriétés photocatalytiques de ZnO.....	17
I.3 NANOCOMPOSITES ZnO/NANOPARTICULES METALLIQUES.....	17
I.3.1 Propriétés des NPs métalliques.....	18
I.3.2 Effets des nanoparticules sur les propriétés physicochimiques de ZnO.....	18
I.3.3 Jonction ZnO-NPs métalliques.....	19
I.3.4 Effets des NPs sur la performance photocatalytique de ZnO.....	19
I.4 LES COLORANTS ORGANIQUES.....	20
I.4.1 Le carmin d'indigo.....	20
I.4.2 Le méthylorange.....	21
I.4.3 L'amoxicilline.....	21
I.5 LA PHOTOCATALYSE HETEROGENE.....	22
I.6 CONCLUSIONS.....	23
CHAPITRE II : PROCEDURE D'ELABORATION ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION	29
II.1 INTRODUCTION.....	29
II.2 SYNTHESE DE FILMS MINCES PAR SOL-GEL.....	29
II.3 TECHNIQUES DE CARACTERISATION STRUCTURALE.....	30
II.3.1 Diffraction des rayons X.....	30
II.3.2 Mesure des propriétés vibrationnelles.....	31
II.3.2.a <i>Spectroscopie Raman</i>	31
II.3.2.b <i>Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)</i>	32
II.4 CARACTERISATION MICROSTRUCTURALE ET TOPGRAPHIQUE.....	32
II.4.1 Microscopie électronique à balayage.....	32
II.4.2 Microscopie électronique à transmission.....	33
II.4.3 Microscopie à force atomique.....	33

II.5	MESURE DES PROPRIETES OPTIQUES.....	34
II.5.1	Spectroscopie optique UV-visible-proche IR.....	34
II.5.2	Ellipsométrie UV-visible à modulation de phase.....	35
II.5.2.a	<i>Principe de l'ellipsométrie.....</i>	35
II.5.2.b	<i>Exploitation des mesures par la méthode de la spline contrainte.....</i>	36
II.6	MESURE DE LA PHOTODEGRADATION.....	38
II.6.1	Dispositif expérimental.....	38
II.6.2	Procédure de mesure.....	39
II.7	CONCLUSIONS.....	40
CHAPITRE III : INFLUENCE DES PARAMETRES DE DEPOT SUR LES PROPRIETES DE FILMS TRES MINCES DE ZnO		41
III.1	INTRODUCTION.....	41
III.2	PROCEDURE EXPERIMENTALE.....	42
III.2.1	Préparation de la solution de précurseurs de ZnO.....	42
III.2.2	Formation des précurseurs de ZnO.....	42
III.2.3	Dépôt de couches très minces de ZnO par spin-coating.....	43
III.3	DEPOT DE ZnO DANS LES CONDITIONS STANDARDS.....	43
III.3.1	Morphologie de surface.....	44
III.3.2	Caractérisation par diffraction de rayons X.....	45
III.3.3	Caractérisation par ellipsométrie spectroscopique.....	46
III.4	PARAMETRES DE DEPOT ET PROPRIETES DU MATERIAU DEPOSE.....	48
III.4.1	Effets de la concentration en acétate de zinc dihydraté.....	48
III.4.1.a	<i>Effets sur la microstructure.....</i>	48
III.4.1.b	<i>Effets sur la structure cristalline.....</i>	50
III.4.1.c	<i>Effets sur les propriétés optiques.....</i>	51
III.4.2	Effets de la concentration en monoéthanolamine.....	52
III.4.2.a	<i>Effets sur la microstructure.....</i>	53
III.4.2.b	<i>Effets sur la structure cristalline.....</i>	55
III.4.2.c	<i>Effets sur les propriétés optiques.....</i>	55
III.4.3	Influence du type de solvant.....	57
III.4.3.a	<i>Effets sur la microstructure.....</i>	59
III.4.3.b	<i>Effets sur la structure cristalline.....</i>	60
III.4.3.c	<i>Effets sur les propriétés optiques.....</i>	61
III.4.4	Influence du type de substrat.....	63
III.4.4.a	<i>Effets sur la microstructure.....</i>	64
III.4.4.b	<i>Effets sur la structure cristalline.....</i>	65
III.4.4.c	<i>Effets sur les propriétés optiques.....</i>	66
III.4.4.d	<i>Interaction substrat/solution.....</i>	67
III.5	CROISSANCE DU FILM MINCE DE ZnO.....	69

III.5.1	Formation des germes de ZnO.....	70
III.5.2	Croissance des grains de ZnO.....	70
III.5.3	Le traitement thermique de recuit final.....	71
III.5.4	Morphologie finale.....	72
III.6	CONCLUSIONS.....	72
CHAPITRE IV : FILMS MINCES NANOCOMPOSITES A BASE DE ZnO CHARGE EN NPs		79
IV.1	INTRODUCTION.....	79
IV.2	LES NANOPARTICULES D'ARGENT (NPs Ag).....	79
IV.2.1	Distribution en taille des NPs Ag.....	79
IV.2.2	Cristallinité des NPs Ag en solution.....	80
IV.2.3	Dispersion des NPs Ag en solution.....	81
IV.2.4	Propriétés vibrationnelles de la solution de précurseurs ZnO avec NPs Ag....	82
IV.3	FILMS MINCES NANOCOMPOSITES À BASE DE ZnO CHARGE EN NPs Ag....	84
IV.3.1	Elaboration par voie sol-gel couplée au spin-coating.....	84
IV.3.2	Effets de la teneur en NPs Ag sur la microstructure.....	85
IV.3.3	Effets de la teneur en NPs Ag sur la mouillabilité de surface.....	88
IV.3.4	Effets de la teneur en NPs Ag sur la cristallinité.....	89
IV.3.5	Effets de la teneur en NPs Ag sur les propriétés vibrationnelles.....	90
IV.3.6	Effets de la teneur en NPs Ag sur les propriétés optiques.....	93
IV.3.6.a	<i>Etude par spectroscopie UV-visible-proche IR.....</i>	93
IV.3.6.b	<i>Etude par ellipsométrie UV-visible.....</i>	95
IV.4	NPs Ag EN SOLUTION ET NP Ag DANS LE NANOCOMPOSITE.....	97
IV.5	CONCLUSIONS.....	99
CHAPITRE V : APPLICATION A LA PHOTOCATALYSE DE COLORANTS ET DE MEDICAMENTS		104
V.1	INTRODUCTION.....	104
V.2	LA SOLUTION DE COLORANT : PREPARATION ET CALIBRATION.....	104
V.3	STABILITE DE LA SOLUTION DE CARMIN D'INDIGO.....	106
V.3.1	Stabilité sous différents types d'irradiation.....	106
V.3.2	Stabilité en présence de l'argent.....	107
V.3.3	Adsorption des molécules de carmin d'indigo.....	107
V.4	CINETIQUE DE DEGRADATION DE PREMIER ORDRE.....	109
V.5	PERFORMANCES PHOTOCATALYTIQUES.....	109
V.5.1	Effets de l'épaisseur.....	109
V.5.2	Effets de la concentration des NPs Ag.....	111
V.5.2.a	<i>Photodégradation sous irradiation UV.....</i>	111
V.5.2.b	<i>Photodégradation sous irradiation visible.....</i>	112
V.6	ORIGINES DE LA DEGRADATION AVEC UNE SOURCE BLANCHE.....	113

V.6.1	Tests de photodégradation avec différentes parties du spectre d'une lampe halogène.....	113
V.6.2	Test de dégradation par thermocatalyse.....	115
V.6.3	Test de couplage photo-thermo-catalytique.....	115
V.7	PHOTODEGRADATION DU CARMIN D'INDIGO DANS LES CONDITIONS NATURELLES.....	117
V.7.1	Photodégradation sous rayonnement solaire.....	117
V.7.2	Solution de colorant à base d'eau de la Somme.....	118
V.8	REUTILISATION DES PHOTOCATALYSEURS ZnO/Ag(NPs).....	119
V.9	ANALYSE DES RESIDUS DE DEGRADATION DU CARMIN D'INDIGO.....	121
V.10	MECANISMES DE DEGRADATION DE LA SOLUTION DE CARMIN D'INDIGO.....	122
V.11	AUTRES APPLICATIONS DE PHOTODEGRADATION.....	124
V.11.1	Solution de méthylorange.....	124
V.11.1.a	<i>Eclairement par une source UV.....</i>	124
V.11.1.b	<i>Eclairement par une lampe halogène avec un filtre UV.....</i>	125
V.11.2	Solution de substance médicamenteuse	126
V.12	CONCLUSIONS.....	124
	CONCLUSION GENERALE.....	133

INTRODUCTION GENERALE

L'eau "solvant universel" capable de dissoudre plus de substances que tout autre liquide, est particulièrement vulnérable à la pollution. Toutes les substances toxiques provenant des activités humaines (ménagères, agricoles, industrielles, ...) finissent dans l'eau et provoquent sa pollution. La qualité de l'eau est devenue non seulement un enjeu de santé publique, mais également un enjeu environnemental, entraînant des réglementations de plus en plus strictes vis-à-vis des activités industrielles.

L'industrie textile est parmi les activités industrielles qui engendrent le plus de rejets dans les eaux usées. Les prévisions pour le marché mondial des colorants textiles indiqueraient une croissance de quelques 7 milliards de dollars US en 2019 à plus de 13 milliards de dollars US en 2027, en dépit des réglementations environnementales strictes [1]. Cette forte consommation de colorants, ajoutée aux autres activités économiques récurrentes, et notamment l'agriculture, va produire de grandes quantités de déchets qui finiront, le plus souvent, dans les eaux usées. Aujourd'hui, au niveau mondial, on estime à 100 tonnes la quantité de colorants rejetées chaque année dans les effluents par l'industrie [2]. Ce chiffre montre à quel point la dépollution des eaux usées est devenue une nécessité indiscutable et le développement de techniques de recyclage efficaces et peu coûteuses un enjeu majeur.

La chaîne classique de traitement des eaux usées, impliquant des procédés physiques, chimiques et biologiques, s'avère insuffisante pour dépolluer l'eau de substances toxiques et dangereuses notamment les substances à longue chaîne moléculaire, comme les colorants synthétiques, non-biodégradables et/ou bactéricides. La recherche de méthodes plus efficaces et peu coûteuses pour le traitement de ces eaux polluées est plus que d'actualité. Les techniques d'oxydation avancée développées depuis ces deux dernières décennies, comme la photocatalyse hétérogène, représentent une solution efficace pour la dégradation des molécules toxiques très difficiles à éliminer par les procédés classiques.

Le principe général de la photocatalyse hétérogène consiste à irradier la surface d'un photocatalyseur, matériau semiconducteur, pour y créer des paires électrons-trous. Ces porteurs de charges seront impliqués dans des réactions chimiques d'oxydoréduction avec des radicaux libres pour dégrader, au moins partiellement, des molécules polluantes toxiques non biodégradables. L'association de la ressource solaire, comme source d'énergie pour la photocatalyse hétérogène est un facteur supplémentaire pour stimuler la recherche de photocatalyseurs innovants et à faible coût, respectueux de l'environnement et capables d'éliminer les polluants tels que colorants, pesticides, engrais ou bactéries lors du traitement des eaux usées contaminées.

La stabilité, la non-toxicité et la facilité d'élaboration, autres critères clés pour le choix d'un photocatalyseur, ont fait que ZnO détrône TiO₂, le semiconducteur à large bande interdite

le plus utilisé dans ce domaine, et devienne l'objet d'une attention particulière ces dernières années. En effet, les bandes de valence et de conduction de ZnO sont situées de façon adéquate par rapport au potentiel redox de l'eau et de nombreuses espèces organiques, permettant ainsi l'oxydation/réduction directe des espèces adsorbées à sa surface, ou indirecte par l'action des radicaux hydroxyle ($\bullet\text{OH}$) issus de l'oxydation de l'eau.

Les réactions de photodégradation se produisant à la surface du photocatalyseur, la forme poudreuse serait la plus avantageuse en raison du rapport surface/volume plus élevé. Cependant, sous cette forme, la séparation du photocatalyseur de l'eau traitée et sa récupération en vue de sa réutilisation deviennent des contraintes majeures. Ce problème ne se pose pas dans le cas d'un photocatalyseur en couche mince. Si, de surcroît, ce film mince présente une morphologie nanogranulaire susceptible d'accroître sa surface réactive, cela lui conférerait un avantage certain pour les applications industrielles.

Parmi les différentes techniques de fabrication de photocatalyseurs en couches minces à base de ZnO, le procédé sol-gel couplé au dépôt par spin-coating offre l'avantage d'un bon contrôle de la morphologie pour obtenir un matériau nanogranulaire dense et de bonne qualité cristalline, conditions qui concourent à de bonnes performances photochimiques. En effet, les propriétés optoélectroniques sont ainsi améliorées, et favorisent la création de paires électron-trou par irradiation, qui génèrent à leur tour des radicaux hydroxyle ($\bullet\text{OH}$) et des anions de radicaux superoxyde ($\bullet\text{O}_2^-$). Ces radicaux actifs vont dégrader les polluants organiques jusqu'à la production de molécules plus simples, de H_2O et de CO_2 .

La contribution bénéfique de l'argent aux propriétés photocatalytiques du ZnO a été largement rapportée dans la littérature ces dernières années. Une partie importante de ces études s'est concentrée sur les nanostructures à base de ZnO décorées avec Ag, en raison de leur rapport surface/volume très avantageux dans le processus de photocatalyse [3-9]. Le système ZnO-Ag comme catalyseur a été utilisé pour étudier la dégradation photocatalytique de divers colorants. Le bleu de méthylène [3, 4, 7-10] et l'orange de méthyle [3, 5, 11] sont les colorants qui ont été les plus étudiés par ce type de photocatalyseur en couche mince. Le nombre croissant de publications consacrées à l'utilisation de photocatalyseurs à base de ZnO dans la dégradation des colorants, durant cette dernière décennie témoigne de l'intérêt qu'ils suscitent [12] (figure 1). Ces publications [13] portent principalement sur les colorants suivants : bleu de méthylène (39 %), orange de méthyle (31 %) et rhodamine B (23 %). Bien que le carmin d'indigo soit le plus utilisé pour la teinture des fibres (comme les jeans) [14] et malgré ses effets néfastes de toxicité et de non-biodégradabilité, la part des publications consacrées à ce colorant ne dépasse pas 6 %.

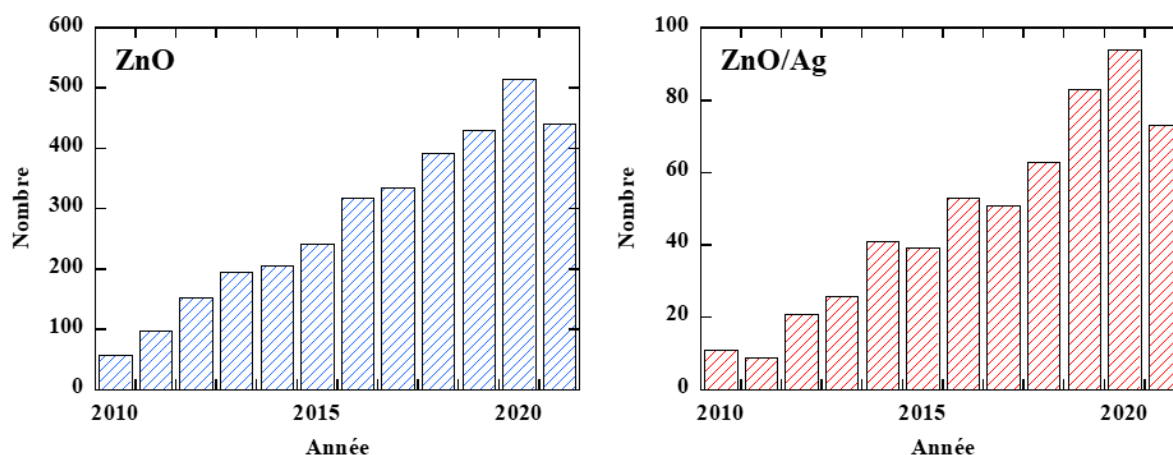


Figure 1 : Evolution, au cours de cette dernière décennie, du nombre de publications sur l'utilisation de films minces de ZnO (a) ou de nanocomposites ZnO/Ag (b) pour la photodégradation de colorants [13].

Pour élaborer des films minces photocatalyseurs à base de ZnO chargé en nanoparticules (NPs) d'argent, les utilisateurs du procédé sol-gel combinent des précurseurs Ag (le plus souvent des nitrates d'argent mais également des acétates d'argent) avec les précurseurs de ZnO [15-22]. Cette démarche peut conduire à un effet de substitution de Ag^+ à Zn^{2+} dans la matrice hôte de ZnO. Afin de promouvoir un effet plasmonique tout en évitant l'effet de simple dopage électronique, nous avons fait le choix d'inclure directement les NPs Ag dans le processus de dépôt de ZnO en une étape. À notre connaissance, c'est la première fois qu'un tel procédé est rapporté. Il a fait récemment l'objet d'un dépôt par enveloppe e-Soleau [23].

Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre du projet Nano-Composites en Couches Minces pour la Photocatalyse Solaire (PHOTOSOL). Il a impliqué et conjugué les compétences humaines et les moyens matériels de deux laboratoires : L'Unité de Recherche Matériaux & Ingénierie Mécanique (MATIM) de l'Université de Reims Champagne-Ardenne (URCA) et le Laboratoire de Physique de la Matière Condensée (LPMC) de l'Université de Picardie-Jules Verne (UPJV). Il a fait l'objet d'un co-financement par les régions d'appartenance de ces deux laboratoires : la région Grand-Est et la région Hauts-de-France.

Le premier chapitre de ce manuscrit est consacré à la problématique de la contamination de l'eau par les colorants industriels et son traitement notamment par la photocatalyse hétérogène. Les propriétés du matériau ZnO dans ce domaine y sont brièvement rappelées. Dans le deuxième chapitre, les différentes techniques expérimentales utilisées au cours de ce travail y sont brièvement énumérées et décrites. L'élaboration de films minces de ZnO nanogranulaire par le procédé sol-gel couplé au dépôt par spin-coating fait l'objet du chapitre 3. Les effets des paramètres clés de dépôts sur les propriétés de la matrice ZnO y sont largement abordés et les principaux résultats ont été consignés dans la référence [24]. La réalisation de films minces nanocomposites à base de ZnO chargé en NPs Ag, ZnO/Ag(NPs), par notre procédé original, ainsi que les différentes caractérisations effectuées sur ces systèmes sont détaillées dans le

chapitre 4. Enfin, le chapitre 5 est consacré à leur application à la photodégradation de colorants et d'un médicament. L'évolution, en fonction de la charge en NPs Ag, des performances photocatalytiques dans la dégradation du carmin d'indigo et leur stabilité sont rapportés dans la référence [25].

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Global Textile Dyes Market Research Report 2018-2020, 2024 & 2027, August 04, 2020 04:58 ET. Available online : <https://www.globenewswire.com/news-release/2020/08/04/2072195/0/en/Global-Textile-Dyes-Market-Research-Report-2018-2020-2024-2027.html> (consulté en janvier 2021).
- [2] Fan, J., Chen, D., Li, N., Xu, Q., Li, H., He, J., & Lu, J. (2018). Adsorption and biodegradation of dye in wastewater with Fe₃O₄@ MIL-100 (Fe) core-shell bio-nanocomposites. *Chemosphere*, 191, 315-323.
- [3] Stanley, R., Jebasingh, J.A., Stanley, P.K., Ponmani, P., Shekinah, M.E., & Vasanthi, J. (2021). Excellent Photocatalytic degradation of Methylene Blue, Rhodamine B and Methyl Orange dyes by Ag-ZnO nanocomposite under natural sunlight irradiation. *Optik*, 231, 166518.
- [4] Beura, R., Pachaiappan, R., & Paramasivam, T. (2021). Photocatalytic degradation studies of organic dyes over novel Ag-loaded ZnO-graphene hybrid nanocomposites. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 148, 109689.
- [5] Podasca, V.E., & Damaceanu, M.D. (2021). ZnO-Ag based polymer composites as photocatalysts for highly efficient visible-light degradation of Methyl Orange. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 406, 113003.
- [6] Phuruangrat, A., Siri, S., Wadbuwa, P., Thongtem, S., & Thongtem, T. (2019). Microwave-assisted synthesis, photocatalysis and antibacterial activity of Ag nanoparticles supported on ZnO flowers. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 126, 170-177.
- [7] Babu, A.T., & Antony, R. (2019). Green synthesis of silver doped nano metal oxides of zinc & copper for antibacterial properties, adsorption, catalytic hydrogenation & photodegradation of aromatics. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(1), 102840.
- [8] Ata, S., Shaheen, I., Ghafoor, S., Sultan, M., Majid, F., Bibi, I., & Iqbal, M. (2018). Graphene and silver decorated ZnO composite synthesis, characterization and photocatalytic activity evaluation. *Diamond and Related Materials*, 90, 26-31.
- [9] Pathak, T.K., Kroon, R.E., & Swart, H. C. (2018). Photocatalytic and biological applications of Ag and Au doped ZnO nanomaterial synthesized by combustion. *Vacuum*, 157, 508-513.
- [10] Ravichandran, K., Uma, R., Sriram, S., & Balamurgan, D. (2017). Fabrication of ZnO: Ag/GO composite thin films for enhanced photocatalytic activity. *Ceramics International*, 43(13), 10041-10051.
- [11] Lv, J., Yang, Z., Wang, C., Wang, S., Ma, Y., Zhou, G., ... & Chen, X. (2020). Effect of vacuum annealing on solar light response and photocatalytic performance of Ag nanoparticle-modified ZnO thin films. *Applied Physics A*, 126(4), 1-6.
- [12] Khiari, M., Gilliot, M. Lejeune, M., Lazar, F., Hadjadj, A. (2021). *ZnO/Ag nanocomposite thin films: a promising approach for dye degradation*, Aspects in Mining & Mineral Science, AMMS.MS.ID.000665.7(3).2021.
- [13] Source Scopus (consulté en septembre 2021).
- [14] Quintero, L., & Cardona, S. (2010). Technologies for the decolorization of dyes: indigo and indigo carmine. *Dyna*, 77(162), 371-386.

- [15] Munawar, K., Mansoor, M. A., Olmstead, M. M., Zaharinie, T., Zubir, M. N. M., Haniffa, M., ... & Mazhar, M. (2020). Fabrication of Ag-ZnO composite thin films for plasmonic enhanced water splitting. *Materials Chemistry and Physics*, 255, 123220.
- [16] Vallejo, W., Cantillo, A., & Díaz-Urbe, C. (2020). Methylene blue photodegradation under visible irradiation on Ag-doped ZnO thin films. *International Journal of Photoenergy*, 2020.
- [17] Abdelsamad, A.M., Gad-Allah, T.A., Mahmoud, F.A., & Badawy, M.I. (2018). Enhanced photocatalytic degradation of textile wastewater using Ag/ZnO thin films. *Journal of Water Process Engineering*, 25, 88-95.
- [18] Badawy, M.I., Mahmoud, F.A., Abdel-Khalek, A.A., Gad-Allah, T.A., & Abdel Samad, A.A. (2014). Solar photocatalytic activity of sol-gel prepared Ag-doped ZnO thin films. *Desalination and Water treatment*, 52(13-15), 2601-2608.
- [19] Thongsuriwong, K., Amornpitoksuk, P., & Suwanboon, S. (2012). Photocatalytic and antibacterial activities of Ag-doped ZnO thin films prepared by a sol-gel dip-coating method. *Journal of sol-gel science and technology*, 62(3), 304-312.
- [20] Habibi, M.H., & Sheibani, R. (2010). Photocatalytic oxidation of four model mercaptans from aquatic environment using Ag-ZnO nanocomposite thin film for odor control. *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, 13(2), 192-199.
- [21] Habibi, M. H., & Sheibani, R. (2010). Removal of 2-mercaptobenzoxazole from water as model of odorous mercaptan compounds by a heterogenous photocatalytic process using Ag-ZnO nanocomposite coated thin film on glass plate. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, 85(6), 589-592.
- [22] Riaz, A., Ashraf, A., Taimoor, H., Javed, S., Akram, M.A., Islam, M., Mujahid, M., Ahmad, I., & Saeed, K. (2019). Photocatalytic and photostability behavior of Ag-and/or Al-Doped ZnO films in methylene blue and rhodamine B under UV-C irradiation. *Coatings*, 9(3), 202.
- [23] M. Khiari, M. Gilliot, M. Lejeune, F. Lazar et A. Hadjadj. *Elaboration de films minces de nanocomposites ZnO/Ag(NPs) par incorporation directe de nanoparticules (NPs) Ag dans les précurseurs de dépôt par voie sol-gel*. Enveloppe e-Soleau DSO2021019006, 10 décembre 2021.
- [24] Khiari, M., Gilliot, M., Lejeune, M., Lazar, F., & Hadjadj, A. (2022). Preparation of Very Thin Zinc Oxide Films by Liquid Deposition Process: Review of Key Processing Parameters. *Coatings*, 12(1), 65.
- [25] Khiari, M., Gilliot, M., Lejeune, M., Lazar, F., & Hadjadj, A. (2021). Effects of Ag nanoparticles on zinc oxide photocatalytic performance. *Coatings*, 11(4), 400.

CHAPITRE I

ZnO ET PHOTOCATALYSE

I. INTRODUCTION

Actuellement, plusieurs types de photocatalyseurs font l'objet de recherches afin d'améliorer leur performance photocatalytique. L'oxyde de zinc (ZnO) et le dioxyde de titane (TiO₂) sont deux photocatalyseurs aux propriétés proches. Nous avons choisi dans ce travail, l'oxyde de zinc en raison du savoir-faire acquis au laboratoire MATIM sur ce matériau. Nous allons élaborer et étudier les propriétés de ce matériau en insérant des nanoparticules d'argent dans sa matrice. Le but de ce travail est d'améliorer les propriétés photocatalytiques de ZnO afin de dégrader le plus efficacement possible différents polluants organiques.

I.2 OXYDE DE ZINC

I.2.1 Intérêt de ZnO

L'oxyde de zinc est un composé binaire du type semi-conducteur II-VI. Il offre plusieurs avantages tels que son faible coût, sa non-toxicité, sa biocompatibilité et la relative abondance du zinc. Il peut être déposé de plusieurs manières utilisant des produits simples et couramment disponibles. La bande interdite directe est d'environ 3,37 eV [1] à la température ambiante, avec une énergie de liaison excitonique élevée autour de 60 meV et une conduction intrinsèque de type n [2]. Il est donc transparent dans le spectre visible tout en possédant des propriétés photoélectriques remarquables.

ZnO est l'objet de nombreuses recherches ces dernières décennies en raison de sa large gamme d'applications : dispositifs émetteurs de lumière [3], électrodes de cellules solaires [3] et guides d'onde optique [4] et dispositifs antibactériens [5].

I.2.2 Techniques de synthèse de couche minces à base de ZnO

Les films minces à base de ZnO peuvent être élaborés par différentes méthodes notamment l'ablation laser [6], la spray pyrolyse [7], le dépôt chimique en phase vapeur [8], la pulvérisation cathodique magnétron [9], le dépôt électrochimique [10] et le dépôt par sol-gel couplé au dip-coating [11] ou au spin-coating [12]. Parmi les nombreuses méthodes de synthèse, nous nous intéressons dans ce projet au dépôt des couches minces par sol-gel couplé au spin-coating en raison des possibilités de dépôt à large échelle et à faible coût nécessaires aux applications à la photocatalyse. Cette technique consiste à déposer des précurseurs préalablement formés en solution sur un substrat solide par étalement centrifuge puis traitement thermique. Dans ce procédé, différents paramètres de préparation des précurseurs de ZnO (type des réactifs, concentration, pH, etc.) et de dépôt (vitesse de rotation, nature du substrat,

températures de séchage et de recuit) permettent d'influencer l'épaisseur et la morphologie des films. Cette technique sera détaillée dans le chapitre suivant.

I.2.3 Propriétés cristallographiques de ZnO

D'après la littérature, trois différents types de structure de ZnO existent selon la technique et les conditions de synthèses [13]. La structure hexagonale de type Wurtzite, présentée sur la figure I.1a, est la structure la plus stable thermodynamiquement à la température ambiante. ZnO arbore cette structure dans les conditions d'élaboration standard. La structure cubique de Zinc-Blende présentée sur la figure I.1b est instable. Cette structure est observée lorsque le matériau est déposé sur des substrats de symétrie cubique. La structure Rocksalt présentée sur la figure I.1c est obtenue après l'application directe d'une pression hydrostatique très élevée (10 à 15 GPa) sur la structure Wurtzite [14]. Dans notre étude nous nous aurons à faire uniquement à la structure la plus stable de type Wurtzite.

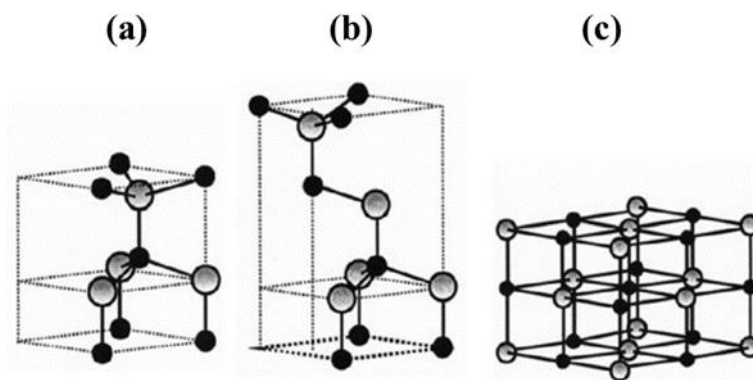


Figure I.1 : Les différentes structures cristallines de ZnO : En gris les atomes de zinc et en noir ceux de l'oxygène : (a) Wurtzite, (b) Zinc-Blende, et (c) Rocksalt.

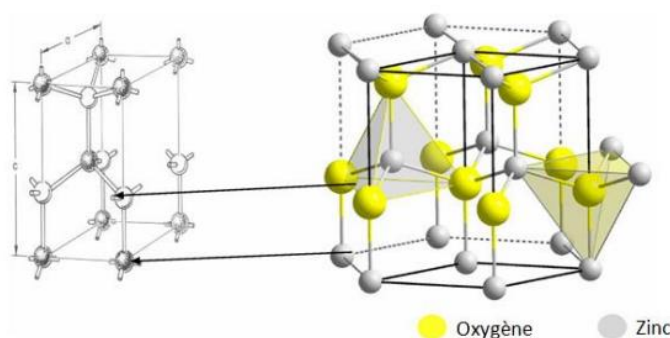


Figure I.2 : Axe polaire c de la structure cristalline Wurtzite de ZnO

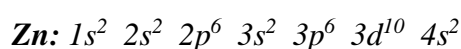
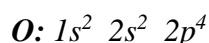
La structure Wurtzite de ZnO a un axe polaire c parallèle à l'axe Oz. Chaque atome de zinc est entouré de quatre atomes d'oxygène comme le présente la figure I.2 [15], cet arrangement des atomes donnant lieu à une symétrie polaire selon l'axe c . La coordinance 4 est caractérisée par la liaison covalente sp^3 . La maille primitive de la structure Wurtzite est composée de deux unités de ZnO. L'unité de structure de ZnO est caractérisée par les

paramètres de maille $a = b = 3,2498 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$ et $\gamma = 120^\circ$ [16]. Les plans inter-réculaires d'indice (h, k, l) sont séparés par la distance définie par la relation suivante :

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

I.2.4 Structure de bandes de ZnO

La structure de bande d'un semiconducteur découle essentiellement de sa structure cristallographique et de la configuration électronique de ses constituants. Dans notre cas, la configuration électronique des bandes d'oxygène et du zinc sont [17] :



Les états $2p$ et $4s$ respectivement de l'oxygène et du zinc forment la bande de conduction. Chaque atome de zinc cède deux électrons de l'orbitale $4s$ à l'orbitale $2p$ du récepteur oxygène afin de former les liaisons ioniques.

La figure I.3 illustre une représentation typique de la structure électronique de bandes de ZnO qui est caractérisé par un gap direct (E_g) [18]. Il sépare le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction de la zone de Brillouin au point Γ où le vecteur d'onde $k = 0$. L'énergie E_g correspond à l'énergie nécessaire pour qu'un électron se déplace de la bande de valence vers la bande de conduction et vaut $3,37 \text{ eV}$ dans le cas de ZnO.

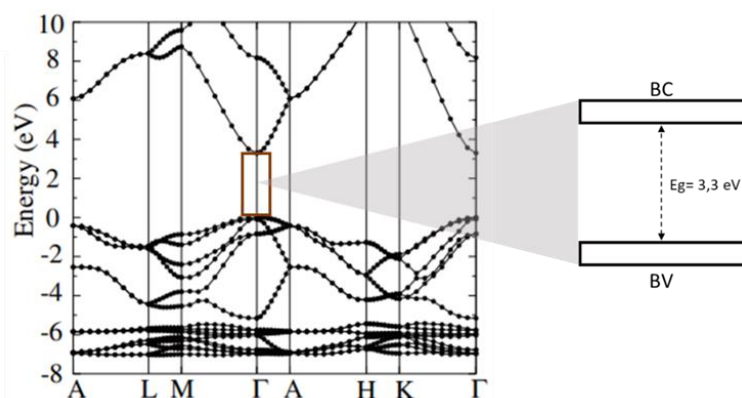


Figure I.3 : Structure de bande et l'énergie de gap de ZnO.

I.2.5 Propriétés électriques de ZnO

ZnO est un semiconducteur du groupe II-VI avec une énergie de liaison excitonique relativement élevée de 60 meV [19]. La conductivité de type n de ce matériau est causée par ses défauts intrinsèques (les interstitiels du zinc ou les lacunes d'oxygène). Cependant, la nature intrinsèque de cette conductivité fait l'objet de controverses, des calculs théoriques ayant

montré que les lacunes d'oxygène dans ZnO constituent des donneurs profonds et non pas des donneurs superficiels [20, 21].

La conductivité de ZnO peut être améliorée en y ajoutant des dopants tels que Al, Ag, Au, ... [22]. La résistivité maximale de ZnO en couche mince peut atteindre $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ à la température ambiante [23]. Les propriétés de surface et l'état de sa morphologie jouent un rôle important sur la conductivité de ZnO. De plus, la conductivité est très sensible à l'adsorption d'oxygène en surface, ce qui pourrait transformer le matériau d'isolant à conducteur sous vide en éliminant les liaisons avec les dipôles adsorbés.

I.2.6 Propriétés optiques de ZnO

Les propriétés optiques de ZnO dépendent des conditions de son élaboration. En règle générale, il est caractérisé par une forte transparence dans le visible et proche infrarouge due à sa large bande interdite. Le bord d'absorption de ZnO est dans le proche ultraviolet à une énergie d'environ 3,37 eV (soit une longueur d'onde de 368 nm). L'indice de réfraction de ZnO massif est proche de 2,0 dans la partie visible du spectre. Il varie entre 1,7 et 2,2 pour ZnO en couche mince, selon la méthode et les conditions de préparation [24].

I.2.7 Propriétés vibrationnelles de ZnO

ZnO est caractérisé par 12 modes de vibration Raman et IR dont trois modes de vibration acoustique et 9 modes de vibration optique. Au point Γ de la zone de Brillouin, la représentation irréductible des modes de ZnO est :

$$\Gamma = 1A_1 + 2B_1 + 1E_1 + 2E_2 \quad (\text{I.2})$$

Les modes A_1 et E_1 sont à la fois actifs en infrarouge et en Raman. Le mode B_1 est inactif pour les deux types de vibration (IR et Raman). Le mode E_2 est actif seulement en Raman. Dans le cas de A_1 et E_1 , les vibrations Raman sont composées du mode longitudinal optique (LO est parallèle à l'axe c de la structure Wurtzite) et du mode transverse optique (TO est perpendiculaire à l'axe c). Il a été rapporté que le mode $E_1(\text{LO})$ est associé aux défauts des lacunes d'oxygène et les interstitiels du zinc [25]. Le mode E_2 propre à la structure Wurtzite de ZnO est composé des modes de vibration E_2 (low) et E_2 (high) [26]. Ils représentent respectivement le mode de vibration à basse fréquence des atomes de zinc et le mode de vibration à forte fréquence des atomes d'oxygène. Les modes de vibration de ZnO ont pour nombre d'onde : $E_2(\text{low}) = 101 \text{ cm}^{-1}$, $E_2(\text{high}) = 435 \text{ cm}^{-1}$, $A_1(\text{TO}) = 380 \text{ cm}^{-1}$, $A_1(\text{LO}) = 574 \text{ cm}^{-1}$, $E_1(\text{LO}) = 583 \text{ cm}^{-1}$ et $E_1(\text{TO}) = 407 \text{ cm}^{-1}$ [25, 26].

I.2.8 Propriétés photocatalytiques de ZnO

Le principe de la photocatalyse repose sur la création et la séparation de paires électron-trou dans un semiconducteur et leur réaction avec les molécules adsorbées à sa surface. La capacité du matériau à dégrader des molécules dans une solution aqueuse sous irradiation dépend alors de sa nature chimique, de ses propriétés de surface et de ses propriétés optiques [27].

En se basant sur ce principe, les études effectuées sur ZnO montrent que son efficacité photocatalytique dépend de la technique et des conditions de sa préparation [28, 29]. Elle dépend essentiellement de la forme du matériau (poudre ou couche mince), de ses propriétés optoélectroniques et de ses défauts. Les principaux défauts dans ZnO sont des lacunes d'oxygène ou des atomes de zinc en position interstitielle, des dislocations du réseau cristallin ou des joints de grains. Une mobilité électronique de 200 à 300 cm²/(V.s) et une durée de vie supérieur à 10 ns à basse température [30], favorisent l'efficacité du transfert des charges à la surface de ZnO et par conséquent son efficacité photocatalytique qui peut, dans certains cas, dépasser celle de TiO₂ [30]. Cependant, comme pour tous les matériaux photocatalyseurs, l'efficacité photocatalytique de ZnO restera toujours limitée par la recombinaison des porteurs de charge. Son renfort par des nanoparticules métalliques s'avère être la solution afin d'améliorer ses performances photocatalytiques.

I.3 LES NANOCOMPOSITES ZnO/NANOPARTICULES METALLIQUES

Afin d'améliorer la performance photocatalytique de ZnO, deux types de modification peuvent être envisagés : la première en substituant des atomes de zinc (ou d'oxygène) de la maille de ZnO par des atomes métalliques (dopage), la deuxième en insérant des nanoparticules (NPs) métalliques dans la matrice de ZnO. Plusieurs études ont été réalisées sur le dopage de ZnO avec différents éléments (Al, Co, Cr, F, N, Sb, Li, Cu, etc.) [31-33], en utilisant différentes techniques de synthèse. Le dopage de ZnO, à un certain niveau, réduit son gap et peut changer sa structure cristalline [31].

Les nanocomposites à base de ZnO ont aussi fait l'objet de recherches accrues ces dernières années, afin d'améliorer la performance photocatalytique du matériau, sans changer la structure cristalline ni la composition chimique de la matrice. En effet, le nanocomposite consiste à insérer des NPs riches en électrons (nanoparticules métalliques) dans la matrice de ZnO [34]. L'insertion de NPs d'oxydes comme CuO₂ [35] et Fe₃O₄ [36], ou de NPs de métaux nobles comme Au [37], Ag [38] et Cu [39] a été réalisée avec succès [34].

Les objectifs de ce travail sont :

- Elaborer des nanocomposites en couches minces à base de ZnO chargé de NPs (NPs) par technique la plus simple possible ;

- Privilégier l'utilisation de produits non toxiques ;
- Améliorer les performances photocatalytiques de ZnO, notamment en réduisant son gap et en améliorant son absorption dans le visible dans la perspective d'une utilisation sous rayonnement solaire.

I.3.1 Propriétés des NPs métalliques

Différents métaux de transition dont les métaux nobles (cuivre, or, argent, platine, palladium, iridium, rhodium, osmium et ruthénium) ont été insérés dans la matrice de ZnO. Ils sont caractérisés par une structure cristalline de type cubique à faces centrées. Dans le tableau I.1 sont présentées quelques propriétés des principaux métaux nobles.

Métal	a (Å)	n (10^{22} cm^{-3})	E_F (eV)	σ (10^6 S.m^{-1})	Coût NPs US\$/g [40]
Pt	3,9120 [41]	6,60	9,47	9,66	455
Au	4,0699 [42]	5,90	5,53	45,20	368
Ag	4,0800 [43]	5,86	5,49	63,00	15
Cu	3,6077 [43]	8,47	4,67	59,60	9

Tableau I.1 : Quelques propriétés de métaux nobles : Paramètre de maille (a), densité d'électrons de conduction (n), niveau de Fermi (E_F), conductivité électrique (σ) et coût de NPs.

L'argent présente un bon compromis au regard de sa non-toxicité, sa bonne stabilité chimique en solution et son prix en NPs. C'est la raison pour laquelle nous avons opté pour ce métal dans l'élaboration de nos films minces nanocomposites.

I.3.2 Effets des nanoparticules sur les propriétés physicochimiques de ZnO

L'insertion de NPs métalliques dans la matrice de ZnO peut induire des modifications de ses propriétés physicochimiques. En effet, les NPs provoquent des contraintes sur la matrice qui peuvent altérer sa qualité cristalline et sa nanostructure et les défauts qu'elles induisent peuvent affecter ses propriétés optiques et électriques. Sharma *et al.* ont montré que ZnO peut devenir amorphe par l'ajout de NPs Ag [43]. Wang *et al.* ont montré que des NPs Ag peuvent améliorer efficacement les performances photoélectrochimiques d'un film mince de ZnO [44]. Les travaux de Lyadov *et al.* montrent que l'implantation ionique de l'argent à différentes doses induit une contrainte de compression dans les films minces de ZnO qui influencent leur structure granulaire [45]. Koleva *et al.* ont démontré l'amélioration de l'activité de diffusion Raman exaltée de surface (SERS) de ZnO par une plus grande rugosité de surface induite par des NPs Ag [46]. Toutes ces améliorations apportées par les NPs métalliques sont le plus

souvent interprétées par les effets plasmoniques des NPs et le transfert d'électrons à la jonction entre le métal et le semiconducteur ainsi constituée.

I.3.3 Jonction ZnO-NPs métalliques

Le travail de sortie d'un métal Φ_m (en eV) représente l'énergie nécessaire pour qu'un électron en soit extrait, autrement dit pour qu'il passe du niveau de Fermi du métal (E_{F_m}) au niveau du vide (E_{vide}). C'est une constante intrinsèque au métal. Dans le cas d'un semiconducteur, le travail de sortie (Φ_{sc}) dépend de son affinité électronique χ_{sc} (en eV) et de la position de son niveau de Fermi ($E_{F_{sc}}$) et donc de son niveau de dopage (figure I.4a) :

$$\Phi_{sc} = \chi_{sc} + (E_C - E_{F_{sc}}) \quad (I.3)$$

Lors de la mise en contact d'un métal avec un semiconducteur, la nature du contact dépend de la différence de leurs travaux de sortie. ZnO est connu pour être un semiconducteur "intrinsèquement" de type n. Si le métal en contact de ZnO a un travail de sortie plus élevé (figure I.4b), les électrons présents dans la bande de conduction de ZnO, ayant une énergie supérieure à celle des électrons du métal, vont diffuser vers ce dernier jusqu'à l'alignement des niveaux de Fermi. Les bandes de valence et de conduction du semiconducteur vont alors s'abaisser de la valeur $\Phi_{bi} = \Phi_m - \Phi_{sc}$, appelée énergie de bande plate, pour permettre cet alignement. Une zone de charge d'espace positive apparaît dans ZnO et une accumulation d'électrons du côté du métal. L'équilibre des charges s'accompagne d'une courbure des bandes du semiconducteur vers les hautes énergies (figure I.4b). Le contact obtenu dans ce cas-là est dit de type Schottky. Il est souvent évoqué pour expliquer l'amélioration de la durée de vie des porteurs photogénérés dans ZnO par la présence de NPs métalliques [47-49].

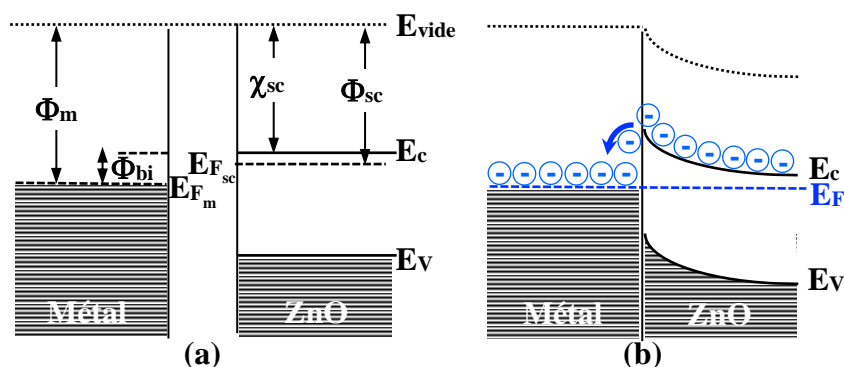


Figure I.4 : Diagramme de bandes d'énergie d'un métal et d'un semiconducteur de type n (ZnO), avant contact (a) et après contact (b).

I.3.4 Effets des NPs sur la performance photocatalytique de ZnO

Bien que TiO_2 et ZnO partagent les mêmes inconvénients (une absorption limitée à la partie UV qui ne représente que 5 % du spectre solaire et une vitesse de recombinaison élevée des porteurs de charge), ZnO possède l'avantage de la non-toxicité [50]. De nombreuses études

ont été menées sur l'incorporation de NPs Ag des films de ZnO pour rétrécir sa bande interdite, et mettre à profit les effets plasmoniques des NPs Ag [6, 9, 38, 45, 51].

Plusieurs travaux se sont intéressés aux effets des NPs incrustées dans la matrice de ZnO sur la dégradation des colorants. Leur effet sur le rétrécissement du gap de ZnO, l'amélioration de l'absorption du spectre solaire et par conséquent la photodégradation des colorants a été largement prouvé [52-56]. A notre connaissance, aucune étude, n'a concerné des NPs Ag directement ajoutées à la solution de précurseurs de ZnO.

I.4 LES COLORANTS ORGANIQUES

Les colorants organiques sont des espèces chimiques qui absorbent une partie de la lumière visible. Cette propriété est due au groupement "chromophore" constitué de doubles liaisons conjuguées. La longueur d'onde absorbée dépend du nombre de ces doubles liaisons conjuguées ainsi que de la présence d'un groupement appelé "auxochrome". Les colorants organiques peuvent être distingués selon la structure chimique de ces deux groupements.

Les deux familles des colorants les plus largement utilisées par les industries sont les deux familles des molécules azoïques et indigoïdes. La forte présence des molécules benzoïques dans les lacs et les rivières, par suite des rejets industriels, les appauvrit en oxygène par l'inhibition de la photosynthèse au fond des eaux stagnantes. Par conséquent, les bactéries qui se nourrissent d'oxygène ne peuvent plus dégrader les matières organiques. Les colorants sont des substances très difficiles à éliminer et nécessitent des traitements coûteux par voie chimique, physique ou physicochimique. Enfin, les colorants synthétiques présentent de grands risques cancérogènes sur la santé humaine.

I.4.1 Le carmin d'indigo

Le carmin d'indigo (ou indigotine) est un colorant artificiel extrait de l'indigotier, de formule brute $C_{16}H_8N_2Na_2O_8S_2$. Il fait partie de la famille indigoïde, caractérisée par la couleur bleu numéro E132. La base de la structure de ce colorant est la molécule d'indigo à laquelle deux groupes sulfures SO_3 en position 5, sont ajoutés des deux côtés (figure I.5). La molécule de carmin d'indigo est caractérisée par sa grande taille, composée par 2 molécules d'indoxyle liées par une double liaison $N=C=N$ qui représente le chromophore de ce type des colorants. La masse molaire de ce colorant est 466,55 g/mol.

Ce colorant est utilisé dans diverses applications : additif alimentaire (noté : E132) dans les glaces et les pâtes à sucre, la coloration des jeans, etc. Il faut noter que ce produit sous forme de poudre est nocif. Toutes les caractéristiques de cette poudre se trouvent dans la fiche de toxicité de la référence [57]. Pour les invertébrés aquatiques, une concentration de toxicité aiguë de 2,384 mg/L a été déterminée. Bien que ce colorant soit très utilisé dans différents domaines, peu de travaux ont été consacrés à sa photodégradation [58].

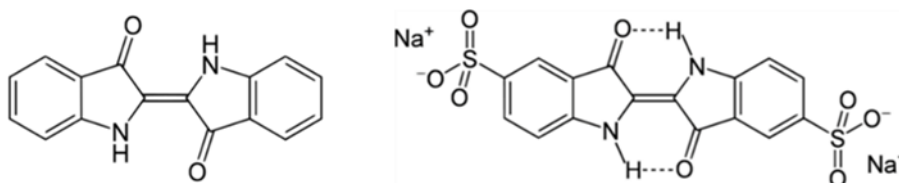


Figure I.5 : A gauche : Molécule d'indigo. A droite : Molécule de carmin d'indigo.

I.4.2 Le méthylorange

Le méthylorange est un colorant synthétique connu sous différents noms : hélianthine, orange III ou 4-[4-(diméthylamino)phényl diazényl] benzène sulfonate de sodium. Quand il est sous une forme de sel, sa formule chimique est $C_{14}H_{14}N_3O_3S^-$, Na^+ et sa masse molaire est 327,33 g/mol. Ce colorant appartient à la famille des colorants azoïques, sa molécule est caractérisée par un chromophore N=N (figure I.6).

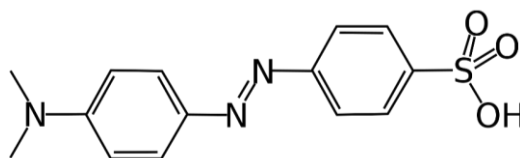


Figure I.6 : Molécule de méthylorange.

C'est un indicateur coloré utilisé en chimie afin de doser les milieux acides ou les milieux basiques avec des couples acidobasique $NH_2-Phen-N=N-Phen-SO_3^-/NH_2^+-Phen-N-NH-Phen-SO_3^-$ et de pK_a d'environ 3,39. Dans un milieu acide, le méthylorange vire au rose-rouge et dans un milieu basique il vire au jaune-orangé.

I.4.3 L'amoxicilline

Le marché mondial des antibiotiques est de l'ordre 45 milliard de dollars annuels [59]. En 2018, on estime la consommation d'antibiotiques à 728 tonnes pour la santé humaine et 471 tonnes pour la santé animale. L'ampleur de la pollution par les antibiotiques pose le problème de la résistance aux antibiotiques.

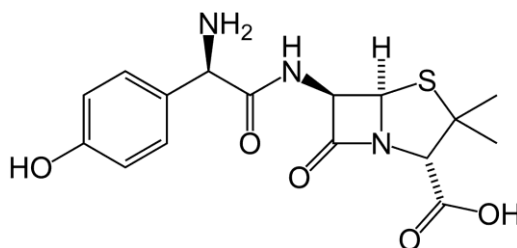


Figure I.7 : Molécule d'amoxicilline.

L'amoxicilline est un antibiotique très utilisé en médecine humaine et en médecine vétérinaire. C'est l'antibiotique le plus couramment utilisé notamment chez les enfants. Il est

de la famille des aminopénicillines, de type antibiotique β -lactamine bactéricide, indiqué dans le traitement des infections bactériennes à germes sensibles. L'amoxicilline est caractérisé par une grosse molécule de formule brute $C_{16}H_{19}N_3O_5S$ (figure I.7), de masse molaire 365,404 g/mol et de pKa égal à 2,8.

I.5 LA PHOTOCATALYSE HETEROGENE

La photodégradation ou photocatalyse hétérogène est l'un des procédés d'oxydation avancée utilisé pour dégrader les grosses molécules, notamment les molécules azoïques ou bien indigoïdes par des réactions photochimiques. Son principe repose sur la séparation des porteurs de charges sous photo-excitation de la surface d'un semiconducteur par l'absorption de lumière. En effet, l'absorption par le semiconducteur (SC) d'un photon, d'énergie $h\nu$ supérieure à son gap, crée une paire électron (e^-) - trou (h^+) :



Les molécules libres dans la solution du colorant comme l'oxygène et les molécules hydroxyles, migrent d'une manière diffusionnelle vers la surface du matériau. Les paires électrons-trous de la surface des matériaux photocatalyseurs interagissent avec les molécules adsorbées de la solution aqueuse de colorant. Les molécules de dioxygène adsorbées se transforment en radicaux libres d'oxygène $\bullet O_2^-$ par une réaction d'oxydation en captant l'électron de la bande de conduction. Le groupe hydroxyle OH se transforme aussi en radical libre $\bullet OH$ après sa réduction sous l'effet des trous de la bande de valence :

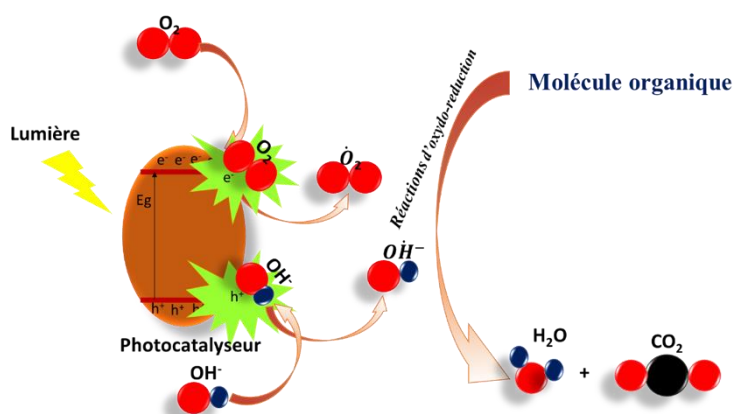


Figure I.8 : Schéma illustrant les mécanismes de la photocatalyse.

Par la suite ces deux groupes de radicaux libres migrent encore dans la solution et interagissent avec les molécules de colorant, en attaquant la double liaison N=N dans le cas

d'un colorant azoïque [60]. Selon ce travail, les espèces actives interagissent avec les molécules du colorant jusqu'à la minéralisation totale et la production d'eau et de dioxyde de carbone. La figure I.8 illustre le mécanisme général de la photodégradation.

La vitesse de dégradation des colorants dépend de la nature du colorant, de sa concentration, du pH de la solution, de la source d'irradiation (spectre et densité de puissance), et de la surface du photocatalyseur (rugosité, morphologie, ...).

I.6 CONCLUSIONS

L'augmentation de la pollution de l'eau par les colorants est devenue un défi majeur du fait du taux de leur toxicité. Le traitement des eaux usées par photocatalyse hétérogène solaire est une solution prometteuse, peu coûteuse, et potentiellement efficace pour remédier à ce problème.

Le choix de ZnO comme matrice et les NPs Ag comme charge dans les photocatalyseurs réalisés dans cette étude trouve toute sa justification dans les vertus de ZnO et les propriétés intéressantes que lui confèrent ces NPs dans l'objectif d'une utilisation de la ressource solaire pour ces photocatalyseurs.

Enfin, le choix d'une technique simple comme le sol-gel couplé au spin-coating et qui permet un contrôle relativement aisé des propriétés des films minces nanocomposites ZnO/Ag(NPs), rend leur réalisation peu coûteuse et intéressante dans la perspective d'applications industrielles.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Gilliot, M., & Hadjadj, A. (2016). Synthesis and optical characterization of ZnO with varying nanogranular morphologies. *Materials Today: Proceedings*, 3(8), 2780-2785.
- [2] Omri, K., Najeh, I., & El Mir, L. (2016). Influence of annealing temperature on the microstructure and dielectric properties of ZnO nanoparticles. *Ceramics International*, 42(7), 8940-8948.
- [3] Keis, K., Bauer, C., Boschloo, G., Hagfeldt, A., Westermark, K., Rensmo, H., & Siegbahn, H. (2002). Nanostructured ZnO electrodes for dye-sensitized solar cell applications. *Journal of Photochemistry and photobiology A: Chemistry*, 148(1-3), 57-64.
- [4] Manekkathodi, A., Wu, Y.J., Chu, L.W., Gwo, S., Chou, L.J., & Chen, L.J. (2013). Integrated optical waveguide and photodetector arrays based on comb-like ZnO structures. *Nanoscale*, 5(24), 12185-12191.
- [5] Li, J.H., Hong, R.Y., Li, M.Y., Li, H.Z., Zheng, Y., & Ding, J. (2009). Effects of ZnO nanoparticles on the mechanical and antibacterial properties of polyurethane coatings. *Progress in Organic Coatings*, 64(4), 504-509.
- [6] Mostafa, A.M., Mwafy, E.A., Awwad, N.S., & Ibrahim, H.A. (2021). Linear and nonlinear optical studies of Ag/Zn/ZnO nanocomposite thin film prepared by pulsed laser deposition technique. *Radiation Physics and Chemistry*, 179, 109233.

- [7] Karyouli, M., Jemia, D.B., Gannouni, M., Assaker, I.B., Bardaoui, A., Amlouk, M., & Chtourou, R. (2020). Characterization of Ag-doped ZnO thin films by spray pyrolysis and its using in enhanced photoelectrochemical performances. *Inorganic Chemistry Communications*, 119, 108114.
- [8] Bekermann, D., Barreca, D., Gasparotto, A., & Maccato, C. (2012). Multi-component oxide nanosystems by chemical vapor deposition and related routes: Challenges and perspectives. *CrystEngComm*, 14(20), 6347-6358.
- [9] Francq, R., Snyders, R., & Cormier, P.A. (2017). Structural and Morphological study of ZnO-Ag thin films synthesized by reactive magnetron co-sputtering. *Vacuum*, 137, 1-7.
- [10] Lv, J., Zhu, Q., Zeng, Z., Zhang, M., Yang, J., Zhao, M., Wang, W., Cheng, Y., He, G. & Sun, Z. (2017). Enhanced photocurrent and photocatalytic properties of porous ZnO thin film by Ag nanoparticles. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 111, 104-109.
- [11] Djouadi, D., Chelouche, A., Aksas, A., & Sebais, M. (2009). Optical properties of ZnO/silica nanocomposites prepared by sol-gel method and deposited by dip-coating technique. *Physics Procedia*, 2(3), 701-705.
- [12] Xu, L., Zheng, G., Liu, Y., Su, J., Kuang, W., & Rao, W. (2017). The optical properties of Ag/ZnO nanocomposite thin films with different thickness. *Optik*, 147, 6-13.
- [13] Espitia, P.J.P., Soares, N.D.F.F., Coimbra, J.S.D.R., de Andrade, N.J., Cruz, R.S., & Medeiros, E.A. A. (2012). Zinc oxide nanoparticles: synthesis, antimicrobial activity and food packaging applications. *Food and bioprocess technology*, 5(5), 1447-1464.
- [14] Decremps, F., Pellicer-Porres, J., Saitta, A.M., Chervin, J.C., & Polian, A. (2002). High-pressure Raman spectroscopy study of wurtzite ZnO. *Physical Review B*, 65(9), 092101.
- [15] Shannon, R.D. (1976). Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta crystallographica section A: crystal physics, diffraction, theoretical and general crystallography*, 32(5), 751-767.
- [16] McMurdie, H.F., Morris, M.C., Evans, E.H., Paretzkin, B., Wong-Ng, W., Ettliger, L., & Hubbard, C.R. (1986). Standard X-ray diffraction powder patterns from the JCPDS research associateship. *Powder Diffraction*, 1(2), 64-77.
- [17] Pierre-Marie Chassaing (2009). *Quelques illustrations du rôle de la surface dans des nanoparticules de ZnO*, Thèse de doctorat de l'Université Paul Sabatier-Toulouse III.
- [18] Janotti, A., & Van de Walle, C.G. (2009). Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor. *Reports on progress in physics*, 72(12), 126501.
- [19] Caglar, M., Ilican, S., Caglar, Y., & Yakuphanoglu, F. (2009). Electrical conductivity and optical properties of ZnO nanostructured thin film. *Applied surface science*, 255(8), 4491-4496.
- [20] Harrison, S.E. (1954). Conductivity and Hall effect of ZnO at low temperatures. *Physical Review*, 93(1), 52.
- [21] Tashiro, J., Torita, Y., Nishimura, T., Kuriyama, K., Kushida, K., Xu, Q., & Kinomura, A. (2019). Gamma-ray irradiation effect on ZnO bulk single crystal: Origin of low resistivity. *Solid State Communications*, 292, 24-26.
- [22] Caglar, M., Caglar, Y., & Ilican, S. (2007). Electrical and optical properties of undoped and In-doped ZnO thin films. *Physica status solidi C*, 4(3), 1337-1340.
- [23] Liu Yang, (2012). *Caractérisation de couches minces de ZnO élaborées par la pulvérisation cathodique en continu*. Thèse de doctorat de l'Université du Littoral Côte d'Opale.
- [24] Delphine Lagarde (2008). *Dynamique de spin dans des structures semiconductrices à base de ZnO et de GaN*. Thèse de doctorat de l'Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse.

- [25] Jeong, S.H., Kim, J.K., & Lee, B.T. (2003). Effects of growth conditions on the emission properties of ZnO films prepared on Si (100) by rf magnetron sputtering. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 36(16), 2017.
- [26] Kim, M.S., Yim, K.G., Lee, D.Y., Kim, J.S., Kim, J.S., Son, J.S., & Leem, J.Y. (2011). Effects of cooling rate and post-heat treatment on properties of ZnO thin films deposited by sol-gel method. *Applied surface science*, 257(21), 9019-9023.
- [27] Wang, H., Xie, C., Zhang, W., Cai, S., Yang, Z., & Gui, Y. (2007). Comparison of dye degradation efficiency using ZnO powders with various size scales. *Journal of Hazardous materials*, 141(3), 645-652.
- [28] Chen, X., Wu, Z., Liu, D., & Gao, Z. (2017). Preparation of ZnO photocatalyst for the efficient and rapid photocatalytic degradation of azo dyes. *Nanoscale research letters*, 12(1), 1-10.
- [29] Hezam, A., Namratha, K., Drmosh, Q.A., Chandrashekar, B.N., Sadasivuni, K.K., Yamani, Z.H., Cheng, C. & Byrappa, K. (2017). Heterogeneous growth mechanism of ZnO nanostructures and the effects of their morphology on optical and photocatalytic properties. *CrystEngComm*, 19(24), 3299-3312.
- [30] Kumar, S.G., & Rao, K.K. (2015). Zinc oxide based photocatalysis: tailoring surface-bulk structure and related interfacial charge carrier dynamics for better environmental applications. *Rsc Advances*, 5(5), 3306-3351.
- [31] Kaur, G., Mitra, A., & Yadav, K. L. (2015). Pulsed laser deposited Al-doped ZnO thin films for optical applications. *Progress in Natural Science: Materials International*, 25(1), 12-21.
- [32] Poongodi, G., Anandan, P., Kumar, R.M., & Jayavel, R. (2015). Studies on visible light photocatalytic and antibacterial activities of nanostructured cobalt doped ZnO thin films prepared by sol-gel spin coating method. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 148, 237-243.
- [33] Yu, L., Liu, S., Yang, B., Wei, J., Lei, M., & Fan, X. (2015). Sn-Ga co-doped ZnO nanobelts fabricated by thermal evaporation and application to ethanol gas sensors. *Materials Letters*, 141, 79-82.
- [34] Shekofteh-Gohari, M., Habibi-Yangjeh, A., Abitorabi, M., & Rouhi, A. (2018). Magnetically separable nanocomposites based on ZnO and their applications in photocatalytic processes: a review. *Critical reviews in environmental science and technology*, 48(10-12), 806-857.
- [35] Saravanan, R., Karthikeyan, S., Gupta, V.K., Sekaran, G., Narayanan, V., & Stephen, A. J.M.S. (2013). Enhanced photocatalytic activity of ZnO/CuO nanocomposite for the degradation of textile dye on visible light illumination. *Materials Science and Engineering: C*, 33(1), 91-98.
- [36] Goyal, P., Chakraborty, S., & Misra, S.K. (2018). Multifunctional Fe₃O₄-ZnO nanocomposites for environmental remediation applications. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 10, 28-35.
- [37] Mishra, Y.K., Chakravadhanula, V.S.K., Hrkac, V., Jebril, S., Agarwal, D.C., Mohapatra, S., Avatshi, D.K., Kienle, L., & Adelung, R. (2012). Crystal growth behaviour in Au-ZnO nanocomposite under different annealing environments and photoswitchability. *Journal of Applied Physics*, 112(6), 064308.
- [38] Zare, M., Namratha, K., Alghamdi, S., Mohammad, Y.H.E., Hezam, A., Zare, M., ... & Zhang, X. (2019). Novel green biomimetic approach for synthesis of ZnO-Ag nanocomposite; antimicrobial activity against food-borne pathogen, biocompatibility and solar photocatalysis. *Scientific reports*, 9(1), 1-15.
- [39] Prasad, V., Simiyon, G.G., Mammen, A.E., & Jayaprakash, N. (2019). Microwave assisted synthesis, characterization and photo-catalytic study of Cu/ZnO nanocomposite. *Rasayan J. Chem*, 12, 860-865.

- [40] US Research Nanomaterials, "US Research Nanomaterials". Available online: <https://www.us-nano.com/home> (consulté en septembre 2021).
- [41] Davey, W.P. (1925). Precision measurements of the lattice constants of twelve common metals. *Physical Review*, 25(6), 753.
- [42] Hanawalt, J.D., Rinn, H.W., & Frevel, L.K. (1938). Chemical analysis by X-ray diffraction. *Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition*, 10(9), 457-512.
- [43] Sharma, S.K., Ghodake, G.S., Kim, D.Y., Kim, D.Y., & Thakur, O.P. (2018). Synthesis and characterization of hybrid Ag-ZnO nanocomposite for the application of sensor selectivity. *Current Applied Physics*, 18(4), 377-383.
- [44] Wang, C., Yang, Z., Lv, J., Zhu, Q., Jiang, J., Zhao, M., Wang, W., Chen, X. (2019). Surface morphology, electrochemical and electrical performances of ZnO thin films sensitized with Ag nanoparticles by UV irradiation, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 30(10), 9798-9805.
- [45] Lyadov, N.M., Gumarov, A.I., Valeev, V.F., Nuzhdin, V.I., Shustov, V.A., Bazarov, V.V., Faizrahmanov, I.A. (2016). Effect of implantation regimes of silver ions on the structure and optical properties of zinc-oxide nanocrystalline films, *Technical Physics*, 61(8), 1237-1243.
- [46] Koleva, M.E., Nedyalkov, N.N., Nikov, R., Nikov, R., Atanasova, G., Karashanova, D., Nuzhdin, V.I., Valeev, V.F., Rogov, A.M., Stepanov, A.L. (2020). Fabrication of Ag/ZnO nanostructures for SERS applications, *Applied Surface Science*, 508, art. no. 145227.
- [47] Lu, W., Gao, S., Wang, J. (2008). One-pot synthesis of Ag/ZnO self-assembled 3D hollow microspheres with enhanced photocatalytic performance. *J. Phys. Chem. C*, 112, 16792-16800.
- [48] Li, Y., Zhang, B.P., & Zhao, J.X. (2014). Enhanced photocatalytic performance of Au-Ag alloy modified ZnO nanocomposite films. *Journal of alloys and compounds*, 586, 663-668.
- [49] Zhou, X.D., Xiao, X.H., Xu, J.X., Cai, G.X., Ren, F., & Jiang, C. Z. (2011). Mechanism of the enhancement and quenching of ZnO photoluminescence by ZnO-Ag coupling. *EPL (Europhysics Letters)*, 93(5), 57009.
- [50] Léa, G. 23 (April 2019). Le dioxyde de titane (E171) interdit au 1^{er} janvier 2020. *Santé sur net*.
- [51] Lv, J., Zhu, Q., Zeng, Z., Zhang, M., Yang, J., Zhao, M., ... & Sun, Z. (2017). Enhanced photocurrent and photocatalytic properties of porous ZnO thin film by Ag nanoparticles. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 111, 104-109.
- [52] Vallejo, W., Cantillo, A., & Díaz-Urbe, C. (2020). Methylene blue photodegradation under visible irradiation on Ag-doped ZnO thin films. *International Journal of Photoenergy*, 2020, 1627498.
- [53] Abdelsamad, A.M., Gad-Allah, T.A., Mahmoud, F.A., & Badawy, M.I. (2018). Enhanced photocatalytic degradation of textile wastewater using Ag/ZnO thin films. *Journal of Water Process Engineering*, 25, 88-95.
- [54] Badawy, M.I., Mahmoud, F.A., Abdel-Khalek, A.A., Gad-Allah, T.A., & Abdel Samad, A.A. (2014). Solar photocatalytic activity of sol-gel prepared Ag-doped ZnO thin films. *Desalination and Water treatment*, 52(13-15), 2601-2608.
- [55] Ibraheem, A.M., & Kamalakkannan, J. (2020). Sustainable scientific advancements modified Ag₂O-ZnO thin films characterization and application of photocatalytic purification of carcinogenic dye in deionizer water and contaminated sea water solutions and synthetic, natural based dye-sensitized solar cells. *Materials Science for Energy Technologies*, 3, 183-192.
- [56] Habibi, M.H., & Sheibani, R. (2010). Removal of 2-mercaptobenzoxazole from water as model of odorous mercaptan compounds by a heterogenous photocatalytic process using

- Ag-ZnO nanocomposite coated thin film on glass plate. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, 85(6), 589-592.
- [57] Carl Roth. **2019**. Carmin d'indigo (C.I. 73015), pour la microscopie. Fiche de données de sécurité, n° 5156, version1.0, fr.
- [58] Khiari, M., Gilliot, M., Lejeune, M., Lazar, F., Hadjadj A. **2021**. ZnO/Ag Nanocomposite Thin Films: A Promising Approach for Dye Degradation. *Aspects Min Miner Sci.* 7(3). *AMMS.* 000665. DOI : 10.31031/AMMS.2021.07.000665.
- [59] Angot, J.L. **2021**. Antibiorésistance animale : santé globale en péril, dans *Le Déméter 2021*, pp. 155-171, Editions IRIS.
- [60] Samiha Hammami **2008**. *Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels*. Thèse de doctorat de l'Université de Marne-la-Vallée.

CHAPITRE II

PROCEDE D'ELABORATION ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION

II.1 INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous allons énumérer les techniques expérimentales utilisées dans l'élaboration et la caractérisation des couches minces de nanocomposites à base de ZnO chargé en nanoparticule (NPs) d'argent ZnO/Ag(NPs). Le procédé sol-gel de synthèse des précurseurs servant à l'élaboration des films minces de nanocomposites ainsi que le dépôt par la technique spin-coating, y seront brièvement rappelés. Leur description détaillée est reprise dans les chapitres III et IV. Les techniques physiques pour l'analyse de la morphologie, de la microstructure et des propriétés optiques, vibrationnelles et de surface de nos films minces seront brièvement décrites. La méthode utilisée pour l'exploitation quantitative des mesures d'ellipsométrie sera explicitée. Enfin, la description du banc expérimental utilisé pour les mesures de photodégradation ainsi que le protocole de suivi de la dégradation des substances traitées seront détaillés.

II.2 SYNTHÈSE DE FILMS MINCES PAR SOL-GEL

L'élaboration des films minces à base de ZnO a été réalisée au laboratoire MATIM à Reims. La méthode de synthèse de la solution de précurseurs, par voie sol-gel, puis leur dépôt par spin-coating sur des substrats solides, pour obtenir les films minces de ZnO et de nanocomposites ZnO/Ag(NPs), est réputée être une technique de dépôt simple et peu coûteuse [1].

La synthèse par sol-gel couplée au spin-coating est une technique physico-chimique simple permettant de déposer rapidement des couches minces sur des substrats. Le processus se fait en deux étapes. La première étape est purement chimique et consiste à élaborer la solution du précurseur du matériau ou du nanocomposite. La seconde étape est physico-chimique et consiste au dépôt sur le substrat par étalement puis transformation thermique.

L'étape de synthèse sol-gel conduit à l'obtention d'un liquide composé de précurseurs de ZnO qui peuvent être des nanoparticules de ZnO en suspension, susceptibles d'être agrémentées de NPs Ag dans le cas des nanocomposites. Ce liquide peut avoir différents états de viscosité selon l'état d'avancement de la réaction de condensation jusqu'à devenir un gel. Dans notre cas, la solution est plutôt utilisée sous forme liquide. L'étape de spin-coating consiste à étaler cette solution sur la surface du substrat puis à lui faire un traitement d'évaporation des solvants. Elle s'apparente aux techniques de centrifugation.

Le principe des différentes phases du spin-coating est illustré sur la figure II.1. La première phase consiste à déposer goutte à goutte du liquide sur la surface du substrat pour couvrir le substrat. Celui-ci est ensuite mis en rotation et le liquide s'étale sous l'effet de l'accélération et de la vitesse de rotation comme le montre la figure II.1 [2]. Cette action provoque l'éjection de l'excès de la solution et laisse une pellicule très mince uniforme sur le substrat. L'épaisseur de cette couche de précurseurs dépend de l'accélération de rotation, de la vitesse de rotation, des propriétés de surface du substrat et de la viscosité du liquide déposé. La troisième étape consiste à évaporer le solvant de la couche de liquide déposé, par chauffage à une température supérieure à sa température d'évaporation pour obtenir un film solide.

Ce procédé de dépôt est répété jusqu'à ce que les couches déposées aient l'épaisseur du film souhaitée. Pour obtenir un film dense et de bonne structure cristalline, la dernière étape consiste en un recuit thermique.

Plusieurs paramètres doivent être optimisés pour réaliser des dépôts de bonne qualité. Pour cela, il est possible d'agir sur les paramètres de la partie chimique du procédé, tels que le type de solvant et des réactifs ainsi que leurs concentrations, et sur les paramètres de la partie physique du procédé, tels que la vitesse, l'accélération et la durée de rotation, la température d'évaporation du solvant et la température du recuit final et sa durée.

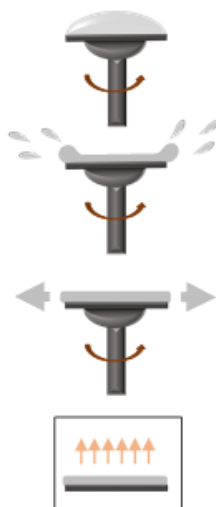


Figure II.1 : Schéma illustrant le principe du dépôt par spin-coating.

II.3 TECHNIQUES DE CARACTERISATION STRUCTURALE

II.3.1 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) est l'une des techniques les plus répandues pour étudier la structure cristalline des matériaux ordonnés. Les mesures ont été effectuées au laboratoire MATIM à l'aide d'un appareil Bruker D5 équipé d'un tube $\text{CuK}\alpha$ fournissant un faisceau de rayons X de longueur d'onde $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ et fonctionnant avec un balayage en configuration $\theta - 2\theta$.

La technique repose sur l'irradiation d'un matériau par un faisceau de rayons X selon un certain angle (angle d'incidence), afin d'obtenir des informations sur sa structure, ses phases cristallines, la taille des cristallites, les orientations privilégiées du cristal étudié et d'autres informations sur sa nanostructure. Le faisceau de rayons X peut, soit passer à travers un plan atomique sans interaction, soit être diffracté par celui-ci (figure II.2). Les faisceaux diffractés par chaque plan d'une même famille (mêmes indices h k l de Miller) peuvent, sous certaines conditions, interagir entre eux de manière constructive ou destructive. Les interactions constructives qui produisent les pics dans le diffractogramme vérifient la loi de Bragg :

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

δ représente la différence de marche entre les chemins optiques des rayons X entre au moins deux plans d'atomes, d_{hkl} est la distance inter-réticulaire des plans d'indice de Miller hkl, θ l'angle de Bragg, n un entier et λ la longueur d'onde des rayons X.

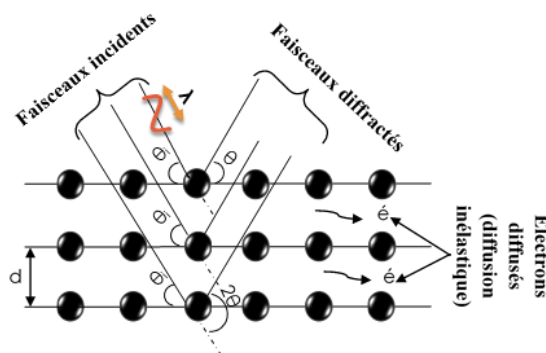


Figure II.2 : Illustration du principe de la diffraction des rayons X.

Les mesures par DRX permettent d'identifier les différentes orientations cristallines par identification des pics grâce à la fiche JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) du matériau. Elles permettent également de déterminer la taille des cristallites par la formule de Scherrer :

$$D = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{II.2})$$

k est la constante de Scherrer dépendant de la forme des cristallites, β représente la largeur à mi-hauteur du pic à la position θ .

II.3.2 Propriétés vibrationnelles

Les mesures des propriétés vibrationnelles du matériau constituant nos films minces photocatalyseurs ont été réalisées au LPMC à Amiens par l'intermédiaire de deux techniques : la spectroscopie Raman et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.

II.3.2a Spectroscopie Raman

Nous avons utilisé un spectromètre Raman de type Renishaw. Les mesures ont été effectuées avec un laser bleu-vert de longueur d'onde $\lambda = 532$ nm. La spectroscopie Raman est une spectroscopie de diffusion. Lorsque le matériau est illuminé par le faisceau laser, le phénomène de diffusion inélastique de la lumière engendre l'émission des photons Raman à des fréquences différentes de celle de la source d'excitation. Le gain ou la perte d'énergie des photons inélastiques émis par rapport aux photons incidents est utilisé pour caractériser les liaisons chimiques dans le matériau. Deux phénomènes additionnels peuvent se manifester pendant la mesure : un phénomène de chauffage de la zone excitée par le laser et/ou un phénomène de fluorescence.

II.3.2b Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Le spectromètre IR à transformée du Fourier utilisé est de type Bruker qui peut fonctionner en mode transmission ou en réflexion, dans l'intervalle de nombre d'ondes $400\text{ cm}^{-1} - 4000\text{ cm}^{-1}$ avec une résolution de 4 cm^{-1} . La spectroscopie infrarouge repose sur la conversion de la lumière absorbée par les molécules d'un matériau en vibration moléculaire. Avant d'irradier l'échantillon, le faisceau infrarouge passe d'abord par un interféromètre de Michelson. L'interférogramme obtenu est traité par transformée de Fourier pour produire un spectre d'absorption infrarouge qui constitue l'empreinte chimique des liaisons présentes dans le matériau.

II.4 CARACTERISATION MICROSTRUCTURALE ET TOPOGRAPHIQUE

II.4.1 Microscopie électronique à balayage

Le principe de la microscopie électronique repose sur l'interaction électrons-matière lorsqu'un faisceau incident d'électrons primaires d'énergie E_0 irradie la surface du matériau. Des interactions élastiques et inélastiques peuvent avoir lieu. Les interactions inélastiques s'effectuent avec perte d'énergie d'une part, au transfert d'électrons entre les orbitales atomiques et d'autre aux pertes radiatives dans le cas d'interactions avec le noyau. Les interactions élastiques sans perte de l'énergie, principalement avec les noyaux, introduisent des modifications de trajet des électrons incidents et produisent ce qu'on appelle la diffusion électronique. La figure II.3 illustre les différentes émissions résultant des interactions électron-matière : des émissions électroniques, une émission de rayons X et une émission électromagnétique. Dans notre travail, seule l'imagerie MEB (microscopie électronique à balayage) à l'aide des électrons secondaires et l'analyse dispersive en énergie de rayon X ont été utilisées. Les mesures ont été effectuées soit par un microscope Jeol (JSM-7900f) équipé d'un spectromètre de rayons X à dispersion d'énergie (EDX) (plateforme NANOMAT URCA), soit avec un microscope Raith équipé d'un canon à 5.0 kV (plateforme NANOMAT UTT).

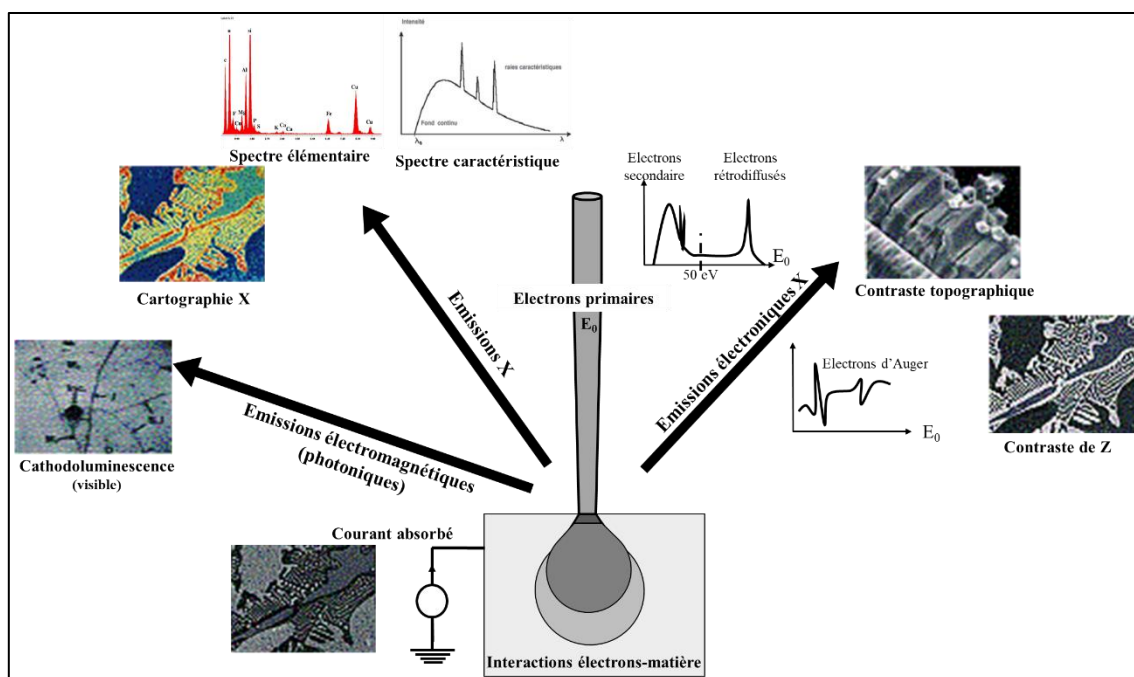


Figure II.3 : Les différentes émissions après l'interaction d'un faisceau d'électrons primaires avec les atomes du matériau irradié [3].

II.4.2 Microscopie électronique à transmission

Dans le cas de la microscopie à transmission, le faisceau d'électrons fortement accélérés par une haute tension doit traverser l'échantillon à analyser, ce qui impose des contraintes de préparation pour rendre son épaisseur assez fine pour être compatible avec la mesure. L'interaction du faisceau d'électrons avec les atomes du matériau produit également différentes émissions et rayonnements. En mode imagerie MET (microscopie électronique à transmission), seuls les électrons transmis sont analysés. En mode diffraction, le comportement ondulatoire des électrons provoque leur diffraction par les plans atomiques de la matière donnant lieu à des clichés de diffraction de sa structure cristalline.

II.4.3 Microscopie à force atomique

Le principe de l'analyse par microscopie à force atomique repose sur l'interaction entre une pointe et la surface de l'échantillon. La mesure peut être effectuée selon différents modes, selon la nature répulsive ou attractive des forces de Van der Waals mises en jeu. C'est la distance pointe – surface qui détermine cette nature. Le mode contact correspond à de très faibles distances. Les interactions répulsives nécessitent une force importante pour maintenir la pointe qui peut être soumise à des frottements sur l'échantillon. Le mode tapping opérant à des distances pointe – surface moins rapprochées, nécessite des forces appliquées très réduites ne provoquant pratiquement aucun frottement. L'imagerie AFM (atomic force microscopy) a été réalisée avec un appareil Nanoscope III de Digital instruments, au laboratoire MATIM à Reims,

en mode tapping et une surface de $1\mu\text{m}$ à $5\mu\text{m}$ de dimension a été scannée pour extraire les informations sur la topographie des échantillons.

II.5 MESURE DES PROPRIETES OPTIQUES

Lors de son interaction avec la lumière, la matière est polarisée par le champ électrique \vec{E} de l'onde électromagnétique. La polarisation \vec{P} induite est donnée par :

$$\vec{P} = \chi \varepsilon_0 \vec{E} \quad (\text{II.3})$$

où la susceptibilité électrique $\chi(\omega)$ du matériau, qui caractérise ses propriétés intrinsèques, est directement liée à la fonction diélectrique complexe du matériau $\tilde{\varepsilon}(\omega)$:

$$\tilde{\varepsilon}(\omega) = 1 + \chi(\omega) \quad (\text{II.4})$$

Les deux paramètres dépendent de l'énergie du photon incident. La fonction diélectrique peut être analysée par comparaison à des modèles plus ou moins complexes pour extraire les propriétés optoélectroniques d'un matériau. Elle est reliée à l'indice de réfraction (n) du matériau et à son coefficient d'extinction (k) par :

$$\tilde{\varepsilon}(\omega) = \varepsilon_r + i\varepsilon_i = (n + ik)^2 \quad (\text{II.5})$$

avec ε_r et ε_i les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique.

La caractérisation optique des échantillons a été réalisée par deux techniques complémentaires : la spectroscopie en réflexion et transmission UV-visible-proche IR au LPMC et l'ellipsométrie spectroscopique au laboratoire MATIM.

II.5.1 Spectroscopie optique UV-visible-proche IR

Le spectromètre UV-visible-proche IR utilisé est un appareil Jasco PIN-757 travaillant dans la gamme de longueurs d'onde $190\text{ nm} - 1500\text{ nm}$ ($0,83\text{ eV} - 6,5\text{ eV}$). Les mesures sur nos échantillons sont effectuées en transmission et en réflexion (figure II.4) en utilisant une sphère intégrante qui permet de collecter la totalité des rayonnements transmis ou réfléchis par l'échantillon (rayonnement spéculaire et diffus). En mode transmission, le faisceau traverse l'échantillon placé sur une entrée de la sphère intégrante et le substrat doit dans ce cas être transparent. Le faisceau transmis entre dans la sphère, et est réfléchi par la surface interne de cette sphère afin d'atteindre le détecteur. En mode réflexion, le principe de base est le même, mais cette fois-ci l'échantillon est placé d'un côté de la sphère et le faisceau incident entre dans la sphère par le côté opposé.

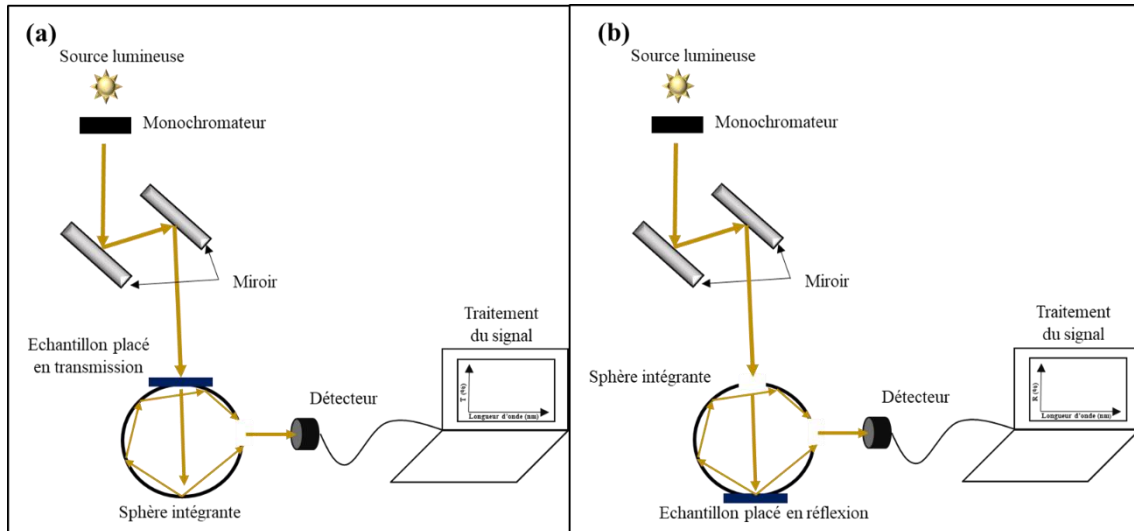


Figure II.4 : Principe de fonctionnement du spectromètre UV-visible-proche IR en transmission (a) et en réflexion (b).

Dans le cas de la mesure de transmittance, le détecteur reçoit le signal transmis par l'ensemble du système film (ZnO/Ag(NPs)) + substrat (verre). Le signal de la transmittance de la couche mince est défini par la relation suivante :

$$T_{\text{film}} = \frac{T_{\text{Totale}}}{T_{\text{substrat}}} \quad (\text{II.6})$$

La réflectance (R), la transmittance (T) et l'absorbance (A) sont liées par la relation de conservation de l'énergie :

$$T + R + A = 1 \quad (\text{II.7})$$

II.5.2 Ellipsométrie UV-visible à modulation de phase

Les mesures ellipsométriques ont été effectuées au laboratoire MATIM avec un ellipsomètre UV-visible à modulation de phase Uvisel de Jobin-Yvon, fonctionnant dans la gamme spectrale 200 nm – 820 nm (1,5 – 6,0 eV).

II.5.2.a Principe de l'ellipsométrie

Le principe de l'ellipsométrie repose sur la mesure du changement de polarisation de la lumière après sa réflexion par une surface plane et lisse (figure II.5). Si \tilde{r}_p et \tilde{r}_s sont les coefficients de réflexion complexes en polarisation parallèle et perpendiculaire au plan d'incidence respectivement, la modification de polarisation de l'onde est définie par le rapport ρ complexe de ces deux coefficients :

$$\rho = \frac{\tilde{r}_p}{\tilde{r}_s} = \tan\Psi e^{i\Delta} \quad (\text{II.8})$$

Les deux angles ellipsométriques, Ψ et Δ , contiennent toutes les informations sur les propriétés optiques du système ayant réfléchi la lumière. Leur détermination passe par la mesure des intensités I_s et I_c définies par :

$$\begin{aligned} I_s &= \sin 2\Psi \sin \Delta \\ I_c &= \sin 2\Psi \cos \Delta \end{aligned} \quad (\text{II.9})$$

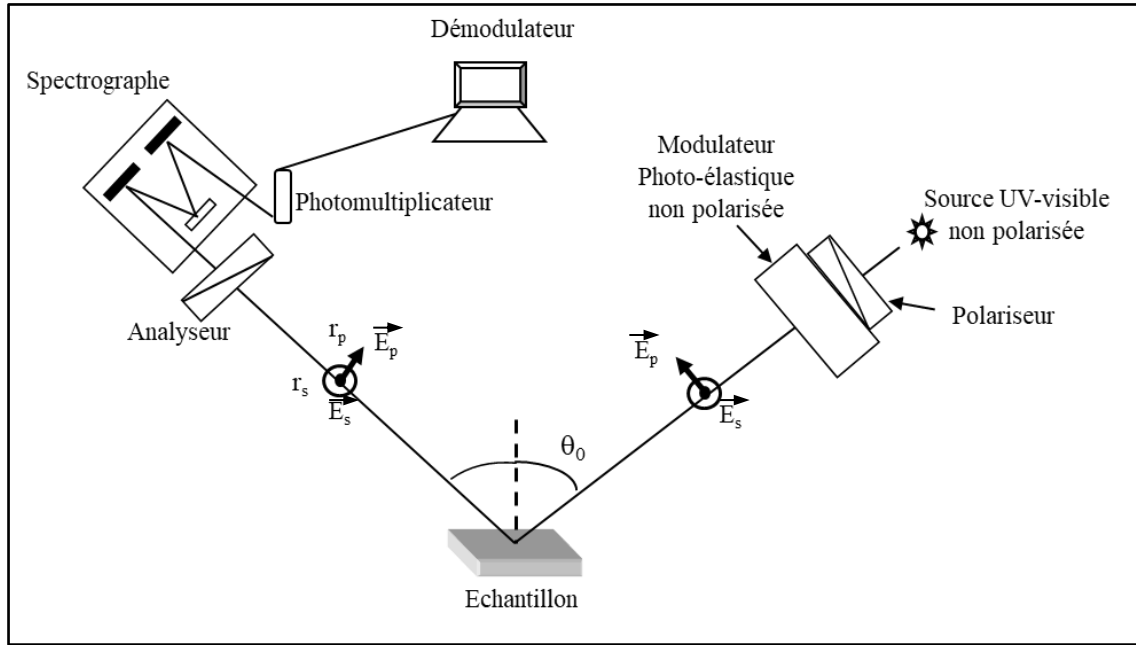


Figure II.5 : Les différents composants de l'ellipsomètre UV-visible à modulation de phase et principe de la mesure.

II.5.2.b Exploitation des mesures par la méthode de la spline contrainte

La mesure ellipsométrique du couple (Ψ , Δ) ne permet pas une interprétation directe du résultat. La détermination des propriétés optiques du matériau (fonction diélectrique) et de sa composition (épaisseur de volume, rugosité de surface, porosité, ...) nécessite un modèle optique pour traiter les données. L'exploitation quantitative de nos spectres d'ellipsométrie spectroscopique a été réalisée grâce à la technique de la spline contrainte [4-6]. L'originalité de cette méthode réside dans le fait que, contrairement aux méthodes utilisant la théorie des milieux effectifs, elle ne nécessite aucune fonction diélectrique de référence pour déterminer la fonction diélectrique du matériau analysé.

Dans cette approche, sur un spectre dont les bornes sont notées (ω_0 , ω_N), la partie imaginaire de la fonction diélectrique est représentée par des morceaux polynomiaux entre les bornes (ω_{k-1} , ω_k), comme montré sur la figure II.6. La partie imaginaire de la fonction diélectrique dans chaque intervalle (ω_{k-1} , ω_k) est définie par le polynôme de degré 3 selon :

$$\varepsilon_{ki} = \begin{cases} a_{3k} \omega^3 + a_{2k} \omega^2 + a_{1k} \omega + a_{0k} & ; \text{si } \omega \in [\omega_{k-1}, \omega_k] \\ 0 & ; \text{si } \omega \notin [\omega_{k-1}, \omega_k] \end{cases} \quad (\text{II.10})$$

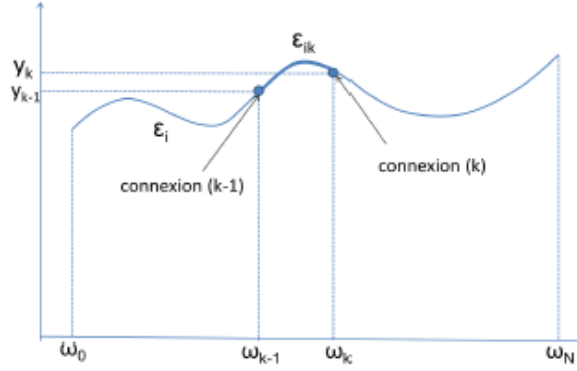


Figure II.6 : Représentation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique par spline.

Cet élément polynomial n'a de contribution que sur la partie du spectre (ω_{k-1}, ω_k) . Les N éléments polynomiaux ε_{ki} ($1 \leq k \leq N$) recouvrant tout le spectre par concaténation, sont reliés par les points de connexion et les valeurs des dérivées aux extrémités. Les $N+1$ points de connexion sont repérés par leur valeur en abscisse ω_k ($0 \leq k \leq N$), et en ordonnée y_k ($0 \leq k \leq N$).

La fonction diélectrique peut être adaptée au matériau étudié en modulant la hauteur des différents points de connexion, le nombre et la position en abscisse de ces points étant préalablement choisis. La partie réelle de la fonction diélectrique est calculée en utilisant les relations de causalité de Kramers-Kronig [7]. La mise en œuvre de la méthode de la spline contrainte pour le traitement des spectres ellipsométriques est réalisée par un processus en plusieurs étapes :

- Définition du modèle de l'échantillon étudié. Il faut définir le nombre de couches, les matériaux de référence (en particulier celui utilisé pour le substrat), les épaisseurs des couches connues (si par exemple le dépôt est réalisé sur une couche connue). En plus, il est nécessaire de définir les paramètres complémentaires tels que la fraction volumique si le modèle utilise des contributions de milieux effectifs (figure II.7.a).
- Définition du gabarit : dans l'inversion, la hauteur des points de connexion ainsi que les épaisseurs inconnues sont variées afin d'obtenir le meilleur accord possible entre les données générées et les données expérimentales. Les valeurs initiales de ces différentes variables sont prises au hasard dans un gabarit défini à cette étape (figure II.7.c, partie imaginaire).
- Première solution : le processus de détermination de ces paramètres inconnus est réalisé par optimisation numérique en utilisant l'algorithme de Levenberg-Marquardt [8]. L'ajustement des spectres expérimentaux I_s et I_c est obtenu par la minimisation de l'écart χ^2 défini par :

$$\chi^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left[\left(I_{s_i}^{\text{exp}} - I_{s_i}^{\text{cal}} \right)^2 \right] + \left[\left(I_{c_i}^{\text{exp}} - I_{c_i}^{\text{cal}} \right)^2 \right] \quad (\text{II.11})$$

Cette recherche de solution est effectuée plusieurs fois dans un processus itératif utilisant des valeurs initiales prises au hasard dans le gabarit défini précédemment.

- Solution finale : une fois la solution précédente obtenue, la distribution spectrale des points de connexion peut être augmentée pour obtenir une solution mieux définie. Partant de valeurs initiales données par la solution précédente, la solution à haute résolution est à nouveau déterminée par optimisation numérique. A la fin du processus un très bon accord est obtenu entre les données générées et les données expérimentales. Le résultat du calcul est constitué de la fonction diélectrique (partie réelle figure II.7c₁ et partie imaginaire figure II.7c₂) ainsi que les épaisseurs et éventuellement d'autres paramètres recherchés.

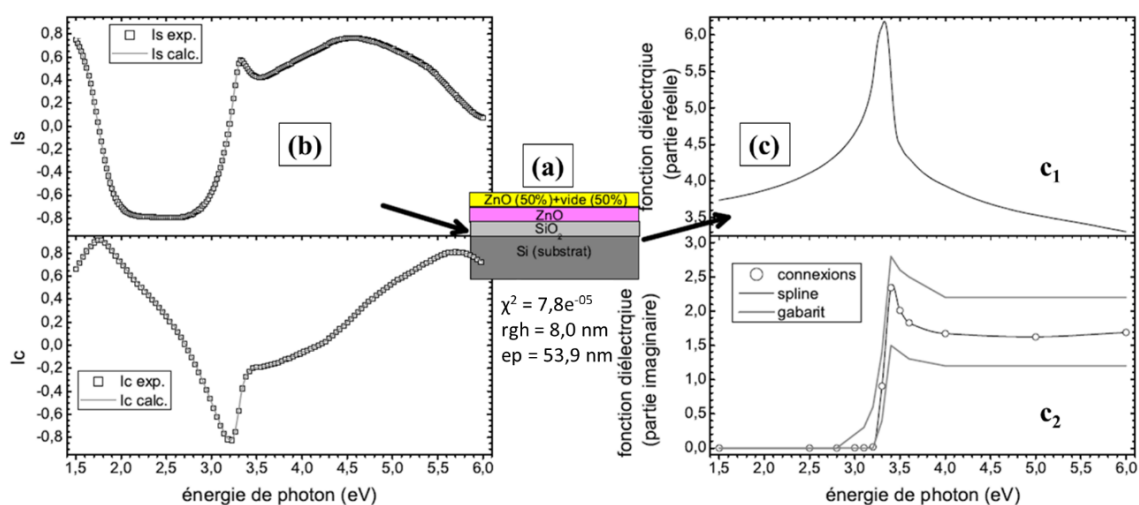


Figure II.7 : Modèle optique (a) utilisé pour l'ajustement des spectres mesurés I_s et I_c (b) et spectres des parties réelle (c₁) et imaginaire (c₂) de la fonction diélectrique du matériau avec résultat de l'ajustement entre les deux bornes du gabarit.

II.6 MESURE DE LA PHOTODEGRADATION

II.6.1 Dispositif expérimental

Les mesures de photodégradation ont été réalisées au LPMC sur un banc expérimental dédié, schématiquement décrit sur la figure II.8. La source lumineuse, munie d'un dispositif de focalisation, est soit une lampe UV, de longueur d'onde $\lambda = 356$ nm d'irradiance 2 mW/cm^2 ou soit une lampe halogène de puissance d'alimentation variable de 450 W à 550 W. La lampe halogène fournit, au niveau de la solution, un éclairage variant de 13500 à 27500 lx selon la puissance d'alimentation. Différents filtres (UV, UV+IR ou IR) permettent de sélectionner le spectre d'irradiation.

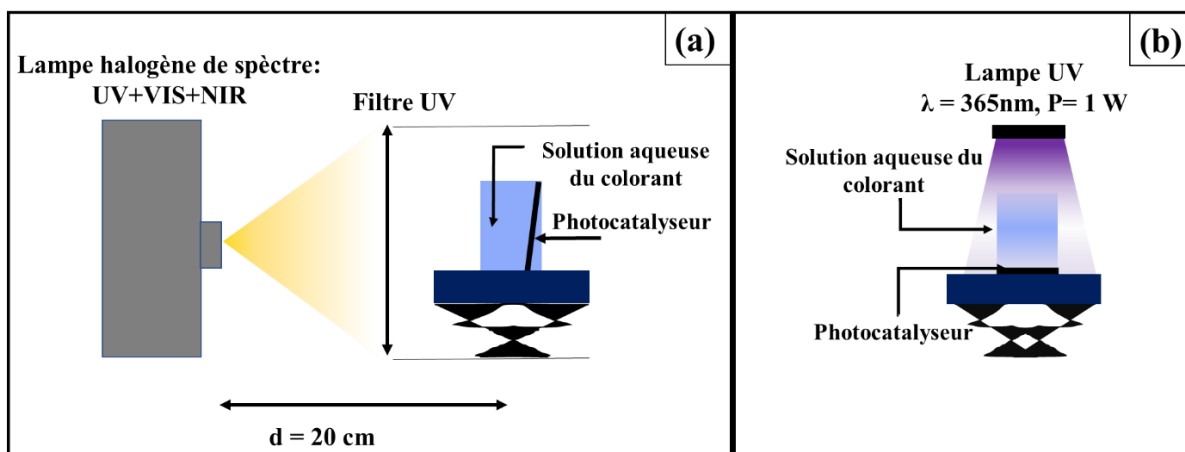


Figure II.8 : Banc expérimental de mesure de la photodégradation sous illumination par une lampe halogène (a) ou une lampe UV (b)

II.6.2 Procédure de mesure

La solution à traiter est un volume de 5 mL contenant une certaine concentration de molécules de la substance (colorant ou médicament) à dégrader. Le principe consiste à conjuguer l'action de la lumière, issue de la source d'éclairage, et celle du photocatalyseur afin de dégrader les molécules de la substance. La mesure repose sur le suivi de l'évolution de l'absorbance d'une bande caractéristique de cette substance en fonction du temps d'irradiation par la source lumineuse, pour en déterminer la concentration. Pour cela, le spectrophotomètre UV-visible-proche IR dédié à la mesure des propriétés optiques est utilisé en mode absorption pour les liquides (figure II.9). La mesure d'absorbance est réalisée simultanément sur une cuve (a) contenant la solution à dégrader et une deuxième cuve (b) de référence (figure II.9). Après avoir enregistré la ligne de base avec les deux cuves vides, la mesure est réalisée avec la cuve de référence remplie d'eau désionisée et la cuve de mesure remplie de la solution à analyser pour s'affranchir de l'absorption de l'eau.

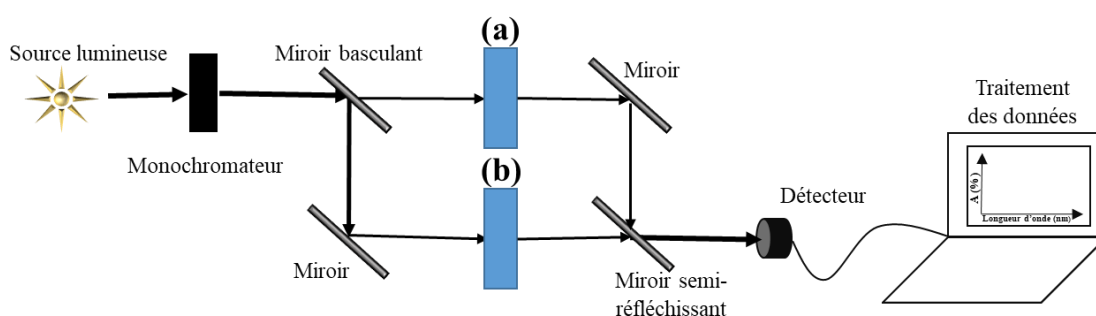


Figure II.9 : Schéma du principe de mesure de l'absorbance d'une solution par le spectrophotomètre UV-visible-proche IR.

La dégradation de la solution de colorant se manifeste par une décoloration. Son suivi au cours du temps consiste à mesurer la concentration de colorant à intervalles de temps d'une heure.

L'absorbance de la bande caractéristique du colorant donne accès à sa concentration dans la solution. En effet, d'après la loi de Beer-Lambert, l'absorption optique d'une solution est proportionnelle au trajet optique de la lumière dans la solution (ℓ) et à la concentration de la solution (C) :

$$A_{\lambda} = \varepsilon_{\lambda} \ell C \quad (\text{II.12})$$

avec A_{λ} l'absorbance à la longueur d'onde λ et ε_{λ} le coefficient d'absorption molaire (ou massique) de la solution. La longueur de trajet optique ℓ dans notre cas est l'épaisseur de la cuve qui égale à 1 cm.

II.7 CONCLUSIONS

Des moyens expérimentaux complémentaires ont été mis en œuvre, par les deux laboratoires partenaires, pour l'élaboration, la caractérisation et l'étude des performances photocatalytiques des films minces ZnO/Ag(NPs) réalisés dans le cadre de ce travail.

Au niveau du laboratoire MATIM, l'expérience acquise ces derniers temps dans le domaine de l'élaboration par voie sol-gel couplée au spin-coating a été profitable pour la réalisation des films minces nanocomposites ZnO/Ag(NPs) par cette technique. Ce travail a également bénéficié de l'expérience du LPMC en matière de caractérisation vibrationnelle et de mesure des performances photocatalytiques.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Aegerter, M. A., & Mennig, M. (Eds.). (2013). *Sol-gel technologies for glass producers and users*. Springer Science & Business Media.
- [2] Khiari, M., Gilliot, M., Lejeune, M., Lazar, F., & Hadjadj, A. (2022). Preparation of Very Thin Zinc Oxide Films by Liquid Deposition Process: Review of Key Processing Parameters. *Coatings*, 12(1), 65.
- [3] Ruste, J., *La microscopie électronique à balayage*, GN-MEBA : http://www.gn-meba.org/tutorial/tutorial_meb.htm
- [4] Gilliot, M., Hadjadj, A., & Stchakovsky, M. (2019). Revised wavelength-by-wavelength inversion of ellipsometry data of semiconductor thin films. *Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena*, 37(6), 062925.
- [5] Gilliot, M., Hadjadj, A., & Stchakovsky, M. (2017). Spectroscopic ellipsometry data inversion using constrained splines and application to characterization of ZnO with various morphologies. *Applied Surface Science*, 421, 453-459.
- [6] Gilliot, M. (2017). Inversion of ellipsometry data using constrained spline analysis. *Applied Optics*, 56(4), 1173-1182.
- [7] Bohren, C.F. (2010). What did Kramers and Kronig do and how did they do it ? *European Journal of Physics*, 31(3), 573.
- [8] Press, W.H., Teukolsky, S.A., Vetterling, W.T., & Flannery, B.P. (2007). *Numerical recipes 3rd edition: The art of scientific computing*. Cambridge university press.

CHAPITRE III

INFLUENCE DES PARAMETRES DE DEPOT SUR LES PROPRIETES DE FILMS TRES MINCES DE ZnO

III.1 INTRODUCTION

Différentes techniques de dépôt telles que la pulvérisation magnétron [1], le dépôt par laser pulsé (PLD) [2, 3], l'épitaxie par jet moléculaire (MBE) [4], le dépôt par couche atomique (ALD) [5], le dépôt chimique en phase gaz (CVD) [6] et la pyrolyse en phase liquide (spray-pyrolysis) [7] ont été utilisées pour élaborer des couches minces de ZnO. Le laboratoire MATIM dispose d'un bâti de dépôt par la technique sol-gel couplée au spin-coating. Cette technique se distingue par un certain nombre d'avantages, incluant le faible coût, la facilité d'utilisation, la possibilité de réaliser des dépôts sur de larges surfaces, le contrôle commode de la morphologie du dépôt, etc. Nous avons donc utilisé cette technique pour élaborer des couches très minces (< 100 nm) de ZnO. Cependant, à cette échelle d'épaisseur, les propriétés du film de ZnO dépendent fortement des conditions chimiques et physiques utilisées lors de l'élaboration. Leur contrôle requiert une compréhension des mécanismes de croissance du film et leurs répercussions sur ses propriétés finales.

Certains travaux [8-11] se sont intéressés à l'influence des paramètres de synthèse par sol-gel de films plus épais de ZnO. Ces travaux ont montré l'importance de la concentration des différents réactifs présents dans la solution de précurseurs [8]. Ainsi, il a été montré que la concentration en sel de zinc influence la morphologie des films [9], que celle du monoéthanolamine (MEA) a des effets sur la microstructure et les propriétés optiques [10] et que la nature du solvant agit sur la structure cristalline et la morphologie des films de ZnO [11].

En ce qui concerne les conditions de dépôt par spin-coating, les travaux de recherche ont essentiellement concerné les effets de la vitesse de rotation et de la température de recuit final. Ces études ont montré que ces deux paramètres influencent également la morphologie et les propriétés structurales et optiques du film de ZnO [12].

Dans le cas particulier de films très minces, les différents paramètres mentionnés sont susceptibles d'intervenir dans l'interaction entre le substrat et les précurseurs de ZnO lors de l'étalement de la solution, puis entre le substrat et le matériau déposé pendant la phase de recuit. Ces effets, plus prononcés dans le cas particulier de couches très minces, nécessitent une étude minutieuse, notamment afin de déterminer les conditions optimales de dépôt de couches minces de ZnO présentant les meilleures propriétés.

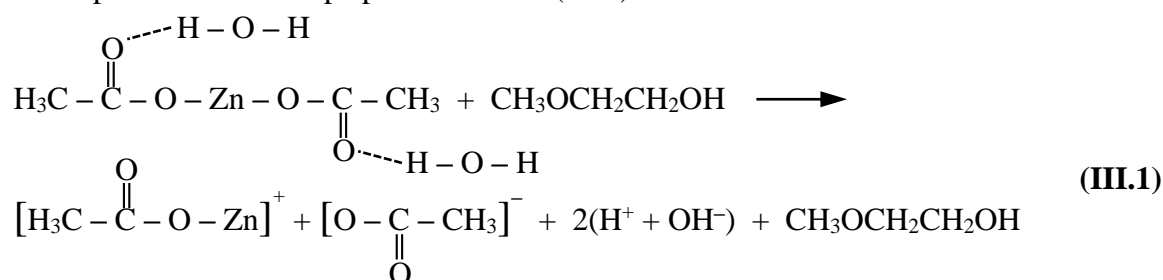
III.2 PROCEDURE EXPERIMENTALE

III.2.1 Préparation de la solution de précurseurs de ZnO

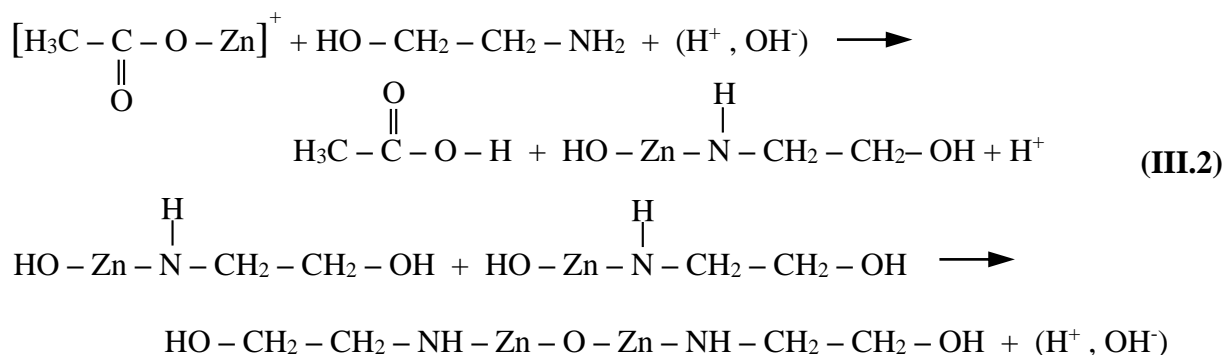
La figure III.1 décrit les trois étapes de la procédure de synthèse de couches très minces de ZnO par sol-gel couplé au spin-coating. La phase solution ou phase liquide est préparée par la dissolution de l'acétate de zinc dihydraté (AZD) de formule $Zn(CH_3CO_2)_2 \cdot 2H_2O$ dans un solvant (alcool). Cette dissolution nécessite la présence d'un agent stabilisateur comme le monoéthanolamine (MEA) de formule C_2H_7NO . L'agitation pendant 30 minutes de la solution ainsi obtenue assure une décomposition totale de l'acétate de zinc et l'obtention d'une solution homogène et transparente.

III.2.2 Formation des précurseurs de ZnO

L'acétate de zinc et le monoéthanolamine sont les deux réactifs essentiels dans le processus de formation des précurseurs de ZnO. La décomposition de l'acétate de zinc dihydraté présente une étape fondamentale dans la synthèse du matériau par sol-gel. Il se décompose en monoacétate de zinc en perdant les deux molécules H_2O de notre réactif (AZD) [13]. Bien qu'il ne s'agisse pas d'une solution ionique aqueuse au sens classique du terme, nous pouvons représenter cette étape par la réaction (III.1) :



L'effet du MEA consiste à séparer le zinc de la molécule de monoacétate. En s'inspirant des travaux de Mia et *al.* [13], nous proposons les mécanismes de cette séparation décrits par les réactions (III.2) :



La molécule de ZnO est produite sous l'effet du séchage de la couche comme le suggèrent Jiménez-González et *al.* [14].

III.2.3 Dépôt de couches très minces de ZnO par spin-coating

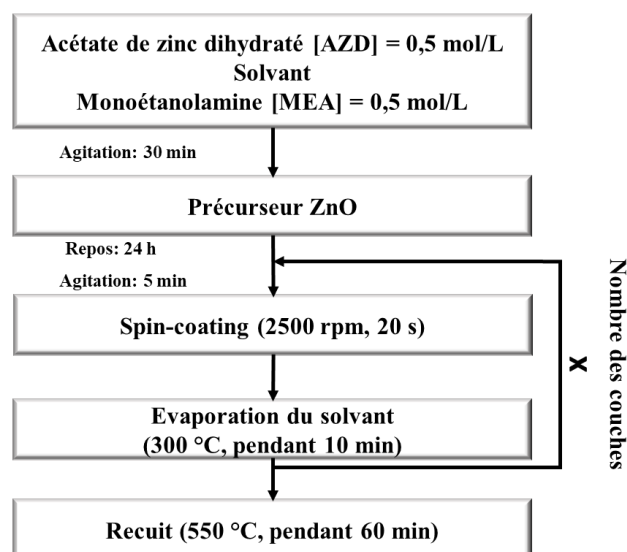


Figure III.1 : Procédure d'élaboration de couches très minces de ZnO par sol-gel couplé au spin-coating dans les conditions standards.

La solution de précurseurs de ZnO est laissée au repos pendant 24 heures avant son utilisation. Le dépôt est réalisé en versant des gouttes de la solution de précurseurs (liquide) sur la surface du substrat préalablement nettoyé (figure III.1). Le substrat est ensuite mis en rotation à 2500 tours par minute durant 20 s ce qui a pour effet d'étaler la solution de précurseurs et d'éjecter l'excès de la solution sous l'effet de la force centrifuge. Le film très mince de gel de ZnO formé à la surface du substrat est ensuite chauffé à une température de 300 °C pendant 10 min pour évaporer les résidus du solvant et obtenir un film solide très mince (≈ 20 nm). Un film plus épais peut être élaboré en répétant ce processus de dépôt et de séchage plusieurs fois. La dernière étape du processus de dépôt consiste en un recuit thermique à l'air à 550 °C pendant 1 heure. En plus de rendre le film final plus dense, ce recuit lui assure une bonne qualité cristalline [15].

Les effets de différents paramètres de la procédure d'élaboration des couches minces de ZnO ont été étudiés en analysant leurs propriétés morphologiques, par microscopie électronique à balayage et microscopie à force atomique, structurales, par diffraction de rayons X, et optiques, par ellipsométrie spectroscopique UV-visible.

III.3 DEPOT DE ZnO DANS LES CONDITIONS STANDARDS

Nos conditions standards de dépôt sont les suivantes :

- une concentration d'acétate de zinc dihydraté [AZD] = 0,5 mol/L,
- le 2-méthoxyéthanol comme solvant,
- un ratio entre la concentration de monoéthanolamine et la concentration d'acétate de zinc dihydraté $r = [\text{MEA}]/[\text{AZD}] = 1$,

- un substrat de silicium cristallin (c-Si) recouvert de sa couche d'oxyde natif.

III.3.1 Morphologie de surface

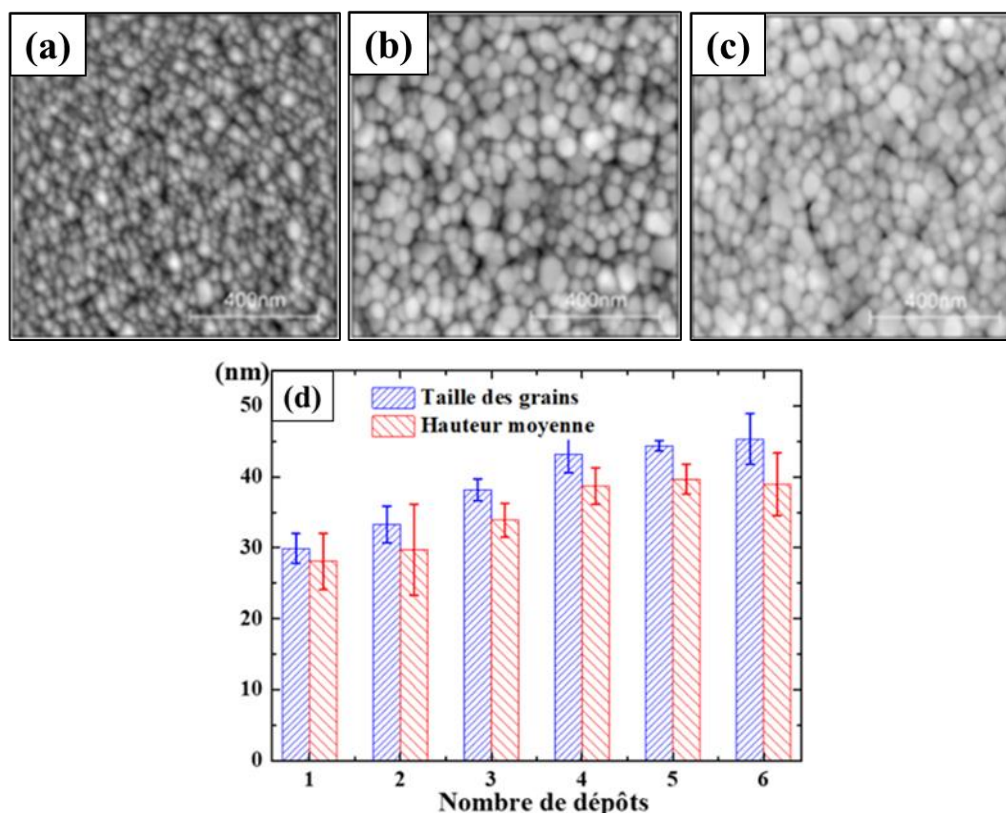


Figure III.2 : Micrographies AFM d'un film ZnO après le dépôt d'une couche (a), de 3 couches (b) et de 6 couches (c). Evolution de la taille des grains et de hauteur moyenne en fonction du nombre de couches déposées (d).

La figure III.2 montre les images de microscopie à force atomique (AFM) de la surface de films minces de ZnO, obtenus dans les conditions standards de dépôt et ayant différentes épaisseurs ainsi que l'évolution de la taille des grains et de la hauteur moyenne en fonction du nombre de couches déposées. La figure III.2a correspond à la surface de la première couche de ZnO déposée sur le substrat. Son aspect est très différent de celui de la surface des films après plusieurs dépôts (figures III.2b et III.2c). La taille moyenne des grains de ZnO déterminée pour trois échantillons est très petite (≤ 30 nm). La figure III.2b présente la surface d'un film avec trois couches déposées. La surface présente une distribution en taille de grains autour de deux valeurs. On y trouve des grains d'une taille moyenne de 31 nm et des grains plus grands de taille moyenne 50 nm. Quand on augmente le nombre de dépôts à 6 couches (figure III.2c), on observe une surface plus dense et une taille de grains homogène.

La figure III.2d révèle l'augmentation de la taille moyenne des grains avec le nombre de couches de ZnO déposées, notamment jusqu'à 4 couches. Au-delà, la taille moyenne des grains

semble se stabiliser. La hauteur moyenne croît régulièrement avec le nombre de couches déposées conformément à l'augmentation de l'épaisseur du film.

III.3.2 Caractérisation par diffraction de rayons X

D'après la carte JCDPS (Joint Committee on Diffraction Powder Standards) 36-1451 de ZnO [16], les spectres DRX (figure III.3a) de ce matériau ne présentent de contribution significative que dans l'intervalle 2θ compris entre 30° et 40° . Cette carte montre des pics à $31,77^\circ$, $34,42^\circ$ et $36,25^\circ$, correspondant respectivement aux orientations (100), (002) et (101). La figure III.3a montre l'évolution du diffractogramme de rayons X du film de ZnO après le dépôt d'une à six couches. Quel que soit le nombre de couches, on y observe une structure polycristalline avec trois pics : un pic très intense (002) à $34,50^\circ$ accompagné de faibles pics à $31,82^\circ$ et $36,41^\circ$ attribués aux orientations (100) et (101) de ZnO. La figure III.3a révèle donc que l'orientation (002) est l'orientation privilégiée des cristallites. Cette prédominance du pic (002) est la signature de la phase Wurtzite de ZnO, avec l'axe c perpendiculaire au plan du substrat. L'intensité du pic (002) augmente progressivement avec la quantité de matière qui croît avec le nombre de couches déposées. Les intensités des pics (101) et (100) augmentent proportionnellement avec le nombre de dépôt jusqu'à 5 couches déposées, puis elles se stabilisent. Les rapports d'intensité de ces deux pics par rapport à l'intensité de pic (002) est très faible et ne dépasse pas 6 %.

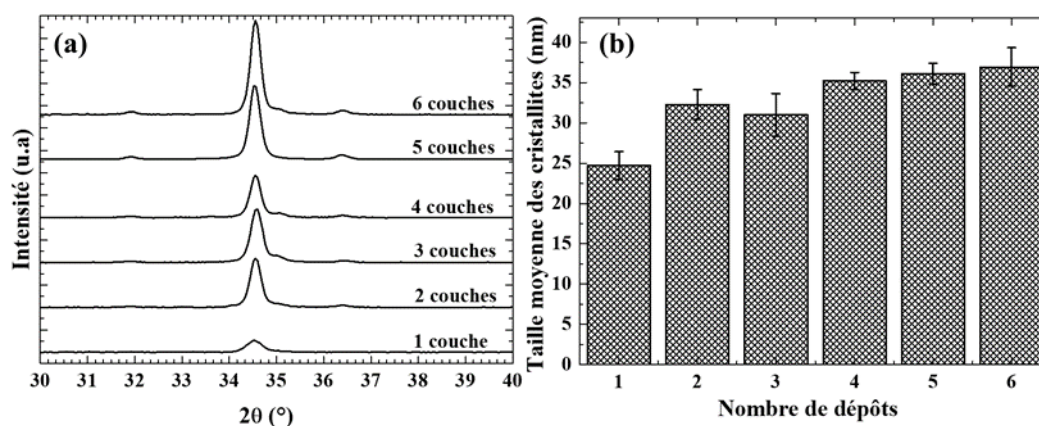


Figure III.3 : Evolution du diffractogramme de rayons X du film de ZnO (a) et de la taille des cristallites (b) en fonction du nombre de couches déposées.

La taille des cristallites (D), calculée grâce à la formule de Scherrer (équation II.2), est représentée dans la figure III.3b. La taille moyenne des cristallites augmente rapidement dès la deuxième couche pour atteindre 32 nm. Au-delà et dans la limite des barres d'erreur, elle tend à se stabiliser vers une valeur proche de 37 nm.

Il y a une différence marquée entre la taille de cristallites obtenue par DRX et la taille des grains obtenue par AFM. Il ne faut pas, cependant, perdre de vue que la formule de Scherrer ne représente qu'une estimation grossière de la taille des cristallites et que les grains visualisés en AFM peuvent être constitués de plusieurs cristallites agglomérées.

III.3.3 Caractérisation par ellipsométrie spectroscopique

L'exploitation quantitative des mesures d'ellipsométrie spectroscopique ($I_s(\omega)$ et $I_c(\omega)$) à l'aide d'un modèle à deux couches (couche de volume + rugosité de surface) grâce à l'approche par inversion de splines [17] permet l'obtention des épaisseurs des deux couches ainsi que la fonction diélectrique complexe $\varepsilon = \varepsilon_r + i\varepsilon_i$ du matériau ZnO déposé.

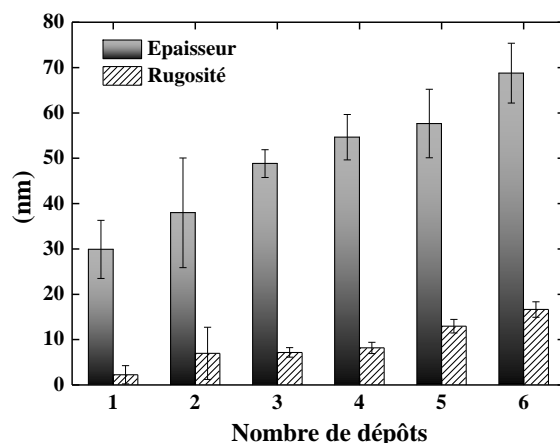


Figure III.4 : Evolution de l'épaisseur de la couche de volume du film de ZnO et de sa rugosité de surface en fonction du nombre de couches déposées.

La figure III.4 montre l'évolution des épaisseurs constituant le film de ZnO en fonction du nombre des couches déposées. L'épaisseur de volume de la première couche déposée est de l'ordre de 30 nm. L'épaisseur des dépôts suivants n'est que de l'ordre d'une dizaine de nm. La surface du substrat de silicium étant plus hydrophile que la surface de ZnO [18], cette différence avec l'épaisseur du premier dépôt pourrait être due aux conditions d'adhésion. L'adhésion du liquide déposé, plus importante sur le substrat, se réduit lors du dépôt des couches suivantes alors que l'éjection de la matière lors du spin-coating devient plus importante. Au-delà de la première couche, l'épaisseur de la couche de volume augmente linéairement. La rugosité de surface augmente régulièrement de 2 à 18 nm avec le nombre de couches déposées. Après 6 couches, l'épaisseur totale du film ZnO reste inférieure à 100 nm.

La figure III.5 montre les spectres de la partie réelle ε_r (figure III.5a) et de la partie imaginaire ε_i (figure III.5b) de la fonction diélectrique du matériau sur l'intervalle d'énergie 1,5 – 5 eV. La fonction diélectrique de ZnO est caractérisée par le pic excitonique vers 3,4 eV. L'absence d'absorption avant ce pic (figure III.5b) rappelle le caractère semiconducteur du matériau. Rappelons également que la partie réelle (ε_r) et la partie imaginaire (ε_i) sont liées par les relations de causalité de Kramers-Kronig [19].

L'évolution de l'intensité du pic excitonique est un indicateur de la qualité cristallographique du film. Cette intensité, qui augmente avec la quantité de matière déposée (figure III.5), indique donc une amélioration de la qualité cristalline, en parfait accord avec l'évolution des diffractogrammes de rayons X des échantillons (figure III.3a).

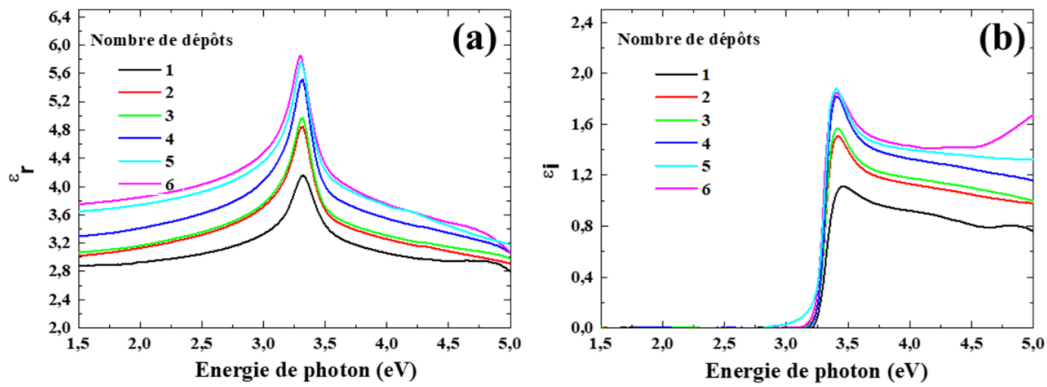


Figure III.5 : Evolution du spectre de la partie réelle (a) et de la partie imaginaire (b) de la fonction diélectrique du film de ZnO avec le nombre de dépôts.

L'amplitude de la fonction diélectrique augmente avec le nombre de dépôts en raison de la diminution de la porosité. La porosité du film de ZnO constitue un paramètre important pour des applications à base de ce matériau. La théorie des milieux effectifs [20], basée sur l'additivité des polarisabilités, constitue un bon outil pour déterminer ce paramètre. Dans le cadre de cette théorie, le matériau (milieu effectif) est considéré comme un mélange d'un matériau dense de référence (ϵ_{ref}) et de vide (ϵ_V), occupant une fraction volumique f_V . La fonction diélectrique du matériau (ϵ) est alors donnée par la relation III.3 :

$$f_V \frac{\epsilon_V - \epsilon}{\epsilon_V + 2\epsilon} + (1 - f_V) \frac{\epsilon_{ref} - \epsilon}{\epsilon_{ref} + 2\epsilon} = 0 \quad (\text{III.3})$$

où la fraction volumique de vide f_V devient l'indicateur de la porosité du matériau [16, 17].

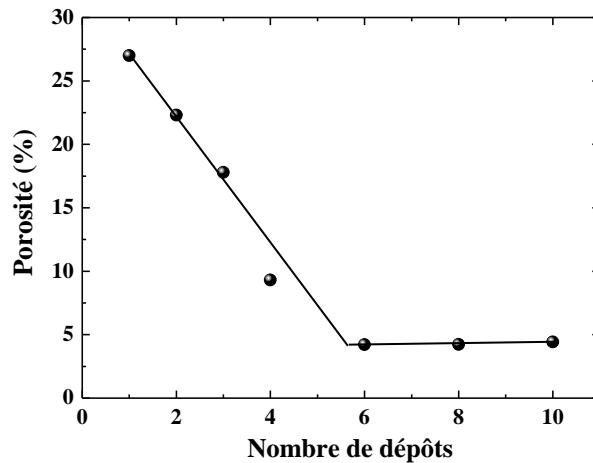


Figure III.6 : Evolution de la porosité du film de ZnO en fonction du nombre de dépôts.

La figure III.6 montre l'évolution de la porosité du film de ZnO, déterminée par la relation (III.3), en fonction du nombre de couches déposées. Une forte porosité de 27 % est obtenue après le dépôt de la première couche. Elle diminue brusquement à 10 % après le dépôt de 4 couches. Au-delà, le taux de porosité se stabilise autour d'une valeur de 5 %. Ce résultat est

cohérent avec les résultats obtenus par les mesures d'AFM : plus le nombre de couches augmente, plus le film est dense.

L'ensemble de ces résultats montre que les propriétés du film de ZnO semblent peu évoluer au-delà de 4 couches déposées. Pour la suite de ce travail, nous fixerons donc le nombre de couches déposées à 4 pour réaliser les films minces de ZnO. Cette épaisseur semble être le meilleur compromis entre une épaisseur la plus fine du dépôt et des propriétés du matériau similaire à celles du matériau massif.

III.4 PARAMETRES DE DEPOT ET PROPRIETES DU MATERIAU DEPOSE

III.4.1 Effets de la concentration en acétate de zinc dihydraté

Les effets de la teneur en précurseur de ZnO ont été étudiés par rapport aux conditions standards décrites dans la figure III.1, en faisant varier la concentration en acétate de zinc ([AZD]) entre 0,25 et 1,50 mol/L, tout en maintenant le ratio $r = [\text{MEA}]/[\text{AZD}]$ toujours égal à un. Le premier effet attendu de l'augmentation de la quantité de matériau avec [AZD] est une augmentation de l'épaisseur du film de ZnO déposé. Cet effet est immédiatement visible à l'œil nu à travers l'aspect du film de ZnO déposé sur un substrat de silicium cristallin. Sa couleur passe d'un bleu (figure III.7a) pour [AZD] = 0,25 mol/L à un jaune brillant (figure III.7d) pour [AZD] = 1,50 mol/L. La zone homogène est rétrécie pour les deux concentrations les plus élevées d'acétate de zinc. Dans le cas de la plus forte concentration (figure III.7d), des anneaux colorés, correspondant aux différentes couches des dépôts successifs, apparaissent aux bords de la zone homogène de l'échantillon.

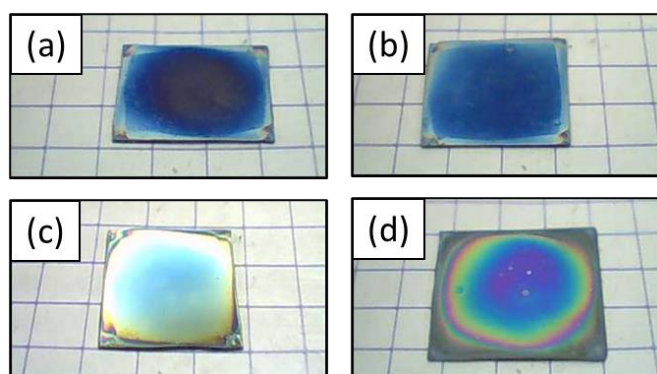


Figure III.7: Photos de films de ZnO (4 couches) déposés sur des substrats de silicium cristallin ($\sim 2 \text{ cm} \times 2 \text{ cm}$) à différentes concentrations [AZD] en mol/L : 0,25 (a), 0,50 (b), 0,75 (c) et 1,50 (d).

III.4.1.a Effets sur la microstructure

La figure III.8 montre l'image en coupe par microscopie électronique à balayage (MEB) du film de ZnO, pour différentes concentrations [AZD]. Dans tous les cas, on obtient une morphologie de grains serrés les uns contre les autres, avec une taille de grain augmentant avec

la concentration du réactif. De plus, les petits grains, à une concentration $[AZD] = 0,25 \text{ mol/L}$ (figure III.8a), conduisent à un film apparemment plus homogène, tandis que les gros grains à $[AZD] = 1,00 \text{ mol/L}$ (figure III.8d), rendent la surface plus rugueuse. Dans ce dernier cas, la morphologie est celle d'agglomérats de ZnO séparés par du vide. Enfin, les mesures d'ellipsométrie (voir figure III.12) démontrent une augmentation de l'épaisseur du film et de sa rugosité de surface avec la concentration des précurseurs ZnO.

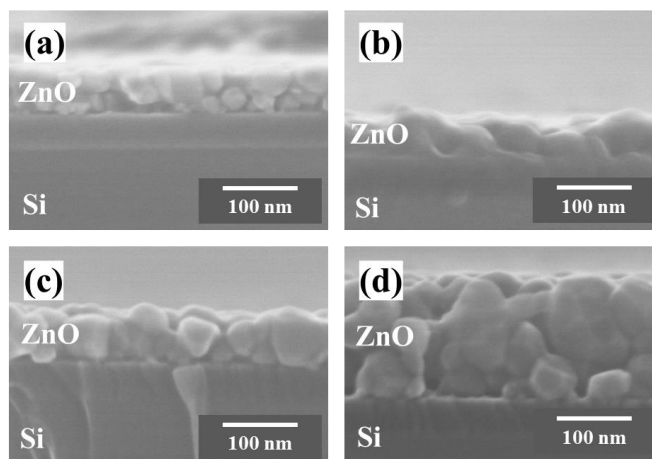


Figure III.8 : Images MEB en coupe de films de ZnO déposés à différentes concentrations $[AZD]$ en mol/L : 0,25 (a), 0,50 (b), 0,75 (c) et 1,00 (d).

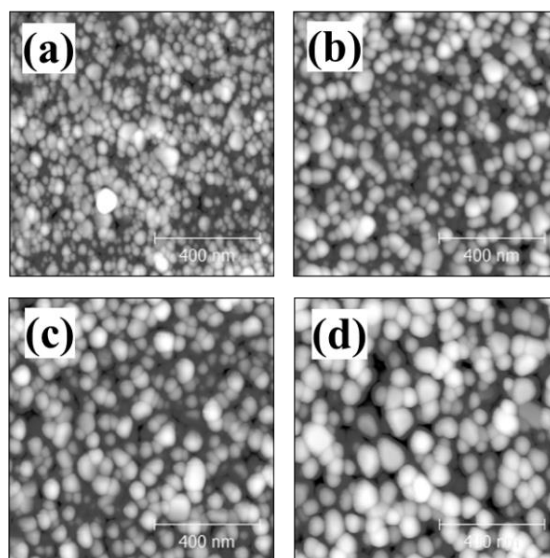


Figure III.9 : Micrographies AFM de films de ZnO obtenus avec différentes concentrations $[AZD]$ en mol/L : 0,25 (a), 0,50 (b), 0,75 (c) et 1,50 (d).

Les topographies obtenues par AFM sur ces films de ZnO sont présentées dans la figure III.9. Elles montrent une morphologie granuleuse quel que soit la concentration en précurseurs ZnO. A faible concentration, la morphologie observée dans la figure III.9a est caractérisée par des petits grains de taille similaire à celle observée lors du dépôt d'une seule couche de ZnO (figure III.2a). Les concentrations $[AZD] = 0,50 \text{ mol/L}$ (figure III.9b) et $[AZD] = 0,75 \text{ mol/L}$ (figure III.9c) conduisent à des morphologies de surface assez proches. A très forte concentration $[AZD] = 1,50 \text{ mol/L}$ (figure III.9d), le film composé de grains de grande taille

montre une forte rugosité indiquée par la couleur claire de l'échelle des hauteurs (figures III.9d et III.10).

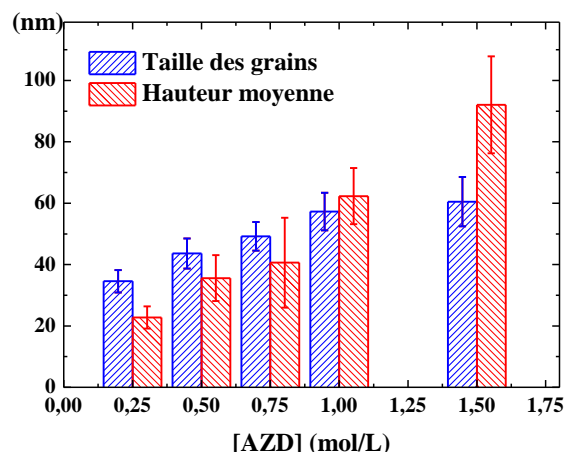


Figure III.10 : Taille des grains de ZnO et hauteur moyenne des films, déduites des mesures AFM, en fonction de la concentration [AZD].

L'évolution de la taille latérale et de la hauteur moyenne, déduites des mesures AFM, est représentée sur la figure III.10 en fonction de la concentration en précurseurs ZnO ([AZD]). Pour des concentrations telles que $0,25 \text{ mol/L} \leq [\text{AZD}] \leq 1,00 \text{ mol/L}$, la taille des grains augmente quasi-linéairement de 35 nm à 60 nm. La hauteur moyenne augmente linéairement de 20 à 65 nm dans la même plage de concentration.

III.4.1.b Effets sur la structure cristalline

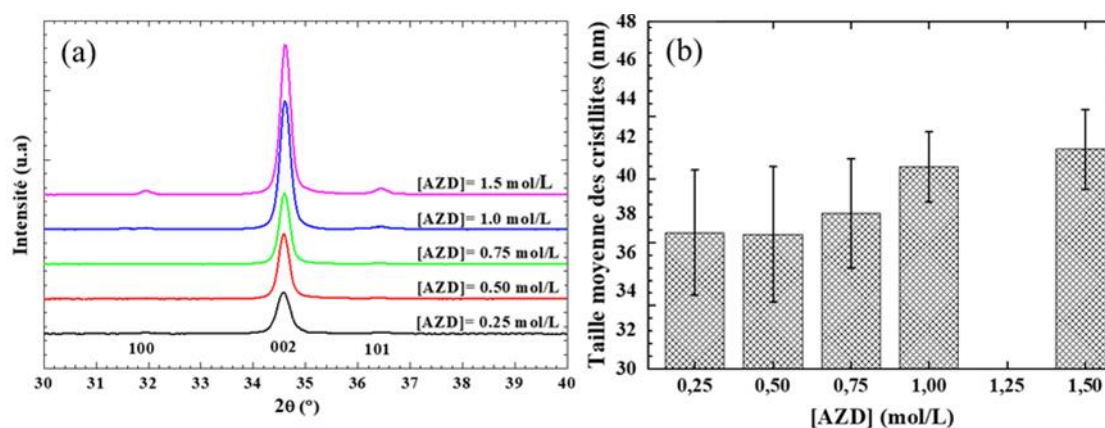


Figure III.11 : Evolution du diffractogramme de rayons X (a) et de la taille des cristallites (b) du film de ZnO en fonction de la concentration [AZD].

La figure III.11 illustre les résultats des mesures de diffraction de rayons X sur les films minces de ZnO obtenus à différentes concentrations en précurseurs ZnO. Les diffractogrammes de la figure III.11a attestent de la structure Wurtzite de ces films de ZnO, avec une orientation (002) privilégiée et de très faibles contributions des orientations (100) et (101). L'augmentation de l'intensité du pic (002) est une conséquence de l'augmentation de la quantité de matière (ZnO) déposée lorsque la concentration d'acétate de zinc augmente. L'évolution de la taille des cristallites (D), obtenue par la formule de Scherer à partir du pic (002), est tracée sur la figure

III.11b en fonction de la concentration en acétate de zinc. Aux faibles concentrations ($[AZD] \leq 0,50$ mol/L), la taille moyenne des cristallites reste constante à une valeur de 37 nm. Au-delà de $[AZD] = 0,75$ mol/L, elle augmente légèrement jusqu'à 41 nm. Cependant, ces valeurs qui restent dans le domaine d'intersection des barres d'erreur, ne démontrent pas une évolution claire de la taille des cristallites. Encore une fois, ces résultats ne contredisent nullement les résultats des mesures AFM (figure III.10) puisque plusieurs cristallites grain peuvent constituer un même grain. A forte concentration $[AZD]$, les cristallites peuvent avoir les trois orientations (100), (002) et (101) (figure III.11a).

III.4.1.c Effets sur les propriétés optiques

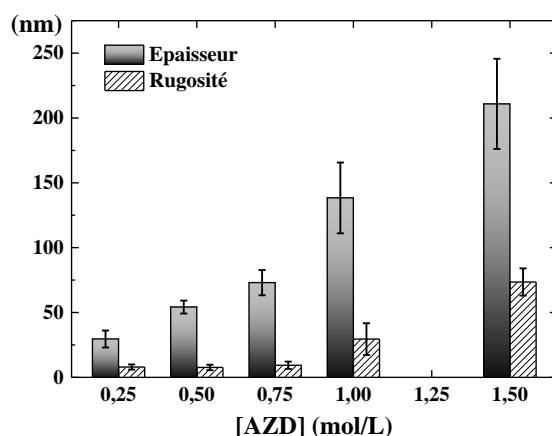


Figure III.12 : Evolution de l'épaisseur et la couche de volume et celle de la rugosité de surface du film de ZnO en fonction de la concentration $[AZD]$.

L'épaisseur de la couche de volume du film et celle de sa rugosité de surface, déduites des mesures d'ellipsométrie spectroscopique, sont illustrées dans la figure III.12 en fonction de la concentration en précurseurs ZnO. A la plus faible concentration ($[AZD] = 0,25$ mol/L) l'épaisseur de la couche de volume est de 25 nm. Elle augmente quasi-linéairement avec la concentration d'acétate de zinc jusqu'à une valeur de 210 nm à la plus forte concentration ($[AZD] = 1,50$ mol/L). La rugosité de surface quant à elle, reste faible. Avec ces concentrations observées est très faible (< 20 nm) jusqu'à une concentration $[AZD] = 1,00$ mol/L. Elle augmente brusquement à 75 nm à la plus forte concentration ($[AZD] = 1,50$ mol/L). Cette évolution est en accord avec celle observée par MEB et par AFM et confirme le rôle important de la concentration en précurseurs ZnO dans les mécanismes de croissance du film de ZnO déposé.

La figure III.13 montre les spectres de la partie réelle ϵ_1 et de la partie imaginaire ϵ_2 sur l'intervalle d'énergie 1,5 – 5 eV. La fonction diélectrique du matériau qui évolue peu avec la concentration en précurseurs ZnO est synonyme d'une bonne qualité cristalline. La légère diminution de son amplitude aux fortes concentrations est due à une augmentation de la porosité. En effet, sa valeur déterminée à l'aide de l'équation (III.3) augmente de 4 % pour

[AZD] = 0,25 mol/L à une valeur de 11 % pour [AZD] = 1,5 mol/L. L'augmentation de la porosité semble suivre celle de la taille des grains (figures III.8, III.9 et III.10) : plus les grains sont petits et plus la structure est dense.

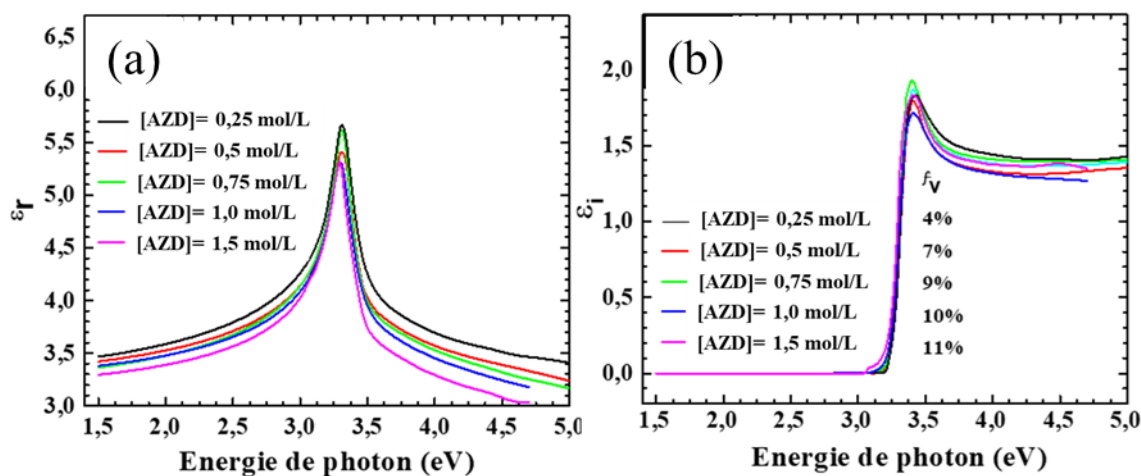


Figure III.13 : Evolution du spectre de la partie réelle (a) et de la partie imaginaire (b) de la fonction diélectrique du film de ZnO en fonction de la concentration en précurseurs de ZnO.

Les propriétés morphologiques, cristallines et optiques des films minces de ZnO élaborés avec une concentration de précurseurs telle que $0,25 \text{ mol/L} \leq [\text{AZD}] \leq 0,75 \text{ mol/L}$ sont similaires. Aussi, pour la suite de l'étude, nous avons fixé une concentration $[\text{AZD}] = 0,50 \text{ mol/L}$.

III.4.2 Effets de la concentration en monoéthanolamine

Le monoéthanolamine (MEA) est un agent chélateur utilisé comme un stabilisateur. Il intervient alors dans la réaction chimique de dissolution de l'AZD et la formation de la solution colloïdale de précurseur de ZnO. Par conséquent, sa concentration doit affecter les mécanismes de croissance du film de ZnO.

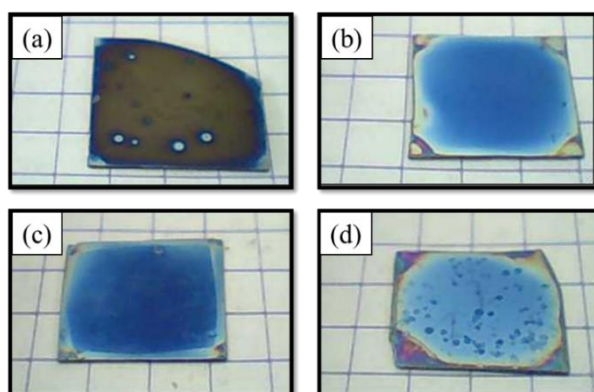


Figure III.14 : Photos de films de ZnO déposés sur substrats de silicium cristallin ($\sim 2 \text{ cm} \times 2 \text{ cm}$) à différentes teneurs en MEA : $r = 0$ (a), 0,5 (b), 1,0 (c) et 2,0 (d).

Pour étudier l'effet de la concentration en MEA nous avons adopté la même méthodologie que pour l'étude des effets de la concentration en acétate de zinc dihydraté. Partant des conditions standards, nous avons fait varier la teneur en MEA de 0 à 200 %. Plus précisément, avec une concentration $[AZD] = 0,50 \text{ mol/L}$, nous avons effectué des dépôts avec des ratios $r = [MEA]/[AZD] = 0, 0,5, 1,0 \text{ et } 2,0$. Les phases de traitement thermique restent celles des conditions standards (évaporation du solvant à $300 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 10 min après chaque couche déposée et recuit final de tout l'échantillon à $550 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 1 h) et le substrat du silicium cristallin.

Les premiers effets de la concentration en MEA sur la qualité du dépôt peuvent s'observer à l'œil nu. Sans MEA, la surface du film de ZnO n'est pas homogène (figure III.14a). Des zones blanches à la surface correspondent à de l'acétate de zinc non totalement dissout dans la solution colloïdale de ZnO. A $r = 0,5$ et $1,0$ (figures III.14b et III.14c), l'aspect du film montre une surface homogène. A forte concentration en MEA, $r = 2,0$ (figure III.14d), la surface redevient inhomogène avec des effets de bord accentués.

III.4.2.a Effets sur la microstructure

La figure III.15 montre les images en coupe par MEB de films de ZnO obtenus avec différentes teneurs en MEA. Sans MEA (figure III.15a), on obtient une couche de ZnO très fine et inhomogène avec des grains séparés. A une teneur $r = 0,5$ (figure III.15b), la couche de ZnO devient plus dense avec des grains agglomérés. Avec une teneur $r \geq 1,0$ (figures III.15c et III.15d), la couche de ZnO reste dense et exhibe une structure colonnaire. Ainsi, une forte concentration de MEA ne perturbe pas la microstructure colonnaire, mais modifie l'aspect macroscopique (figure III.15d). Cette observation suggère que l'agent stabilisateur ne joue qu'un rôle chimique dans la solution : Il aide à la dissolution de l'acétate en formant le complexe Zn-MEA puis à la formation de ZnO solide lors du traitement thermique après le dépôt.

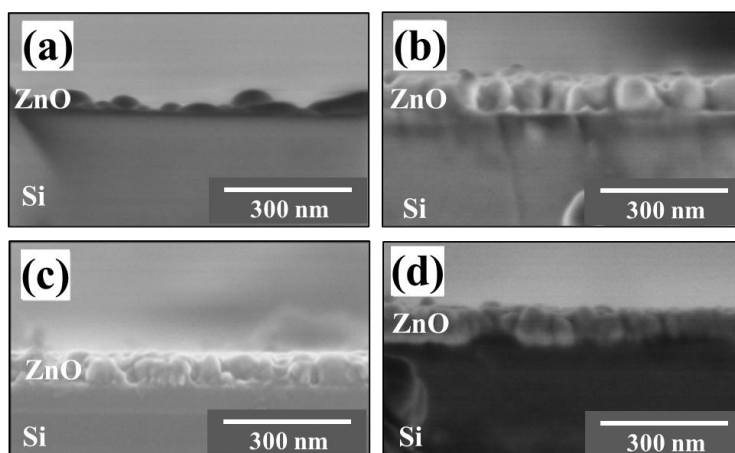


Figure III.15 : Images MEB en coupe de films de ZnO déposés à différentes teneurs en MEA : $r = 0$ (a), $0,5$ (b), $1,0$ (c) et $2,0$ (d).

La topographie observée par AFM (figure III.16) montre l'évolution de la nanostructure du film mince de ZnO obtenu à différentes teneurs en MEA. Sans agent chélateur, l'échantillon est typiquement constitué de grains de taille particulièrement réduite (figure III.16a). L'échantillon, de très faible épaisseur, présente dans ce cas une morphologie différente, n'étant pas complètement homogène. A faible teneur en MEA (figure III.16b) la taille des grains augmente légèrement mais le film reste peu dense. Au-delà d'une teneur en MEA $r = 1,0$ (figures III.16c et III.16d), le film devient plus dense avec une taille de grain plus grande et stable.

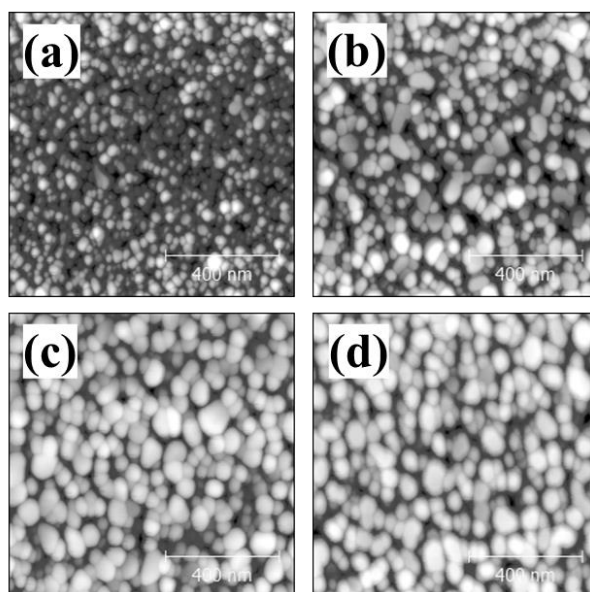


Figure III.16 : Micrographies AFM de films de ZnO obtenus à différentes teneurs en MEA : $r = 0$ (a), 0,5 (b), 1,0 (c) et 2,0 (d).

La taille moyenne des grains, extraite des mesures AFM, est présentée dans la figure III.17 en fonction de la teneur en MEA. Cette taille, proche de 20 nm sans MEA, croît jusqu'à environ 40 nm, pour $r = 1,0$, et tend à se stabiliser à 45 nm au-delà de cette teneur en MEA. Dans le même temps, la hauteur moyenne, d'environ 25 nm sans MEA, atteint rapidement une valeur qui avoisine 45 nm en présence de MEA (dans la limite des barres d'erreur).

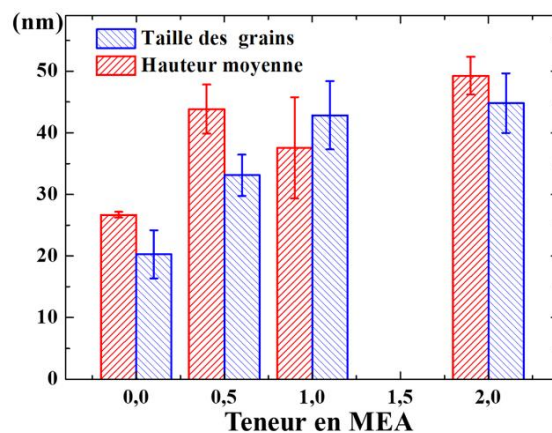


Figure III.17 : Evolution de la taille des grains et de la hauteur moyenne des films de ZnO en fonction de la teneur en MEA.

III.4.2.b Effets sur la structure cristalline

La figure III.18 présente les résultats des mesures de diffraction de rayons X sur les films minces de ZnO obtenus à différentes teneurs en MEA. Globalement, les diffractogrammes de la figure III.18a révèlent un pic très intense correspondant à l'orientation cristalline selon la direction (002). Les contributions des orientations (100) et (101) sont négligeables. Deux causes peuvent être l'origine de la faible intensité du pic (002) dans le cas du dépôt sans MEA ($r = 0,0$) : Une faible quantité de matière déposée et une structure peu cristallisée. Au-delà de $r = 0,5$, l'intensité du pic ne semble plus évoluer, suggérant une épaisseur constante et/ou une structure cristalline stable.

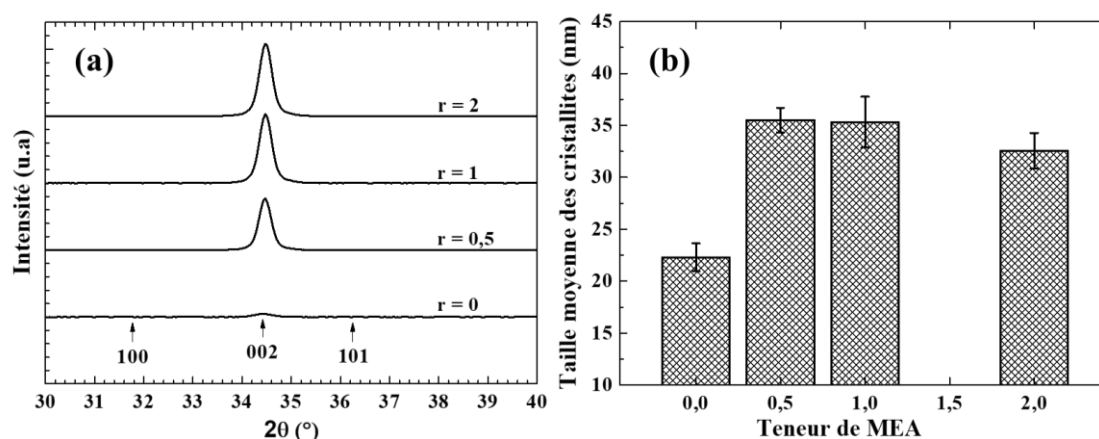


Figure III.18 : Evolution du diffractogramme de rayons X (a) et de la taille moyenne des cristallites (b) du film de ZnO avec la teneur en MEA.

L'évolution de la taille des cristallites, déterminée à partir du pic (002) à l'aide de la relation de Scherrer, est représentée dans la figure III.18b en fonction de la teneur en MEA. Sans MEA, la taille de cristallites est de 22 nm en bon accord avec les observations AFM. A partir de $r = 0,5$, une taille de cristallites pratiquement constante de 35 nm est obtenue.

III.4.2.c Effets sur les propriétés optiques

L'épaisseur de la couche de volume du film et celle de sa rugosité de surface, déduites des mesures d'ellipsométrie spectroscopique, sont illustrées dans la figure III.19 en fonction de la teneur en MEA. Sans MEA, l'épaisseur du film de ZnO, est environ 22 nm, correspond à des grandeurs de la taille de grains déterminées par AFM (figure III.17) ou la taille des cristallites déterminée par DRX (figure III.18b). Cela suggère qu'il s'agit d'une monocouche conformément à l'image observée par MEB (figure III.15a). En présence de MEA, l'épaisseur du film de ZnO augmente considérablement, alors que la rugosité de surface reste au voisinage de 10 nm. Pour une teneur en MEA telle que $r \geq 0,5$, l'épaisseur de la couche de volume est comprise entre 50 et 70 nm.

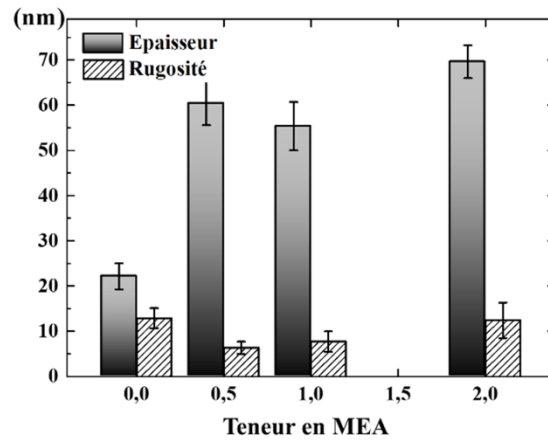


Figure III.19 : Evolution de l'épaisseur et la couche de volume et celle de la rugosité de surface du film de ZnO en fonction de la teneur en MEA.

Sur la figure III.20 sont présentés les spectres de la partie réelle ϵ_r et de la partie imaginaire ϵ_i de la fonction diélectrique du matériau obtenus à différentes teneurs en MEA, dans l'intervalle d'énergie 1,5 – 5 eV. Sans MEA ($r = 0,0$), la faible amplitude de la fonction diélectrique et la faible amplitude du pic excitonique sont les signes d'un matériau peu dense de qualité cristalline modeste. L'ajout de MEA augmente considérablement l'amplitude de la fonction diélectrique et l'intensité du pic excitonique, indiquant une densification du matériau et une amélioration de sa cristallisation. Au-delà d'une teneur $r = 0,5$, la fonction diélectrique n'évolue plus, en accord avec les résultats de MEB (figure III.15), d'AFM (figures III.16 et III.17) et de DRX (figure III.18).

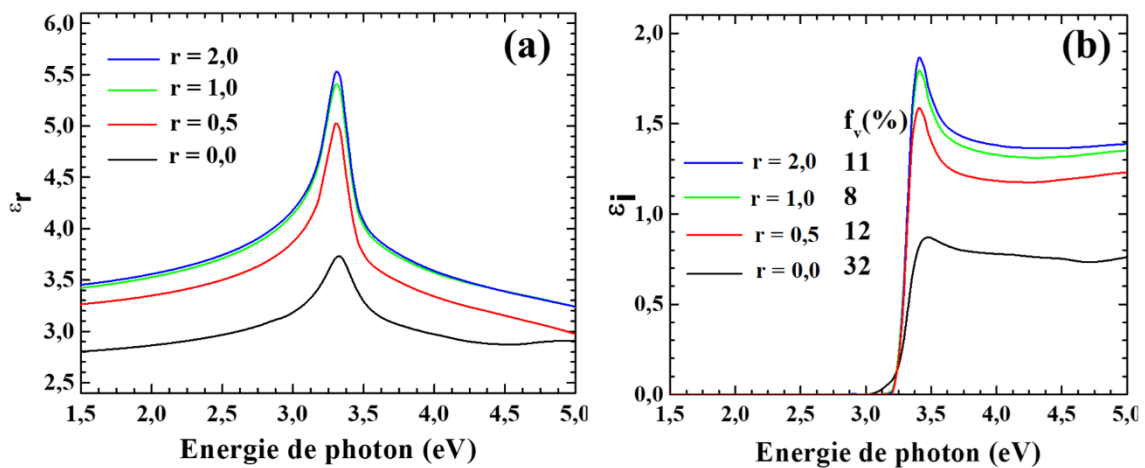


Figure III.20 : Evolution du spectre de la partie réelle (a) et de la partie imaginaire (b) de la fonction diélectrique du matériau ZnO obtenu à différentes teneurs en MEA.

L'effet de la teneur en MEA sur la qualité du matériau ZnO déposé est mise en évidence à travers l'évolution de sa porosité. En effet, la valeur de la porosité qui est de 32 % sans ajout de MEA, diminue progressivement en augmentant la valeur de r pour atteindre une valeur de 5 % à $r = 2,0$. Ces résultats nous conduisent à conclure qu'au-delà de $r = 1,0$, le film de ZnO

déposé présente une qualité optimale avec une structure suffisamment dense et une excellente cristallinité.

La réaction entre le monoacétate de zinc et le MEA permet la dissolution du monoacétate de zinc en formant le complexe Zn-MEA (réaction (III.1)). Dans le cas d'une faible teneur en MEA, seule une faible quantité de monoacétate de zinc est transformée en complexe Zn-MEA. En perturbant le mécanisme de croissance du film de ZnO, l'excédent d'acétate de zinc restant va induire une faible densité du matériau déposé comme le montrent les observations par MEB (figure III.15), par AFM (figure III.16) et par DRX (figure III.18) ainsi que les résultats optiques (figure III.20). En revanche, lorsque la teneur en MEA est telle que $r \geq 1,00$, la totalité du monoacétate de zinc se transformera en complexe Zn-MEA, engendrant un matériau dense et de bonne qualité cristalline comme le montrent les différentes caractérisations. Dans le cas d'un teneur $r = 2,00$, l'excès de MEA, piégé dans des porosités et difficile à évaporer, pourrait être à l'origine des taches sombres observées sur l'échantillon (figure III.14d).

III.4.3 Influence du type de solvant

Les nombreux travaux sur le dépôt de ZnO par voie sol-gel montrent que le 2-méthoxyéthanol est le solvant privilégié pour obtenir un matériau cristallisé. C'est le même solvant qui est utilisé dans nos conditions standards de dépôt. Malheureusement, cet alcool très toxique a des effets graves sur la santé notamment sur la fertilité [21]. C'est donc naturellement que nous nous sommes fixés comme objectif dans cette étude de tester d'autres solvants non-toxiques et moins nocifs mais susceptibles de préserver les propriétés du matériau ZnO obtenu dans les conditions standards.

Les films de ZnO obtenus dans cette étude sont élaborés dans les conditions standard avec $[AZD] = [MEA] = 0,5 \text{ mol/L}$. Les solvants utilisés sont le 2-méthoxyéthanol, l'éthanol et le propanol.

Solvant Propriété	Ethanol	2-méthoxyéthanol	Propanol
P_{sat} (kPa)	5,8	1,2	2
η (10^{-3} Pa.s)	1,2	1,6	2,26
T_0 ($^{\circ}\text{C}$)	78	125	98
μ (Debye)	1,66	2,04	1,86

Tableau III.1 : Pression de vapeur saturante (P_{sat}), viscosité dynamique (η), température d'ébullition (T_0) et moment dipolaire (μ) des 3 solvants testés dans cette étude.

Différents travaux de recherche se sont intéressés à l'influence de la nature du solvant utilisé dans la solution de précurseurs sur les propriétés du film de ZnO obtenu. Ainsi, Wang et al. ont mis en évidence l'influence du solvant sur la qualité et l'orientation cristallines des films

[22]. Ungula et *al.* ont étudié ses effets sur la morphologie du film de ZnO [23]. Les effets du solvant sur les propriétés intrinsèques du film de ZnO se répercutent également sur ses performances photovoltaïques [24], photocatalytiques [25] et électriques [26]. Les effets du solvant peuvent intervenir à deux niveaux : d'abord au niveau de la chimie de la solution de précurseurs [27-29], puis au niveau de l'interaction entre la solution et le substrat pendant le processus de spin-coating.

Des propriétés intrinsèques du solvant telles que sa pression de vapeur saturante (P_{sat}), à sa viscosité dynamique (η) et sa polarité (μ), à température ambiante, ainsi que son point d'ébullition (T_0), jouent un rôle principal dans le processus de dépôt par sol-gel couplé au spin-coating. Dans le tableau III.1 sont comparées les propriétés des trois solvants testés dans cette étude. La pression de vapeur saturante du solvant est un paramètre très important aussi bien lors de la préparation de la solution de précurseurs, notamment pendant les 30 min d'agitation, que pendant la phase de dépôt par spin-coating et la phase de traitement thermique. Les valeurs de pression de vapeur saturante indiquent que l'éthanol, ayant la valeur la plus élevée, va s'évaporer plus rapidement que les deux autres solvants. Une évaporation plus rapide est synonyme d'une modification de la concentration des réactifs et de la viscosité de la solution de précurseurs. Le paramètre de viscosité dynamique intervient essentiellement sur l'excès de la solution éjectée par la rotation du substrat lors du processus de dépôt par spin-coating. Une solution visqueuse réduit son éjection du substrat et favorise une épaisseur plus élevée du dépôt. Le point d'ébullition du solvant est important pendant l'étape de séchage. Au cours de cette étape, l'évaporation du solvant et les résidus de la solution permet l'agglomération de nanoparticules et la formation de grains de ZnO. Un point d'ébullition élevé et par conséquent une évaporation lente du solvant conduit à une meilleure qualité cristalline du film de ZnO. Un autre paramètre pouvant avoir un effet significatif sur la structure de ZnO est la polarité du solvant. En effet, Wang et *al.* [30] ont mis en évidence, en modifiant la polarité de l'éthanol, son effet sur la morphologie de la couche de ZnO.

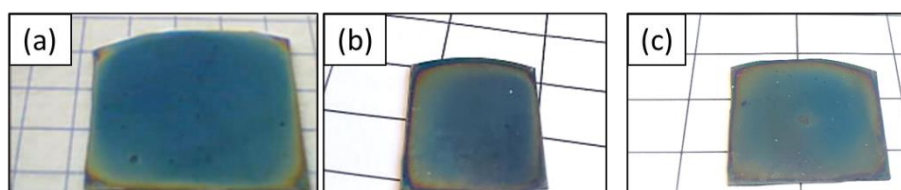


Figure III.21 : Photos de films de ZnO déposés sur des substrats de silicium cristallin ($\sim 2 \text{ cm} \times 2 \text{ cm}$) en utilisant comme solvant : 2-méthoxyéthanol (a), éthanol (b) et propanol (c).

Les photos de la figure III.21 montrent, qu'à l'œil nu, le type de solvant n'a pas d'effet notable sur l'aspect de la surface du film de ZnO déposé sur un substrat de silicium cristallin.

III.4.3.a Effets sur la microstructure

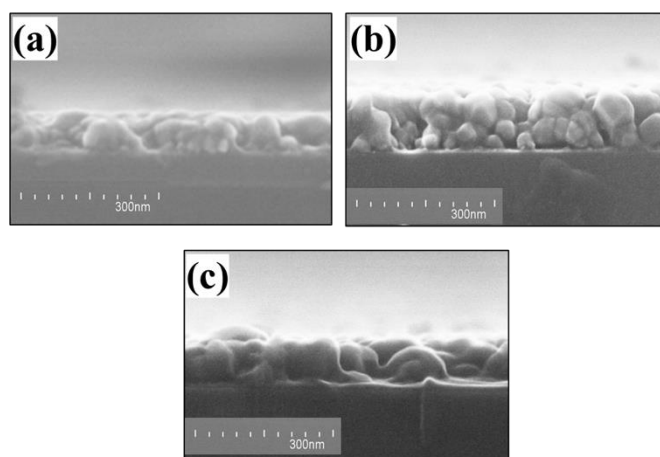


Figure III.22 : Images MEB en coupe de films de ZnO obtenus avec du 2-méthoxyéthanol (a), de l'éthanol (b) et du propanol (c).

La figure III.22 montre les images MEB en coupe de films de ZnO obtenus avec différents solvants. Bien que les échantillons semblent avoir une morphologie granulaire similaire, la nature du solvant influence clairement l'épaisseur du film obtenu ainsi que sa rugosité de surface. L'éthanol (figure III.22b) produit le film le plus épais avec de grands agglomérats de grains séparés par de grandes failles, comparé à la couche de ZnO développée par le solvant 2-méthoxyéthanol (figure III.22a). L'éthanol étant le plus volatil, son évaporation progressive pendant le dépôt, augmente artificiellement la concentration en précurseurs et par conséquent l'épaisseur par rapport à celle obtenue avec les deux autres solvants. Avec le propanol (figure III.22c), l'échantillon présente également de gros grains, qui semblent distribués en une sorte de monocouche en contact direct avec le substrat. Ceci peut être dû à sa plus grande viscosité qui augmente le contact de la solution avec la surface du substrat. Dans le cas du 2-méthoxyéthanol (figure III.22a), les grains de l'échantillon sont plus petits, ce qui leur permet d'être disposés en une couche dense sous l'effet du recuit thermique.

Bien que les photos de la figure III.21 ne montrent pas d'effet macroscopique avéré de la nature du solvant sur la surface du film de ZnO, les topographies obtenues par AFM de la figure III.23 révèlent, néanmoins, quelques différences dans la nanostructure des films minces de ZnO obtenus avec différents solvants. Les échantillons présentent des aspects granulaires similaires avec une différence significative en termes de taille de grains. Dans le cas de l'éthanol (figure III.23b), le film résultant est poreux avec de gros grains. Cela pourrait être un avantage dans les applications nécessitant une grande de surface réactive comme les activités photocatalytiques.

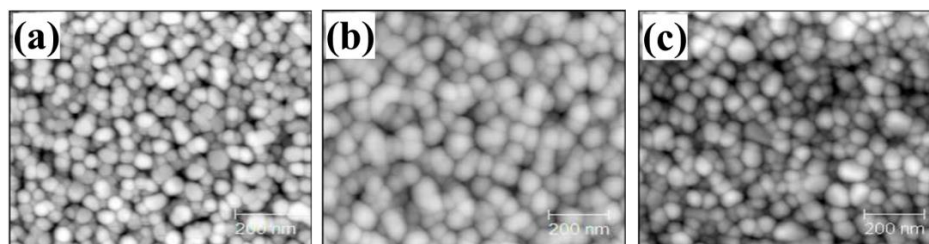


Figure III.23 : Micrographies AFM de films de ZnO obtenus avec avec du 2-méthoxyéthanol (a), de l'éthanol (b) et du propanol (c)

Les données AFM (taille moyenne des grains et hauteur moyenne) pour les différents solvants sont représentées dans la figure III.24. La taille des grains, d'environ 35 nm dans le cas du propanol passe à 45 nm et 55 nm avec le 2-méthoxyéthanol et l'éthanol respectivement. La hauteur moyenne passe de 35 nm, avec le 2-méthoxyéthanol et le propanol, à 60 nm avec l'éthanol, en accord avec l'augmentation de l'épaisseur du film comme le montrerons les mesures d'ellipsométrie.

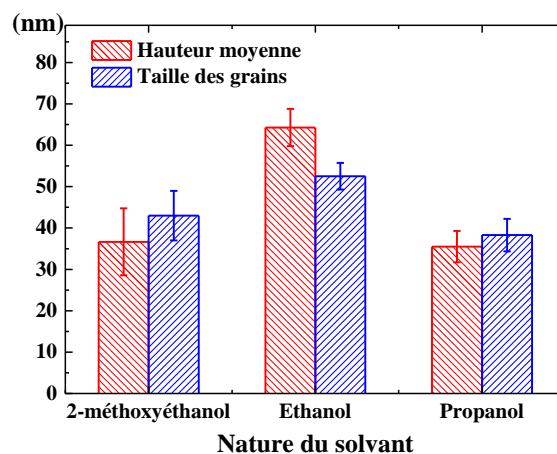


Figure III.24 : Evolution de la taille des grains et de la hauteur moyenne du film de ZnO en fonction de la nature du solvant.

III.4.3.b Effets sur la structure cristalline

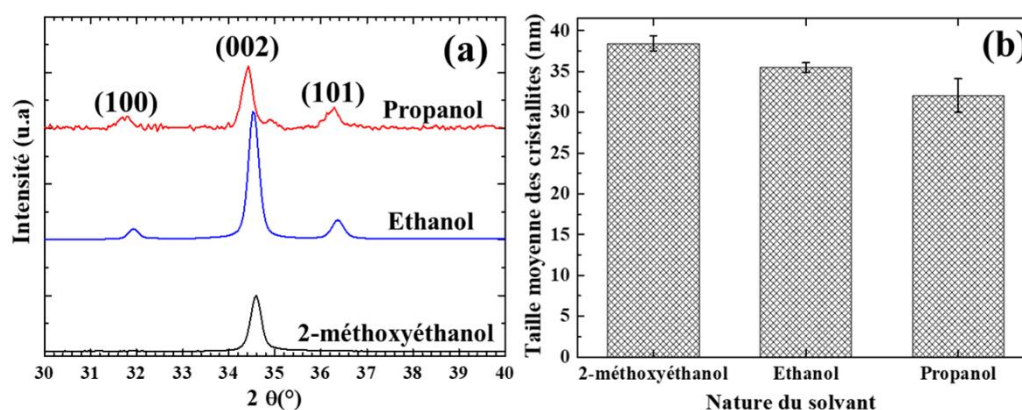


Figure III.25 : Diffractogrammes de rayons X (a) et taille moyenne des cristallites (b) de films minces de ZnO obtenus avec différents solvants.

La figure III.25 présente les résultats des mesures de diffraction de rayons X sur les films minces de ZnO obtenus avec les trois solvants. Les trois diffractogrammes de la figure III.25a ne sont pas normalisés par rapport à l'épaisseur du film. Ils présentent tous un pic intense correspondant à l'orientation (002). De faibles contributions correspondant aux orientations (100) et (101) sont observées dans le cas de l'éthanol et du propanol. En utilisant le 2-méthoxyéthanol, ces contributions sont pratiquement inexistantes. En effet, le rapport des intensités de ces pics par rapport au pic (002) est inférieur à 0.01, ce qui démontre une très bonne qualité cristalline du film. Le rapport d'intensité du pic (100) par rapport au pic (002) est de 0,1 dans le cas de l'éthanol et de 0,2 dans le cas du propanol. La forte intensité de pic (002) dans le cas de l'éthanol est due à une plus grande épaisseur du film déjà révélée par l'observation au MEB (figure III.22b).

La taille des cristallites, déterminée par la formule de Scherrer en utilisant le pic (002), ne montre qu'une faible variation pour les trois solvants (figure III.25b). Étonnement, une taille moyenne de 35 ± 3 nm est obtenue pour l'ensemble des solvants, alors que la taille moyenne des grains déterminée par AFM montre des différences entre les trois solvants (figure III.24). Il faut noter, qu'un grain de ZnO peut être constitué de plusieurs cristallites ayant différentes orientations ((100), (002), et (101)) et différentes tailles, alors que la taille des cristallites a été déterminée uniquement à partir du pic (002). Pour preuve, dans le cas du film élaboré avec 2-méthoxyéthanol, caractérisé par une bonne qualité monocristalline, il y a une cohérence entre la taille des cristallites selon (002) et la taille des grains. De plus, la comparaison entre les diffractogrammes de la figure III.25a montre une contribution des orientations (100) et (101) plus élevées avec l'éthanol, et le propanol qu'avec le 2-méthoxyéthanol. Ainsi, la germination de cristallites de différentes orientations dans le film peut expliquer la différence des valeurs entre la taille des cristallites déterminée par DRX et la taille des grains obtenue par AFM que nous observons dans la figure III.24.

III.4.3.c Effets sur les propriétés optiques

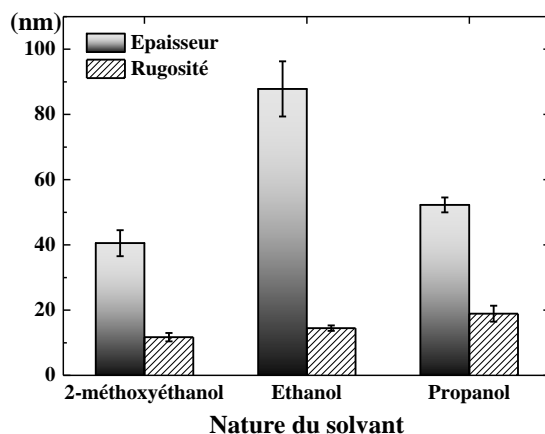


Figure III.26 : Evolution de l'épaisseur et la couche de volume et celle de la rugosité de surface du film de ZnO obtenu avec différents solvants.

L'épaisseur de la couche de volume du film et celle de sa rugosité de surface, déduites des mesures d'ellipsométrie spectroscopique, sont reportées dans la figure III.26 pour les trois solvants utilisés. L'épaisseur de la couche de volume voisine de 50 nm quand on utilise le propanol ou le 2-méthoxyéthanol, augmente considérablement jusqu'à environ 90 nm avec l'éthanol. Cette évolution confirme ce que montre les observations par MEB de la figure III.22. Quant à la rugosité de surface, elle reste inférieure à 20 nm pour les trois solvants, indiquant une bonne qualité de surface.

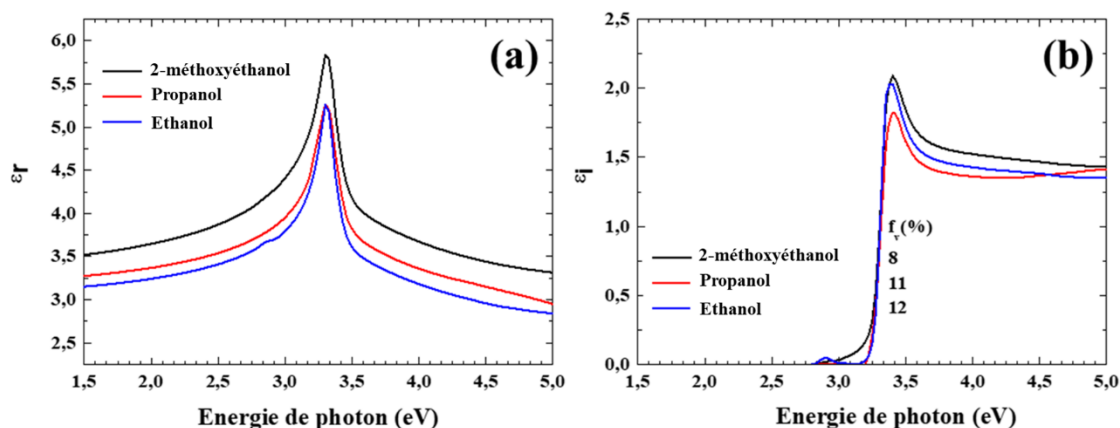


Figure III.27 : Evolution du spectre de la partie réelle (a) et de la partie imaginaire (b) de la fonction diélectrique du matériau ZnO obtenu avec différents solvants.

Sur la figure III.27 sont présentés les spectres de la partie réelle ϵ_1 et de la partie imaginaire ϵ_2 de la fonction diélectrique des matériaux élaborés avec les trois solvants, dans l'intervalle d'énergie 1,5 – 5 eV. L'amplitude du pic excitonique est légèrement plus élevée dans le cas du 2-méthoxyéthanol, en accord avec une qualité cristallographique meilleure (figure III.25a). La porosité déduite des spectres de la figure III.27 et de la relation (III.3) est de 8 % dans le cas du matériau élaboré avec le 2-méthoxyéthanol. Elle augmente à 11 % et 12 % dans le cas du propanol et de l'éthanol respectivement. Cette augmentation de porosité doit être corrélée à la structure moins compacte et à la grande taille de grains observées par MEB (figures III.22b et III.22c), notamment dans le cas de l'éthanol.

Par ses propriétés intrinsèques, le solvant utilisé dans la solution de précurseurs de ZnO joue un rôle important dans le dépôt par sol-gel couplé au spin-coating. Chacune des propriétés du solvant peut avoir une influence sur les propriétés finales du film de ZnO déposé. La pression de vapeur saturante en modifiant le volume total de la solution fait varier la concentration en précurseurs. Cet effet peut expliquer l'importance de l'épaisseur obtenue dans le cas de l'éthanol (figures III.21, III.22b et III.26). En renforçant l'interaction de la solution avec le substrat, notamment pendant la phase de spin-coating (phase d'accélération et phase de rotation uniforme), la viscosité du solvant peut affecter l'épaisseur du dépôt. Or, nos mesures montrent que le film de ZnO le plus épais est obtenu avec l'éthanol, le solvant le moins visqueux. Par conséquent, ce paramètre ne serait donc pas le plus pertinent. Les travaux de Liao et *al.* [31],

conduit dans des similaires à celles de nos travaux, confirment que le 2-méthoxyéthanol, le solvant ayant le point d'ébullition le plus élevé, produit des films de ZnO avec la meilleure monocristallinité (figures III.25a et III.27). La polarité du solvant peut également avoir des effets significatifs sur la structure de ZnO [30]. Les résultats de DRX de la figure III.25a indiquent que le film de ZnO synthétisé avec du 2-méthoxyéthanol, solvant ayant le plus fort moment dipolaire, a une meilleure monocristallinité (002). La présence des pics (100) et (101) dans le cas des films obtenus avec du propanol ou de l'éthanol, solvant ayant des moments dipolaires plus faibles, révèle une structure plutôt polycristalline. Un solvant avec un moment dipolaire élevé et un point d'ébullition élevé conduit à des films denses avec une meilleure monocristallinité. Inversement, un solvant avec un moment dipolaire faible et un point d'ébullition bas peut induire suffisamment de désordre pendant le processus de croissance du film, ce qui, combiné à une croissance rapide, peut empêcher la relaxation et la densification du film. Ces effets sont probablement la raison de l'augmentation de la porosité observée dans le cas de l'éthanol, sans exclure d'autres interactions chimiques possibles dues au solvant.

La phase chimique de la synthèse de films minces de ZnO par la méthode sol-gel est compliquée. De nombreux paramètres peuvent influencer les propriétés finales du film ZnO déposé. La concentration en acétate de zinc dihydraté détermine la quantité de matière amenée sur le substrat et par conséquent l'épaisseur du film déposé. La teneur en MEA définit la quantité d'acétate de zinc dissoute dans la solution qui forme les germes de ZnO. La nature du solvant intervient dans la qualité monocristalline du film de ZnO. Le facteur temps peut également avoir son effet, car le vieillissement de la solution peut affecter la chimie de la solution et par conséquent la qualité du film déposé.

III.4.4 Influence du type de substrat

L'influence du type de substrat sur les propriétés du matériau a été étudié dans le cas de couches minces de ZnO élaborées par différentes techniques de dépôt : par ablation laser [32], par sol-gel et dip-coating [33] et par pulvérisation magnétron [34]. Ainsi, concernant les propriétés cristallographiques, Mele et *al.* [32] ont conclu que les couches minces de ZnO déposées sur des substrats de SrTiO₃ ont une structure polycristalline alors les films déposés sur Al₂O₃ présentent une structure monocristalline.

L'étude des effets de la nature du substrat a été menée avec des films de ZnO élaborés dans les conditions standards suivantes : [AZD] = 0,5 mol/L et $r = [\text{MEA}]/[\text{AZD}] = 1$; séchage à 300 °C et recuit à 550 °C pendant 1h. Le film de ZnO issu de 4 dépôts successifs est déposé sur trois types de substrats : un substrat de silicium cristallin (c-Si), un substrat de silicium cristallin recouvert d'une couche de 50 nm d'oxyde thermique (SiO₂/c-Si) et un substrat de verre amorphe.

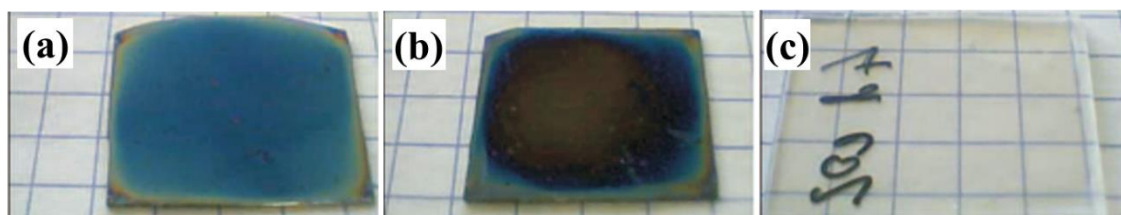


Figure III.28 : Photos de films minces de ZnO déposés sur différents types de substrats : c-Si (a), SiO₂/c-Si (b) et verre (c).

Sur la figure III.28 sont représentées les photos de films minces de ZnO déposés sur les trois types de substrats. Les 3 dépôts sont constitués d'un film mince homogène avec des bords irisés étroits dus aux quatre cycles de dépôt. Le film déposé sur le substrat c-Si a un aspect bleu clair (figure III.28a). Celui déposé sur le substrat SiO₂/c-Si présente un aspect bleu foncé (figure III.28b), alors que dans le cas du substrat de verre le film est parfaitement transparent (figure III.28c).

III.4.4.a Effets sur la microstructure

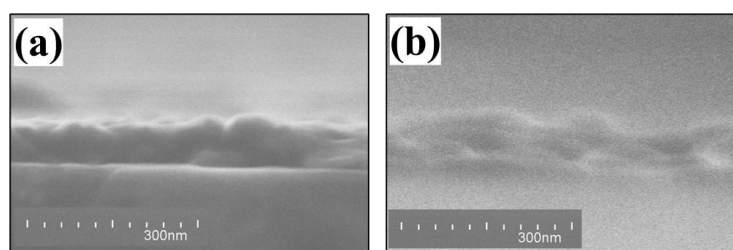


Figure III.29 : Images MEB en coupe de films de ZnO déposés sur un substrat c-Si (a) et un substrat de verre (b).

La figure III.29 montre les images MEB en coupe transversale des films de ZnO déposés sur un substrat c-Si (figure III.29a) et un substrat de verre (figure III.29b), respectivement. Dans le premier cas, une morphologie de grains étroitement serrés les uns contre les autres est obtenue. Les films déposés sur les substrats SiO₂/c-Si et c-Si présentent une morphologie similaire avec des grains superposés d'une manière compacte. Dans le cas d'un substrat en verre (figure III.29b), l'échantillon présente une structure granulaire différente avec des grains plus gros séparés présentant une forme supérieure arrondie laissant plus de vides entre eux.

Les topographies obtenues par AFM de la figure III.30 correspondent à des films minces de ZnO déposés sur les trois types de substrats : c-Si (figure III.30a), SiO₂/c-Si (figure III.30b) et verre (figure III.30c). Elles révèlent une structure nanogranulaire similaire. Cependant, le film déposé sur verre (figure III.30c) apparaît plus dense avec des grains de ZnO plus agglomérés.

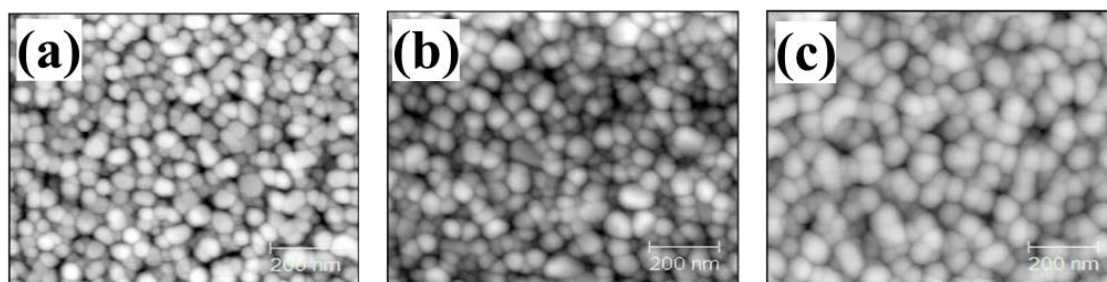


Figure III.30 : Micrographies AFM de films de ZnO déposés sur différents substrats : c-Si (a), SiO₂/c-Si (b) et verre (c).

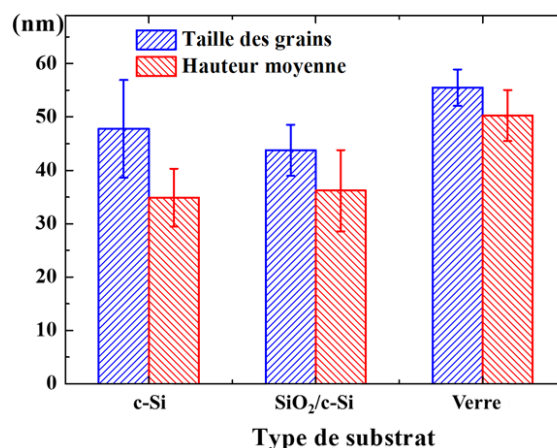


Figure III.31 : Evolution de taille moyenne des grains des films de ZnO en fonction de la nature du substrat.

La figure III.31 regroupe les données AFM (taille de grains et hauteur moyenne) pour les différents substrats que nous avons testés. La taille moyenne des grains indique une granulométrie similaire dans le cas des substrats c-Si et SiO₂/Si aux alentours de 45 nm. Elle augmente légèrement à 55 nm dans le cas du verre. En supposant que les grains de ZnO soient le résultat de l'agglomération de nanoparticules pendant le recuit à 550 °C, les propriétés thermiques différentes du verre et du silicium doivent influencer ce processus. La hauteur moyenne passe de 35 nm pour les substrats c-Si et SiO₂/c-Si à 50 nm pour le substrat en verre.

III.4.4.b Effets sur la structure cristalline

La figure III.32 montre les diffractogrammes de rayons X de films minces de ZnO déposés dans les conditions standards sur différents substrats. Les diffractogrammes montrent un pic (002) prépondérant avec un rapport d'intensité des pics (100) et (101) par rapport au pic (002) inférieur à 0.01, indiquant une très bonne orientation de ces échantillons avec l'axe *c* perpendiculaire à la surface du substrat. Le pic (002) donne, selon la formule de Scherrer, une taille de cristallites d'environ 36 nm dans le cas des substrats c-Si et SiO₂/c-Si et d'environ 30 nm pour le substrat de verre. Ce résultat suggère l'existence d'un faible effet d'épitaxie du substrat en silicium cristallin. L'état cristallin ou amorphe de la surface du substrat peut donc influencer l'interaction liquide-substrat pendant le dépôt de la première couche.

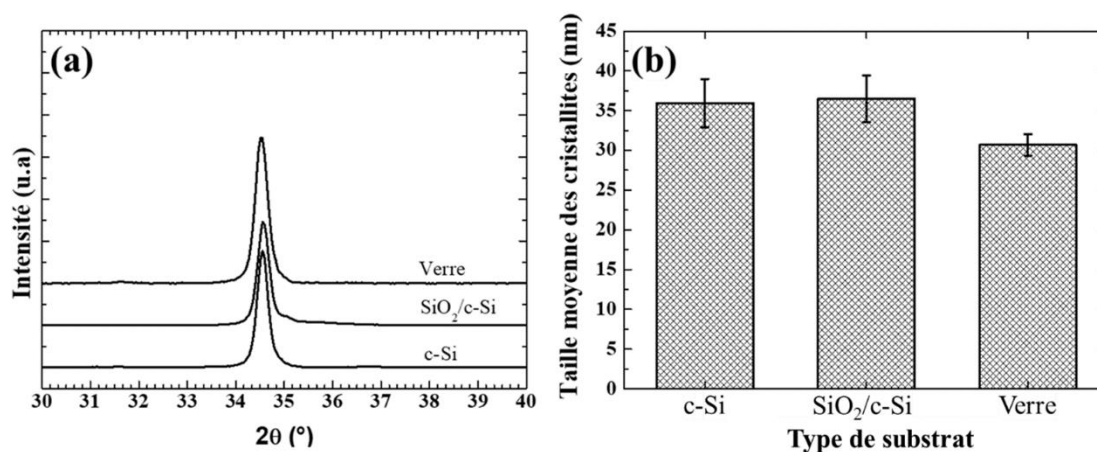


Figure III.32 : Evolution du diffractogramme de rayons X (a) et de la taille moyenne des cristallites (b) de films minces de ZnO déposés sur différents substrats.

III.4.4.c Effets sur les propriétés optiques

Les résultats dérivés des mesures d'ellipsométrie spectroscopique sont présentés dans les figures III.33 et III.34. Les films déposés sur les substrats SiO₂/c-Si et verre ont une épaisseur comparable de 50 à 55 nm pour la couche de volume, tandis que le film déposé sur c-Si présente une épaisseur légèrement supérieure (figures III.33). Ces légères variations d'épaisseur seraient dues à des différences d'interaction entre le substrat et le liquide pendant les premiers instants du dépôt. La rugosité de surface reste inférieure à 15 nm pour les trois types de substrats (figure III.33).

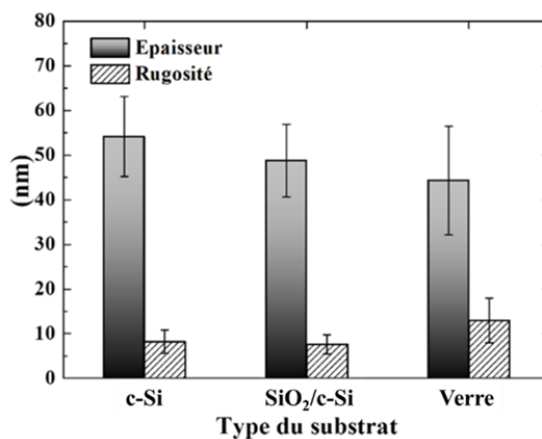


Figure III.33 : Evolution de l'épaisseur de la couche de volume et de la rugosité de surface du film de ZnO déposé sur différents substrats.

Les spectres des parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique du matériau ZnO déposé sur les trois types de substrats sont représentés sur la figure III.34. La variation de leur amplitude reflète le fait que la porosité effective passe de 4 % à 8 % puis à 24 % lorsque le film est déposé sur un substrat c-Si, SiO₂/c-Si et verre, respectivement. En accord avec les observations MEB de la figure III.29, le dépôt sur le substrat de verre conduit à une porosité relativement importante due à la microstructure du film faite de grains relativement gros séparés

par des vides. Le processus d'agglomération semble être différent dans le cas du substrat en verre, peut-être en raison de sa structure amorphe qui affecte l'interaction entre les nanoparticules de ZnO et la surface du substrat.

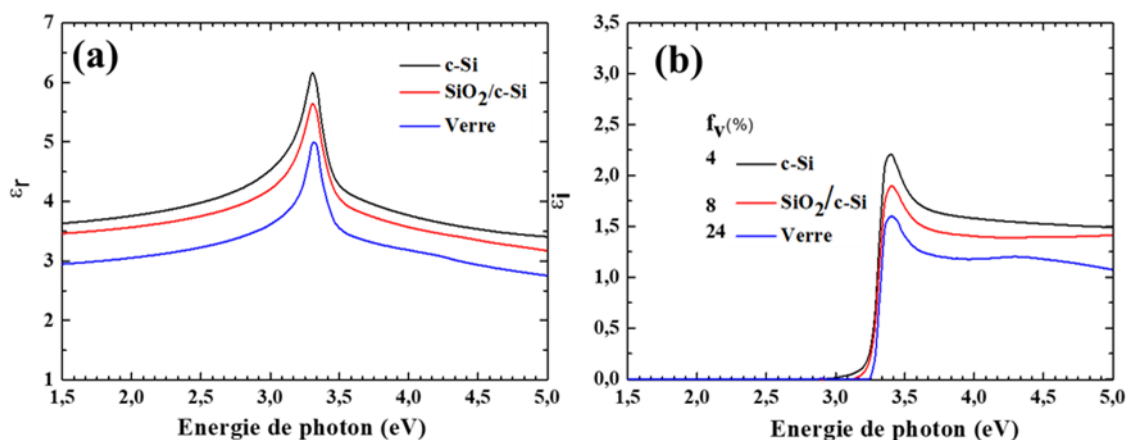


Figure III.34 : Evolution de la partie réelle (a) et de la partie imaginaire (b) du spectre de la fonction diélectrique du matériau ZnO déposé sur différents substrats.

La figure III.34 montre les spectres des parties réelle ϵ_1 et imaginaire ϵ_2 de la fonction diélectrique, sur l'intervalle d'énergie 1,5 – 5 eV, du matériau ZnO déposé sur différents substrats. L'amplitude de la fonction diélectrique et notamment le pic excitonique, bien défini à 3,4 eV, augmente en allant du substrat de verre au substrat de c-Si. Ces résultats indiquent un renforcement de la densité du matériau et une amélioration de la qualité cristalline des films avec le caractère ordonné du substrat, en accord avec les observations de MEB (figure III.29) et les mesures de DRX (figure III.34). Ainsi, la porosité effective du matériau qui est de 24 % dans le cas du substrat de verre, diminue à 8 % puis 4 % dans le cas des substrats SiO₂/c-Si et c-Si respectivement. Le dépôt sur verre conduit à une porosité relativement importante en raison de la microstructure du film composée de grains, relativement grands, séparés de vides. Le processus d'agglomération des nanoparticules de ZnO pour former les grains semble être plus particulier dans le cas du substrat de verre, probablement en raison de sa structure amorphe qui affecterait l'interaction entre les nanoparticules de ZnO et la surface du substrat.

III.4.4.d Interaction substrat/solution

L'ensemble de ces résultats démontre l'effet significatif de la nature du substrat sur les caractéristiques finales d'un film de ZnO d'épaisseur très faible. Notre étude vient conforter les résultats rapportés par d'autres auteurs sur les effets du substrat sur l'orientation cristalline [35-38], la taille des grains [35, 39], la morphologie [36, 37] et les propriétés optiques [36] de films minces de ZnO. Ces effets deviennent plus significatifs dans le cas de films dont l'épaisseur n'excède pas les 100 nm d'épaisseur, objet de notre étude.

En effet, le substrat influence la microstructure du film, pendant les premiers instants du dépôt, par l'adhésion du film liquide pendant les étapes de spin coating et par l'agglomération et la densification des précurseurs pendant les étapes successives de pré-recuit et de recuit. L'interface substrat/particules est modifiée, car le silicium cristallin présente des dipôles orientés formés par la couche mince de dioxyde de silicium natif [40], tandis que le verre contient des molécules polaires plutôt non orientées. Le précurseur de dihydroxyde de zinc étant une molécule polaire, son interaction avec le substrat peut être considérée comme une force de Van der Waals dont l'énergie (E_{VDW}) est donnée l'équation (III.4) :

$$E_{VDW} = -\frac{A}{12\pi d^2} \quad \text{(III.4)}$$

où d représente l'épaisseur du film et A est la constante de Hamaker qui dépend des trois milieux : le substrat, la solution de précurseurs et l'air. Si la valeur de A est négative, les interactions à l'interface sont répulsives. Avec une valeur positive de A , les interactions à l'interface seront attractives. Lorsque les précurseurs sont déposés sur une surface très bien ordonnée comme le substrat c-Si, les dipôles de la surface attirent les dipôles des précurseurs, de sorte que les dipôles adsorbés seront ordonnés et rangés de façon dense (figure III.35a). Dans le cas d'un substrat complètement amorphe comme le verre, les dipôles des précurseurs se déposent à la surface du substrat avec des orientations aléatoires (figure III.35b). La nature amorphe du substrat réduit l'attraction entre les germes et la surface du substrat en faveur de l'interaction entre grains, de sorte que les grains vont préférentiellement s'agglomérer pour donner naissance à des structures plus grandes mais séparées de vides.

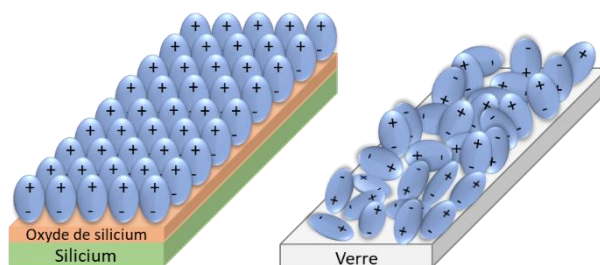


Figure III.35 : Illustration de l'interaction entre les dipôles des précurseurs de la solution et la surface du substrat dans le cas du c-Si (a) et du verre (b).

En plus des interactions particules/substrat, l'interaction liquide/substrat doit également avoir une influence sur la croissance du film de ZnO. Nous avons donc étudié la mouillabilité des différents substrats en mesurant l'angle de contact du substrat c-Si et celui du verre par la méthode de la goutte (figure III.36). Les mesure ayant été difficiles à effectuer avec un solvant à cause de sa grande volatilité sous forme de microgouttes, nous avons utilisé l'eau désionisée comme liquide. Avant chaque mesure, l'échantillon a été nettoyé dans des bains ultrasoniques avec de l'acétone et de l'eau désionisée successivement. Une goutte de 2 μ L de volume est déposée à la surface du substrat à l'aide d'une seringue. Une photographie de cette goutte prise avec une caméra CCD quelques secondes plus tard donne un angle de contact de 60° dans le

cas du c-Si et de 40° dans le cas du verre. Cette mesure confirme le caractère plus hydrophile du verre qui peut également renforcer l'interaction substrat/liquide.

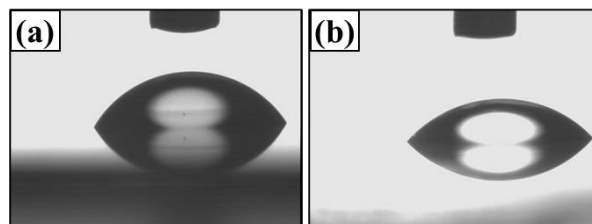


Figure III.36 : Mesure de l'angle de contact avec une microgoutte d'eau sur un substrat c-Si (a) et sur le verre (b).

III.5 CROISSANCE DU FILM MINCE DE ZnO

Cette étude fait suite à des travaux antérieurs qui ont été menés au laboratoire pour comprendre l'évolution de la morphologie et des propriétés optiques d'un film mince de ZnO élaboré par sol-gel à partir d'une solution liquide et déposée par spin-coating, en fonction de son épaisseur (20 à 120 nm) [19, 41]. En examinant l'influence et les effets des différents paramètres clés liés aux mécanismes intervenant dans le processus sol-gel, il est possible de proposer un modèle de croissance de ces films très minces.

La morphologie des films minces de ZnO déposés par sol-gel est généralement granulaire [43-46] ou colonnaire [74-49] par grossissement ou maturation de particules plus petites pendant les étapes de pré-recuit [5-52] ou de recuit final [53,54] Cependant d'autres transformations plus singulières peuvent être observées telles que :

- le passage de grains à des objets plus complexes tels que les nano-tiges [55],
- le passage d'une géométrie verticale à une géométrie latérale [56-58],
- le passage d'une structure granulaire à une structure colonnaire par la croissance continue de grains assistés par un processus de diffusion renforcée [59],
- le passage d'un aspect vitreux à une forme de nano-grains ou de nano-aiguilles par réactions intercalées entre des feuilles d'acétate de zinc [60].

Dans les différents scénarios de croissance, la formation d'un film dense de ZnO implique une interaction dipôle-dipôle entre les nano-grains polaires, processus le plus souvent cité pour expliquer la croissance par coalescence de films minces de ZnO fortement orientés selon l'axe c [61].

Notre étude concerne des films très minces à morphologie uniquement granulaire avec des tailles de grains et des porosités variable. Le processus de croissance est alors supposé être basé sur un mécanisme simple de formation de germes et de grossissement des grains sous l'effet de l'excitation thermique, avec des contributions accrues des interactions substrat/précurseurs et substrat/grains. En partant des réactions chimiques initiales menant à la

formation du précurseur de ZnO dans la solution, la genèse de la formation du film de ZnO consisterait en une séquence d'étapes schématiquement représentées dans la figure III.37.

III.5.1 Formation des germes de ZnO

Les précurseurs de ZnO en suspension dans la solution sont étalés sur la surface du substrat par le procédé spin-coating. Le séchage à 300 °C permettent l'évaporation du solvant et des résidus de la solution et conduisent à la formation de petits grains de ZnO par agrégation des précurseurs. Ces germes de ZnO peuvent être des molécules de ZnO ou de nano-colloïdes obtenus après une évaporation des solvants activée par la chaleur, par transformation ou agglomération [50, 61, 63] ou par un processus de coalescence verticale par empilement [49] ou encore par décomposition et cristallisation de l'acétate [50, 64, 65]. Dans le cas actuel de films très minces, nous avons précédemment démontré la formation de nanoparticules de ZnO pendant les étapes de pré-recuit, très probablement formées à partir de particules colloïdales fournies par la solution précurseur de ZnO [18]. L'étape de pré-recuit permet l'élimination du solvant et des résidus organiques et favorise ainsi la formation de nanoparticules plus grandes par l'agglomération de petits colloïdes.

III.5.2 Croissance des grains de ZnO

En répétant les séquences de dépôt et de pré-recuit, la taille des grains augmente par agglomération, augmentant ainsi l'épaisseur du film. Pendant les deux ou trois premiers cycles de dépôt, les petits grains croissent par coalescence grâce à l'énergie thermique fournie par le séchage à 300 °C, tandis que leur nombre continue d'augmenter après chaque cycle de dépôt. Des modèles théoriques ont été très tôt proposés pour interpréter le phénomène de grossissement dans le cas de solutions solides, notamment par Lifshitz et *al.* [66]. Ils ont été également utilisés pour estimer l'énergie d'activation de la nano-structuration de ZnO [53, 67]. Bien que le grossissement des grains pour former une couche dense ne corresponde pas forcément au mécanisme de formation des particules de ZnO en suspension [68,69], il peut cependant impliquer les trois mêmes mécanismes qui conduisent à la formation de grains plus gros pour réduire l'énergie libre de surface du système [70] : le frittage des grains, la maturation d'Ostwald et la migration des clusters.

1. Le frittage des grains est un mécanisme de rétraction entre des grains en contact très étroit par inter-diffusion d'atomes pour former des particules allongées. Dans le cas de nos films très minces, les images MEB (figures III.8, III.15, III.22 et III.29) et AFM (figures III.2, III.9, III.16, III.23, et III.30) montrent très peu de particules allongées, ce qui suggère que le frittage n'est pas le mécanisme principal.
2. Le mûrissement d'Ostwald est un mécanisme de croissance de plus grosses particules au détriment de plus petites.

3. La migration des clusters consiste en la diffusion d'amas et un mécanisme de coalescence se produisant par collision d'amas au cours de leur migration.

La migration des clusters et le mûrissement d'Ostwald ont, en fait, des effets similaires et peuvent difficilement être distingués [70]. Cependant, la maturation d'Ostwald, qui est un processus activé par la chaleur, reste le mode de croissance privilégié pour induire le grossissement des grains [46, 59, 60, 67]. Étant donné que plus les particules sont petites, plus leur mobilité est grande, les plus grandes particules serviront de centres attracteurs pour la croissance par agglomération.

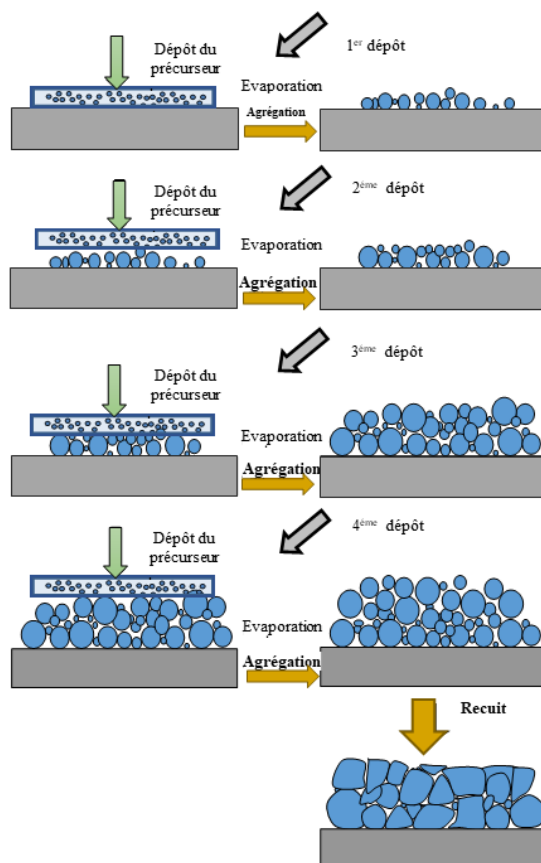


Figure III.37 : Illustration des processus et des étapes de formation d'un film mince de ZnO au cours des différents cycles successifs de dépôt-séchage-recuit [62].

III.5.3 Le traitement thermique de recuit final

Le traitement thermique final est responsable de transformations structurelles et morphologiques. Le recuit final à 550 °C permet une croissance additionnelle des grains par agglomération de grains plus petits, l'amélioration de la structure cristalline par orientation des grains, et la densification de la matrice par la formation d'une structure granulaire très compacte [66]. Sans le recuit final à 550 °C, il faudrait multiplier par 10 l'intensité du diffractogramme du film de ZnO afin de faire apparaître les pics des trois orientations (100), (002) et (101) (figure

III.38), car leurs intensités sont très faibles. Ces trois pics de l'échantillon après pré-recuit confirment l'hypothèse selon laquelle les cristallites de ZnO commencent à se former dès l'évaporation du solvant. L'étape du recuit à 550 °C améliore leur orientation et la densité du film.

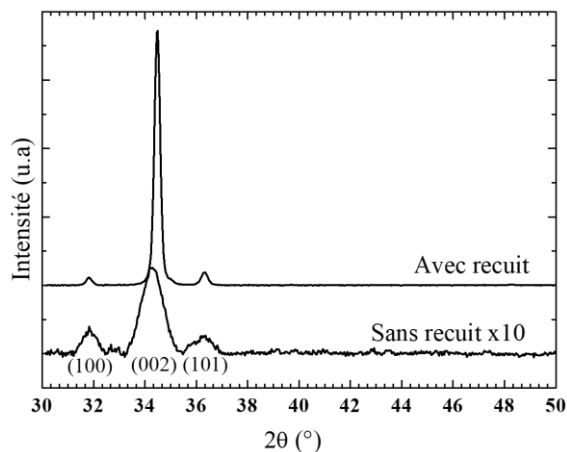


Figure III.38 : *Diffraction patterns of ZnO films, one having undergone only a pre-anneal at 300 °C for 10 min and the other having undergone in addition the final anneal at 550 °C for 1 h.*

III.5.4 Morphologie finale

Dans l'hypothèse du mécanisme décrit par la figure III.37, de grains serrés résultant de l'agglomération de germes plus petits, il faut noter que, du fait de la très faible quantité de matière déposée, l'interaction avec le substrat peut entraver la coalescence des grains durant toute la durée du dépôt. En raison du nombre réduit de particules empilées dans l'épaisseur du film, le mouvement des particules est limité à deux dimensions selon la surface du substrat. Lorsque toutes les petites particules ont rejoint les plus gros grains, le film atteint sa morphologie finale. La morphologie du film peut alors évoluer vers différentes géométries déterminées par un équilibre entre la mobilité des grains et l'attraction du substrat. Les mécanismes décrits dans la figure III.37 permettent ainsi d'interpréter la morphologie constituée de grains serrés observée dans le cas de nos échantillons. L'interaction avec le substrat s'étampe avec l'accroissement de l'épaisseur du film. En conséquence, la taille des grains, la rugosité de surface et la porosité peuvent augmenter.

III.6 CONCLUSIONS

Les échantillons de ZnO ont été préparés par le procédé sol-gel couplé au spin-coating dans des conditions de faible taux de dépôt, favorisant la relaxation structurelle et morphologique du dépôt et l'obtention de films de ZnO très denses, d'épaisseur inférieure à 100 nm, ayant une qualité cristalline supérieure, un fort comportement excitonique et des propriétés optiques variables.

Les effets de paramètres importants tels que la concentration des précurseurs de ZnO, la teneur en agent chélateur, la nature du solvant, ainsi que le type de substrat ont été examinés. En affectant l'interaction liquide-substrat tout au long des multiples cycles de spin-coating et le développement des grains par coalescence lors des étapes successives de pré-recuit et lors du recuit final, ces paramètres jouent un rôle critique dans la croissance du film de ZnO. A partir de l'ensemble des résultats expérimentaux, les conclusions suivantes peuvent être tirées :

- i) À des concentrations modérées en précurseurs ($\leq 0,75$ mol/L), des films denses à petits grains sont obtenus, tandis qu'à des concentrations plus élevées, des films à gros grains plus épais et plus poreux sont formés en raison de la mobilité thermique réduite des gros grains.
- ii) Une concentration d'agent chélateur MEA telle que $r = [\text{MEA}]/[\text{AZD}] = 1$ semble être bien adaptée pour une dissolution optimale de l'acétate de zinc et une tension superficielle adéquate du liquide pendant l'étalement.
- iii) Un substrat amorphe tel que le verre favorise le développement d'un film à gros grains alors qu'un substrat cristallin tel que c-Si favorise le développement d'une structure granulaire dense de grains bien ajustés.
- iv) A une vitesse de dépôt relativement faible, un solvant polaire tel que le 2-méthoxyéthanol favorise la relaxation morphologique et l'obtention de grains hautement orientés.
- v) Un solvant non toxique et non très volatile, comme le propanol, peut constituer une alternative pour préserver une bonne qualité cristalline et des propriétés structurales et optique acceptables du matériau.

En conclusion, un tel processus de croissance basé sur la formation de germes et la coalescence des grains avec une contribution accrue de l'attraction du substrat peut expliquer le rôle particulièrement critique de ces paramètres dans la croissance de films de ZnO très minces.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Gao, W., & Li, Z. (2004). ZnO thin films produced by magnetron sputtering. *Ceramics International*, 30(7), 1155-1159.
- [2] Wang, Z., Luo, C., Anwand, W., Wagner, A., Butterling, M., Rahman, M.A., ... & Ling, F.C.C. (2019). Vacancy cluster in ZnO films grown by pulsed laser deposition. *Scientific reports*, 9(1), 1-10.
- [3] Villanueva, Y.Y., Liu, D.R., & Cheng, P.T. (2006). Pulsed laser deposition of zinc oxide. *Thin Solid Films*, 501(1-2), 366-369.
- [4] Opel, M., Geprägs, S., Althammer, M., Brenninger, T., & Gross, R. (2013). Laser molecular beam epitaxy of ZnO thin films and heterostructures. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 47(3), 034002.
- [5] Kinnunen, S., Lahtinen, M., Arstila, K., & Sajavaara, T. (2021). Hydrogen and deuterium incorporation in ZnO films grown by atomic layer deposition. *Coatings*, 11(5), 542.

- [6] Chen, Z., Shum, K., Salagaj, T., Zhang, W., & Strobl, K. (2010). ZnO thin films synthesized by chemical vapor deposition. In *2010 IEEE Long Island Systems, Applications and Technology Conference* (pp. 1-6). IEEE.
- [7] Lehraki, N., Aida, M.S., Abed, S., Attaf, N., Attaf, A., & Poulain, M. (2012). ZnO thin films deposition by spray pyrolysis: Influence of precursor solution properties. *Current Applied Physics*, 12(5), 1283-1287.
- [8] Znaidi, L., Illia, G.S., Benyahia, S., Sanchez, C., & Kanaev, A. V. (2003). Oriented ZnO thin films synthesis by sol-gel process for laser application. *Thin solid films*, 428(1-2), 257-262.
- [9] Dutta, M., Mridha, S., & Basak, D. (2008). Effect of sol concentration on the properties of ZnO thin films prepared by sol-gel technique. *Applied Surface Science*, 254(9), 2743-2747.
- [10] Khodja, S., Touam, T., Chelouche, A., Boudjouan, F., Djouadi, D., Hadjoub, Z., ... & Boudrioua, A. (2014). Effects of stabilizer ratio on structural, morphological, optical and waveguide properties of ZnO nano-structured thin films by a sol-gel process. *Superlattices and Microstructures*, 75, 485-495.
- [11] Gorla, C.R., Emanetoglu, N.W., Liang, S., Mayo, W.E., Lu, Y., Wraback, M., & Shen, H. (1999). Structural, optical, and surface acoustic wave properties of epitaxial ZnO films grown on (0112) sapphire by metalorganic chemical vapor deposition. *Journal of Applied Physics*, 85(5), 2595-2602.
- [12] Luque, P.A., Nava, O., Soto-Robles, C.A., Vilchis-Nestor, A.R., Garrafa-Galvez, H.E., & Castro-Beltran, A. (2018). Effects of *Daucus carota* extract used in green synthesis of zinc oxide nanoparticles. *Journal of Materials Science : Materials in Electronics*, 29(20), 17638-17643.
- [13] Maia, A., Ochoa, M., Portugal, A., & Durães, L. (2015). Nanocrystalline ZnO thin films— influence of sol-gel conditions on the underlying chemistry and film microstructure and transparency. *Materials Today : Proceedings*, 2(1), 49-56.
- [14] Jimenez-Gonzalez, A.E., Urueta, J.A.S., & Suarez-Parra, R. (1998). Optical and electrical characteristics of aluminum-doped ZnO thin films prepared by solgel technique. *Journal of Crystal Growth*, 192(3-4), 430-438.
- [15] Gilliot, M., Hadjadj, A., & Martin, J. (2017). Luminescence and ellipsometry investigations of annealing effects on nano-granular ZnO. *Journal of Luminescence*, 192, 25-32.
- [16] McMurdie, H.F., Morris, M.C., Evans, E.H., Paretzkin, B., Wong-Ng, W., & Hubbard, C.R. (1986). Methods of producing standard X-ray diffraction powder patterns. *Powder Diffraction*, 1(1), 40-43.
- [17] Gilliot, M. (2017). Inversion of ellipsometry data using constrained spline analysis. *Applied Optics*, 56(4), 1173-1182.
- [18] Sun, R.D., Nakajima, A., Fujishima, A., Watanabe, T., & Hashimoto, K. (2001). Photoinduced surface wettability conversion of ZnO and TiO₂ thin films. *The Journal of Physical Chemistry B*, 105(10), 1984-1990.
- [19] Gilliot, M., Hadjadj, A., & Naciri, A. E. (2015). Dielectric function of very thin nano-granular ZnO layers with different states of growth. *Applied optics*, 54(10), 3043-3050.

- [20] Bruggeman, V. D. (1935). Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen. I. Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten der Mischkörper aus isotropen Substanzen. *Annalen der physik*, 416(7), 636-664.
- [21] Falcy, M., Jargot, S., Miraval, F., Robert, S. 2-Méthoxyéthanol, Edition 2014. www.inrs.fr/fichetox.
- [22] Wang, M., Kim, E.J., Shin, E.W., Chung, J.S., Hahn, S.H., & Park, C. (2008). Low-temperature solution growth of high-quality ZnO thin films and solvent-dependent film texture. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(6), 1920-1924.
- [23] Ungula, J., & Dejene, B.F. (2016). Effect of solvent medium on the structural, morphological and optical properties of ZnO nanoparticles synthesized by the sol-gel method. *Physica B: Condensed Matter*, 480, 26-30.
- [24] Le Bahers, T., Labat, F., Pauporté, T., & Ciofini, I. (2010). Effect of solvent and additives on the open-circuit voltage of ZnO-based dye-sensitized solar cells: a combined theoretical and experimental study. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12(44), 14710-14719.
- [25] Gong, W., Pan, G., Shang, F., Wang, F., Zhou, Z., Liu, C., ... & Sun, Z. (2014). Effect of ethylene glycol monomethyl ether ratio in mixed solvent on surface morphology, wettability and photocatalytic properties of ZnO thin films. *Journal of Materials Science : Materials in Electronics*, 25(7), 2948-2956.
- [26] Dong, J.Y., Ji, W.Y., Wang, S.P., Yuan, Q.L., Kong, Y.C., Su, S.C., ... & Tang, Z.K. (2020). Solvent effects on the interface and film integrity of solution-processed znO electron transfer layers for quantum dot light-emitting diodes. *ACS Applied Electronic Materials*, 2(4), 1074-1080.
- [27] Singh, A., Sharma, J., Kumar, D., Kumar, M., & Khanna, P. K. (2016, September). Deposition of ZnO ultrathin films by sol-gel route. In *2016 International Conference on Nanomaterials: Application & Properties (NAP)* (pp. 01NTF01-1). IEEE.
- [28] Liu, Z., Jin, Z., Li, W., & Qiu, J. (2005). Preparation of ZnO porous thin films by sol-gel method using PEG template. *Materials Letters*, 59(28), 3620-3625.
- [29] Baig, F., Ashraf, M.W., Asif, A., & Imran, M. (2020). A comparative analysis for effects of solvents on optical properties of Mg doped ZnO thin films for optoelectronic applications. *Optik*, 208, 164534.
- [30] Wang, M., Hahn, S. H., Kim, E. J., Kim, J. S., Kim, S., Park, C., & Koo, K.K. (2008). Chemical solution deposition of ZnO thin films with controlled crystallite orientation and intense ultraviolet emission. *Thin Solid Films*, 516(23), 8599-8603.
- [31] Liao, Y., Zhou, X., Xie, X., & Yu, Q. (2013). The effects of solvents on the highly oriented ZnO films prepared using sol-gel method. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 24(11), 4427-4432.
- [32] Mele, P., Saini, S., Honda, H., Matsumoto, K., Miyazaki, K., Hagino, H., & Ichinose, A. (2013). Effect of substrate on thermoelectric properties of Al-doped ZnO thin films. *Applied Physics Letters*, 102(25), 253903.
- [33] Ghosh, R., Basak, D., & Fujihara, S. (2004). Effect of substrate-induced strain on the structural, electrical, and optical properties of polycrystalline ZnO thin films. *Journal of Applied Physics*, 96(5), 2689-2692.

- [34] Li, X.Y., Li, H.J., Wang, Z.J., Xia, H., Xiong, Z.Y., Wang, J.X., & Yang, B.C. (2009). Effect of substrate temperature on the structural and optical properties of ZnO and Al-doped ZnO thin films prepared by dc magnetron sputtering. *Optics Communications*, 282(2), 247-252.
- [35] Yoon, S.H., & Kim, D.J. (2007). Effect of substrate on the preferred orientation of ZnO films by chemical solution deposition. *Journal of crystal growth*, 303(2), 568-573.
- [36] Srinivasan, G., & Kumar, J. (2006). Optical and structural characterisation of zinc oxide thin films prepared by sol-gel process. *Crystal Research and Technology: Journal of Experimental and Industrial Crystallography*, 41(9), 893-896.
- [37] Chakrabarti, S., Ganguli, D., & Chaudhuri, S. (2004). Substrate dependence of preferred orientation in sol-gel-derived zinc oxide films. *Materials letters*, 58(30), 3952-3957.
- [38] Nambala, F.J., Nel, J.M., Machatine, A.G., Mwakikunga, B.W., Njoroge, E.G., Maabong, K., ... & Diale, M. (2016). Role of substrate and annealing temperature on the structure of ZnO and $\text{Al}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ thin films for solar cell applications. *Physica B: Condensed Matter*, 480, 72-79.
- [39] Ayana, D.G., Ceccato, R., Collini, C., Lorenzelli, L., Prusakova, V., & Dirè, S. (2016). Sol-gel derived oriented multilayer ZnO thin films with memristive response. *Thin Solid Films*, 615, 427-436.
- [40] Angermann, H., Henrion, W., Röseler, A., & Rebien, M. (2000). Wet-chemical passivation of Si (111)-and Si (100)-substrates. *Materials Science and Engineering: B*, 73(1-3), 178-183.
- [41] Gilliot, M., Hadjadj, A., & Martin, J. (2015). Investigation of the correlation between dielectric function, thickness and morphology of nano-granular ZnO very thin films. *Thin Solid Films*, 597, 65-69.
- [42] Gilliot, M., & Hadjadj, A. (2015). Correlated effects of preparation parameters and thickness on morphology and optical properties of ZnO very thin films. *Journal of Crystal Growth*, 423, 38-44.
- [43] Tsay, C.Y., & Lee, W.C. (2013). Effect of dopants on the structural, optical and electrical properties of sol-gel derived ZnO semiconductor thin films. *Current Applied Physics*, 13(1), 60-65.
- [44] Luna-Arredondo, E.J., Maldonado, A., Asomoza, R., Acosta, D.R., Melendez-Lira, M. A., & Olvera, M.D.L.L. (2005). Indium-doped ZnO thin films deposited by the sol-gel technique. *Thin Solid Films*, 490(2), 132-136.
- [45] Jongnavakit, P., Amornpitoksuk, P., Suwanboon, S., & Ratana, T. (2012). Surface and photocatalytic properties of ZnO thin film prepared by sol-gel method. *Thin Solid Films*, 520(17), 5561-5567.
- [46] Kakati, N., Jee, S.H., Kim, S.H., Oh, J.Y., & Yoon, Y.S. (2010). Thickness dependency of sol-gel derived ZnO thin films on gas sensing behaviors. *Thin Solid Films*, 519(1), 494-498.
- [47] Zhu, M.W., Gong, J., Sun, C., Xia, J.H., & Jiang, X. (2008). Investigation of correlation between the microstructure and electrical properties of sol-gel derived ZnO based thin films. *Journal of Applied Physics*, 104(7), 073113.
- [48] Lee, J.H., & Park, B.O. (2003). Transparent conducting ZnO: Al, In and Sn thin films deposited by the sol-gel method. *Thin solid films*, 426(1-2), 94-99.

- [49] Xu, L., Li, X., Chen, Y., & Xu, F. (2011). Structural and optical properties of ZnO thin films prepared by sol–gel method with different thickness. *Applied Surface Science*, 257(9), 4031-4037.
- [50] Kim, Y.S., Tai, W.P., & Shu, S.J. (2005). Effect of preheating temperature on structural and optical properties of ZnO thin films by sol–gel process. *Thin solid films*, 491(1-2), 153-160.
- [51] Lv, J., Huang, K., Chen, X., Zhu, J., Wang, L., Song, X., & Sun, Z. (2011). Effect of preheating temperatures on microstructure and optical properties of Na-doped ZnO thin films by sol–gel process. *Superlattices and Microstructures*, 49(4), 477-486.
- [52] Ji, Q.M., Wang, Y.L., Gao, X.Y., Gao, H., & Zhai, Y.F. (2016). Effect of Preheating Temperature on Microstructure and Optical Properties of ZnO Thin Films Prepared by Sol-Gel Spin Coating Technique. *Acta Phys. Pol. A*, 129, 1191-1196.
- [53] Singh, R.G., Singh, F., Kumar, V., & Mehra, R. M. (2011). Growth kinetics of ZnO nanocrystallites: Structural, optical and photoluminescence properties tuned by thermal annealing. *Current Applied Physics*, 11(3), 624-630.
- [54] Jongnavakit, P., Amornpitoksuk, P., Suwanboon, S., & Ratana, T. (2012). Surface and photocatalytic properties of ZnO thin film prepared by sol–gel method. *Thin Solid Films*, 520(17), 5561-5567.
- [55] Yang, J., Gao, M., Zhang, Y., Yang, L., Lang, J., Wang, D., ... & Fan, H. (2008). Effects of annealing temperature on morphologies and optical properties of ZnO nanostructures. *Superlattices and Microstructures*, 44(2), 137-142.
- [56] Xu, L., Li, X., Chen, Y., & Xu, F. (2011). Structural and optical properties of ZnO thin films prepared by sol–gel method with different thickness. *Applied Surface Science*, 257(9), 4031-4037.
- [57] Sharma, M., & Mehra, R.M. (2008). Effect of thickness on structural, electrical, optical and magnetic properties of Co and Al doped ZnO films deposited by sol–gel route. *Applied Surface Science*, 255(5), 2527-2532.
- [58] Dong, B.Z., Fang, G.J., Wang, J.F., Guan, W.J., & Zhao, X Z. (2007). Effect of thickness on structural, electrical, and optical properties of ZnO: Al films deposited by pulsed laser deposition. *Journal of Applied Physics*, 101(3), 033713.
- [59] Zhu, M.W., Xia, J.H., Hong, R.J., Abu-Samra, H., Huang, H., Staedler, T., ... & Jiang, X. (2008). Heat-activated structural evolution of sol-gel-derived ZnO thin films. *Journal of Crystal Growth*, 310(4), 816-823.
- [60] Miller, J.B., Hsieh, H.J., Howard, B.H., & Broitman, E. (2010). Microstructural evolution of sol–gel derived ZnO thin films. *Thin Solid Films*, 518(23), 6792-6798.
- [61] Wang, J., Qi, Y., Zhi, Z., Guo, J., Li, M., & Zhang, Y. (2007). A self-assembly mechanism for sol–gel derived ZnO thin films. *Smart Materials and Structures*, 16(6), 2673.
- [62] Khiari, M., Gilliot, M., Lejeune, M., Lazar, F., & Hadjadj, A. (2022). Preparation of Very Thin Zinc Oxide Films by Liquid Deposition Process: Review of Key Processing Parameters. *Coatings*, 12(1), 65.
- [63] Li, H., Wang, J., Liu, H., Yang, C., Xu, H., Li, X., & Cui, H. (2004). Sol–gel preparation of transparent zinc oxide films with highly preferential crystal orientation. *Vacuum*, 77(1), 57-62.

- [64] Ohyama, M., Kouzuka, H., & Yoko, T. (1997). Sol-gel preparation of ZnO films with extremely preferred orientation along (002) plane from zinc acetate solution. *Thin solid films*, 306(1), 78-85.
- [65] Ohyama, M., Kozuka, H., Yoko, T., & Sakka, S. (1996). Preparation of ZnO films with preferential orientation by sol-gel method. *Journal of the ceramic society of Japan*, 104(1208), 296-300.
- [66] Lifshitz, I.M., & Slyozov, V.V. (1961). The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions. *Journal of physics and chemistry of solids*, 19(1-2), 35-50.
- [67] Tan, S.T., Sun, X.W., Zhang, X.H., Chua, S. J., Chen, B. J., & Teo, C. C. (2006). Cluster coarsening in zinc oxide thin films by postgrowth annealing. *Journal of applied physics*, 100(3), 033502.
- [68] Layek, A., Mishra, G., Sharma, A., Spasova, M., Dhar, S., Chowdhury, A., & Bandyopadhyaya, R. (2012). A generalized three-stage mechanism of ZnO nanoparticle formation in homogeneous liquid medium. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(46), 24757-24769.
- [69] Znaidi, L. (2010). Sol-gel-deposited ZnO thin films: A review. *Materials Science and Engineering: B*, 174(1-3), 18-30.
- [70] Ohring, M. (2001). *Materials science of thin films*. San Diego: 2nd Edition, Academic Press, Elsevier, 2002, p. 357.

CHAPITRE IV

FILMS MINCES NANOCOMPOSITES A BASE DE ZnO CHARGE EN NPs Ag

IV.1 INTRODUCTION

Le travail mené sur l'influence des paramètres clés du procédé de dépôt par sol-gel couplé au spin-coating sur les propriétés finales de films minces de ZnO nous a permis :

- i) de déterminer les conditions optimales suivantes en utilisant une concentration d'acétate de zinc dihydraté [AZD] = 0,5 mol/L et une concentration de monoéthanolamine telle que $r = [\text{MEA}]/[\text{AZD}] = 1$;
- ii) d'opter pour le propanol comme solvant non toxique en remplacement du 2-méthoxyéthanol ;
- iii) de choisir le silicium cristallin (c-Si) comme substrat ;
- iv) de choisir une épaisseur correspondant au dépôt de 4 couches successives, qui représente une épaisseur finale inférieure à 100 nm pour laquelle les propriétés du film n'évoluent plus.

Nous nous servirons ces résultats pour déterminer les conditions expérimentales d'élaboration des films films nanocomposites nanocomposites à base de ZnO chargé en nanoparticules d'argent avant d'optimiser leurs propriétés.

IV.2 LES NANOPARTICULES D'ARGENT (NPs Ag)

IV.2.1 Distribution en taille des NPs Ag

La poudre de nanoparticules d'argent (NPs Ag) utilisées durant cette étude sont des nanoparticules commerciales fournies par US Research Nanomaterials. Avant leur utilisation dans le procédé de dépôt par sol-gel, nous avons procédé à leur caractérisation pour, notamment, vérifier la taille de 20 nm annoncée par le fabricant. La distribution en taille de ces nanoparticules a été déterminée par la mesure de granulométrie obtenue par l'analyseur de granulométrie CPS disc centrifuge DC 24000, schématiquement décrit dans la figure IV.1 et qui permet des mesures sur des nanoparticules dont la taille est comprise entre 3 nm et 75 μm [1]. Le principe de la mesure repose sur une sédimentation centrifuge des nanoparticules dans un milieu liquide. Pour cela, les nanoparticules d'argent sont mélangées à un liquide placé au contact d'un disque transparent tournant. La force centrifuge va alors étaler les particules. La vitesse d'étalement des particules ou vitesse de sédimentation dépend de leur taille et de leur densité. A la fin, toutes les particules seront éjectées du disque. Le disque transparent permet de réaliser des mesures de transmission optique sur sa périphérie. En l'absence de

nanoparticules, la lumière traverse le disque et arrive directement sur le détecteur. En revanche, quand les particules arrivent au bord du disque, elles absorbent (ou diffusent) une partie de la lumière. La variation d'intensité de la lumière reçue par le détecteur permet alors de déterminer la distribution granulométrique de la solution représentée sur la figure IV.2a. Cette figure montre un pic très intense à 20 nm sur une base très large qui indique l'existence de nanoparticules ou agrégats de taille supérieure à 100 nm mais en très faible quantité. On y distingue un petit pic correspondant à des agglomérats de 700 nm de taille. Cette analyse nous permet de conclure que l'immense majorité des nanoparticules d'argent ont bel et bien une taille de 20 nm sans exclure, cependant, la présence d'une faible quantité de nanoparticules sous forme d'agglomérats de taille plus importante.

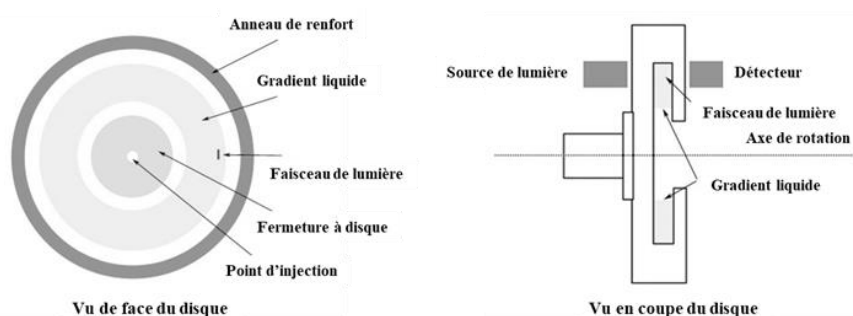


Figure IV.1 : Principe de la mesure de la taille des nanoparticules par l'analyseur de granulométrie CPS disc centrifuge DC 24000.

L'image de microscopie électronique en transmission (figure IV.2b) confirme le fait que la taille des nanoparticules d'argent ne dépasse pas les 70 nm. Elle montre également toute une série de nanoparticules dont la taille est comprise entre 5 et 70 nm. Elle révèle également la tendance des nanoparticules à s'agglomérer ce qui nécessite leur dispersion au moment de leur utilisation dans la solution de précurseurs.

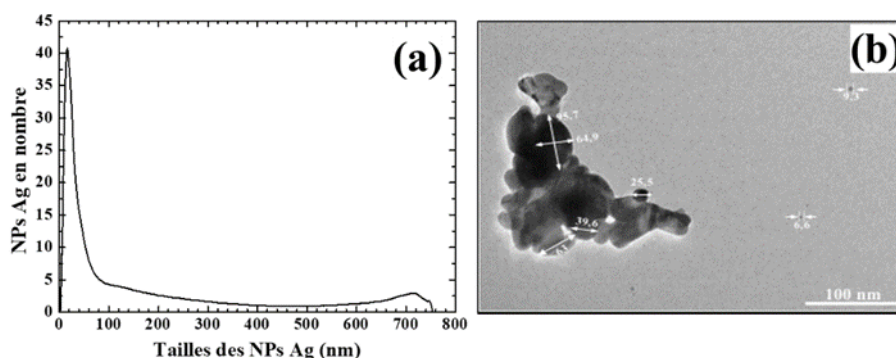


Figure IV.2 : Distribution en taille obtenue par granulométrie (a) et image par microscopie électronique à transmission (b) des nanoparticules d'argent.

IV.2.2 Cristallinité des NPs Ag en solution

La structure cristalline des nanoparticules d'argent a été analysée par diffraction de rayons X en configuration $\theta - 2\theta$. Le diffractogramme de la figure IV.3 montre des pics positionnés

à $38,1^\circ$, $44,3^\circ$, $64,4^\circ$ et $77,4^\circ$ et correspondant, respectivement, aux orientations (111), (200), (220) et (311) de l'argent massif. La taille des cristallites de l'argent, déterminée par la relation de Scherrer, est de 17 nm, valeur conforme à la mesure effectuée par granulométrie (figure IV.2a).

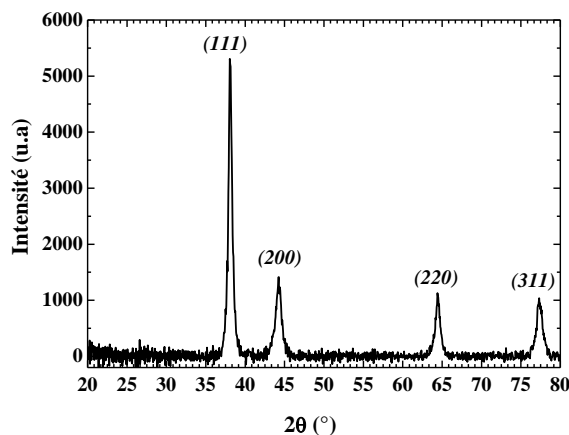


Figure IV.3 : Diffractogramme de rayons X des nanoparticules d'argent. Les cristallites sont orientées préférentiellement selon la direction (111).

Avant de commencer l'élaboration des couches minces des nanocomposites à base de ZnO chargé en nanoparticules d'argent, des tests de stabilité de la solution de précurseurs ZnO avec les NPs Ag ont été nécessaires.

IV.2.3 Dispersion des NPs Ag en solution

Sous forme de poudre sèche, les nanoparticules d'argent ont tendance à s'agglomérer. Il est donc nécessaire de les disperser quand elles sont mises en solution sans avoir recours à l'ajout d'un dispersant ou de toute autre substance tensioactive qui pourrait perturber la chimie de la solution. Une agitation pendant 5 minutes dans un bain ultrasonique a permis de mettre en évidence une efficacité certaine dans la dispersion des nanoparticules d'argent, comme le montre la figure IV.4.

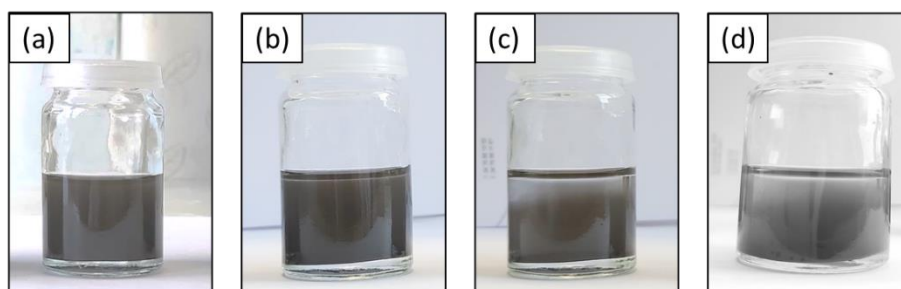


Figure IV.4 : Aspect d'une solution de précurseurs de ZnO avec 10 % (pourcentage massique Ag/ZnO) de NPs : après l'agitation pendant 5 min sous ultrasons (a) ; 6 h après (b) ; 12 h après (c) et 24 h après (d).

Après le traitement par ultrasons d'une solution de précurseurs de ZnO à laquelle est ajoutée une quantité de nanoparticules d'argent dans un pourcentage en masse Ag/ZnO = 10 %, la solution présente un aspect homogène et une couleur gris foncé due à la dispersion des

nanoparticules d'argent (figure IV.4a). La solution ayant reposé pendant 6 h, les nanoparticules d'argent commencent à tomber au fond du contenant. Dès 12 h de repos, les nanoparticules d'argent commencent à s'agglomérer au fond du récipient et la solution de précurseurs devient plus claire. Les nanoparticules encore en suspension doivent avoir une taille très faible, inférieure à 10 nm. L'existence de ces nanoparticules de petite taille a été mise en évidence par granulométrie et microscopie électronique à transmission TEM (figures IV.2a et IV.2b). La conclusion à tirer de cette expérience est la nécessité d'effectuer le dépôt par spin-coating immédiatement après l'agitation de la solution de précurseurs par ultrasons.

IV.2.4 Propriétés vibrationnelles de la solution de précurseurs ZnO avec NPs Ag

Nous avons étudié les effets des NPs Ag sur les propriétés vibrationnelles de la solution de précurseurs par spectroscopie d'absorption infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et par spectroscopie Raman.

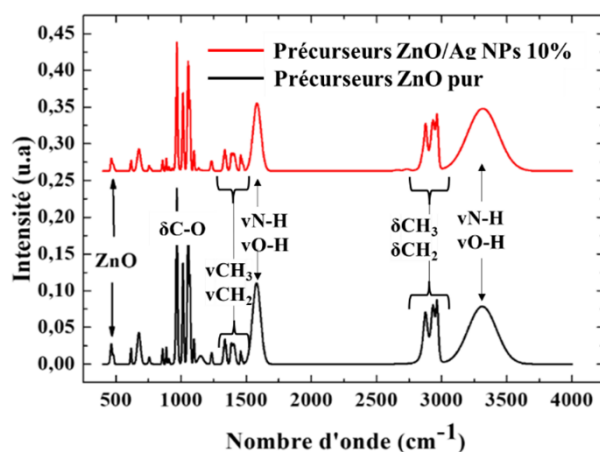


Figure IV.5 : Spectre d'absorption IR à transformée de Fourier de la solution de précurseurs ZnO sans et avec 10 % de NPs Ag.

La figure IV.5 montre les spectres d'absorption infrarouge d'une solution de précurseurs ZnO dans l'intervalle de nombre d'onde 400 cm^{-1} - 4000 cm^{-1} , avant et après l'ajout et la dispersion d'une quantité de NPs Ag dans un pourcentage en masse Ag/ZnO = 10 %. Les deux spectres se ressemblent parfaitement. Ils présentent une large bande à 3322 cm^{-1} et une autre moins large à 1580 cm^{-1} qui correspondent aux vibrations de la liaison N-H d'une amine primaire du MEA, mais également aux vibrations O-H du solvant [2]. Les bandes entre 2870 et 2920 cm^{-1} correspondent aux nombres d'onde des vibrations d'élongation des groupes CH₃ et CH₂. Les vibrations entre $1350 - 1450\text{ cm}^{-1}$ sont dues aux vibrations symétriques de CH₂ et CH₃ [2]. L'élongation de la liaison C-O de l'alcool primaire se situe entre 1030 et 1075 cm^{-1} [2, 3], mais la vibration en 1010 cm^{-1} peut également correspondre à l'élongation C-N [2]. La bande entre 400 cm^{-1} et 500 cm^{-1} est une bande caractéristique de vibration métal-oxygène qui correspond à Zn-O dans notre cas [4-6]. Les spectres de la figure IV.5 ne font apparaître aucun mode de vibration de liaisons impliquant ZnO et l'argent. D'après Oje et *al.* [7], les vibrations

de l'oxyde d'argent Ag-O donnent une contribution à 530 cm^{-1} . L'absence de toute liaison entre ZnO et l'argent indique une stabilité des NPs Ag dans la solution de précurseurs.

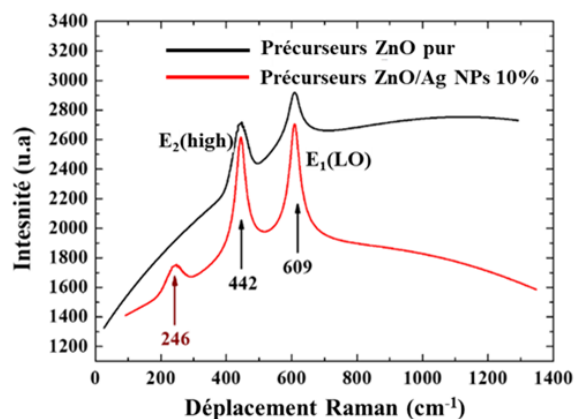


Figure IV.6 : Spectre Raman de la solution de précurseurs ZnO, sans et avec 10 % de NPs Ag.

Afin de confirmer cette stabilité des NPs Ag dans la solution de précurseurs ZnO, un autre type de caractérisation a été effectué sur les solutions de précurseurs ZnO et ZnO avec des NPs Ag. La figure IV.6 montre les spectres Raman entre $90 - 1350\text{ cm}^{-1}$ de la solution de précurseurs ZnO, avant et après l'ajout et la dispersion d'une quantité de NPs Ag dans un pourcentage en masse Ag/ZnO = 10 %. La solution de précurseurs ZnO sans NPs Ag présente deux modes de vibration Raman à 442 et 609 cm^{-1} . Un mode de vibration à 426 cm^{-1} , correspondant au mode $E_2(\text{high})$ de l'acétate de zinc dissous dans l'éthanol, a été rapporté dans la littérature [8]. Ce mode est décalé par rapport au mode Raman de l'acétate de zinc en poudre situé à 434 cm^{-1} [8]. Le mode à 442 cm^{-1} de la solution de précurseurs sans les NPs Ag correspond donc à ce mode $E_2(\text{high})$. ZnO massif est caractérisé par un mode Raman à 591 cm^{-1} correspondant à la vibration $E_1(\text{LO})$ [9]. Dans le cas de précurseurs de ZnO, ce mode est décalé à 609 cm^{-1} . Ce décalage des pics pourrait être dû à la mesure faite en solution, sur quelques gouttes du liquide uniformément étalées sur un substrat de verre.

En présence de NPs Ag dans la solution de précurseurs, les deux modes $E_2(\text{high})$ et $E_1(\text{LO})$ de ZnO arborent une intensité plus importante. Un mode de vibration supplémentaire, de plus faible intensité, apparaît à 246 cm^{-1} . Ce mode ne peut pas correspondre à celui d'une interaction entre Zn et Ag, puisque le spectre Raman de films de ZnO dopés à l'argent fait apparaître un mode caractéristique de la vibration locale de Zn-Ag à $393,7\text{ cm}^{-1}$ [10, 11] alors que les vibrations de NPs Ag sont caractérisées par un mode de vibration à 241 cm^{-1} [12]. Par conséquent, le mode de vibration supplémentaire observé à 246 cm^{-1} sur le spectre de la solution de précurseurs avec les NPs Ag doit, bel et bien, correspondre aux NPs Ag.

En conclusion, les mesure des propriétés vibrationnelles permettent d'affirmer que :

- i) Les NPs Ag, une fois ajoutées et dispersées dans la solution de précurseur de ZnO, ne se dissolvent pas dans la solution.

- ii) Elles restent présentes sous forme métallique dans la solution et aucun effet de dopage de ZnO par l'argent n'est engendré.

IV.3 FILMS MINCES NANOCOMPOSITES À BASE DE ZNO CHARGE EN NPs Ag

IV.3.1 Elaboration par voie sol-gel couplée au spin-coating

Le processus d'élaboration des films de nanocomposites par voie sol-gel couplé au spin-coating adopté dans cette étude est schématiquement décrit dans la figure IV.7 [13].

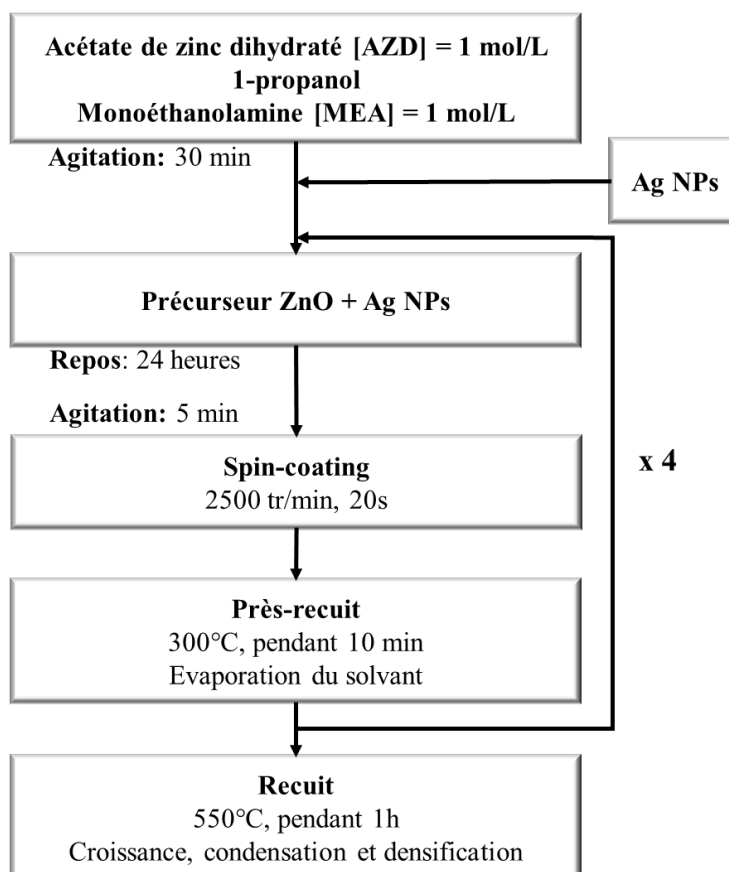


Figure IV.7 : Procédure d'élaboration par sol-gel couplé au spin-coating des films nanocomposites à base de ZnO chargé en NPs Ag (ZnO/Ag(NPs)).

La préparation de la solution de précurseurs de ZnO se fait par dissolution de l'acétate de zinc dihydraté de concentration $[AZD] = 1 \text{ mol/L}$ à l'aide du MEA de même concentration (ratio $r = [MEA]/[AZD] = 1$) dans le propanol. Des concentrations plus faibles d'acétate de zinc dihydraté ont conduit à des dépôts discontinus à l'échelle macroscopique, sous forme d'îlots séparés de vides. Cette morphologie ne serait pas avantageuse en photocatalyse, application visée.

Après 30 min d'agitation sous ultrasons, une quantité de NPs Ag est ajoutée à la solution de précurseurs de ZnO dans un pourcentage en masse $\text{Ag/ZnO} = 5 \%$, 10% , 20% et 30% . Après 5 min d'agitation sous ultrasons la solution est déposée par spin-coating sur un substrat

c-Si. L'élaboration des films composites ZnO/Ag(NPs) est effectuée, selon le protocole suivant :

- Dépôt de 4 couches successives du nanocomposite ZnO/Ag(NPs) par spin-coating avec une vitesse de rotation égale à 2500 tr/min, chacune pendant 30 s.
- Traitement thermique de chaque couche déposée à 300 °C pendant 10 min pour évaporer le solvant et les résidus de la solution.
- Traitement thermique du film nanocomposite final à 550 °C pendant 1h pour parfaire sa structure cristalline.

IV.3.2 Effets de la teneur en NPs Ag sur la microstructure

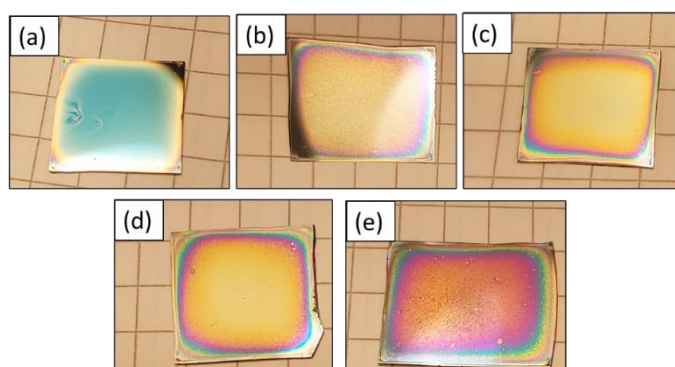


Figure IV.8 : Aspect des films minces nanocomposites ZnO/Ag(NPs) déposés sur un substrat c-Si et élaborés avec différentes teneurs en NPs Ag : 0 % (a), 5 % (b), 10 % (c), 20 % (d), et 30 % (e).

La figure IV.8 montre que l'incorporation des NPs Ag a un effet direct sur l'aspect macroscopique du film mince de ZnO qui, initialement présente une surface de couleur bleu ciel métallisée (figure IV.8a). Dès la plus faible teneur en NPs Ag (5 %) la couleur de la surface, toujours très réfléchissante mais inhomogène, vire au jaune (figure IV.8b) avec des bords mieux définis et arborant des couleurs, résultat des quatre couches constituant l'épaisseur du film. En augmentant la teneur en NPs Ag à 10 % puis 20 %, le film nanocomposite ZnO/Ag(NPs) devient plus homogène (figures IV.8b et IV.8c). A la plus haute concentration en NPs Ag (30 %), le film nanocomposite ZnO/Ag(NPs) redevient inhomogène avec sa surface violacée délimitée par des franges plus larges (figure IV.8d).

La figure IV.9 montre les micrographies de microscopie électronique à balayage (MEB) de films minces nanocomposites ZnO/Ag(NPs) élaborés avec différentes teneurs en NPs Ag et déposés sur des substrats de c-Si. A l'échelle de quelques microns, les images montrent des dépôts homogènes quel que soit la teneur en NPs Ag. Les nanocomposites montrent une répartition uniforme d'agrégats Ag, plutôt sphériques, en surface. Leur taille ainsi que leur densité augmentent avec la teneur en NPs Ag.

A une échelle de quelques centaines de nm (figure IV.10), la morphologie nanogranulaire de la matrice de ZnO est mise en évidence. Jusqu'à une teneur de 10 % en NPs Ag, la matrice ZnO reste dense mais avec une taille de grains légèrement plus petite que celle du film de ZnO pur (figures IV.10b et IV.10c). Au-delà, la matrice devient plus poreuse (figures IV.10d et IV.10e) et les agrégats Ag ont tendance à s'agglomérer et à perdre leur forme sphérique (figure IV.10e).

La présence de l'argent dans les agrégats à la surface des nanocomposites ZnO/Ag(NPs) a été confirmée par des mesures de spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX). La figure IV.11 présente les résultats obtenus en mode cartographie dans le cas d'un nanocomposite avec une teneur de NPs Ag 10 %.

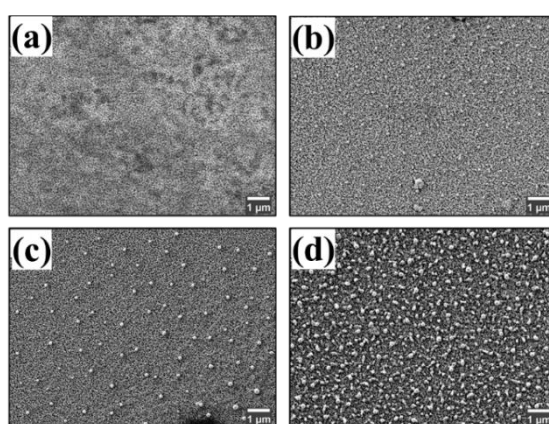


Figure IV.9 : Images MEB de la morphologie en surface de films minces nanocomposites de ZnO pur (a) et de films minces nanocomposites ZnO/Ag(NPs) élaborés avec différentes teneurs en NPs Ag : 5 % (b), 10 % (c) et 30 % (d).

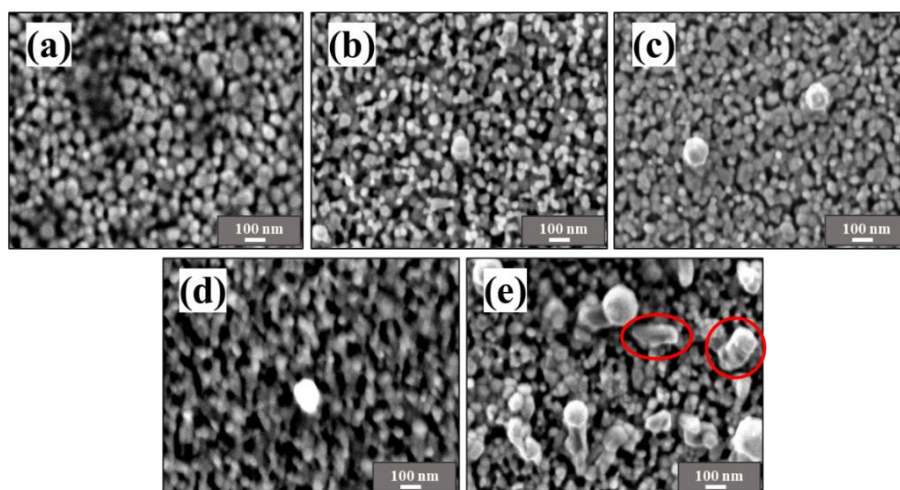


Figure IV.10 : Images MEB de la morphologie, à une échelle de quelques centaines de nm, en surface de films de films minces nanocomposites de ZnO pur (a) et de films minces nanocomposites ZnO/Ag(NPs) élaborés avec différentes teneurs en NPs Ag : 5 % (b), 10 % (c), 20 % (d) et 30 % (e).

Les spectres EDX de la figure IV.11b montrent la présence des pics correspondant aux éléments suivants :

- le carbone (C), à 0.2 keV, dû sans doute à une contamination ;
- l'oxygène (O), provenant de ZnO, à 0,5 keV ;
- le zinc (Zn), provenant de ZnO, à 1 keV ;
- le silicium (Si), provenant du substrat, à 1,75 keV ;
- l'argent (Ag), dont le pic à 3,0 keV n'apparaît que dans la zone où se trouve l'agrégat.

Ces résultats confirment, sans aucune ambiguïté, que l'agrégat sphérique à la surface du nanocomposite sur lequel est focalisée la sonde électronique du spot 1 est bien composé de NPs Ag. De plus, il s'agit bien d'argent non oxydé et non recouvert de ZnO, puisque les intensités des pics des éléments Zn et O perdent de leur intensité dans cette zone (figure IV.11b). La mesure en mode cartographie dans la zone de l'agrégat montre clairement que les creux dans les signaux Zn (figure IV.11c) et O (figure IV.11d) correspondent au maximum du signal Ag (figure IV.11e). L'accroissement de la taille des NPs Ag après recuit a été également observé par d'autres auteurs [14].

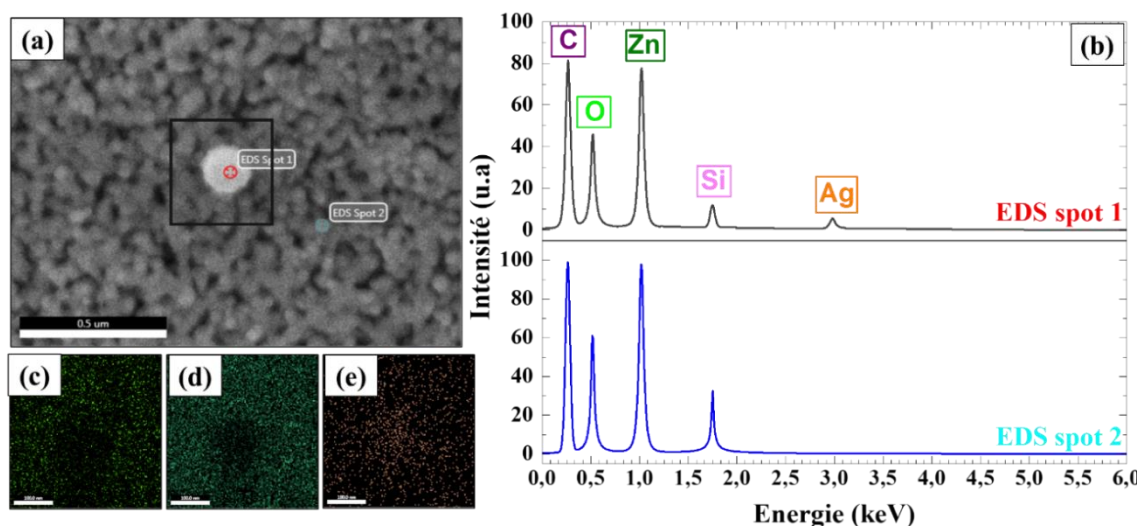


Figure IV.11 : Résultats des mesures EDX sur un film nanocomposite ZnO/Ag(10 % NPs) : Positions des spots de mesure (a), spectre en énergie du spot 1 (b) et du spot (2) et cartographie des éléments atomiques Zn (c), O (d) et Ag (e).

Le traitement des images MEB par un logiciel de comptage des grains a permis de déterminer une taille moyenne sur 80 grains pour les grains de ZnO et pour les NPs Ag à la surface du nanocomposite ZnO/Ag(NPs). La figure IV.12 illustre l'évolution de ces tailles en fonction de la teneur en NPs Ag du nanocomposite. La taille moyenne des grains de ZnO diminue de 50 nm à 35 nm pour une teneur en NPs Ag ≤ 10 %. Au-delà, elle augmente pour atteindre 65 nm à la plus forte teneur en NPs Ag de 30 %. Ce constat indique que le mécanisme de croissance de la matrice de ZnO est affecté par la présence des NPs Ag dans la solution de précurseurs. La taille moyenne des NPs Ag, quant à elle, augmente progressivement de 88 nm,

à la plus faible teneur en NPs Ag (5 %), jusqu'à 130 nm à la plus forte teneur en NPs Ag (30 %).

L'ensemble des résultats issus des caractérisations par MEB mettent en évidence le fait qu'en partant de NPs Ag de 20 nm de taille dans la solution de précurseurs de dépôt, nous obtenons des films minces nanocomposites ZnO/Ag(NPs) contenant des agrégats Ag sphériques de taille moyenne d'une centaine de nm, uniformément distribués sur leur surface. Cette taille moyenne augmente légèrement avec la teneur en NPs Ag dans le composite (figures IV.10b à IV.10e et IV.12). Nous suspectons le recuit thermique final à 550 °C d'être responsable de cette variation de taille et de provoquer la diffusion des nanoparticules d'argent vers la surface du film [15-19]. A priori, cela devrait favoriser les réactions de photocatalyse ayant lieu à la surface du photocatalyseur.

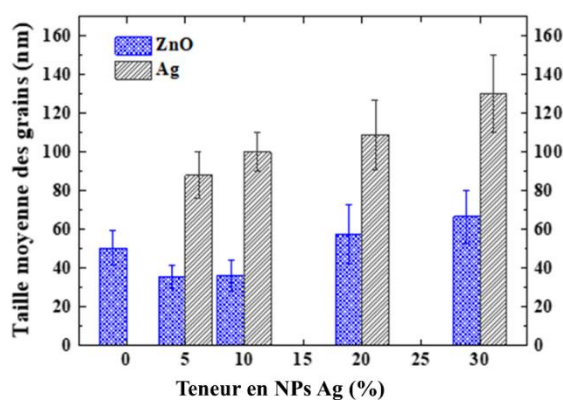


Figure IV.12 : Taille moyenne des grains de ZnO (bleu) et des NPs Ag (gris) en fonction de la teneur en NPs Ag du nanocomposite, déduites des images MEB.

IV.3.3 Effets de la teneur en NPs Ag sur la mouillabilité de surface

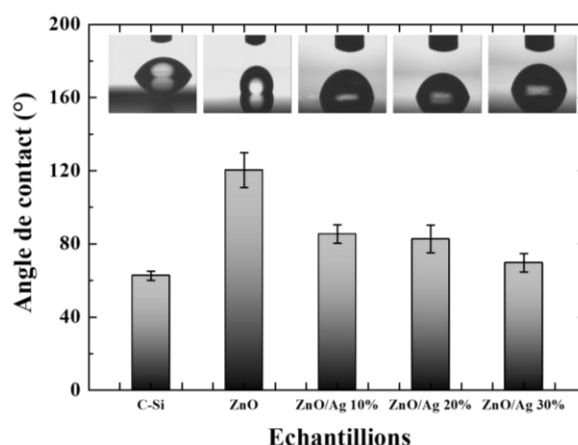


Figure IV.13 : Valeur de l'angle de contact de la surface du substrat c-Si, du film ZnO et du nanocomposite à différentes teneurs en NPs Ag.

Les films minces nanocomposites ZnO/Ag(NPs) sont destinés à des applications en photocatalyse et seront en contact avec des solutions à dégrader. L'étude de la mouillabilité de

leur surface, notamment en fonction de la teneur en NPs Ag du nanocomposite, est donc une étape nécessaire. La mesure de l'angle de contact de la surface du nanocomposite a été effectuée en utilisant des gouttes d'eau désionisée d'un volume de 3 μ L. La mouillabilité de surface est classée selon l'importance de cet angle de contact. Elle sera considérée hydrophobe s'il est supérieur à 90°. Autrement la surface est dite hydrophile.

La surface du substrat c-Si sur lequel sont déposés les films minces nanocomposites ZnO/Ag(NPs) est hydrophile avec un angle de contact de 60° (figure IV.13). La surface du film mince de ZnO pur montre une propriété plutôt hydrophobe avec un angle de contact de 120°. Plusieurs études de mouillabilité menées sur ZnO ont mis en évidence un caractère superhydrophobe [20-22] ou hydrophile [23] de sa surface, selon les conditions de dépôt. La figure IV.13 montre que la présence des NPs Ag rend la surface du nanocomposite ZnO/Ag(NPs) hydrophile avec un angle de contact de 85° à 10 % de NPs Ag. Le caractère hydrophile s'accroît en augmentant la teneur en NPs Ag, probablement à cause de la diminution de la surface de contact du liquide avec ZnO (figure IV.9). Cependant, d'autres facteurs comme la rugosité de surface peuvent affecter le caractère hydrophile ou hydrophobe de la surface du matériau [24].

IV.3.4 Effets de la teneur en NPs Ag sur la cristallinité

Les résultats des mesures par diffraction de rayons X sur les films minces nanocomposites ZnO/Ag(NPs), avec différentes teneurs en NPs Ag, sont présentés dans la figure IV.14. L'échantillon de ZnO pur (0 %, figure IV.14a), présente la structure Wurtzite caractéristique de ZnO avec les trois pics des orientations (100), (002) et (101) aux positions 31,7°, 34,4° et 36,3°, respectivement. L'orientation préférentielle des cristallites reste (002). Dans le cas du nanocomposite ZnO/Ag(NPs), les pics de ZnO sont décalés aux positions 31,9°, 34,55° et 36,4° respectivement, par la présence des NPs Ag. Un pic caractéristique de l'orientation (111) de l'argent métallique apparaît à 38,23° (figure IV.14a).

La figure IV.14b présente l'évolution des intensités des pics (002) de ZnO et (111) de Ag. La diminution de l'intensité du pic (002) de ZnO au-delà de 10 % de NPs Ag, signifie une détérioration de la qualité cristalline de la matrice ZnO, confirmée par l'augmentation relative de l'intensité des deux autres pics (100) et (101). A faible teneur en NPs Ag (≤ 10 %), les films nanocomposites gardent une très bonne qualité cristalline avec un rapport des intensités des pics (100) et (101) à celle du pic (002) qui ne dépasse pas 0,03. L'intensité du pic (111) de Ag reste pratiquement stable et n'augmente qu'à la plus forte teneur en NPs Ag de 30 %.

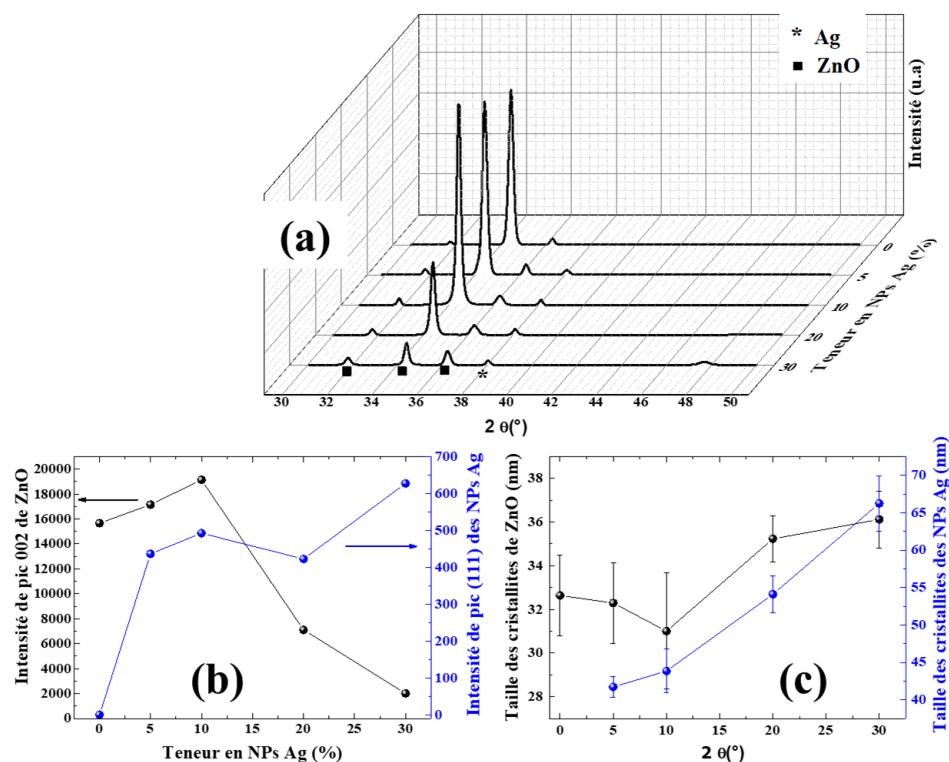


Figure IV.14 : Résultats des mesures DRX sur les films minces nanocomposites ZnO/Ag(NPs) à différentes teneurs en NPs Ag : Evolution du diffractogramme (a), de l'intensité des pics (002) de ZnO et (111) de Ag (b) et de la taille des cristallites de ZnO et celle des NPs Ag (c) en fonction de la teneur en NPs Ag.

La figure IV.14c illustre l'évolution de la taille des cristallites de ZnO et de Ag, déterminée par la formule de Scherrer à l'aide des pics (002) de ZnO et (111) de Ag respectivement. Aux faibles teneurs en NPs Ag ($\leq 10\%$), la taille des cristallites de ZnO reste stable autour de 32 nm. Au-delà, elle augmente légèrement vers 35 nm. La taille des cristallites Ag augmente progressivement avec la teneur en NPs Ag, de 40 nm à 65 nm, en cohérence avec les observations MEB de la figure IV.12.

IV.3.5 Effets de la teneur en NPs Ag sur les propriétés vibrationnelles

Sur la figure IV.15 sont reportés les spectres d'absorption IR d'un film mince de ZnO pur et d'un film mince nanocomposite ZnO/Ag(10% NPs). Dans le cas de ZnO pur, deux bandes très fines apparaissent à 440 cm^{-1} et 610 cm^{-1} respectivement, qui correspondent aux modes de vibration de ZnO [25-27]. La bande à 610 cm^{-1} disparaît du spectre du nanocomposite ZnO/Ag(NPs) alors que l'intensité de la bande fine à 440 cm^{-1} croît de façon très significative. De plus, entre 450 cm^{-1} et 800 cm^{-1} des oscillations apparaissent, qui augmentent en fonction de la teneur des NPs. Généralement, ces oscillations apparaissent dans le cas où l'échantillon est riche des électrons notamment des semiconducteurs dopés, ou des métaux. Elles sont probablement dues donc aux nanoparticules métalliques présentes dans les films nanocomposites.

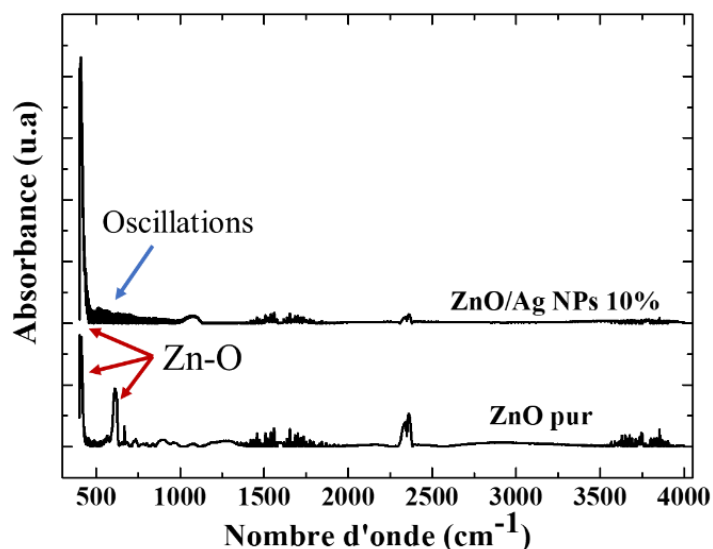


Figure IV.15 : Spectres d'absorption IR de films minces nanocomposites ZnO/Ag(NPs) avec différents teneurs en NPs Ag.

Des mesures de spectroscopie Raman ont été effectuées par un spectroscope Raman RENISHAW utilisant un laser non-polarisé, de couleur verte de longueur d'onde $\lambda = 532$ nm. L'objectif X100 utilisé donne le spot de mesure le plus petit assurant des analyses sur des surfaces homogènes.

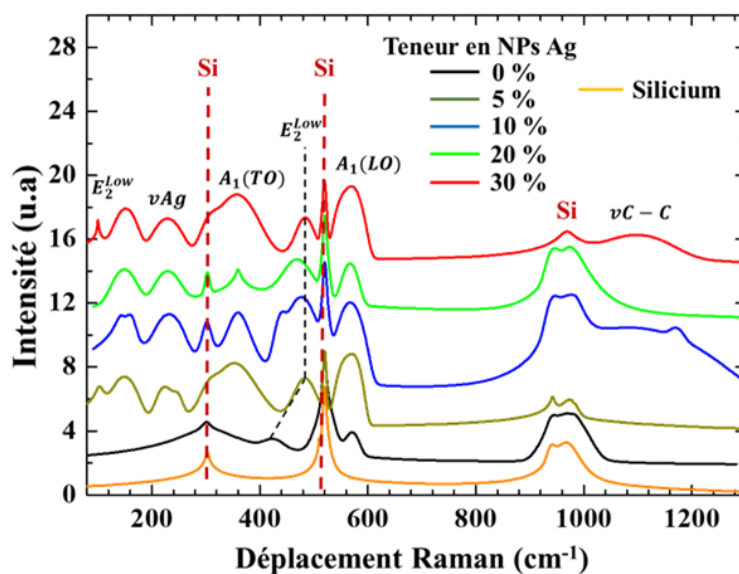


Figure IV.16 : Spectres Raman de films minces nanocomposites ZnO/Ag(NPs) avec différents teneurs en NPs Ag. Le spectre du substrat c-Si est également reporté.

La figure IV.16 montre les spectres Raman des films nanocomposites avec différentes teneurs en NPs Ag ainsi que celui du substrat c-Si sur lequel sont déposés ces films minces. Le spectre du substrat montre des pics à 300 cm^{-1} , 520 cm^{-1} et une bande qui s'étale entre 940 et 970 cm^{-1} . Ces trois modes se retrouvent dans tous les spectres des films déposés sur ce type de substrat, indiquant que le laser vise toute l'épaisseur de l'échantillon, substrat inclus. Les

différents modes relevés sur les spectres des films nanocomposites sont regroupés dans le tableau IV.1. Dans le cas du film de ZnO pur, apparaissent les deux modes de vibration $E_2(\text{high})$ et $A_1(\text{LO})$ respectivement à 426 cm^{-1} et 570 cm^{-1} . La mode $E_2(\text{high})$ est une signature de la structure Wurtzite de ZnO et confirme la bonne qualité cristalline de la matrice ZnO [28]. Le mode $A_1(\text{LO})$ est généralement attribué aux défauts intrinsèques de la matrice ZnO (lacunes d'oxygène, défauts interstitiels du zinc) [11, 16, 29]. Ces deux modes existent dans les spectres de tous les films nanocomposites ZnO/Ag(NPs) quelle que soit leur teneur en NPs Ag.

Mode (cm^{-1})	Film	Nanocomposite ZnO/Ag(NPs)			
	ZnO pur	5 %	10 %	20 %	30 %
$E_2(\text{low})$	-	99	-	-	99
inconnu	-	150	148	150	150
NP Ag	-	232	232	232	230
$A_1(\text{TO})$	-	354	360	359	356
$E_2(\text{high})$	436	484	476	470	483
$A_1(\text{LO})$	571	563	565	565	563
C-C	-	-	1086	-	1098
C-C	-	-	1167	-	-

Tableau IV.1 : Modes de vibration Raman de films minces nanocomposites ZnO/Ag(NPs) avec différentes teneurs en NPs Ag.

La présence de NPs Ag active deux nouveaux modes de ZnO, les modes $E_2(\text{low})$ et $A_1(\text{TO})$ positionnés à 99 cm^{-1} et 354 cm^{-1} respectivement. Un autre mode de vibration fait son apparition à 230 cm^{-1} attribué aux vibrations d'atomes Ag [30]. Enfin, le mode à 150 cm^{-1} ne correspond à aucune vibration connue de la matrice ZnO ni des NPs Ag ni du substrat c-Si. Il pourrait être une combinaison entre les modes $A_1(\text{LO})$ et $A_1(\text{TO})$.

Les contraintes appliquées par les NPs Ag sur les grains de ZnO en croissance [31] sont responsables du décalage du mode $E_2(\text{high})$ de ZnO de 60 cm^{-1} (tableau IV1). Ce résultat est également en cohérence avec le changement du nombre d'onde du mode $A_1(\text{LO})$. Enfin, la bande entre 1080 cm^{-1} et 1200 cm^{-1} correspond à des vibrations de liaisons carbone et peut être due à des résidus de la solution dans le film nanocomposite.

La formation de structure Wurtzite de ZnO et l'incorporation des NPs Ag dans le film nanocomposite sont confirmés par cette d'analyse. Les contraintes appliquées par les NPs Ag sur le film ZnO, créant des défauts intrinsèques dans la couche, sont également confirmées.

IV.3.6 Effets de la teneur en NPs Ag sur les propriétés optiques

Le changement de couleur en fonction de la teneur en NPs Ag, observé sur les photos des films de nanocomposites ZnO/Ag(NPs) de la figure IV.8, est le résultat du changement des propriétés optiques des films et de leurs épaisseur et rugosité. Ces propriétés optiques ont été étudiées par deux techniques complémentaires : la spectroscopie UV–visible–proche IR et l’ellipsométrie UV–visible.

IV.3.6.a Etude par spectroscopie UV–visible–proche IR

Les mesures de réflectance et de transmittance ont été effectuées par un spectrophotomètre UV-Visible-proche IR entre 200 nm et 1500 nm. Elles nécessitent que les échantillons soient déposés sur un substrat de verre. Les mesures ont été réalisées en utilisant une sphère intégrante afin de collecter toute la lumière diffusée par la rugosité de surface des films. L’absorbance A du film est déterminée par la relation de conservation de l’énergie :

$$T + R + A = 1 \quad (\text{IV.1})$$

R et T sont, respectivement, la transmittance et la réflectance.

La figure IV.17 rassemble les spectres de transmittance et de réflectance de films minces nanocomposites avec différentes teneurs en NPs Ag. Le spectre de transmittance de ZnO pur montre une forte transparence dans l’infrarouge et le visible qui baisse fortement dans l’UV, jusqu’à 40 % vers 3,4 eV (figure IV.17a). Le spectre de réflectance montre une faible réflectance de ZnO pur, inférieure à 10 % (figure IV.17b).

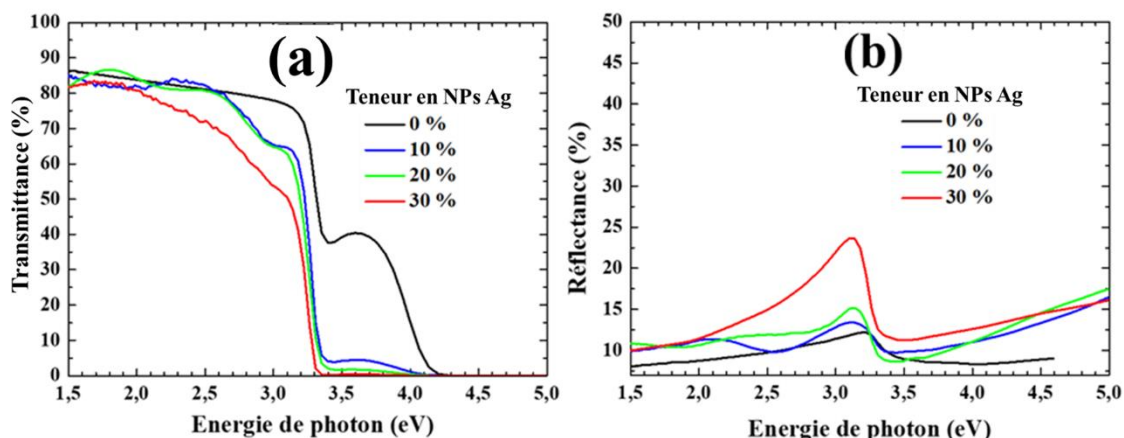


Figure IV.17 : Spectres de transmission (a) et de réflexion (b) de films minces nanocomposites ZnO/Ag(NPs) à différentes teneurs en NPs Ag.

Dans le cas des films nanocomposites, la transmittance est réduite d’un peu moins de 8 % par rapport à ZnO pur. Elle est maximale et proche de 88 %, dans la partie IR du spectre. Elle est plus faible, environ 80 %, dans le visible. Les oscillations dans la partie IR et visible des spectres de transmittance des nanocomposites sont attribuées aux réflexions internes

générées par l'épaisseur des films analysés [32]. La réflectance des films nanocomposites s'améliore avec la teneur en NPs Ag, notamment dans la partie IR du spectre. L'effet des NPs Ag se manifeste également à travers le pic intense, observé à 3,10 eV dans le cas de ZnO pur, qui se décale à 3,25 eV dans le cas du film nanocomposite.

L'absorbance A des films minces nanocomposites ZnO/Ag(NPs) à différentes teneurs en NPs Ag est représentée dans la figure IV.18. Le spectre du film de ZnO pur (0 %) montre une très faible absorbance dans la partie infrarouge et visible. A partir de 3,28 eV, valeur qui correspond à l'énergie du gap de ZnO, l'absorbance augmente abruptement. L'incorporation des NPs Ag induit les modifications notables suivantes sur le spectre d'absorbance de ZnO :

- i) Dès la plus faible teneur en NPs Ag, un décalage vers les faibles énergies du seuil d'absorption apparaît, indiquant un rétrécissement de la bande interdite. Cet effet peut également être attribué au couplage électronique à l'interface entre les NPs Ag et les grains de ZnO [33].
- ii) Le pic excitonique de ZnO se déplace vers une énergie plus faible et arbore une amplitude plus faible.
- iii) Une absorption supplémentaire, due aux NPs Ag, apparaît dans la zone spectrale inférieure à 3 eV. Cette absorption supplémentaire sous le gap, due aux NPs Ag [34], augmente avec leur teneur.
- iv) Dans la partie UV du spectre entre 3,28 et 4 eV, l'absorbance des films nanocomposite est nettement plus importante que celle de ZnO pur.

Les oscillations observées dans la partie faible énergie visible (1,0 eV – 2,5 eV) des spectres des films nanocomposites peuvent être dues aux effets plasmoniques des NPs Ag [19, 34-35]. La résonance des plasmons de surface, localisés au niveau des NPs Ag, peuvent interagir avec les niveaux électroniques de la bande de conduction de ZnO [33, 36-38].

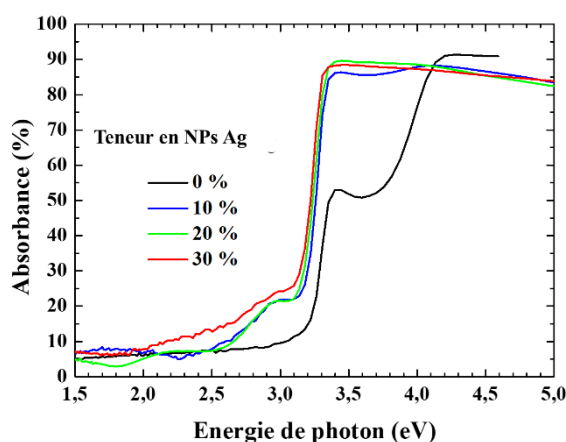


Figure IV.18 : Absorbance des films minces nanocomposites ZnO/Ag(NPs) pour différentes teneurs en NPs Ag.

IV.3.6.b Etude par ellipsométrie UV-visible

Les mesures des propriétés optiques par ellipsométrie spectroscopique UV-visible ont été réalisées sur des films minces déposés sur un substrat c-Si. L'exploitation quantitative des résultats a été effectuée selon la méthode d'inversion des splines [39] développée, à l'origine, pour les films minces de ZnO pur. Ce modèle a dû être adapté au cas des films minces nanocomposites ZnO/Ag(NPs) du fait des modifications qu'induisent les NPs Ag sur les propriétés optiques de la matrice ZnO même à faible teneur.

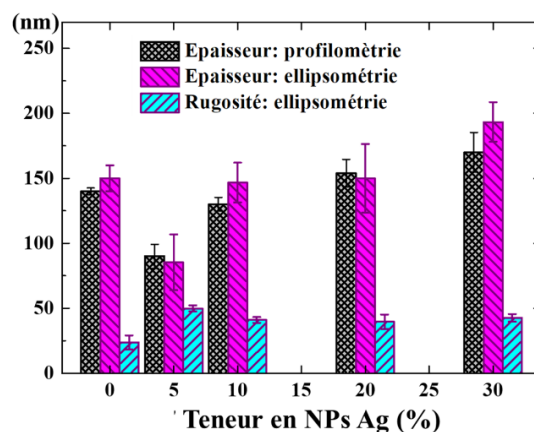


Figure IV.19 : Épaisseurs de la couche de volume et de la rugosité de surface, déterminées par ellipsométrie, et épaisseur totale mesurée par un profilomètre, de films nanocomposites ZnO/Ag(NPs) avec différentes teneurs en NPs Ag.

La figure IV.19 montre les épaisseurs de la couche de volume et de la rugosité de surface de films minces nanocomposites ZnO/Ag(NPs) pour différentes teneurs en NPs Ag, déterminées à partir des mesures d'ellipsométrie. L'épaisseur de la couche de volume est conforme à l'épaisseur du film obtenue à l'aide d'un profilomètre, en réalisant une rayure dans le film pour mesurer la hauteur de la marche avec le substrat nu. L'épaisseur du film de ZnO pur est de 150 nm. Avec une teneur en NPs Ag de 5 %, l'épaisseur du film nanocomposite diminue à 90 nm, pour augmenter ensuite régulièrement avec la teneur en NPs Ag jusqu'à une valeur de 170 nm. L'incorporation des NPs Ag dans la matrice de ZnO fait augmenter la rugosité de surface du film nanocomposite. Celle-ci passe de 25 nm dans le cas du film de ZnO pur à une valeur qui avoisine 50 nm dans le film ZnO/Ag(NPs) quelle que soit sa teneur en NPs Ag. Il faut noter que ce modèle fonctionne très bien avec des couches minces lisses de rugosité ne dépassant pas les 20 nm. Comme dans le cas présent la rugosité des films avoisine 50 nm, les valeurs des épaisseurs résultant des mesures ellipsométriques ne doivent être considérées qu'à titre indicatif.

Sur la figure IV.20 sont présentés les spectres de la partie réelle ε_r et de la partie imaginaire ε_i de la fonction diélectrique du matériau nanocomposite obtenu à différentes teneurs en NPs Ag, dans l'intervalle d'énergie 1,5 – 5 eV. L'allure générale du spectre du matériau nanocomposite est similaire à celle de ZnO pur sauf peut-être à la plus forte teneur en NPs Ag

(30 %). L'amplitude de ε_r et l'intensité du pic excitonique du matériau nanocomposite sont plus faibles en comparaison avec celle de ZnO pur (figure IV.20a). Dans le domaine des énergies inférieures au bord d'absorption, la partie imaginaire ε_i qui est nulle dans le cas de ZnO pur, exhibe des valeurs non nulles dans le cas du matériau nanocomposite ZnO/Ag(NPs) qui augmentent avec la teneur en NPs Ag (figure IV.20b). Cette zone correspond au domaine d'absorption des NPs Ag (figure IV.18) [40]. L'apparition de l'absorption dans les faibles énergies, quand la teneur en NPs Ag augmente, corrobore les résultats de la figure IV.18. Cette observation confirme également les résultats de la littérature [41, 42]. Au-delà, l'amplitude de ε_i diminue avec l'augmentation de la teneur en NPs Ag. Le matériau avec 30 % de NPs Ag se distingue par une allure particulière qui marque probablement la limite du modèle utilisé pour exploiter nos mesures.

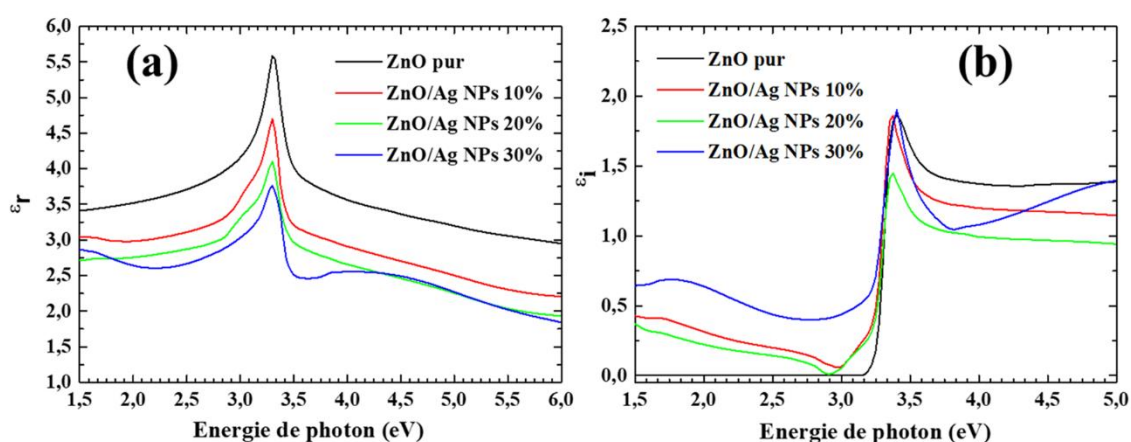


Figure IV.20 : Evolution du spectre de la partie réelle (a) et de la imaginaire (b) de la fonction diélectrique du film nanocomposite ZnO/Ag(NPs) à différentes teneurs en NPs Ag.

L'évolution de l'amplitude des spectres de la fonction diélectrique est liée aux modifications de la densité du matériau et de son état de surface comme le prouvent les observations par MEB des figures IV.9 et IV.10. Elle traduit également les modifications induites par les NPs Ag dans la structure cristalline de la matrice ZnO (figure IV.14).

IV.4 NPs Ag EN SOLUTION ET NPs Ag DANS LE NANOCOMPOSITE

A partir des résultats des différentes caractérisations effectuées sur les films minces nanocomposites ZnO/Ag(NPs) en fonction de leur teneur en NPs Ag, différents scénarios peuvent être avancés pour expliquer la présence d'agrégats d'argent de taille d'une centaine de nm dans le film solide élaboré avec une solution de précurseurs contenant des NPs Ag de taille de l'ordre de 20 nm :

- i) Une agglomération des NPs Ag dans la solution de précurseurs ZnO avant le dépôt.
- ii) Une agglomération des NPs Ag dans la solution pendant le processus de spin-coating.

iii) Enfin, un effet du recuit final sur les NPs Ag comme cela a été observé par Amarjargal et al. [43] sur des nanocomposites, élaborés par voie humide, à base TiO₂ et de NPs Ag. Leurs travaux ont montré que la taille des NPs Ag dans le nanocomposite augmente avec la température de recuit.

La solution de précurseurs a été utilisée immédiatement après son agitation sous ultrasons pour disperser les NPs Ag et empêcher leur agglomération et les gouttes de cette solution sont déposées sur la surface du substrat à température ambiante. Par conséquent, le 3^{ème} scénario reste le plus plausible. Afin de s'en assurer, nous avons comparé les mesures de DRX sur un film mince de ZnO pur et un nanocomposite ZnO/Ag(NPs) avec une teneur massique Ag/ZnO = 10 % de NPs Ag, avec et sans traitement de pré-recuit à 300 °C. Le traitement de pré-recuit à 300 °C pendant 10 min a pour effet d'évaporer le solvant et les résidus de la solution, après chacun des dépôts composant le film mince. Les résultats sont présentés sur la figure IV.21.

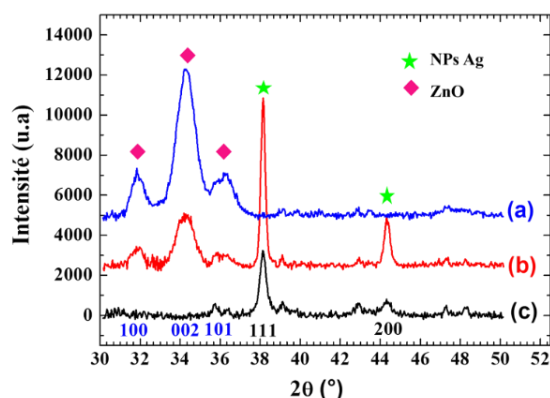


Figure IV.21 : Diffractogrammes de rayons X d'un film mince de ZnO pur après traitement de pré-recuit pendant 10 min à 300 °C (a), d'un film mince de nanocomposite ZnO/Ag(NPs) avec 10 % de NPs Ag avec (b) et sans (c) traitement de pré-recuit pendant 10 min à 300 °C.

Le diffractogramme (a) du film de ZnO pur après le traitement de pré-recuit exhibe les pics des orientations (100), (002) et (101) de ZnO avec une prédominance de l'orientation (002) dont le pic se situe à la position 34,1°, légèrement décalée de sa position 34,4° après recuit final à 550 °C (figure IV.14a). Les deux autres pics, en revanche, conservent les mêmes positions. Dans le cas du film mince ZnO/Ag(NPs) avec 10 % de NPs Ag, en plus des pics des trois orientations (100), (002) et (101) de ZnO, son diffractogramme (b) montre deux pics correspondant aux orientations (111) et (200) de l'argent. Le pic (111) donne une taille de cristallites Ag, calculée par la formule de Scherrer, de 38 nm, plus importante que celle des NPs Ag sèches. Cette taille augmente à 44 nm après le recuit final à 550 °C (figure IV.14c).

Le diffractogramme (c) correspond à un film ZnO/Ag(NPs) avec 10 % de NPs Ag sans aucun traitement de pré-recuit. Après le dépôt de chacune des 4 couches le composant, l'évaporation du solvant est accomplie par un simple séchage à l'air à température ambiante. En dépit de la présence des pics (111) et (200) de l'argent, l'absence des pics de ZnO prouve que le film, qui manque d'adhérence au substrat, n'est pas encore cristallisé. Le pic (111) donne

une taille de cristallites Ag, calculée par la formule de Scherrer, de 22,8 nm en cohérence avec la taille des NPs Ag sèches.

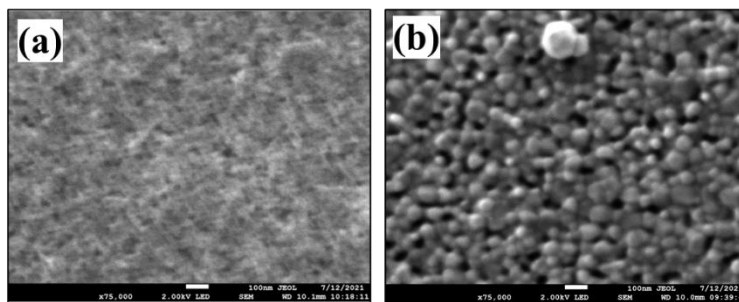


Figure IV.22 : Images MEB de la morphologie en surface d'un film nanocomposite ZnO/Ag(NPs) avec 10 % de NPs Ag ayant subi un pré-recuit à 300 °C pendant 10 min, sans (a) et avec (b) un recuit final à 550 °C pendant 1 h.

Les images MEB de la figure IV.22 montrent les effets des processus de pré-recuit à 300 °C pendant 10 min et de recuit final à 550 °C pendant 1h sur la morphologie d'un film mince nanocomposite ZnO/Ag(NPs) avec 10 % de NPs Ag. Quand l'échantillon a subi un traitement thermique à 300 °C pendant 10 min afin d'évaporer le solvant et les résidus de la solution (figure IV.22a), il exhibe une structure dense de grains très fins dont la taille est en cohérence avec celle déduite des mesures de DRX (figure IV.21). La figure IV.22a ne montre pas de NPs Ag à la surface du film, bien que leur présence dans le matériau ait été mise en évidence par la DRX (figure IV.21). Après le recuit final à 550 °C pendant 1 h, l'image MEB de la figure IV.22b révèle la migration des NPs Ag vers la surface du film nanocomposite et leur augmentation de taille. Les effets du recuit thermique sur la coalescence de NPs Ag ont été rapportés dans plusieurs travaux [14, 33, 44]. Dans le cas de nos composites ZnO/Ag(NPs), la situation est plus complexe du fait que les NPs Ag soient mélangées à la solution de précurseurs de ZnO.

L'énergie thermique du recuit final à 550 °C va servir à la croissance des grains de ZnO par coalescence des germes mais également à la diffusion des NPs Ag vers la surface et leur diffusion en surface. C'est probablement la raison principale de leur présence à la surface du film ZnO/Ag(NPs) et de leur taille beaucoup plus importante que celle en solution. Le phénomène de coalescence des NPs Ag sous l'effet du recuit thermique est d'autant plus important que leur concentration est élevée. A faible concentration, la croissance des grains de ZnO doit limiter leur diffusion latérale et par conséquent leur coalescence. La figure IV.23 illustre schématiquement ce processus.

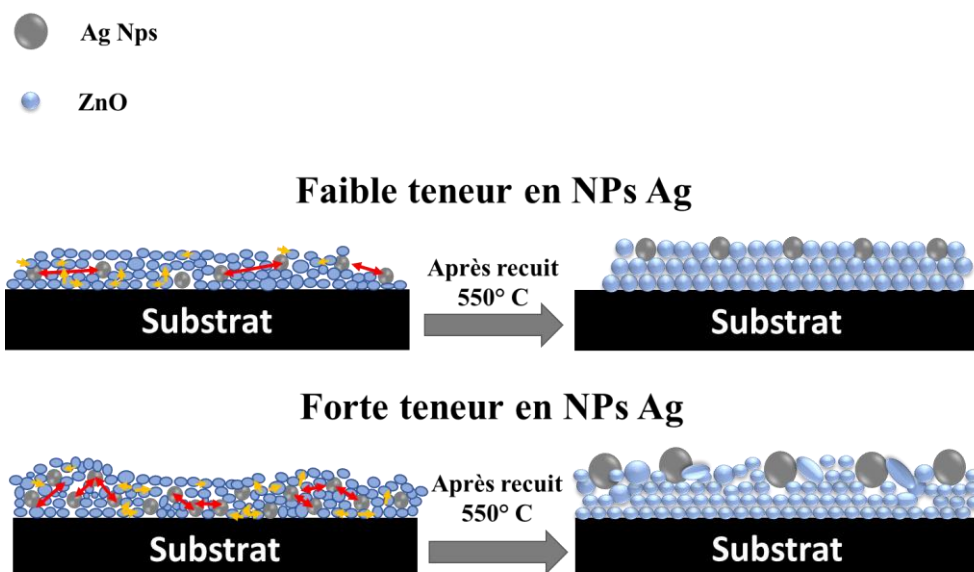


Figure IV.23 : Illustration de la diffusion des NPs Ag vers la surface du film nanocomposite et leur coalescence sous l'effet du recuit thermique final.

IV.5 CONCLUSIONS

Par incorporation directe de NPs Ag dans la solution de précurseurs de ZnO, nous avons réussi à synthétiser des films minces nanocomposites ZnO/Ag(NPs) avec une teneur en NPs Ag allant jusqu'à 30 %. Partant de NPs Ag de 20 nm de taille, nous avons obtenu des films avec des NPs Ag de taille de l'ordre d'une centaine de nm uniformément réparties en surface, ce qui représente un atout certain pour une application en photocatalyse. Ce changement de taille des NPs Ag incorporées dans le film nanocomposite est probablement dû au recuit à 550 °C du film à la fin du dépôt.

La mesure des propriétés vibrationnelles du nanocomposite n'a détecté aucun effet d'oxydation des NPs Ag ou de dopage de la matrice ZnO par l'argent. Cela confirme la stabilité des NPs Ag dans la solution de précurseurs ZnO et démontre l'efficacité du processus de leur dispersion avant le dépôt du film par spin-coating.

Les mesures de DRX ont montré que la présence de ces NPs Ag, à de faibles teneurs, ne détériore pas la qualité cristalline de la matrice ZnO. Les mesures des propriétés optiques montrent que les NPs Ag provoquent un léger décalage du bord d'absorption et une absorption supplémentaire sous le gap du matériau qui augmente avec la teneur en NPs Ag.

BIBLIOGRAPHE

- [1] CPS instrument, "NERTEK MSG choisit la centrifugeuse à disque CPS pour la caractérisation des nanoparticules", Communiqué de presse, 8 janvier 2019. [En ligne].
- [2] Jackson, P., Robinson, K., Puxty, G., & Attalla, M. (2009). In situ Fourier Transform-Infrared (FT-IR) analysis of carbon dioxide absorption and desorption in amine solutions. *Energy Procedia*, 1(1), 985-994.

- [3] Znaidi, L., Illia, G.J.A.A., Guennic, R.L., Sanchez, C., & Kanaev, A. (2003). Elaboration of ZnO thin films with preferential orientation by a soft chemistry route. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 26(1), 817-821.
- [4] Khan, Z.R., Khan, M.S., Zulfequar, M., & Khan, M.S. (2011). Optical and structural properties of ZnO thin films fabricated by sol-gel method. *Materials Sciences and applications*, 2(5), 340-345.
- [5] Jnido, G., Ohms, G., & Viöl, W. (2021). Deposition of Zinc Oxide Coatings on Wood Surfaces Using the Solution Precursor Plasma Spraying Process. *Coatings*, 11(2), 183.
- [6] Nandi, S.K., Chakraborty, S., Bera, M.K., & Maiti, C.K. (2007). Structural and optical properties of ZnO films grown on silicon and their applications in MOS devices in conjunction with ZrO₂ as a gate dielectric. *Bulletin of Materials Science*, 30(3), 247-254.
- [7] Oje, A.I., Ogwu, A.A., Mirzaeian, M., & Tsendzughul, N. (2018). Electrochemical energy storage of silver and silver oxide thin films in an aqueous NaCl electrolyte. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 829, 59-68.
- [8] Yahia, S. B., Znaidi, L., Kanaev, A., & Petitet, J. P. (2008). Raman study of oriented ZnO thin films deposited by sol-gel method. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 71(4), 1234-1238.
- [9] Arguello, C.A., Rousseau, D.L., & Porto, S.D.S. (1969). First-order Raman effect in wurtzite-type crystals. *Physical Review*, 181(3), 1351.
- [10] Wang, X.B., Song, C., Geng, K.W., Zeng, F., & Pan, F. (2006). Luminescence and Raman scattering properties of Ag-doped ZnO films. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 39(23), 4992.
- [11] Bian, H.Q., Ma, S.Y., Zhang, Z.M., Gao, J.M., & Zhu, H.B. (2014). Microstructure and Raman scattering of Ag-doping ZnO films deposited on buffer layers. *Journal of crystal growth*, 394, 132-136.
- [12] Ramirez, D., & Jaramillo, F. (2016). Facile one-pot synthesis of uniform silver nanoparticles and growth mechanism. *Dyna*, 83(198), 165-170.
- [13] Khiari, M., Gilliot, M., Lejeune, M., Lazar, F., & Hadjadj, A. (2021). Effects of Ag nanoparticles on zinc oxide photocatalytic performance. *Coatings*, 11(4), 400.
- [14] Sakli, A., Lahmar, A., Gamra, D., Clin, M., Bouchriha, H., & Lejeune, M. (2021). Effect of thermal annealing on microstructure and optical properties of silver-carbon nanocomposite thin films. *Materials Today: Proceedings*.
- [15] Akbari-Sharbat, A., Ezugwu, S., Ahmed, M.S., Cottam, M.G., & Fanchini, G. (2015). Doping graphene thin films with metallic nanoparticles: experiment and theory. *Carbon*, 95, 199-207.
- [16] [16] Kumar, V.S., & Kanjilal, D. (2018). Influence of post-deposition annealing on structural, optical and transport properties of nanocomposite ZnO-Ag thin films. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 81, 22-29.
- [17] Lee, K.C., Lin, S.J., Lin, C.H., Tsai, C.S., & Lu, Y.J. (2008). Size effect of Ag nanoparticles on surface plasmon resonance. *Surface and Coatings Technology*, 202(22-23), 5339-5342.
- [18] Borges, J., Buljan, M., Sancho-Parramon, J., Bogdanovic-Radovic, I., Siketic, Z., Scherer, T., ... & Rolo, A.G. (2014). Evolution of the surface plasmon resonance of Au: TiO₂ nanocomposite thin films with annealing temperature. *Journal of nanoparticle research*, 16(12), 1-14.
- [19] Domingues, R.P., Rodrigues, M.S., Lopes, C., Pedrosa, P., Alves, E., Barradas, N.P., ... & Vaz, F. (2019). Thin films composed of metal nanoparticles (Au, Ag, Cu) dispersed in AlN: The influence of composition and thermal annealing on the structure and plasmonic response. *Thin Solid Films*, 676, 12-25.

- [20] Huang, L., Lau, S.P., Yang, H.Y., Leong, E.S.P., Yu, S.F., & Prawer, S. (2005). Stable superhydrophobic surface via carbon nanotubes coated with a ZnO thin film. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(16), 7746-7748.
- [21] Ilkhechi, N.N., Ghobadi, N., & Yahyavi, F. (2017). Enhanced optical and hydrophilic properties of V and La co-doped ZnO thin films. *Optical and Quantum Electronics*, 49(1), 1-10.
- [22] Tarwal, N.L., & Patil, P.S. (2010). Superhydrophobic and transparent ZnO thin films synthesized by spray pyrolysis technique. *Applied surface science*, 256(24), 7451-7456.
- [23] Sun, R.D., Nakajima, A., Fujishima, A., Watanabe, T., & Hashimoto, K. (2001). Photoinduced surface wettability conversion of ZnO and TiO₂ thin films. *The Journal of Physical Chemistry B*, 105(10), 1984-1990.
- [24] Lejeune, M., Lacroix, L.M., Brétagnol, F., Valsesia, A., Colpo, P., & Rossi, F. (2006). Plasma-based processes for surface wettability modification. *Langmuir*, 22(7), 3057-3061.
- [25] Hoseinpour, V., Souiri, M., Ghaemi, N., & Shakeri, A. (2017). Optimization of green synthesis of ZnO nanoparticles by *Dittrichia graveolens* (L.) aqueous extract. *Health Biotechnol. Biopharma*, 1(2), 39-49.
- [26] Valerio, T.L., Maia, G.A.R., Gonçalves, L.F., Viomar, A., Banczek, E.D.P., & Rodrigues, P. R. P. (2019). Study of the Nb₂O₅ insertion in ZnO to dye-sensitized solar cells. *Materials Research*, 22.
- [27] Da Silva-Neto, M.L., de Oliveira, M.C., Dominguez, C.T., Lins, R.E., Rakov, N., de Araújo, C.B., ... & Gomes, A. S. (2019). UV random laser emission from flexible ZnO-Ag-enriched electrospun cellulose acetate fiber matrix. *Scientific reports*, 9(1), 1-9.
- [28] Wang, J.B., Zhong, H. M., Li, Z.F., & Lu, W. (2005). Raman study for E₂ phonon of ZnO in Zn_{1-x}Mn_xO nanoparticles.
- [29] Decremps, F., Pellicer-Porres, J., Saitta, A.M., Chervin, J.C., & Polian, A. (2002). High-pressure Raman spectroscopy study of wurtzite ZnO. *Physical Review B*, 65(9), 092101.
- [30] Kumar, V.S., & Kanjilal, D. (2018). Influence of post-deposition annealing on structural, optical and transport properties of nanocomposite ZnO-Ag thin films. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 81, 22-29.
- [31] Cai, Y., Piao, X., Gao, W., Zhang, Z., Nie, E., & Sun, Z. (2017). Large-scale and facile synthesis of silver nanoparticles via a microwave method for a conductive pen. *RSC advances*, 7(54), 34041-34048.
- [32] Fukushima, H., Kozu, T., Shima, H., Funakubo, H., Uchida, H., Katoda, T., & Nishida, K. (2015). Evaluation of oxygen vacancy in ZnO using Raman spectroscopy. In *2015 Joint IEEE International Symposium on the Applications of Ferroelectric (ISAF), International Symposium on Integrated Functionalities (ISIF), and Piezoelectric Force Microscopy Workshop (PFM)* (pp. 28-31). IEEE.
- [33] Ismail, A., & Abdullah, M.J. (2013). The structural and optical properties of ZnO thin films prepared at different RF sputtering power. *Journal of King Saud University-Science*, 25(3), 209-215.
- [34] Zhang, X., Wang, Y., Hou, F., Li, H., Yang, Y., Zhang, X., ... & Wang, Y. (2017). Effects of Ag loading on structural and photocatalytic properties of flower-like ZnO microspheres. *Applied Surface Science*, 391, 476-483.
- [35] Lyadov, N.M., Gumarov, A.I., Kashapov, R.N., Noskov, A.I., Valeev, V.F., Nuzhdin, V. I., ... & Faizrakhmanov, I.A. (2016). Structure and optical properties of ZnO with silver nanoparticles. *Semiconductors*, 50(1), 43-49.
- [36] Han, Z., Ren, L., Cui, Z., Chen, C., Pan, H., & Chen, J. (2012). Ag/ZnO flower heterostructures as a visible-light driven photocatalyst via surface plasmon resonance. *Applied Catalysis B: Environmental*, 126, 298-305.

- [37] Hutter, E., & Fendler, J.H. (2004). Exploitation of localized surface plasmon resonance. *Advanced materials*, 16(19), 1685-1706.
- [38] Pereira, R.M., Borges, J., Peres, F.C., Pereira, P.A., Smirnov, G.V., Vaz, F., ... & Vasilevskiy, M.I. (2014). Effect of clustering on the surface plasmon band in thin films of metallic nanoparticles. *Journal of Nanophotonics*, 9(1), 093796.
- [39] Ke, N.H., Thanh, N.H., Long, N.H., Tuan, D.A., & Hung, L.V.T. (2021). Fabrication of Ag-ZnO NRs SERS substrates for abamectin detection: the effect of Ag sputtering times and ZnO sol concentrations in seed layer preparation on SERS performance. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 32(23), 27318-27332.
- [40] Gilliot, M. (2017). Inversion of ellipsometry data using constrained spline analysis. *Applied Optics*, 56(4), 1173-1182.
- [41] Zhao, Y., Zhang, Y.J., Meng, J.H., Chen, S., Panneerselvam, R., Li, C.Y., ... & Tian, Z.Q. (2016). A facile method for the synthesis of large-size Ag nanoparticles as efficient SERS substrates. *Journal of Raman Spectroscopy*, 47(6), 662-667.
- [42] William Chamorro Coral (2014). *Microstructure, chimie et propriétés optiques de films minces ZnO et nanocomposites ZnO-Au synthétisés par pulvérisation cathodique magnétron réactive*. Thèse de doctoral de l'Université de Lorraine.
- [43] Singh, S.K., Tripathi, P., Sulania, I., Kumar, V.S., & Kumar, P. (2021). Tuning the optical and electrical properties of magnetron-sputtered Cu-ZnO thin films using low energy Ar ion irradiation. *Optical Materials*, 114, 110985.
- [44] Amarjargal, A., Tijing, L.D., & Kim, C.S. (2012). Effect of annealing on the phase transition and morphology of Ag NPs on/in TiO₂ rods synthesized by a polyol method. *Ceramics International*, 38(8), 6365-6375.
- [45] Temple, T.L., Mahanama, G.D.K., Reehal, H.S., & Bagnall, D.M. (2009). Influence of localized surface plasmon excitation in silver nanoparticles on the performance of silicon solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 93(11), 1978-1985.

CHAPITRE V

APPLICATION A LA PHOTOCATALYSE DE COLORANTS ET DE MEDICAMENTS

V.1 INTRODUCTION

Après avoir défini les conditions optimales de dépôt par sol-gel couplé au spin-coating de nos nanocomposites ZnO/Ag(NPs) en couches minces, et caractérisé leurs propriétés morphologiques, structurales et optiques, l'étape suivante consiste en leur utilisation en tant que photocatalyseurs pour la dégradation de solutions de colorants ou de substances médicamenteuses.

Bien que ZnO soit connu pour ses propriétés photocatalytiques, celles de nos films minces nanocomposites ZnO/Ag(NPs) restent à déterminer. Cependant, une matrice ZnO nanogranulaire dense et des nanoparticules d'argent uniformément réparties en surface et qui ne détériorent pas une bonne qualité cristalline sont autant d'atouts pour supposer des performances photocatalytiques et une stabilité en conséquence.

Les mesures d'absorbance des solutions à dégrader, effectuées avec le spectrophotomètre décrit au chapitre II, ont été réalisées avec différentes sources d'irradiation dont les densités de puissance au niveau de la solution sont indiquées dans le tableau V.1. Sauf cas particulier, les solutions à dégrader sont préparées avec de l'eau désionisée. Pour chaque type de molécule à dégrader, une calibration entre concentration et absorbance est effectuée. Les performances photocatalytiques sont ensuite déduites de la cinétique de photodégradation. Afin d'apprécier la stabilité du photocatalyseur et d'évaluer sa réutilisation, nous avons suivi un protocole strict de mesure aussi bien pour le photocatalyseur que pour la solution à dégrader.

Source d'irradiation	Irradiance (mW/cm ²)
Lampe UV, 1 W, 365 nm	2
Lampe halogène 450 W (avec filtre UV)	75
Lampe halogène 550 W (avec filtre UV)	88

Tableau V.1 : Irradiance, au niveau de l'échantillon, fournie par les différentes sources utilisées.

V.2 LA SOLUTION DE COLORANT : PREPARATION ET CALIBRATION

Les solutions aqueuses de carmin d'indigo (CI) sont préparées à partir d'une solution mère de concentration 0,1 g/L ($21,4 \cdot 10^{-5}$ mol/L). Un volume $V_0 = 5$ mL de solution CI est utilisé dans les mesures de photodégradation. Avant son utilisation, la solution est laissée reposer dans l'obscurité pendant 1 h. La surface du photocatalyseur est estimée à 1,5 cm x 1,5 cm.

La calibration est faite en mesurant l'absorbance de la solution pour différentes concentrations. Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre en mode absorption entre 190 nm et 850 nm. Avant d'effectuer les mesures, la ligne de base a été réalisée avec deux cuves vides sur les deux chemins optiques (chemin de mesure et chemin de référence). Puis, les mesures optiques ont été réalisées en comparant les intensités absorbées par une cuve remplie d'eau désionisée (référence) et une cuve contenant la solution de colorant (mesure). Les résultats d'absorbance des solutions aqueuses de carmin d'indigo de différentes concentrations sur l'intervalle spectral 190 nm - 850 nm sont présentées dans la figure V.1.a.

Le spectre d'absorption de la solution CI (carmin d'indigo) montre deux pics caractéristiques du carmin d'indigo situés à 287 nm et 610 nm respectivement. Un 3^{ème} pic à 248 nm n'est pas clairement attribué à ce colorant dans la littérature, la plupart des résultats publiés sont relatifs à des mesures n'excédant pas la limite de 250 nm. Le pic à 610 nm qui caractérise le caractère chromophore du colorant et sa couleur bleue est plus pratique pour rendre compte de l'absorbance du carmin d'indigo. L'aire sous le pic à 610 nm est proportionnelle à la concentration de la solution comme le démontre la courbe d'étalonnage de la figure V.1b qui trace l'absorbance du pic à 610 nm en fonction de la concentration de la solution CI. Le coefficient d'absorption molaire de $18147 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ obtenu est en parfait accord avec celui déjà déterminé au LPMC [1] et par d'autres auteurs [2].

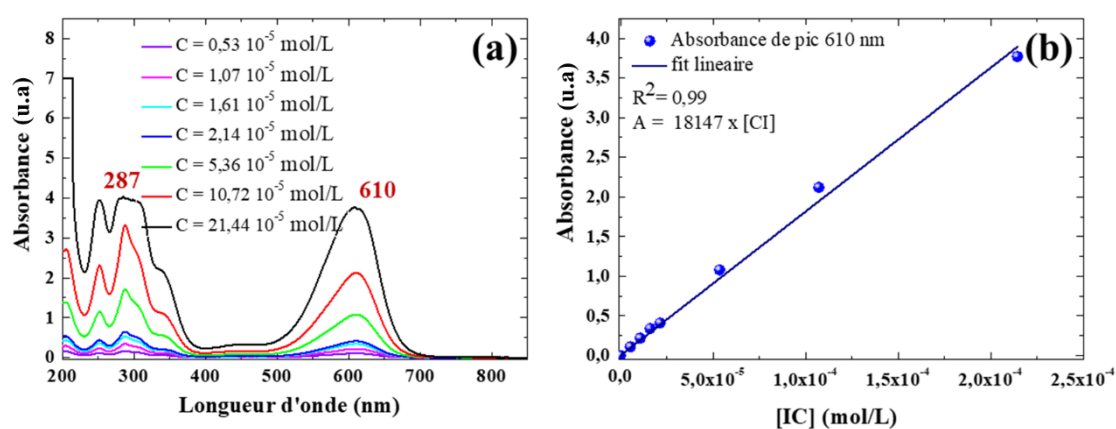


Figure V.1 : Spectres d'absorbance de solutions CI de différentes concentrations (a) et courbe d'étalonnage de l'absorbance du pic à 610 nm en fonction de la concentration (b).

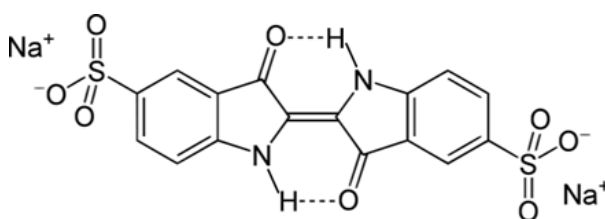


Figure V.2 : Chaîne moléculaire du carmin d'indigo

La molécule d'un colorant possède une série de doubles liaisons conjuguées. Dans le carmin d'indigo, ce sont les deux cycles benzoïques, le groupe carboxyle la $\text{C}=\text{C}$ et les liaisons

de deux groupes trioxyde (figure V.2). Ces chromophores sont responsables de la couleur des colorants par les excitations que provoque l'absorption de photons du rayonnement dans le nuage électronique de ces liaisons. Le pic d'absorption à 610 nm correspond à l'excitation du chromophore du colorant dans le cas du carmin d'indigo. Mais dans le spectre d'absorption de la solution CI, il existe d'autres pics. D'après les travaux de Pramodini et *al.* [3], les transitions électroniques dans la partie carbonyle C=O (figure V.2) et dans les anneaux aromatiques du reste de la molécule seraient responsables du pic à 287 nm de la solution CI, pour les premières, et le pic à 248 nm pour les autres.

V.3 STABILITE DE LA SOLUTION DE CARMIN D'INDIGO

Des tests de stabilité de la solution de colorant sont nécessaires avant de procéder à sa dégradation par le film mince photocatalyseur ZnO/Ag(NPs). Ces tests concernent la stabilité de la solution en l'absence et en présence du photocatalyseur.

V.3.1 Stabilité sous différents types d'irradiation

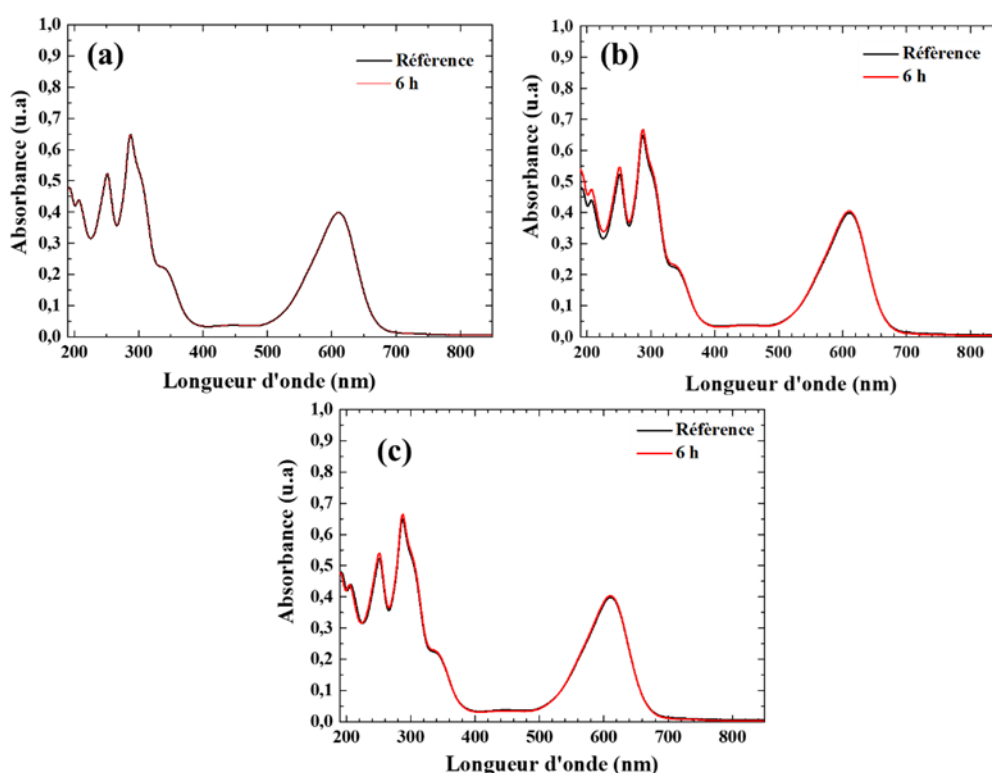


Figure V.3 : Evolution, après 6 h, du spectre d'absorbance d'une solution CI, dans le noir (a) et sous éclairage avec une lumière blanche (b) et une lumière UV (c).

Le spectre d'absorbance de la solution CI, en l'absence du photocatalyseur, a été mesuré à 6 h d'intervalle dans différentes configuration (figure V.3). Quand la solution est maintenue dans l'obscurité, son spectre d'absorbance n'évolue pas, signe d'une bonne stabilité de la solution (figure V.3a). Sous éclairage par une lumière blanche (figure V.3b) et une lumière

UV (figure V.3c), respectivement, la stabilité de la solution persiste particulièrement dans la zone principale d'absorption du carmin d'indigo, la bande à 610 nm. En conclusion, la solution de carmin d'indigo est parfaitement stable même sous irradiation visible ou UV dans nos conditions d'expérience. Cela n'exclut pas une possible photolyse sur des durées plus longues ou dans des conditions expérimentales différentes.

V.3.2 Stabilité en présence de l'argent

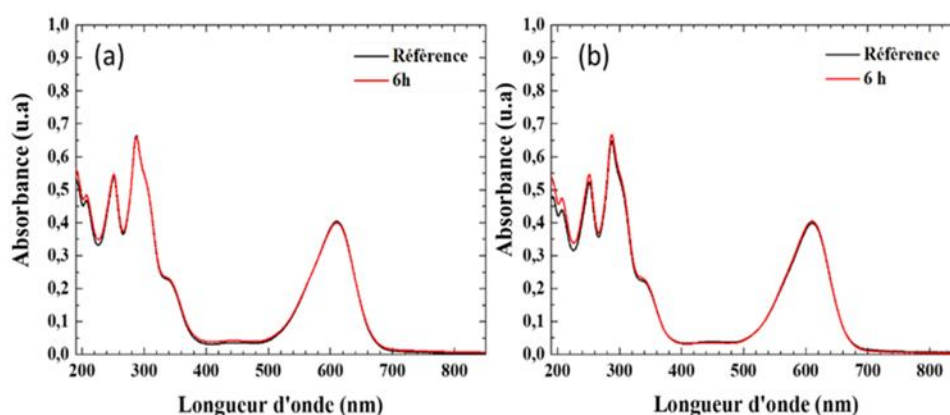


Figure V.4 : Evolution au cours du temps du spectre d'absorbance d'une solution CI soumise à un éclairage par lumière blanche en présence d'un substrat c-Si nu (a) et d'un substrat c-Si recouvert d'un film d'argent (b).

Afin de mettre en évidence une éventuelle contribution du substrat c-Si ou de l'argent métallique des NPs à la dégradation de la solution CI, nous avons exposé la solution à l'irradiation par une lumière blanche, en présence, dans un cas, d'un substrat c-Si nu (figure V.4a) et dans l'autre cas en présence d'un substrat c-Si recouvert d'un dépôt d'argent (figure V.4b). Au bout de 6 h d'irradiation, seule une très faible variation apparaît dans la partie du spectre inférieure à 250 nm, probablement due à un effet de couplage IR-visible que nous discuterons plus loin.

V.3.3 Adsorption des molécules de carmin d'indigo

L'adsorption des molécules organiques à dégrader sur la surface du photocatalyseur est un phénomène inéluctable lors d'expériences de photocatalyse. Il a pour effet d'établir un équilibre de charges à l'interface entre le photocatalyseur et la solution à dégrader. Afin d'estimer son importance dans le cas d'une solution CI, nous l'avons mise en contact d'un film ZnO/Ag(10 % NPs). Au bout de 13h de contact entre la solution et la surface du film nanocomposite dans l'obscurité, aucune modification du spectre d'absorbance de la solution n'est à noter (figure V.5a). Nous confirmons ainsi qu'aucune adsorption notable des molécules du carmin d'indigo à la surface du film ZnO/Ag(NPs) n'a lieu. Cependant, certains travaux ont mis en évidence, dans certains cas, l'adsorption de certaines substances sur la surface de ZnO [4-6]. Plusieurs hypothèses pourraient expliquer l'absence d'adsorption à la surface de notre

photocatalyseur : Un effet de pH, puisque ce paramètre influence fortement le phénomène d'adsorption [7, 8] ou l'absence de charge et une surface électriquement neutre du photocatalyseur.

Une possible explication de l'absence d'adsorption des molécules CI pourrait être la présence de radicaux OH liés à la surface du photocatalyseur. En effet, il a été montré que le pH de la solution modifie l'adsorption sur TiO_2 dans l'obscurité [7]. Ainsi, une solution acide ou basique peut attirer ou repousser les molécules des colorants. Hu et *al.* ont étudié l'influence du type de cation et d'anion dans la solution de colorant sur l'adsorption et par conséquent sur la photodégradation. Ainsi, dans un milieu acide ($\text{pH} = 2.4$) ces auteurs montrent que l'ajout d'anions tels que SO_4^{2-} , H_2PO_4^- , ClO_4^- ou F^- , augmente l'adsorption et favorise donc la photodégradation. Dans un milieu basique, par contre, ces anions inhibent la photodégradation de polluants [8].

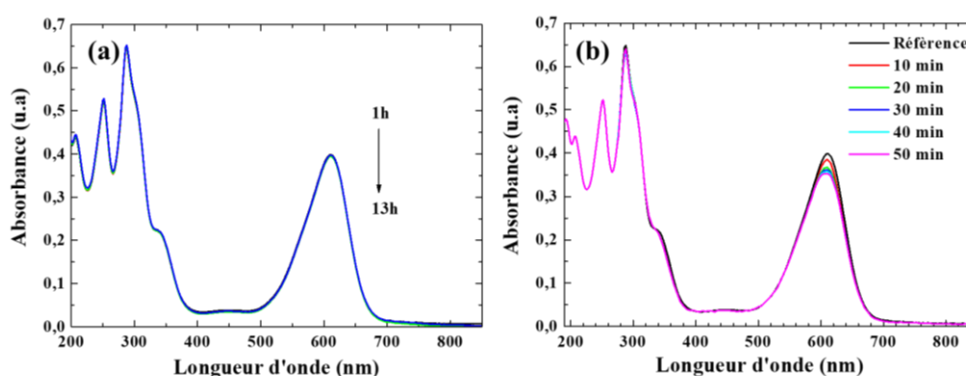


Figure V.5 : Evolution au cours du temps du spectre d'absorbance d'une solution CI en présence d'un photocatalyseur ZnO/Ag(10 % NPs), préalablement non exposé (a) et exposé (b) à une source UV.

Vu que nos échantillons sont toujours conservés dans le noir avant les expériences de la photodégradation, la surface du film mince ZnO/Ag (NP) est maintenue électriquement neutre. Nous avons tenté d'irradier la surface du photocatalyseur sec (avant tout contact avec la solution CI) par une source UV pendant quelques minutes. Immédiatement après, le photocatalyseur est mis en contact avec la solution CI dans le noir en esurant l'absorbance de la solution toutes les 10 min (figure V.5b). L'évolution du spectre d'absorbance montre une diminution perceptible et continue de l'intensité du pic à 610 nm synonyme d'une diminution de la concentration de la solution CI. Cette expérience prouve l'activation par les photons UV de sites à la surface du film pour l'adsorption de molécules du colorant.

Pour conclure, l'adsorption dans le noir des molécules du colorant à la surface du photocatalyseur dépend des conditions de l'expérience. Le pH, la nature et la forme du photocatalyseur peuvent y jouer un rôle. Dans notre mode opératoire, l'interface photocatalyseur/solution à dégrader a déjà atteint son équilibre. La cinétique de photodégradation commence avec le début de l'irradiation.

V.4 CINÉTIQUE DE DÉGRADATION DE PREMIER ORDRE

Si la réaction suivante entre deux réactifs A et B qui se transforment en un produit C :



est une cinétique du premier ordre, la vitesse de réaction est régie par la concentration d'un seul réactif (A pour exemple). Si [A] est la concentration de A à tout instant t, alors :

$$d[A] = -k[A]dt \quad (\text{V.2})$$

Si [A₀] est la concentration du réactant A à l'instant initial t = 0, la constante de vitesse de réaction k est définie par la relation suivante :

$$\ln\left(\frac{[A]}{[A_0]}\right) = -k t \quad (\text{V.3})$$

L'efficacité de la dégradation photocatalytique qui représente le pourcentage des molécules dégradées par le photocatalyseur, est définie par la relation suivante :

$$\text{Efficacité (\%)} = \frac{[A_0] - [A]}{[A_0]} \times 100 \quad (\text{V.4})$$

Dans le cas d'une cinétique de pseudo-premier ordre, l'un des deux réactifs a une concentration très supérieure à celle de l'autre et on peut considérer que cette concentration ne varie pas au cours du temps. La vitesse de réaction dans ce cas ne dépend que de la concentration du réactif "minoritaire". D'un point de vue mathématique, la formulation d'une cinétique de pseudo-premier ordre est similaire à celle du premier ordre. D'après la littérature, la dégradation photocatalytique du carmin d'indigo suit une cinétique du premier ordre ou de pseudo-premier ordre [9].

V.5 PERFORMANCES PHOTOCATALYTIQUES

V.5.1 Effets de l'épaisseur

Avec une énergie de gap aux alentours de 3,3 eV, ZnO est actif dans l'UV. Afin de mettre en évidence un éventuel effet d'épaisseur sur les performances photocatalytiques de nos photocatalyseurs à base de ZnO, nous avons testé des films minces élaborés avec deux concentrations de précurseurs ZnO : [AZD] = 0,5 mol/L qui donne des films très minces (~ 60 nm) et [AZD] = 1,0 mol/L qui produit des films d'épaisseur de l'ordre de 150 nm. Nous avons utilisé pour cela une lampe UV de longueur d'onde égale à 365 nm et de puissance 1W, puis avec une lampe halogène de puissance d'alimentation 450 W, équipée d'un filtre UV, pour une irradiance reçue par la solution CI de 13500 lx.

La figure V.6 présente l'efficacité de dégradation d'une solution CI par des films minces ZnO et de ZnO/Ag(10% NPs) de deux épaisseurs différentes. Après 7 h sous éclairage UV (figure V.6a), une dégradation de 64 % est obtenue avec le film de ZnO le plus mince (60 nm). Le film de ZnO un peu plus épais (150 nm) produit une efficacité de 70 %. Dans le cas d'une irradiation dans le visible (figure V.6a), le résultat après 7 h de dégradation est faible et de l'ordre de 25 % pour les deux épaisseurs. L'épaisseur du photocatalyseur ZnO a donc peu d'effet sur les performances photocatalytiques. Ce résultat a été également rapporté par Bassatha *et al.* dans le cas de la photodégradation de l'amoxicilline en utilisant une lampe UV [10].

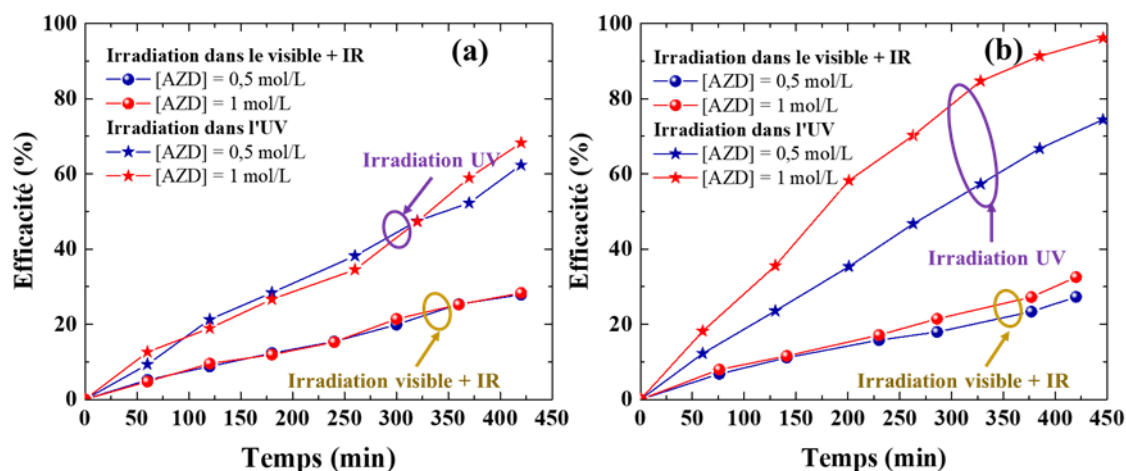


Figure V.6 : Efficacité de photodégradation d'une solution CI sous éclairage UV et visible par un film mince déposé à partir d'une concentration $[AZD] = 0,5 \text{ mol/L}$ et 1 mol/L dans le cas de ZnO pur (a) et d'un nanocomposite ZnO/Ag(10%NP) (b).

Dans le cas du nanocomposite ZnO/Ag(10% NPs), la figure V.6b montre que l'efficacité de dégradation sous irradiation UV, dépend fortement de l'épaisseur. En effet, alors qu'après 7 h 75 % des molécules de CI ont été dégradées par le photocatalyseur le moins épais (80 nm), le taux augmente à plus de 95 % avec le photocatalyseur le plus épais (150 nm). Sous irradiation avec une source halogène + filtre UV, la figure V.6d montre une efficacité de photodégradation plus faible et un effet très faible de l'épaisseur.

Par ailleurs, comme mentionné dans le chapitre IV, la surface du film nanocomposite est élaborée à faible concentration $[AZD]$ est discontinue à l'échelle macroscopique, ce qui pourrait expliquer sa faible performance photocatalytique sous une irradiation UV. Ce résultat justifie le choix d'élaborer nos photocatalyseurs avec une concentration plus élevée en précurseurs en vue d'un dépôt plus homogène et une surface plus riche en sites actifs.

V.5.2 Effets de la concentration des NPs Ag

V.5.2.a Photodégradation sous irradiation UV

La figure V.7 montre l'évolution de la concentration de la solution CI en fonction du temps lors de la photodégradation sous éclairage UV par ZnO/Ag(NPs) avec différentes

teneurs en NPs Ag et élaborés à deux concentrations $[AZD] = 0,5 \text{ mol/L}$ (figure V.7a) et $[AZD] = 1 \text{ mol/L}$ (figure V.7b). Le premier constat est que la courbe $\ln(C/C_0)$ en fonction du temps n'est pas parfaitement linéaire confirmant que la réaction de dégradation n'est pas purement du premier ordre. Cette observation confirme les résultats rapportés par différents auteurs [11-13].

Dans le cas du film élaboré à $[AZD] = 0,5 \text{ mol/L}$ (figure V.7a) une cinétique de dégradation lente et proche de celle obtenue avec un film de ZnO pur est obtenue, même si l'échantillon avec une teneur de 10 % en NPs arbore une pente légèrement plus grande. Par conséquent, l'effet de la teneur en NPs Ag n'est pas très sensible dans le cas d'un film non-homogène élaboré à une faible concentration en précurseurs ZnO. L'effet de la teneur en NPs Ag sur la cinétique est plus perceptible dans le cas du film élaboré à $[AZD] = 1 \text{ mol/L}$ (figure V.7b).

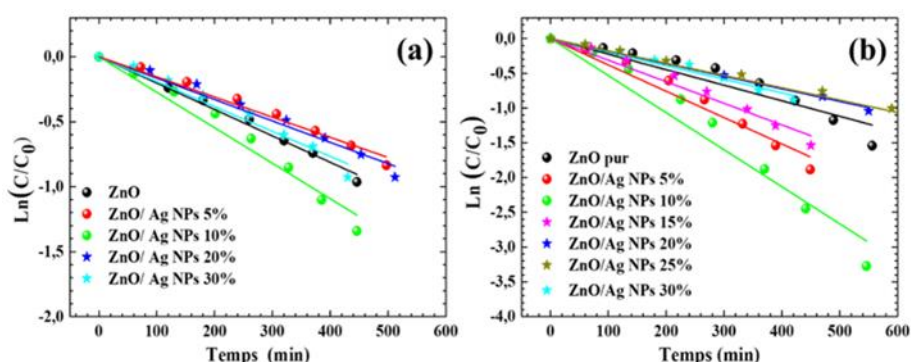


Figure V.7 : Evolution de la concentration de la solution CI lors de la photodégradation sous éclairage UV par un film mince de ZnO pur et un film minces ZnO/Ag(NPs) avec différentes teneurs en NPs Ag et élaborés à $[AZD]= 0,5 \text{ mol/L}$ (a) et 1 mol/L (b).

La figure V.8 montre l'évolution de la constante de vitesse et l'efficacité de dégradation d'une solution CI sous irradiation UV dans le cas de films ZnO et ZnO/Ag(NPs) élaborés à $[AZD] = 1 \text{ mol/L}$. Pour ZnO pur, la constante de vitesse est de $21 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$. Elle augmente à $54 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ avec 10 % de charge en NPs Ag dans le nanocomposite puis diminue et se stabilise à $22 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ au-delà de cette teneur en NPs Ag (figure V.8a). Ainsi, sous éclairage UV, la performance photocatalytique du nanocomposite avec 10 % de NPs fait plus que doublé par rapport à celle de ZnO pur. Cette teneur en NPs Ag constitue une valeur optimale. L'existence d'une concentration optimale de NPs métalliques pour améliorer l'activité catalytique d'un semi-conducteur sous illumination UV a déjà été démontrée [13-15]. Nos valeurs sont proches des résultats de la littérature. Ainsi, dans le cas du nanocomposite avec 10 % de NPs Ag une valeur de $41 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ a été rapportée [11].

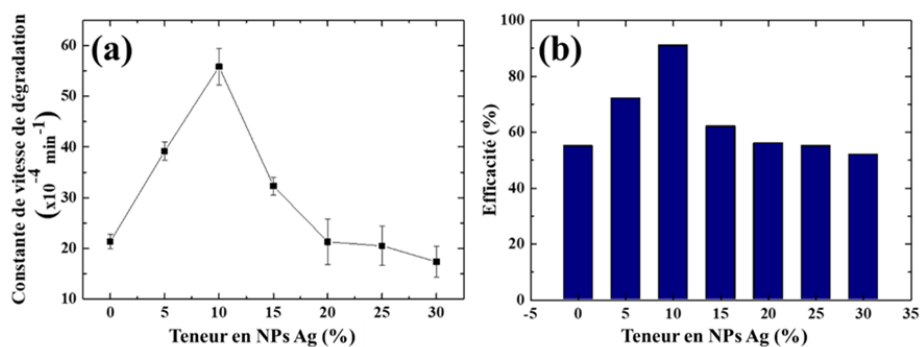


Figure V.8 : Constante de vitesse apparente (a) et efficacité de photodégradation (b) d'une solution CI après 6h d'éclairement sous irradiation UV, avec un film mince de ZnO et un film mince ZnO/Ag(NPs) avec différentes teneurs en NPs Ag.

Au bout de 6 h, le film de ZnO pur ne dégrade que 50 % des molécules du colorant (figure V.8b). L'efficacité photocatalytique augmente jusqu'à plus de 90 % pour une teneur en NPs Ag de 10 %, puis diminue et se stabilise à 52 % à forte concentration en NPs Ag. Sous irradiation UV, la présence de 10 % de NPs Ag double pratiquement la performance photocatalytique de ZnO/Ag(NPs) par rapport à celle de ZnO pur.

D'un point de vue morphologique, l'augmentation de la vitesse de dégradation (figure V.8a) et celle de l'efficacité de photodégradation (figure V.8b) avec 10 % de NPs Ag dans le film nanocomposite pourraient être dues à la diminution de la taille des grains de ZnO. En effet, une taille de grains petite est synonyme d'un plus grand nombre de sites actifs en contact avec la solution à dégrader. A plus forte teneur en NPs Ag, la taille des NPs Ag excède 100 nm et le film devient moins dense réduisant la surface active et par conséquent la vitesse de photodégradation. De plus, l'accroissement du nombre et de la taille des NPs Ag réduit la surface de ZnO en contact avec la solution et décroît l'efficacité de photodégradation.

V.5.2.b Photodégradation sous irradiation visible

Nous avons utilisé une lampe halogène de 450 W, en coupant sa partie UV par un filtre, qui procure un éclairement de 13 500 lx au niveau de l'échantillon. La durée de l'expérience est d'environ 7 h. La figure V.9 illustre l'évolution de la cinétique de photodégradation de la solution CI en fonction du temps pour différentes teneurs en NPs Ag du photocatalyseur. Une accélération de la cinétique de photodégradation par la présence des NPs Ag est observée.

La figure V.10a montre que la constante de vitesse de dégradation augmente régulièrement avec la teneur en NPs Ag de $7,5 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ à $12,5 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$. En comparaison avec les résultats obtenus sous éclairement UV, aucun optimum ne se dégage de cette évolution. Cela suggère des mécanismes de dégradation différents pour les deux types d'éclairement. L'efficacité photocatalytique dans le visible (figure V.10b) est moins élevée que celle obtenue dans l'UV. Elle augmente régulièrement avec la teneur en NPs Ag pour atteindre 38 % avec une

teneur en NPs Ag de 30 % de. Avec un éclairage UV la plus petite valeur de cette efficacité était de 50 %.

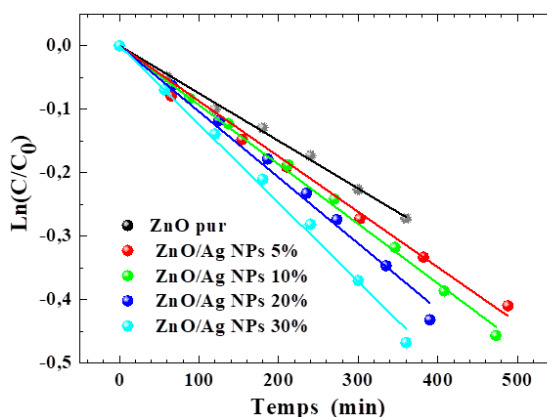


Figure V.9 : Evolution de la concentration de la solution CI lors de la photodégradation sous lumière visible par ZnO/Ag(NPs) avec différentes teneurs en NPs Ag et élaborés à $[AZD]= 1 \text{ mol/L}$.

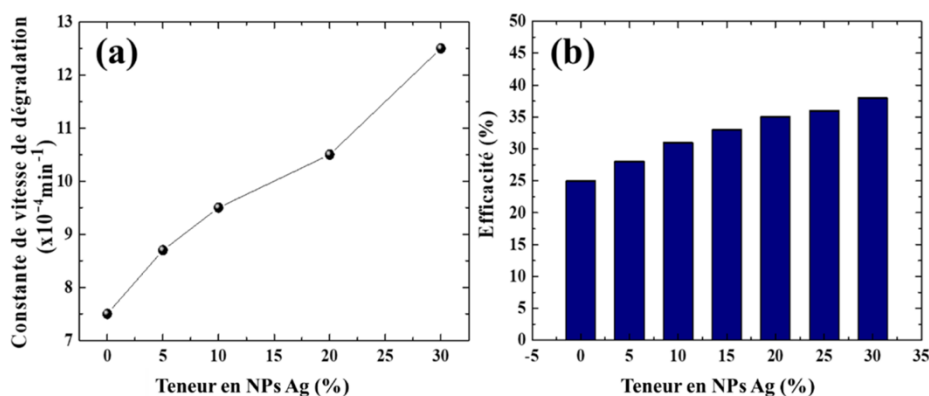


Figure V.10 : Constante de vitesse(a) et efficacité photocatalytique (b) de la cinétique de dégradation de la solution CI, sous éclairage visible, par des photocatalyseurs ZnO/Ag(NPs) de différentes teneurs en NPs Ag.

ZnO n'étant actif que dans l'UV, l'évolution des performances photocatalytiques sous irradiation UV, sont donc l'œuvre de ZnO mais également des NPs Ag. Sous irradiation visible + IR, en revanche, l'évolution observées doit être essentiellement due aux. NPs Ag.

V.6 ORIGINES DE LA DEGRADATION AVEC UNE SOURCE BLANCHE

V.6.1 Tests de photodégradation avec différentes parties du spectre d'une lampe halogène

La lampe halogène utilisée comme source de lumière blanche fournit un spectre proche de celui du soleil (figure V.11a). Nous avons utilisé différents filtres afin d'effectuer des expériences de photodégradation d'une solution CI par un photocatalyseur ZnO/Ag(10% NPs) afin d'identifier la partie du spectre de lampe à l'origine du phénomène de photodégradation. Les cinétiques correspondantes sont représentées sur la figure V.11b.

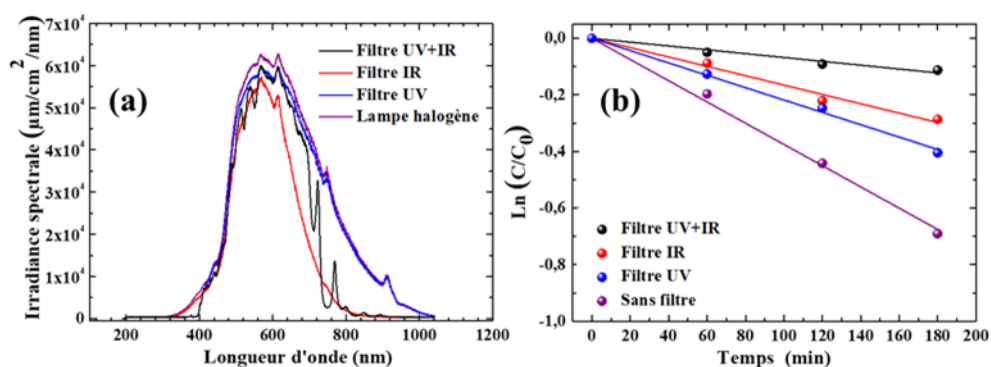


Figure V.11 : Spectre de la lampe halogène sans et avec différents filtres (a) et cinétique de photodégradation de la solution CI par un photocatalyseur ZnO/Ag(10% NPs) correspondant (b).

La figure V.11 a montre que le spectre de la lampe halogène est essentiellement riche dans le visible (400 nm - 800 nm), moins dans la partie IR (800 nm - 10750 nm) et faible dans la partie UV (300 nm - 400 nm). Dans la figure V.11b sont représentées les cinétiques de photodégradation de la solution CI par un photocatalyseur ZnO/Ag(10% NPs), sans et avec les différents filtres. Avec l'ensemble du spectre de la lampe (sans filtre), nous obtenons la cinétique avec la plus grande pente qui traduit la meilleure vitesse de dégradation. Avec le filtre UV, la pente de la cinétique de dégradation diminue. Elle diminue encore plus avec le filtre IR et elle continue sa diminution avec les filtres UV + IR.

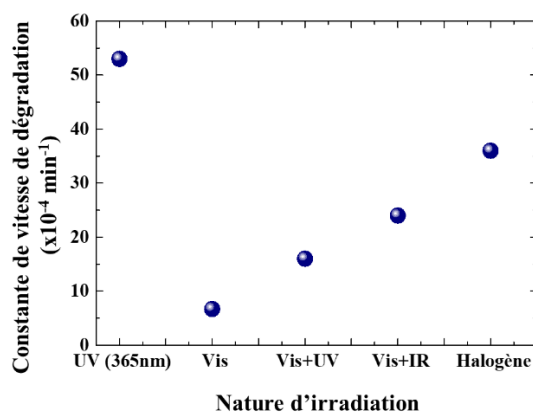


Figure V.12 : Constante de vitesse de photodégradation d'une solution CI avec un photocatalyseur ZnO/Ag(10% NPs), sous différents types d'éclairagements.

Les valeurs des constantes de vitesse de photodégradation obtenues avec les différentes parties du spectre de la lampe halogène ainsi qu'avec une source UV sont reportées dans la figure V.12. Avec la source UV de longueur (365 nm) la valeur obtenue est $53 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$. Avec la seule partie visible de la lampe halogène la valeur tombe à $6,5 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$. Elle augmente à $16 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ quand on y ajoute la partie la partie UV. Il est surprenant de voir qu'avec la partie visible et IR la valeur atteint $24 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$. Ce résultat suggère l'existence d'un couplage photon-phonon et/ou une dégradation de la solution par un effet de chauffage (la température de la solution atteint $60 \text{ }^\circ\text{C}$), une thermocatalyse) qui serait dû à la partie IR.

V.6.2 Test de dégradation par thermocatalyse

Généralement, la dégradation des solutions de colorants par thermocatalyse n'est pas très conséquente. Cependant, des travaux de recherche ont montré récemment la possibilité de dégrader des colorants à faible température [13, 14]. Afin de vérifier cette hypothèse de thermocatalyse, nous avons chauffé la solution CI à 60 °C dans une chambre noire durant 7 h. Sur la figure V.13 sont reportés les spectres d'absorbance de la solution à différents moments. L'intensité du pic à 610 nm, caractéristique du carmin d'indigo, n'a pas changé durant les 7 h de chauffage, ainsi que l'ensemble du spectre, confirmant l'absence de tout effet de thermocatalyse.

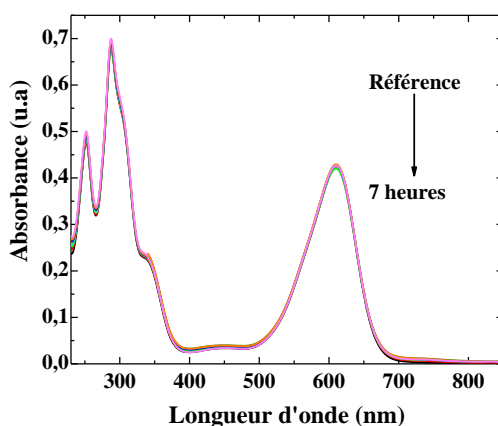


Figure V.13 : Evolution au cours du temps du spectre d'absorbance d'une solution CI chauffée à 60 °C dans le noir.

V.6.3 Test de couplage photo-thermo-catalytique

L'absence de thermocatalyse étant démontrée (figure V.13), la figure V.11 suggère donc l'existence d'un couplage entre la partie visible et la partie IR du spectre de la lampe halogène. Afin de faire un test combinant d'éventuels effets de photocatalyse et de thermocatalyse, nous avons coupé les parties UV et IR du spectre de la lampe halogène et chauffé la solution à 60 °C. Cela reviendrait à reproduire les conditions de l'expérience de l'éclairage avec les parties visible et IR de la lampe halogène en remplaçant l'effet thermique produit par les photons IR par le chauffage à 60 °C. L'évolution du spectre d'absorbance de la solution CI en présence du photocatalyseur ZnO/Ag(10% NPs) est présentée dans la figure V.14. La faible diminution du pic à 610 nm indique une faible dégradation de la solution, après 7 heures d'expériences, dont la vitesse de $6.10^{-4} \text{ min}^{-1}$ est proche de celle obtenue avec la partie visible seule, sans effet thermique (figure V.11b). Ce dernier test confirme que ce n'est pas un effet d'échauffement qui est responsable de la dégradation de la solution sous éclairage visible + IR mais bien un effet de couplage entre ces deux radiations.

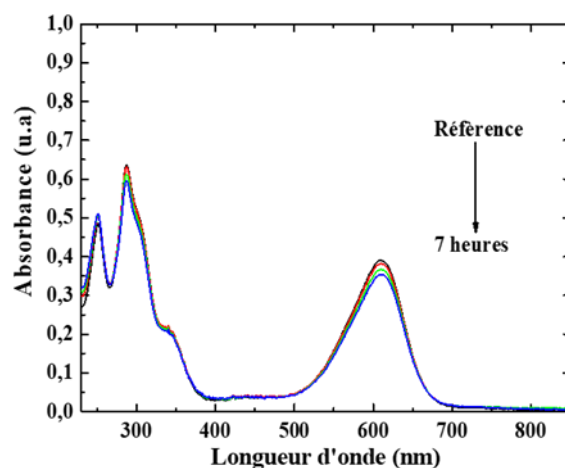


Figure V.14 : Evolution au cours du temps du spectre d'absorbance d'une solution CI chauffée à 60 °C sous éclairage visible.

Nous pouvons résumer ces expériences de photodégradation de la solution CI avec le photocatalyseur ZnO/Ag(10% NPs) sous éclairage par une lampe halogène (lumière blanche) par les conclusions suivantes :

- Comme pour ZnO pur, la photodégradation de la solution CI est moins efficace qu'avec une source UV.
- La température n'a pas d'effet notable sur la dégradation de la solution CI.
- La combinaison d'un rayonnement visible et d'un rayonnement IR permet la photodégradation de la solution CI, mais toujours moins efficacement qu'avec une source UV.

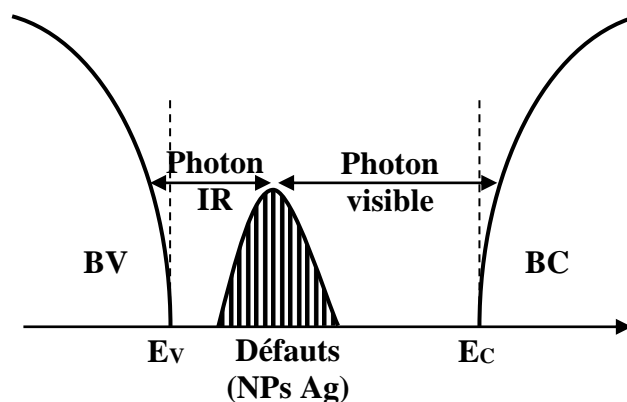


Figure V.15 : Représentation schématisée des états intermédiaires créés par les NPs Ag dans la bande interdite de ZnO.

Nous sommes donc amenés à penser que les NPs Ag créent des états intermédiaires dans la bande interdite de ZnO (figure V.15) par les contraintes que produit leur insertion dans la matrice ZnO. Ces états servent de relais pour le couplage entre un photon IR et un photon visible et le passage des électrons de la bande valence vers la bande de conduction. Ce phénomène peut se conjuguer à un effet plasmonique, une autre propriété relative aux NPs Ag que nous évoquerons par la suite.

V.7 PHOTODEGRADATION DU CARMIN D'INDIGO DANS LES CONDITIONS NATURELLES

V.7.1 Photodégradation sous rayonnement solaire

Un des objectifs de ce travail est de faire fonctionner nos photocatalyseurs avec la ressource solaire. La mesure du spectre solaire en plein été, sous une température ambiante de 37 °C, un indice UV de 6 et une irradiance de 90 000 lx est présentée dans la figure V.16.

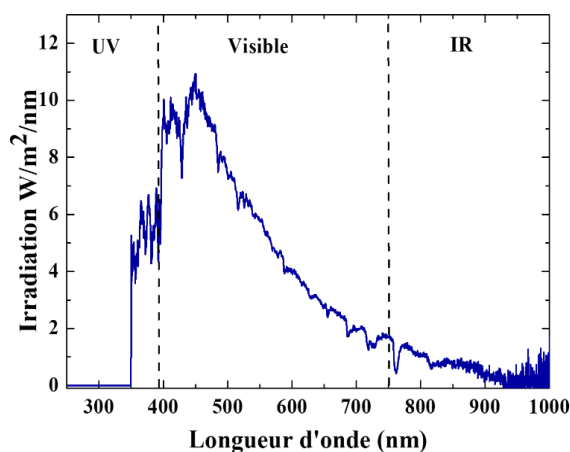


Figure V.16 : Spectre solaire enregistré le jour des mesures de photodégradation.

Les résultats de la photodégradation solaire de la solution CI par ZnO/Ag(10% NPs) sont présentés dans la figure V.17b. A titre de comparaison, nous avons effectué les mêmes mesures avec un film mince de ZnO pur comme photocatalyseur (figure V.17a). Au bout de 4 h d'exposition au soleil, la figure V.17b montre une quasi-complète dégradation du colorant avec le photocatalyseur ZnO/Ag(10% NPs). L'intensité d'éclairage par le soleil (entre 11h et 14h) était de 90 000 lx. Les résultats obtenus pour la dégradation de la solution CI par ZnO pur et ZnO/Ag(10% NPs) sont présentés sur la figure V.18).

La figure V.18 compare l'efficacité de dégradation photocatalytique des deux photocatalyseurs au cours des 4 h d'irradiation solaire. Elle montre la très bonne efficacité photocatalytique de ZnO/Ag(10 % NPs), qui atteint 97 % après 4h d'irradiation solaire. La constante de vitesse de dégradation obtenue avec ZnO/Ag(10% NPs) est de $15 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ contre $6 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ dans le cas de ZnO pur.

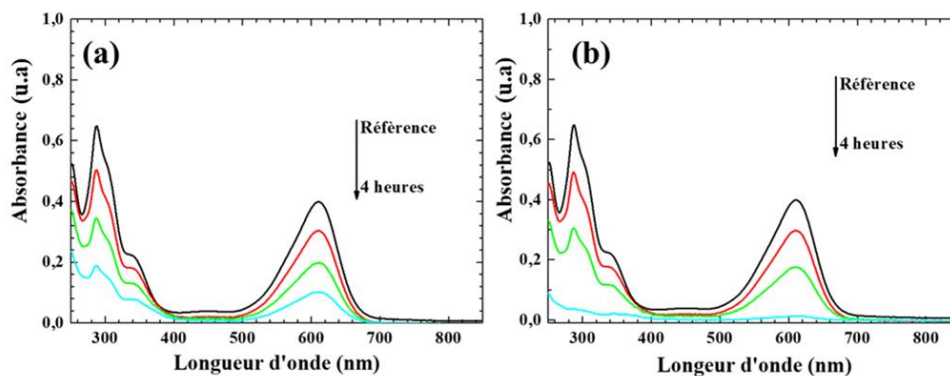


Figure V.17 : Evolution au cours du temps du spectre d'absorbance d'une solution CI sous irradiation solaire en présence film mince de ZnO pur (a) et d'un film mince ZnO/Ag(10%NPs) (b).

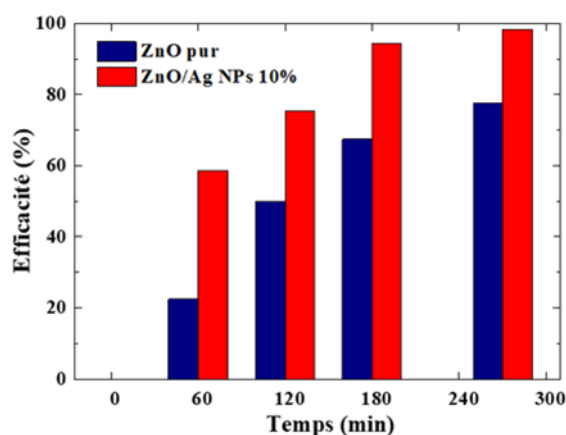


Figure V.18 : Evolution au cours du temps de l'efficacité de photodégradation d'une solution CI sous irradiation solaire par un film mince ZnO/Ag(10%NPs) et par un film de ZnO pur.

V.7.2 Solution de colorant à base d'eau de la Somme

Comme le photocatalyseur est destiné à traiter des eaux d'effluents, nous avons donc préparé une solution CI de concentration initiale égale à 6.6 mg/L, en utilisant l'eau de la Somme et en gardant le même volume de solution à dégrader. La surface du photocatalyseur utilisé reste la même (1,5 cm x 1,5 cm).

La figure V.19.a montre l'évolution au cours du temps du spectre d'absorbance, sous irradiation solaire, d'une solution CI à base d'eau de la Somme, en présence d'un photocatalyseur ZnO/Ag(10% NPs) ainsi que l'efficacité de photodégradation. Une dégradation totale du colorant est obtenue au bout de 3h50 d'irradiation solaire, avec une vitesse de dégradation élevée de $24 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. Cette performance doit être attribuée à différents effets tels que la valeur du pH de la solution (pH = 7,8), une probable contribution des bactéries et des micro-algues présentes dans l'eau de la Somme qui soutiennent la dégradation du colorant simultanément avec la photocatalyse. Ce dernier effet nécessiterait une étude plus approfondie pour évaluer l'ampleur de sa contribution.

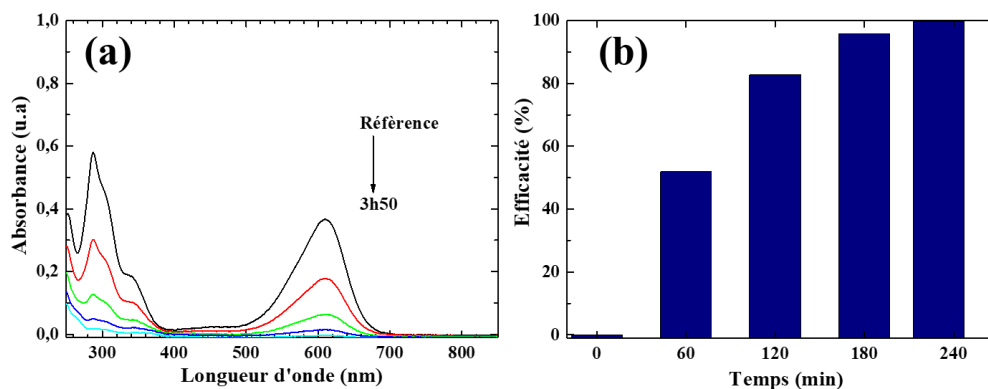


Figure V.19 : Evolution au cours du temps du spectre d'absorbance (a) et de l'efficacité de photodégradation (b), d'une solution CI à base d'eau de la Somme, sous irradiation solaire et en présence d'un photocatalyseur ZnO/Ag(10% NPs).

V.8 REUTILISATION DES PHOTOCALYSEURS ZnO/Ag(NPs)

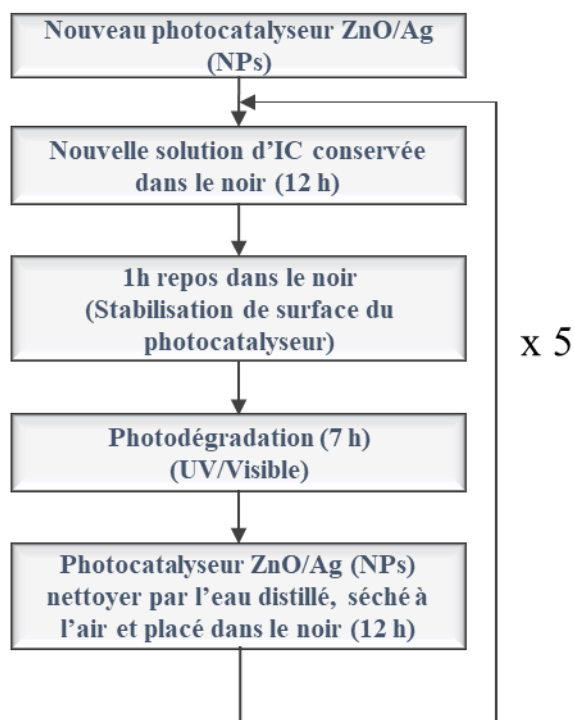


Figure V.20 : Protocole suivi dans l'étude de la réutilisation du photocatalyseur ZnO/Ag(NPs).

La stabilité des performances photocatalytiques et la réutilisation sont des paramètres déterminants dans le choix d'un photocatalyseur. Les expériences de photodégradation de la solution CI par le photocatalyseur ZnO/Ag(10% NPs) ont été répétées au cours de 5 cycles de 7 h chacun. A chaque cycle, le photocatalyseur est soigneusement nettoyé à l'eau désionisée puis séché à l'air libre et à température ambiante. La solution CI est préparée et conservée dans le noir. Afin de stabiliser la surface du photocatalyseur, il est conservé à l'abri de la lumière avant son utilisation. Le protocole suivi est schématiquement décrit dans la figure V.20.

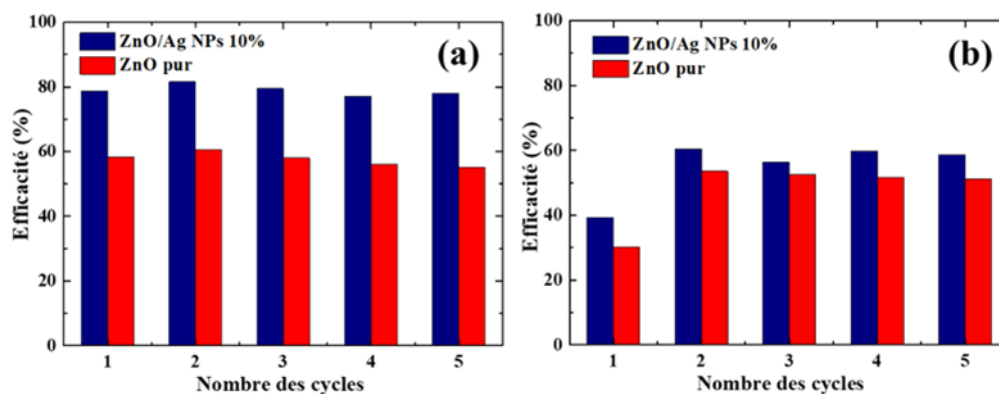


Figure V.21 : Efficacité de photodégradation d'une solution CI sous éclairage UV (a) et en lumière blanche (b) par un photocatalyseur ZnO/Ag(10% NPs) et un photocatalyseur en ZnO pur durant 5 cycles de 7 h.

La figure V.21 résume les résultats des expériences des tests de réutilisation obtenus avec le photocatalyseur ZnO/Ag(10% NPs) et les compare à ceux obtenus avec un photocatalyseur en ZnO pur. De cette figure on peut tirer les conclusions suivantes :

- Les deux photocatalyseurs montrent une bonne stabilité, en termes d'efficacité de photodégradation, durant les 5 cycles de 7 h d'utilisation, aussi bien sous éclairage UV qu'en éclairage avec une lumière blanche. Dans ce dernier cas, le premier cycle est un cycle d'activation.
- Sous irradiation UV, la performance photocatalytique de ZnO/Ag(10% NPs) est nettement meilleure que celle de ZnO pur. Son efficacité de photodégradation atteint 80 % contre 60 % pour ZnO pur.
- Eclairés dans le visible, l'efficacité photocatalytique des deux photocatalyseurs est plus réduite.
- Le premier cycle, notamment sous éclairage visible, semble être une étape d'activation de la surface de l'échantillon puisque l'efficacité passe de 40 % à 60 % après ce premier cycle.

La figure V.22 montre l'évolution de l'efficacité photocatalytique sous irradiation solaire de la dégradation d'une solution CI préparée avec de l'eau désionisée (figure V.22a) ou de l'eau de la Somme (figure V.22b). Dans le cas d'une solution de colorant avec de l'eau désionisée, le photocatalyseur ZnO/Ag(10% NPs) atteint 100 % d'efficacité dès le 2^{ème} cycle. L'efficacité du photocatalyseur de ZnO pur n'atteint pas 80 %. Ces valeurs restent stables au cours des cycles suivants. Dans le cas d'une solution de colorant préparée avec de l'eau de la Somme, l'efficacité avec le photocatalyseur ZnO/Ag(10 % NPs) atteint 100 % après les 4 h de photodégradation du 1^{er} cycle. Elle diminue de 15 % au bout des 5 cycles. Avec le photocatalyseur de ZnO pur, l'efficacité photocatalytique initiale proche de 80 % au 1^{er} cycle, diminue à 60 % après les 5 cycles. Cette diminution suggère que les contaminants de l'eau de la Somme peuvent inhiber les sites actifs à la surface du photocatalyseur au cours du temps. En

effet, l'aspect de la surface du photocatalyseur change après son utilisation avec cette eau de pH= 7,8. Cette modification de surface est probablement due à une contamination et/ou à une corrosion de la surface du photocatalyseur [15]. Le résultat de photodégradation de la solution CI sous irradiation solaire est similaire à celui d'autres auteurs [16] utilisant des photocatalyseurs plus compliqués à élaborer (nanostructures de ZnO, co-dopage, ...). Ainsi, dans une solution de pH compris entre 7 et 9, un photocatalyseur en poudre de ZnO multi-dopé présente une forte stabilité durant 4 cycles de photo dégradation sous irradiation solaire [16].

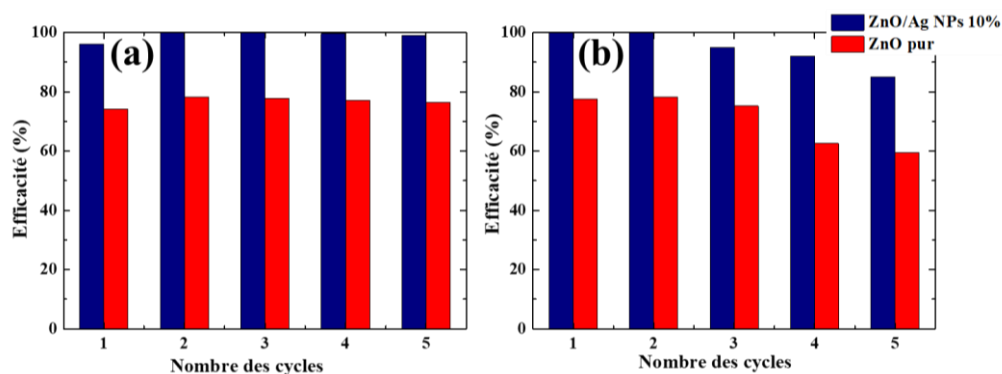


Figure V.22 : Efficacité de photodégradation par un photocatalyseur ZnO/Ag(10%NPs) sous éclairage solaire d'une solution CI préparée avec de l'eau désionisée (a) et de l'eau de la Somme (b), durant 5 cycles de 4 h

V.9 ANALYSE DES RESIDUS DE DEGRADATION DU CARMIN D'INDIGO

Les mesures de chromatographie liquide haute performance (HPLC) ont été effectuées avec un chromatographe de type Perkin Elmer équipé d'un détecteur Flexar UV-visible. La phase mobile est un mélange méthanol-eau aux proportions 95-5. Trois solutions CI ont été analysées : Une solution initiale (non dégradée), une solution CI préparée avec de l'eau désionisée et une solution CI préparée avec de l'eau de la Somme. La photodégradation a duré 4 h sous le soleil. Trois composants ont été suivis au cours des mesures [17,18] et les résultats des analyses à la longueur d'onde 600 nm sont regroupés dans la figure V.23 :

- Le premier composant correspondant à la molécule de carmin d'indigo disulphonate (molécule caractéristique du composé),
- le second composant correspondant à la molécule de carmin d'indigo monosulfonate,
- et le troisième composant correspondant à la molécule d'indigotine (aucun groupement sulfonate).

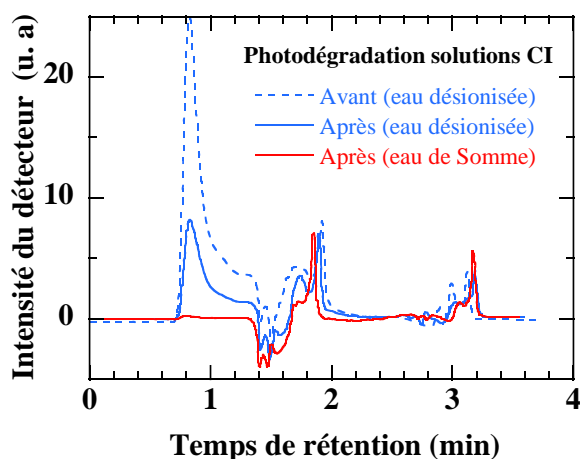


Figure V.23 : Spectres HPLC de la solution initiale CI, des produits de dégradation d'une solution avec de l'eau désionisée et des produits de dégradation d'une solution à base d'eau de la Somme.

Le premier pic à un temps de rétention (t_r) de 0,83 min qui correspond à la molécule de carmin d'indigo disulphonate apparaît dans les trois cas (avant et après la photodégradation de la solution à base d'eau désionisée et après la photodégradation de la solution à base d'eau de la Somme). L'intensité du détecteur à ce t_r , proportionnelle à l'absorbance de la molécule, est très forte (25) dans le spectre de la solution initiale. Elle diminue (8,2) dans le spectre des produits de la solution CI avec de l'eau désionisée et devient presque inexistante (0,15) dans le cas des produits de la solution avec l'eau de la Somme. Le deuxième pic autour de $t_r = 1,9$ min correspond au carmin d'indigo monosulphanate et son absorbance est pratiquement stable dans les 3 spectres. Le troisième pic apparaît à $t_r = 3,1$ min correspond à la molécule de l'indigotine et son intensité d'absorption augmente légèrement dans les cas des produits de dégradation. Les spectres chromatographiques des solutions des produits de dégradation ne révèlent la formation d'aucun nouveau produit. En conclusion il est possible d'affirmer qu'au cours de la photodégradation de la solution CI, la seule molécule qui se dégrade est celle du carmin d'indigo disulfanate, sans formation d'aucun nouveau produit, confirmant ainsi la minéralisation totale du colorant.

V.10 MECANISMES DE DEGRADATION DE LA SOLUTION DE CARMIN D'INDIGO

La photocatalyse hétérogène d'une solution de colorant par le photocatalyseur ZnO/Ag(NPs) conduit à la minéralisation totale de la molécule de colorant par des mécanismes différents selon le type d'éclairage [19, 20]. Dans le cas d'une irradiation UV, l'énergie d'excitation $h\nu$ est supérieure à l'énergie du gap E_g du photocatalyseur ($h\nu \geq E_g$). L'absorption de cette énergie génère les paires électrons (e^-) - trous (h^+) dans la bande de conduction (BC) et la bande de valence (BV) du semiconducteur, respectivement :

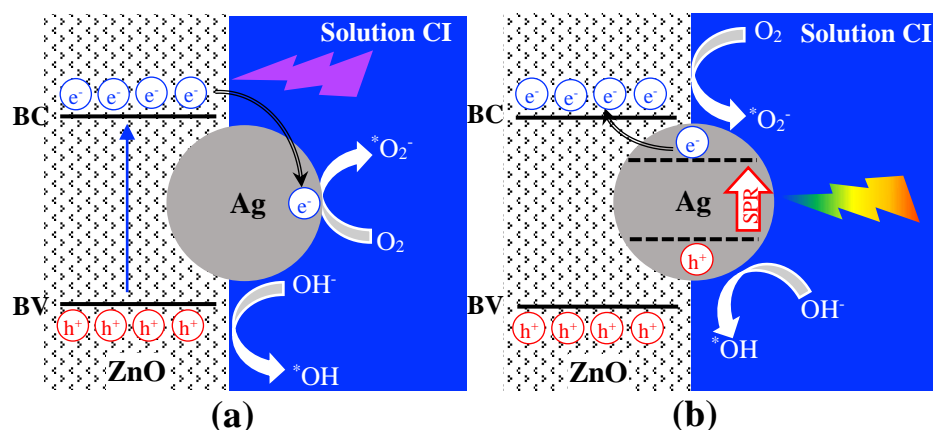
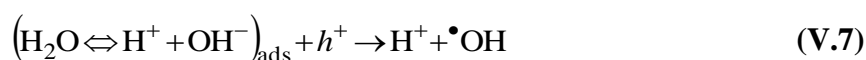


Figure V.24 : Schéma montrant le transfert d'électrons plausible dans ZnO/Ag(NPs) lors d'un éclairage avec une source UV (a) et visible (b) [21].



Les paires électron-trous photogénérés conduisent à des réactions d'oxydoréduction avec le dioxygène (O_2) et l'eau (H_2O) dans la solution aqueuse de colorant pour former des radicaux libres $\bullet\text{OH}$ et des anions de radicaux superoxyde $\bullet\text{O}_2^-$:



La dégradation de la molécule de colorant se fait par attaques successives des radicaux actifs jusqu'à la production de H_2O et de CO_2 et de molécules plus simples.

La présence des nanoparticules d'argent à la surface du film mince de ZnO produit une barrière Schottky (figure V.24a) [22]. Par conséquent, les NPs Ag se comportent comme des puits d'électrons qui constituent des sites pour attirer les électrons photogénérés, empêcher la recombinaison des paires électron-trou et augmenter leur durée de vie [19, 23] :



Les NPs Ag amélioreraient l'activité photocatalytique par l'augmentation de la durée de vie des paires électron-trou photogénérées. Notons qu'il y a une concentration (teneur) optimale de NPs Ag, dans notre cas est 10 % en rapport massique Ag/ZnO (figure V.8). Au-delà de cette concentration optimale en NPs d'Ag, la suraccumulation d'électrons sur les NPs Ag pourrait attirer les trous photo-générés, ce qui pourrait favoriser la recombinaison des porteurs de charges [19, 24, 25].

De plus, la vitesse de réaction photocatalytique dépend fortement d'autres propriétés telles que la taille des nanoparticules [23, 25], la morphologie de surface [26] et la structure et la qualité cristalline [23]. La meilleure qualité cristalline de ZnO est obtenue avec 10 % de NPs Ag, teneur à laquelle est obtenue la meilleure constante de vitesse de photodégradation. La

diminution de la constante de vitesse au-delà de cette concentration optimale est probablement due à la détérioration de la structure cristalline. De plus, la surface spécifique présente un facteur très important pour l'activité photocatalytique. Une forte concentration en NPs Ag (> 10 %) peut réduire la disponibilité des sites à la surface du semiconducteur pour l'absorption de la lumière et l'adsorption des polluants, diminuant ainsi l'efficacité catalytique du photocatalyseur.

Par ailleurs, l'insertion des NPs Ag dans la matrice de ZnO donne naissance à des états associés aux défauts générés, une absorption sous le gap et par conséquent un rétrécissement de la bande interdite du matériau. Ces effets contribuent à l'amélioration de l'absorption dans le domaine visible et par conséquent l'activité photocatalytique. Le couplage IR-visible, mis en évidence sur la figure V.11, a un effet important sur la dégradation sous irradiation visible. Ce phénomène reste très peu abordé dans la littérature. En guise d'explication, nous proposons que les états créés dans la bande interdite du semiconducteur par les NPs Ag incrustées dans le film de ZnO, à des énergies compatibles, permettent à un électron après absorption d'un photon IR puis d'un photon visible d'arriver à la bande de conduction.

D'autres phénomènes liés aux NPs peuvent avoir des effets bénéfiques sur les performances photocatalytiques du nanocomposite [28, 29]. La résonance de plasmons de surface des NPs Ag sous irradiation visible, peut créer un champ électrique intense localisé à la surface du film photocatalyseur (figure V.24b). Le transfert d'électrons des NPs Ag excitées vers ZnO, facilité par les plasmons de surface de l'argent, peut générer des paires électron-trou et activer l'oxygène à la surface de ZnO. Tous ces effets, renforcés par une teneur en NPs Ag croissante, expliquent l'amélioration continue des performances photocatalytiques observées sous illumination en lumière blanche.

V.11 AUTRES APPLICATIONS DE PHOTODEGRADATION

V.11.1 Solution de méthylorange

V.11.1.a *Eclairement par une source UV*

Des essais de photodégradation d'une solution de méthylorange (MO) de volume 5 mL et de concentration 5 mg/L ont été effectués sous irradiation UV, en utilisant un photocatalyseur en couche mince à base de ZnO pur et ZnO/Ag(10% NPs). Le protocole expérimental reste le même que celui décrit dans le cas de la solution CI. La figure V.25 montre les spectres d'absorbance de la solution MO en présence de ZnO pur (figure V.25a) et du photocatalyseur ZnO/Ag(10% NPs) (figure V.25b).

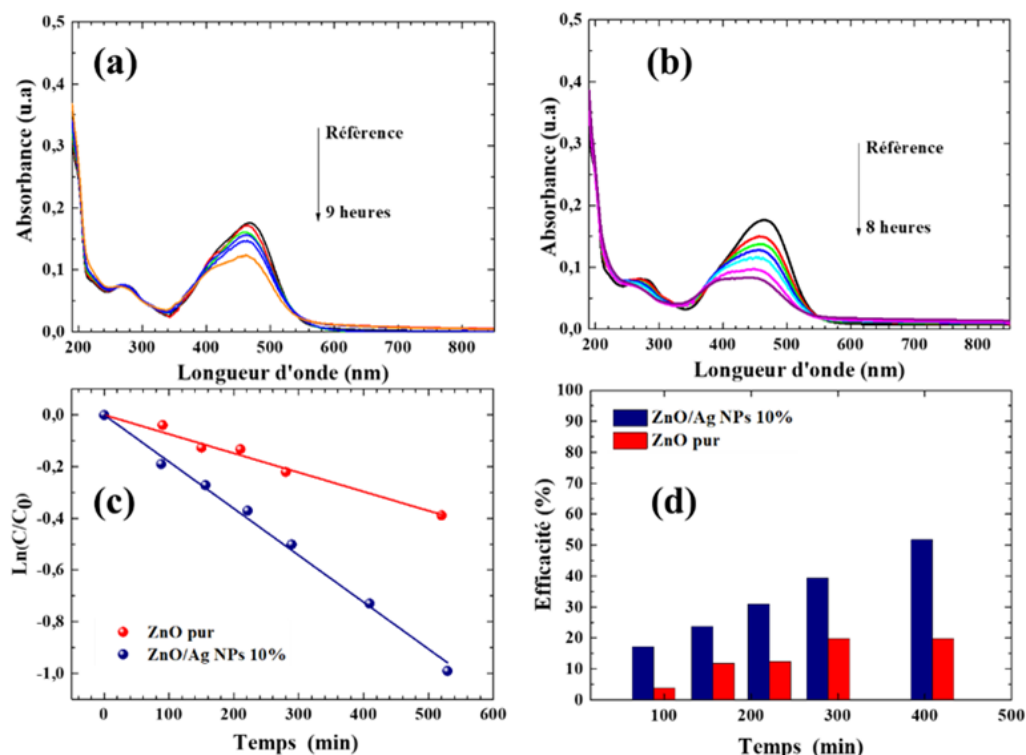


Figure V.26 : Evolution au cours du temps du spectre d'absorbance d'une solution MO sous irradiation visible+IR en présence d'un photocatalyseur ZnO pur (a), ZnO/Ag(10%NPs) (b). Cinétique de dégradation (c) et évolution de l'efficacité photocatalytique (d).

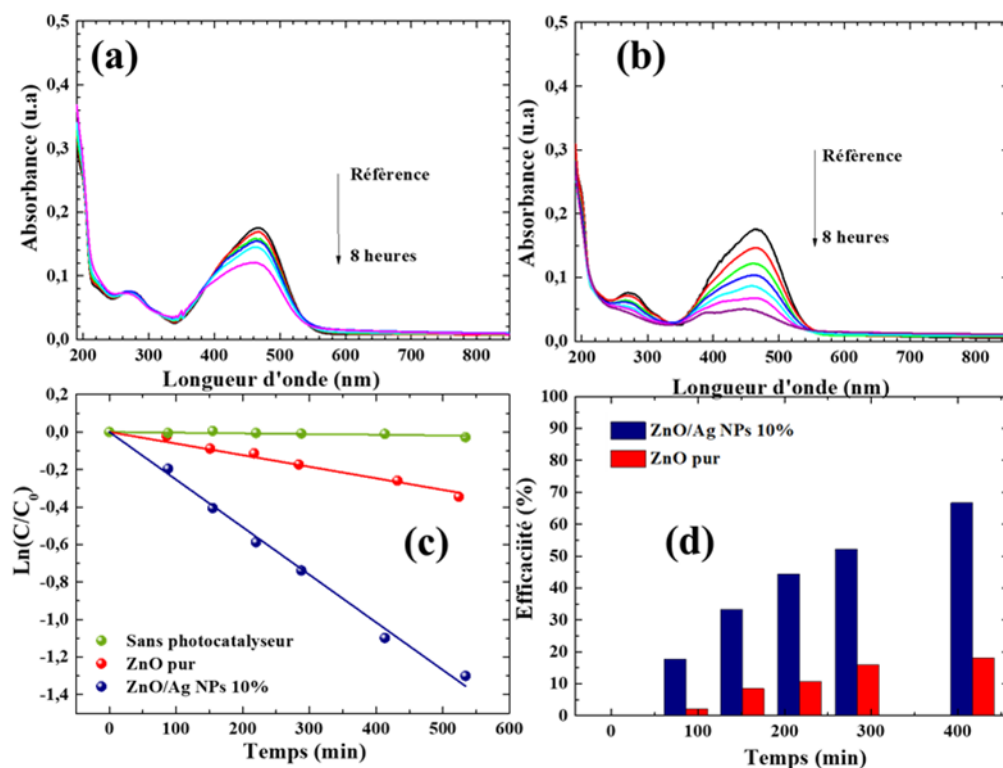


Figure V.25 : Evolution du spectre d'absorbance d'une solution MO sous irradiation UV en présence d'un photocatalyseur ZnO pur (a) et ZnO/Ag(10 % NPs) (b). Cinétique de dégradation (c) et évolution de l'efficacité photocatalytique (d).

L'évolution de l'aire de la bande à 464 nm caractéristique de MO pendant les 8 h de traitement (figures V.25a et V.25b) montre que le nanocomposite ZnO/Ag(10 % NPs) est plus performant que ZnO pur dans la photodégradation de la solution MO. Ce résultat confirme les résultats obtenus avec la solution CI. En l'absence de photocatalyseur, la solution MO reste stable sous irradiation UV (figure V.25c). La constante de vitesse de dégradation de $25,4 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ obtenue avec ZnO/Ag(10% NPs) contre $6,4 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ pour ZnO pur, confirme l'avantage du nanocomposite. L'évolution de l'efficacité photocatalytique (figure V.25d) confirme également la supériorité de ZnO/Ag(10 % NPs). Au bout de 6 h de photodégradation de la solution MO, une efficacité de 65 % est atteinte avec ZnO/Ag(10 % NPs), alors qu'elle ne dépasse pas 18 % avec ZnO pur.

L'amélioration photocatalytique par les NPs Ag a été rapportée par d'autres auteurs utilisant d'autres photocatalyseurs dans la dégradation d'une solution MO. Ainsi, l'ajout de NPs Ag a apporté une amélioration de 12 % des performances photocatalytiques de films $\text{InVO}_4/\text{TiO}_2$ [28] et 20 % dans le cas de films de TiO_2 [29].

V.11.1.b *Eclairage par une lampe halogène avec un filtre UV*

La figure V.26 illustre les résultats de la photodégradation de la solution MO avec la partie visible+IR du spectre d'une lampe halogène 450 W.

Dans le cas de ZnO pur, la constante de vitesse de $7 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ et de sa valeur sous illumination UV. Dans le cas de ZnO/Ag(10% NPs), la constante de vitesse augmente de manière conséquente et atteint $18,8 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ avec une efficacité photocatalytique de l'ordre de 50 %. Cette valeur est le double de celle obtenue lors de la photodégradation de solution CI dans les mêmes conditions expérimentales (25 %). Notre photocatalyseur est plus performant dans la dégradation d'un colorant de type azoïque qu'indigoïde.

V.11.2 *Solution de substance médicamenteuse*

Nous avons effectué les mêmes expériences en utilisant le même protocole expérimental dans le cas d'une solution d'amoxicilline de concentration 5 mg/L. La figure V.27 illustre les résultats des expériences de photodégradation sous illumination visible+IR.

Le photocatalyseur de ZnO pur ne dégrade l'amoxicilline ni sous irradiation UV ni sous éclairage avec la lampe halogène équipée de son filtre UV (irradiation visible +IR) (figure V.27a). Il faudra utiliser une source UV de longueur d'onde encore plus petite pour obtenir cette photodégradation avec ZnO pur [10]. Avec le nanocomposite ZnO/Ag(10% NPs) (figure V.27b), une dégradation de l'amoxicilline avec une constante de vitesse de $18 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ est obtenue sous irradiation UV. C'est encore un effet des NPs Ag qui améliore les performances photocatalytiques dans la dégradation d'une substance médicamenteuse.

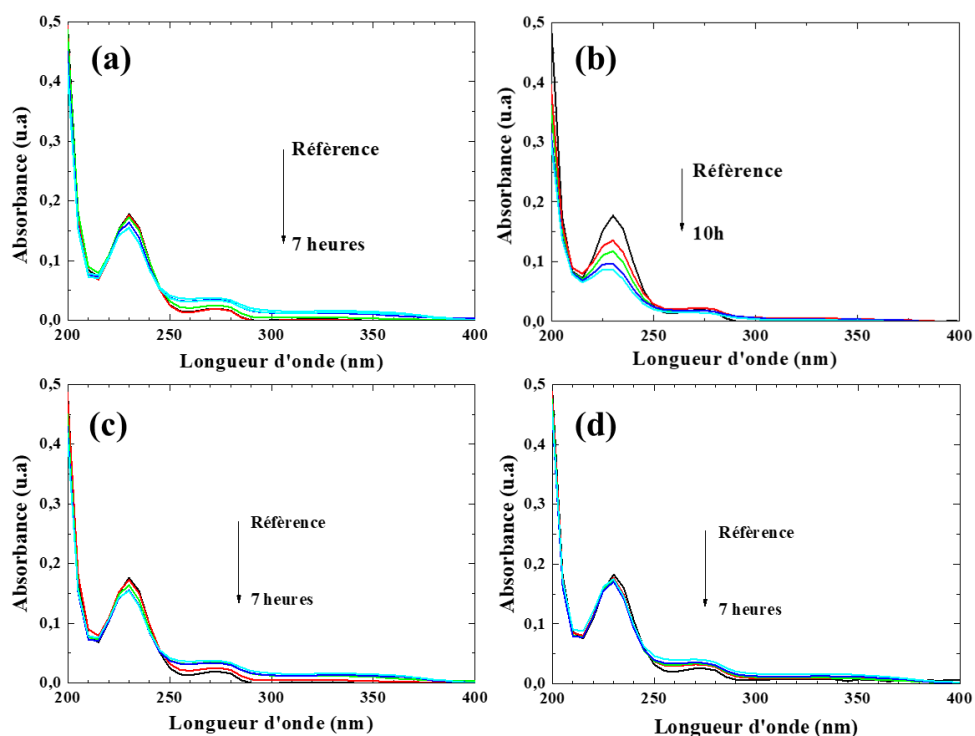


Figure V.27 : Evolution au cours du temps du spectre d'absorbance d'une solution d'amoxicilline sous irradiation UV en présence d'un photocatalyseur ZnO pur (a), ZnO/Ag(10 % NPs) (b) et sous irradiation visible+IR avec ZnO pur (c) et ZnO/Ag(10%NPs) (d).

V.12 CONCLUSIONS

L'efficacité photocatalytique dépend du type de photocatalyseur, de la nature de la molécule à dégrader et des conditions expérimentales (puissance lumineuse, surface du photocatalyseur, concentration de la solution, pH, ...). La comparaison des performances photocatalytiques de nos photocatalyseurs avec celles de la littérature n'est pas chose aisée car les conditions expérimentales sont le plus souvent différentes (ou peu détaillées).

La stabilité et l'efficacité photocatalytique représentent un facteur important pour les applications industrielles. Actuellement, il y a une compétition entre les performances des photocatalyseurs en poudre et ceux en couche mince. D'après la littérature, la performance photocatalytique des photocatalyseurs en poudre est beaucoup plus efficace que les photocatalyseurs en couche mince car il y a plus de surface active avec les poudres, ajouté à cela le fait que le photocatalyseur soit en suspension dans toute la solution à traiter. Cependant, la récupération des nanopoudres pour leur réutilisation peut, parfois, s'avérer difficile. En revanche, les photocatalyseurs en couche mince sont efficaces pour de longues durées de photodégradation et sont facilement "récupérables".

Durant ce travail, nous nous sommes focalisés sur la photodégradation du carmin d'indigo [30]. Ce colorant est très utilisé par les industriels mais peu étudié en dégradation. Nos résultats montrent une bonne efficacité photocatalytique de notre photocatalyseur ZnO/Ag(10 % NPs)

sous irradiation UV et surtout sous irradiation solaire (UV+visible+IR). Nous avons obtenu, après 4 heures d'exposition au soleil, une dégradation qui dépasse les 95 %. L'utilisation d'une eau "sale" (de l'eau de fleuve/rivière) pour fabriquer notre solution altère peu les propriétés catalytiques de notre film lors des premiers cycles de dégradation. Notons que dans la littérature il y a peu de travaux sur la photodégradation des polluants en utilisant de l'eau "normale" (eau de rivière).

Le pH est un paramètre souvent utilisé pour améliorer la capacité photocatalytique [31, 32]. Mais nous avons choisi de travailler avec un pH neutre (7.2), celui de notre solution de colorant. Ce choix a été fait pour différentes raisons :

- Les colorants peuvent se dégrader efficacement à pH neutre [33].
- Limiter le nombre de manipulations à effectuer avant le traitement.
- Ne pas devoir neutraliser les solutions après traitement.
- Nos photocatalyseurs sont moins stables en milieu acide ou basique.

La performance photocatalytique de notre nanocomposite en couche mince a été testée sur deux types de colorants : un colorant de la famille indigoïde de chromophore " $-N-C=C-N-$ " et un colorant azoïque de chromophore " $-C-N=N-C-$ ". Sous lumière UV et visible+IR, nos nanocomposites ont montré une excellente photodégradation dans le cas du carmin d'indigo (CI), une photodégradation notable dans le cas du méthylorange (MO) et une faible photodégradation de l'amoxicilline. Nos films de ZnO pur dégradent, sous rayonnement UV, efficacement la solution CI, très partiellement celle de MO et pas du tout l'amoxicilline. On en déduit que les NPs Ag non seulement améliorent l'efficacité du ZnO mais aussi mettent en place des mécanismes de dégradation additionnels permettant de dégrader plusieurs familles de colorants sous différents types de rayonnement.

Un mécanisme de dégradation du carmin d'indigo (jusqu'à la minéralisation complète) par TiO_2 sous irradiation UV a été proposé [20]. Dans ce mécanisme, les radicaux libres $\bullet O_2^-$ et $\bullet OH$ attaquent les deux groupes sulfonates pour former des ions SO_4^{2-} . Cela est observé dans nos mesures HPLC qui montrent la disparition du pic de la molécule de carmin d'indigo disulfanate. Mais ce qui est surprenant dans notre cas, est que le nombre de molécules d'indigoïde et de carmin d'indigo monosulfite dans nos solutions ne change pas, ce qui semble indiquer que notre molécule de carmin d'indigo disparaît totalement. Une explication pourrait être que, dans notre cas, la molécule produite après dégradation ne soit pas stable et se décompose intégralement sans produire de molécules intermédiaires. Des mesures complémentaires, par spectroscopie de masse, sont nécessaires pour mieux définir les produits de dégradation de la solution.

La faible photodégradation de l'amoxicilline a déjà été observée par différents groupes qui ont tous conclu à la nécessité de travailler avec un pH non neutre [31, 32] ou avec une source UV de plus faible longueur d'onde pour l'améliorer.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Anthony Lelong (2018). *Élaboration et caractérisation de couches minces nanocomposites cuivre/carbone : application à la dégradation de colorant en solution aqueuse*. Thèse de doctorat de l'Université de Picardie-Jules Verne.
- [2] Sousa, M.M., Miguel, C., Rodrigues, I., Parola, A. J., Pina, F., Seixas de Melo, J.S., & Melo, M.J. (2008). A photochemical study on the blue dye indigo: from solution to ancient Andean textiles. *Photochemical & Photobiological Sciences*, 7(11), 1353-1359.
- [3] Pramodini, S., & Poornesh, P. (2014). Third-order nonlinear optical response of indigo carmine under 633 nm excitation for nonlinear optical applications. *Optics & Laser Technology*, 63, 114-119.
- [4] Raizada, P., Singh, P., Kumar, A., Sharma, G., Pare, B., Jonnalagadda, S.B., & Thakur, P. (2014). Solar photocatalytic activity of nano-ZnO supported on activated carbon or brick grain particles: role of adsorption in dye degradation. *Applied Catalysis A: General*, 486, 159-169.
- [5] Kaneva, N.V., Dimitrov, D.T., & Dushkin, C.D. (2011). Effect of nickel doping on the photocatalytic activity of ZnO thin films under UV and visible light. *Applied Surface Science*, 257(18), 8113-8120.
- [6] Uzunova-Bujnova, M., Dimitrov, D., Radev, D., Bojinova, A., & Todorovsky, D. (2008). Effect of the mechanoactivation on the structure, sorption and photocatalytic properties of titanium dioxide. *Materials Chemistry and Physics*, 110(2-3), 291-298.
- [7] Lakhheba, H., Puzenata, E., Houasb, A., Ksibib, M., Elalouib, E., Guillarda, C., Herrmann, J. (2002). Dégradation photocatalytique de divers types de colorants (Alizarine S, Crocéine Orange G, Rouge de méthyle, Rouge Congo, Bleu de méthylène) dans l'eau par Titania irradié aux UV. *Catalyse appliquée B : Environnement*, 39 (1), 75-90.
- [8] Hu, C., Jimmy, C.Y., Hao, Z., & Wong, P.K. (2003). Effects of acidity and inorganic ions on the photocatalytic degradation of different azo dyes. *Applied catalysis B: environmental*, 46(1), 35-47.
- [9] Ananda, S., Gowda, N.M.M., & Raksha, K.R. (2014). Synthesis of niobium doped ZnO nanoparticles by electrochemical method: characterization, photodegradation of indigo carmine dye and antibacterial study. *Advances in Nanoparticles*, 3(04), 133.
- [10] Boussatha, N., Gilliot, M., Ghoualem, H., & Martin, J. (2018). Formation of nanogranular ZnO ultrathin films and estimation of their performance for photocatalytic degradation of amoxicillin antibiotic. *Materials Research Bulletin*, 99, 485-490.
- [11] Liu, C.C., Hsieh, Y.H., Lai, P.F., Li, C.H., & Kao, C.L. (2006). Photodegradation treatment of azo dye wastewater by UV/TiO₂ process. *Dyes and Pigments*, 68(2-3), 191-195.
- [12] Sakthivel, S., Neppolian, B., Shankar, M. V., Arabindoo, B., Palanichamy, M., & Murugesan, V. (2003). Solar photocatalytic degradation of azo dye: comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and TiO₂. *Solar energy materials and solar cells*, 77(1), 65-82.
- [13] Lelong, A., Zeinert, A., & Lejeune, M. (2017). Copper in polymer matrix: application for catalytic degradation of dyes. *8th International Workshop on Polymer Metal Nanocomposites, Prague, Czech Republic*.

- [14] Chen, H., Ku, J., & Wang, L. (2019). Thermal catalysis under dark ambient conditions in environmental remediation: fundamental principles, development, and challenges. *Chinese Journal of Catalysis*, 40(8), 1117-1134.
- [15] Hinde, S. Patil, d., Kim, G.-D. et Shrivastava, V. (2019). Photocatalyseur ZnO multi-dopé pour la dégradation induite par le soleil du colorant carmin d'indigo et en tant qu'agent antimicrobien. *J. Inorg. Organomètre. Polym. Mater.* 30, p. 1141-1152.
- [16] Shinde, S.G., Patil, M. P., Kim, G.D., & Shrivastava, V.S. (2020). Multi-doped ZnO photocatalyst for solar induced degradation of indigo carmine dye and as an antimicrobial agent. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 30(4), 1141-1152.
- [17] You, X., Chen, F., Zhang, J., & Anpo, M. (2005). A novel deposition precipitation method for preparation of Ag-loaded titanium dioxide. *Catalysis Letters*, 102(3), 247-250.
- [18] De Keijzer, M., van Bommel, M.R., Keijzer, R.H.D., Knaller, R., & Oberhumer, E. (2012). Indigo carmine: Understanding a problematic blue dye. *Studies in Conservation*, 57(sup1), S87-S95.
- [19] Lu, W., Gao, S., & Wang, J. (2008). One-pot synthesis of Ag/ZnO self-assembled 3D hollow microspheres with enhanced photocatalytic performance. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(43), 16792-16800.
- [20] Vautier, M., Guillard, C., & Herrmann, J. M. (2001). Photocatalytic degradation of dyes in water: case study of indigo and of indigo carmine. *Journal of Catalysis*, 201(1), 46-59
- [21] Khiari, M., Gilliot, M., Lejeune, M., Lazar, F., & Hadjadj, A. (2021). Effects of Ag nanoparticles on zinc oxide photocatalytic performance. *Coatings*, 11(4), 400.
- [22] Raji, R., Sibi, K.S., & Gopchandran, K.G. (2018). ZnO: Ag nanorods as efficient photocatalysts: Sunlight driven photocatalytic degradation of sulforhodamine B. *Applied Surface Science*, 427, 863-875.
- [23] Henderson, M.A. (2011). A surface science perspective on TiO₂ photocatalysis. *Surface Science Reports*, 66(6-7), 185-297.
- [24] Madhavi, V., & Kondaiah, P. (2018). Influence of silver nanoparticles on titanium oxide and nitrogen doped titanium oxide thin films for sun light photocatalysis. *Applied Surface Science*, 436, 708-719.
- [25] Duraimurugan, J., Kumar, G.S., Maadeswaran, P., Shanavas, S., Anbarasan, P.M., & Vasudevan, V. (2019). Structural, optical and photocatalytic properties of zinc oxide nanoparticles obtained by simple plant extract mediated synthesis. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 30(2), 1927-1935.
- [26] Sanakousar, F.M., Vidyasagar, C., Jiménez-Pérez, V.M., & Prakash, K. (2022). Recent progress on visible-light-driven metal and non-metal doped ZnO nanostructures for photocatalytic degradation of organic pollutants. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 140, 106390.
- [27] Christopher, P., Ingram, D.B., & Linic, S. (2010). Enhancing photochemical activity of semiconductor nanoparticles with optically active Ag nanostructures: photochemistry mediated by Ag surface plasmons. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(19), 9173-9177.
- [28] Ge, L., Xu, M., & Fang, H. (2006). Photo-catalytic degradation of methyl orange and formaldehyde by Ag/InVO₄-TiO₂ thin films under visible-light irradiation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 258(1-2), 68-76.
- [29] Tariq, M.K., Riaz, A., Khan, R., Wajid, A., Haq, H.U., Javed, S., ... & Islam, M. (2019). Comparative study of Ag, Sn or Zn doped TiO₂ thin films for photocatalytic degradation of methylene blue and methyl orange. *Materials Research Express*, 6(10), 106435.

-
- [30] Khiari, M., Gilliot, M. Lejeune, M., Lazar F., et Hadjadj A. (2021). ZnO/Ag Nanocomposite Thin Films: A Promising Approach for Dye Degradation. *Aspects Min Miner Sci.* 7(3). AMMS. 000665. 2021. DOI: 10.31031/AMMS.2021.07.000665
- [31] Majumder, S., Chatterjee, S., Basnet, P., & Mukherjee, J. (2020). ZnO based nanomaterials for photocatalytic degradation of aqueous pharmaceutical waste solutions— A contemporary review. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 14, 100386.
- [32] Dela Rosa, F.M., Papac, J., Garcia-Ballesteros, S., Kovačić, M., Katančić, Z., Kušić, H., & Božić, A.L. (2021). Solar Light Activation of Persulfate by TiO₂/Fe₂O₃ Layered Composite Films for Degradation of Amoxicillin: Degradation Mechanism, Matrix Effects, and Toxicity Assessments. *Advanced Sustainable Systems*, 5(11), 2100119.
- [33] Daneshvar, N., Salari, D., & Khataee, A.R. (2004). Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO₂. *Journal of photochemistry and photobiology A: chemistry*, 162(2-3), 317-322.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Ce travail est une contribution à la recherche de photocatalyseurs performants, simples, peu chers à fabriquer et susceptibles d'exploiter la ressource solaire pour leur fonctionnement. Le savoir-faire acquis au laboratoire MATIM, depuis une décennie, dans l'élaboration de films très minces de ZnO par voie sol-gel couplée au spin-coating, a conduit naturellement à opter pour ce matériau. Les qualités de ZnO en termes de non-toxicité, de stabilité chimique et de performances photocatalytiques, essentiellement dans l'UV, justifient cette option. La consolidation de ses propriétés photocatalytiques et leur extension au visible nous a amenés à élaborer un photocatalyseur sous forme d'un film mince nanocomposite dont ZnO est la matrice et les charges des nanoparticules (NPs) d'argent.

La première étape de ce travail a été l'étude de l'influence des paramètres clés du dépôt par sol-gel couplé au spin-coating sur les propriétés morphologiques, structurales et optiques de la matrice ZnO dont l'épaisseur ne dépasse pas la centaine de nanomètres. Nous avons ainsi sondé les effets de la concentration en précurseurs ZnO, de la teneur en agent chélateur et du type de substrat. Nous avons également testé trois types de solvant dans la perspective d'utiliser le moins toxique. Cette étude nous a permis d'optimiser nos conditions expérimentales pour obtenir des films minces de ZnO, denses, d'excellente qualité cristalline et de morphologie nanogranulaire propice à une surface active accrue pour la photocatalyse. Par ailleurs, elle nous a également permis de présenter un modèle de croissance pour nos films de ZnO. Selon ce modèle, l'interaction entre le substrat et la solution de précurseurs au cours du cycle de dépôt par spin-coating, le développement des grains par coalescence lors des étapes de pré-recuit et de recuit final sont les paramètres déterminants de la morphologie nanogranulaire finale.

Fort de ces résultats, nous avons élaboré des nanocomposites ZnO/Ag(NPs) en couches minces par insertion directe de NPs Ag (taille moyenne 20 nm) dans la solution de précurseurs. Le résultat, par notre procédé sol-gel couplé au spin-coating, a été un film nanocomposite avec des NPs Ag, d'une taille de l'ordre de 100 nm, uniformément réparties sur la surface sans altération des bonnes propriétés de la matrice ZnO. Ce changement de taille est probablement dû à la température de recuit de 550 °C. Cette configuration où les nanoparticules sont en contact direct avec la solution à décontaminer a permis d'obtenir des performances photocatalytiques très concluantes et reproductibles pendant plusieurs cycles d'utilisation. Les différentes caractérisations effectuées aussi bien sur la solution de précurseurs que sur le film mince nanocomposite montrent que les NPs Ag restent stables en solution et qu'aucune oxydation ne les a affectées. Comme attendu, la présence des NPs Ag a amélioré l'absorption du film nanocomposite dans le visible.

Les performances photocatalytiques des films minces nanocomposites ZnO/Ag(NPs) ont été testées à travers la dégradation de solutions de carmin d'indigo. Ces photocatalyseurs ont montré une grande fiabilité après au moins 5 cycles de photodégradation de 7 h. La présence

des NPs Ag améliore les performances photocatalytiques de ZnO aussi bien dans l'UV que dans le visible. En faisant varier la teneur en NPs Ag dans le nanocomposite jusqu'à 30 % en pourcentage massique Ag/ZnO, nous avons mis en évidence un optimum à 10 % sous irradiation UV. Ces résultats suggèrent l'existence de mécanismes photocatalytiques différents dans l'UV et dans le visible. Le photocatalyseur ZnO/Ag(10 % NPs) a fait preuve d'une bonne efficacité dans le traitement de l'eau de la Somme en utilisant le rayonnement solaire ainsi que pour la photodégradation du méthylorange, un autre colorant, et d'un antibiotique (l'amoxicilline).

La continuité de ce travail est déjà envisagée à travers un deuxième projet réunissant les deux laboratoires partenaires. Ce projet met à profit le procédé original de fabrication mis au point et toute l'expérience acquise pour aborder les points suivants :

- L'utilisation de NPs Ag de plus petite taille (quelques nm au lieu de 20 nm) pour mieux exploiter leurs effets plasmoniques et améliorer davantage l'absorption du nanocomposite dans le visible.
- L'élaboration de nanocomposites à partir de NPs Cu. Le cuivre, métal moins noble que l'argent, pose plus de difficultés d'un point de vue chimique. Cependant, son coût plus faible et ses propriétés antibactériennes lui procurent d'autres avantages.
- Les effets des NPs Cu sur les propriétés optiques de ZnO et les propriétés photocatalytiques doivent être étudiés. Une étude en fonction de la taille des NPs Cu et de leur concentration sera nécessaire afin d'optimiser les propriétés du nanocomposite.
- L'utilisation d'un substrat "bon marché" et recyclable comme le verre est une perspective intéressante qui permettra de réduire davantage le coût du photocatalyseur et d'envisager son dépôt sur des surfaces plus importantes.

Nanocomposites en couches minces à base de ZnO chargé en nanoparticules d'argent : Application à la photocatalyse

Les rejets d'effluents industriels dans les eaux naturelles sont une des principales sources de pollution de l'eau. Ils présentent un réel danger pour les écosystèmes aquatiques et la santé en générale et doivent donc être traités avant tout rejet dans un milieu naturel. Parmi les techniques de traitement, les procédés de photo-oxydation présentent de nombreux avantages économiques et écologiques. Ce travail s'inscrit dans ce contexte : la dégradation de polluants grâce à des photocatalyseurs nanocomposites pouvant utiliser le rayonnement solaire comme source d'énergie. Ces photocatalyseurs sont des films minces de ZnO chargés par des nanoparticules d'argent (NPs Ag).

La première étape de ce travail a consisté à étudier les paramètres clés du dépôt sol-gel couplé au spin-coating pour contrôler les propriétés de la matrice ZnO. Elle a permis de mettre au point la recette d'un précurseur non-toxique. Le travail a ensuite porté sur l'étude des propriétés (morphologiques, microstructurales et optiques) de couches minces ZnO/Ag(NPs) et leur évolution en fonction de la charge en NPs Ag.

La photodégradation de polluants organiques en solution aqueuse a été abordée en fonction de la teneur en NPs Ag du photocatalyseur en couche mince. Les nanocomposites ont présenté de bonnes performances photocatalytiques et une bonne stabilité sous irradiation UV, dans le visible + IR ainsi que sous irradiation solaire. Un effet de couplage entre photons visible - IR a été observé. Cet effet s'additionne à celui produit par les UV. La meilleure dégradation a été obtenue avec un rayonnement UV-Visible-IR en utilisant 10 % de NPs Ag dans le nanocomposite.

Mots-clés : Film mince, Nanocomposite, Oxyde de zinc, Nanoparticule, Sol-gel, Spin-coating, Ellipsométrie, Photocatalyse

ZnO-based nanocomposites thin films loaded with silver nanoparticles: Application to photocatalysis

The industrial waste effluents are one of the major sources of input of pollutants in the aquatic ecosystems. Among all the water treatment processes, the photo-oxidation process provides one of the most ethical solutions to maintain a good water quality. This project lies within this scope: the degradation of micro-pollutants by photocatalysts using sunlight as energy source. The photocatalysts are ZnO thin films loaded by silver nanoparticles (Ag NPs).

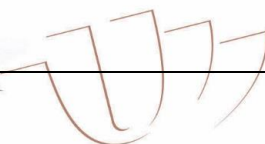
The first step of this work was the research of the key parameters to control the properties of the ZnO thin film matrix elaborated by sol-gel combined with the spin-coating process. This work allowed us to get the non-toxic precursor solution for the ZnO matrix. The second step was focused on both the preparation of ZnO/Ag nanocomposites and the study of the effect of the Ag NPs content on the ZnO matrix (morphological, microstructural and optical) properties.

The photodegradation of pollutants in the aqueous solution was studied as a function of the Ag NPs content in the ZnO matrix. The nanocomposites showed good photocatalytic performances and high stability under UV, visible - IR and solar irradiations. A visible - IR coupling effect has been observed which adds to the UV effect. The best degradation performance was obtained with the UV - Visible - IR irradiation using 10 % of Ag NPs in the ZnO matrix.

Keywords: Thin film, Nanocomposite, Zinc oxide, Nanoparticles, Sol-gel, Spin-coating, Ellipsometry, Photocatalysis.

Discipline : Physique

Spécialité : Sciences des matériaux



Université de Reims Champagne-Ardenne

LISM - EA 4695

Unité de Recherche Matériaux & Ingénierie Mécanique,
URF SEN, Campus Moulin de la Housse, Chemin des Rouliers,
BP 1039, 51687 Reims Cedex 02

