



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Larbi Ben M'hidi, Oum el Bouaghi, Faculté des Sciences et Sciences Appliquées
Département de génie électrique

Ordre N°:

THESE

Présentée en vue de l'obtention du
Diplôme de Doctorat 3^{ème} cycle en Électronique
Option : **Matériaux**

Présentée par :

Hicham BAHTOUN

Intitulée :

ÉLABORATION ET CARACTERISATION PAR DIFFERENTES TECHNIQUES DE COUCHES MINCES D'OXYDES METALLIQUES UTILISABLES COMME CAPTEURS ET POUR LA PHOTOCATALYSE

Soutenue le : 30/11/2023

Devant le jury :

Président	Mr. Souheil MOUETSI	Prof	Université Oum El Bouaghi
Rapporteur	Mr. Lazhar HADJERIS	Prof	Université Oum El Bouaghi
Examineur	Mr. Nadir ATTAF	Prof	Univ. Frères Mentouri - Constantine 1
Examineur	Mr. Rebai GUEMINI	Prof	Université Oum El Bouaghi
Examineur	Mr. Labidi HERISSI	MCA	Université Larbi Tebessi Tebessa

Année académique 2023-2024

Travaux réalisés au Laboratoire d'Electronique et des Nouvelles Technologies (LENT),
Et Laboratoire des Matériaux et Structure des Systèmes Electromécaniques et de leur Fiabilité
(LMSSEF)

Université Oum El Bouaghi. Algérie

Dédicaces

Je suis honoré de dédier cette thèse à ma famille, surtout mes parents dont le soutien et les encouragements indéfectibles ont été une source constante de motivation tout au long de mon parcours universitaire. Leur amour, leur assistance et leur compréhension ont été une source d'inspiration inépuisable. J'exprime également ma sincère gratitude aux amis et à la famille qui m'ont apporté leur soutien moral et leurs encouragements indéfectibles.

Enfin, j'exprime ma profonde gratitude à mes estimés professeurs de recherche pour leur expertise, leurs conseils et leur inspiration inestimables tout au long de cette thèse. Leur dévouement à l'égard de ma croissance et de mon développement universitaire a joué un rôle essentiel dans l'exécution de ce travail de recherche.

Remerciements

Je remercie ALLAH le tout puissant de m'avoir donné le courage, la volonté, la santé et la patience de mener à terme ce présent travail.

Ce projet de recherche a été mené au sein du laboratoire des matériaux et structure des systèmes Electromécanique et leur fiabilité (LMSSEF) de l'Université Larbi Ben M'Hidi à Oum El Bouaghi.

J'aimerais exprimer ma sincère gratitude envers le Professeur **L. Hadjeris** de l'Université Larbi Ben M'Hidi Oum El Bouaghi, avec qui j'ai eu l'honneur de collaborer. Ses compétences scientifiques, son expérience et son humanité m'ont été d'une grande aide. Je tiens à le remercier chaleureusement pour son accompagnement, ses conseils précieux, sa compréhension, sa patience et sa disponibilité tout au long de ce projet. Ses critiques constructives et ses encouragements ont grandement contribué à la réussite de ce travail.

Je souhaite également exprimer ma gratitude envers le Professeur **S. Mouetssi** de l'Université d'Oum El Bouaghi, le Professeur **R. Guemini** de l'Université d'Oum El Bouaghi, le Professeur **N. Attaf** de l'Université des Frères Mentouri à Constantine, ainsi que le maitre de conférence **L. Herissi** de l'Université de Larbi Tebessi à Tebessa pour avoir accepté d'évaluer ce travail.

Enfin, je tiens à témoigner ma plus grande reconnaissance et mon profond respect envers le maitre de conférence **S. Iaiche** de l'Université Abbes Laghrour à Khenchela pour son intérêt porté à cette thèse, ses encouragements constants, sa disponibilité inestimable et son précieux soutien.

BAHTOUN Hicham

Table des matières

Table des matières	
Liste des figures	
Acronymes	
Introduction générale.....	1
Chapitre I: Etude bibliographique sur les couches minces et les nanoparticules de ZnO	
Introduction	4
I.1. Généralités sur les couches minces	4
I.1.1. Définition d'une couche mince	4
I.1.2. Intérêt et caractéristiques des couches minces	4
I.1.3. Mécanismes de croissance des couches minces	5
I.1.4 Techniques de déposition des couches minces	6
I.1.4.1. Processus physique.....	7
I.1.4.1.1. Pulvérisation cathodique	7
I.1.4.1.2 . Dépôt physique en phase vapeur	9
- Ablation par laser:	10
I.1.4.2. Processus Chimique	11
I.1.4.2.1. Dépôt par bain chimique (CBD)	11
I.1.4.2.2. Méthode Sol gel	12
I.1.4.2.3. Méthode « Spray pyrolyse ».....	14
I.2. Généralité sur les nanopoudres	14
I.2.1 . Importance et les implications des nanopoudres dans divers domaines	15
I.2.2 . Classes de nanoparticules.....	17
I.2.3. Méthodes de synthèse pour les nanomatériaux	18
I.2.3.1. Procédés par voie physique	18
I.2.3.2. Procédés par voie chimique.....	19
I.2.3.3. Procédés par voie mécanique	19
I.3. Méthode hydrothermale	19
I.3.1 Description détaillée de la méthode hydrothermale.....	20

I.3.2. Principes de fonctionnement de la méthode hydrothermale	21
I.3.3. Mécanisme de croissance par la méthode hydrothermale	22
I.3.4. Avantages et limitations de la méthode hydrothermale	23
I.4. Choix de ZnO	24
I.4.1 . L'oxyde de zinc (ZnO)	25
I.4.2. Propriétés de l'oxyde de zinc	27
I.4.2.1. Propriétés structurales de ZnO	27
I.4.2.2. Propriétés optiques de ZnO	29
I.5. Généralités sur la photocatalyse	30
I.5.1. Contexte historique	30
I.5.2. Les semi-conducteurs actifs en photocatalyse	31
I.5.3. Principe et mécanisme de la photocatalyse.....	31
I.5.4. Réactions avec les substances adsorbées	33

Chapitre II: Méthodes d'élaboration et techniques de caractérisation

Introduction	35
II.1. Technique d'élaboration des nanopoudres par la méthode hydrothermale	35
II.1.1. Préparation chimique des poudres	36
II.1.1.1 Préparation des solutions	36
II.1.1.1.1 Préparation de la solution pure	36
II.1.2. Préparation des poudres par le processus autoclave	37
II.1.2.1. Réacteur autoclave de synthèse hydrothermale	37
II.2. Synthèse des nanoparticules de ZnO par la méthode hydrothermale	38
II.3. Élaboration des couches minces par la méthode « spray ultrasonique »	41
II.3.1. Préparation des échantillons	41
II.3.1.1. Exigences relatives.....	41
II.3.1.2. Principe général du procédé spray ultrasonique (USP)	41
II.3.1.3. Dispositif de dépôt expérimental	41
II.3.2. Préparation des substrats.....	42

II.3.2.1. Choix du substrat de dépôt.....	42
II.3.2.2. Préparation des substrats par nettoyage	42
II.3.3. Préparation des solutions	43
II.3.4. Dépôt des couches minces par spray	44
II.4. Caractérisations des couches minces et des nanopoudres.....	44
II.4.1. Caractérisation structurale	44
II.4.1.1. Diffractométrie de rayons X (DRX)	44
II.4.1.2 . Exploitation des diffractogrammes de DRX.....	45
II.4.1.3. Détermination de la taille des cristallites	46
II.5. Caractérisation morphologique de surface.....	47
II.5.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)	47
II.6. Caractérisation optique	48
II.6.1. Spectrophotométrie UV-Visible	48
II.7. Préparation chimique des solutions aqueuses des colorants	49
II.7.1. Préparation des solutions de Bleu de méthylène	49
II.7.2. Préparation des solutions	50
II.7.3. Montage expérimental utilisé.....	50

Chapitre III: Résultats et discussions

Introduction	52
III.1. Effet de la température du recuit sur les propriétés des couches minces de ZnO déposées par « spray pyrolyse ».....	52
III.1.1. Propriétés structurales des couches minces	53
III.1.2. Propriétés morphologiques des couches minces	57
III.1.3. Propriétés optiques	59
III.1.3.1. Modèles optiques.....	59
III.1.3.1.1. Détermination de l'épaisseur et des indices	59
III.1.3.1.2. Détermination du gap optique	61
III.1.4. Résultats des mesures optiques	61
III.1.5 Dégradation photocatalytique du bleu de méthylène (BM).....	64

III.1.5.1 Evolution du spectre UV-Visible en fonction du temps d'irradiation.....	64
III.1.5.2 Cinétique de la dégradation photocatalytique	65
III.1.5.3 Taux de dégradation et efficacité des photocatalyseurs	67
III.2. Effet du sel de Zinc sur les propriétés des nanoparticules de ZnO préparée par voie Hydrothermale	69
III.2.1. Propriétés structurales des NPs	70
III.2.2. Propriétés morphologiques des NPs	73
III.2.3. Propriétés optiques des NPs	75
III.2.4. Propriétés photocatalytiques des NPs.....	78
III.3. Conclusion	84
Conclusion générale	85
Références	

Chapitre I

Fig.I.1: Diagramme des étapes du procédé de fabrication de couches minces	5
Fig.I.2: Méthode générales de dépôt des couches minces sous vide	6
Fig.I.3: Bâti de dépôt par pulvérisation cathodique	8
Fig.I.4: Schéma (non à l'échelle) de la pulvérisation magnétron RF (radiofréquence)	8
Fig.I.5: Schéma d'un système typique d'évaporation thermique ou par faisceau d'électrons	9
Fig.I.6: Schéma du processus PLD	11
Fig.I.7: Schéma représentatif d'un équipement de dépôt par bain chimique	12
Fig.I.8: Etapes du traitement sol-gel des matériaux et exemples de microstructures de produits finis. les rectangles en gras montrent les produits finaux possibles de la méthode sol-gel	13
FIG.I.9: Schéma de la méthode sol-gel, (a) Spin-Coating (b) Dip-Coating	14
FIG.I.10: Schéma de principe d'un bâti de croissance hydrothermale. F : four (1,2) ; Ti: thermocouple permettant le contrôle de la température des fours (i=1,2) et du moniteur (i=3) ; P: jauge de pression ; A: autoclave ; C: creuset ; S: germe de de cristal ; N: précurseurs ; B: détecteur	22
Fig.I.11: La base de données bibliographiques scopus montre une tendance a la hausse du nombre de publications sur l'oxyde de zinc au fil du temps	24
Fig.I.12: Exemples de structure d'oxyde de zinc: fleur (a) ; tiges (b) ; fils (c,d)	26
Fig.I.13: (a) un cristal de zincite orange, (b) structure cristalline d'oxyde de zinc produite synthétiquement. Le minéral de (a) présente une taille de $30 \times 25 \times 6 \text{ mm}^3$	27
Fig.I.14: Poudre d'oxyde de zinc	27
Fig.I.15: "Différentes formes cristallines de ZnO: (a) structure de sel gemme, (b) arrangement en mélange de zinc, et (c) hexagonale de type wurtzite	28
Fig.I.16: Structures cristallines wurtzite de ZnO sous différents angles	28
Fig.I.17: Structure de bande et symétries de ZnO hexagonal. la division en trois bandes de valence (a, b, c) est causée conjointement par le champ cristallin et les divisions spin-orbite	30

Fig.I.18: Energie des bandes interdites de quelques semi- conducteurs et leurs positions par rapport aux potentiels redox d'espèces oxydants	31
Fig.I.19: Schéma montrant la génération d'espèces oxydantes en photocatalyse	32
Fig.I.20: Oxydation et réduction de substrats adsorbés à la surface d'un photocatalyseur après excitation photochimique	33

Chapitre II

Fig.II.1: Agitateur magnétique	37
Fig.II.2: Réacteur de synthèse hydrothermale (a): téflon et (b): autoclave	38
Fig.II.3: Etuve de séchage	39
Fig.II.4: Four électrique	40
Fig.II.5: (a) le montage utilisé, (b) autoclave, (c) le four électrique et (d) les poudres	40
Fig.II.6: Appareillage utilisé pour le dépôt de couches minces par la méthode du spray ultrasonique	42
Fig.II.7: Photographie de l'étape de nettoyage du substrat	43
Fig.II.8: Géométrie θ - 2θ pour la diffraction des rayons X	45
Fig.II.9: Spectre du diffraction des rayons-X (DRX) d'une couche mince de ZnO.	46
Fig.II.10: Photographie du Diffractomètre ARL-EQUINOX 100 (Université d'Oum El Bouaghi)	47
Fig.II.11: Photos du MEB à effet de champ «VEGA3 TESCAN» (Université d'Oum El Bouaghi)	48
Fig.II.12: Présentation du spectrophotomètre UV-visible (laboratoire composants actifs et matériaux, Université d'Oum El Bouaghi)	48
Fig.II.13: Spectre UV-visible du méthylène bleu (en insertion sa structure chimique)	49
Fig.II.14: Montage expérimental utilisé pour la dégradation du bleu de méthylène	51

Chapitre III

Fig.III.1: Diagrammes de diffractions des rayons X (DRX) des couches minces de ZnO sans recuit et avec recuit	53
--	----

Fig.III.2: Une partie de diagrammes de <i>DRX</i> agrandie dans la plage (34.4° – 35°) de changement de la position de pic (002)	54
FIG.III.3: L'ajustement Gaussien du pic de diffraction (002) des couches minces de <i>ZnO</i> sans recuit et avec recuit	55
Fig.III.4: Effet du recuit sur le paramètre de maille <i>c</i> et la taille des cristallites <i>D</i> des couches minces de <i>ZnO</i> pur	57
Fig.III.5: Images MEB de la surface des films de <i>ZnO</i> déposés sur verre : a) non recuit, b) Recuit à 400°C , c) Recuit à 500°C	58
Fig.III.6: Spectres de transmittance des couches minces <i>ZnO</i> déposées par la technique spray pyrolyse sur des substrats en verre avant et après recuit	62
Fig.III.7: Paramètres optiques calculés des couches minces d'oxydes de zinc	63
Fig.III.8: Evolution des spectres d'absorption UV-Visible du bleu de méthylène en fonction du temps d'irradiation avec la lumière UV en présence des couches minces de <i>ZnO</i>	65
Fig.III.9: Graphiques de $\ln(C_0/C)$ en fonction du temps d'irradiation en présence des couches de <i>ZnO</i> , " C_0 " est la concentration initiale du BM et " C " est la concentration après irradiation en minute	67
Fig.III.10: Normalisation du taux de dégradation du BM en fonction du temps d'irradiation.	68
Fig.III.11: Diagrammes de <i>DRX</i> des nanoparticules de <i>ZnO</i> synthétisées à partir de précurseur acétate de zinc, nitrate de zinc, chlorure de zinc et la poudre commerciale	71
Fig.III.12: Images MEB des NPs de <i>ZnO</i> obtenues avec l'acétate de zinc (a-b) et le nitrate de zinc (c-d)	73
Fig.III.13: Images MEB des NPs de <i>ZnO</i> obtenues avec (a-b) des précurseurs de chlorure de zinc et (c-d) poudre commerciale	75
Fig.III.14: (a) Spectres de réflectance totale des nanoparticules de <i>ZnO</i> préparées à partir de différents précurseurs et de la poudre de <i>ZnO</i> commerciale et (b) $[f(R)E]^2$ en fonction de l'énergie photonique des nanostructures de <i>ZnO</i>	76
Fig.III.15: Spectres de réflectance diffuse (DRS) utilisant la fonction de kubelka-munk	78
Fig.III.16: Evolution des spectres UV-visible de la solution de colorant MB en fonction des temps d'irradiation UV avec la poudre commerciale et les différentes	79

structures de ZnO synthétisées à partir de: (A) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, (B) $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$, (C) poudre, (D) ZnCl_2

Fig.III.17: Evolution de l'efficacité de dégradation photocatalytique en fonction du temps du colorant bleu de méthylène par les photocatalyseurs ZnO synthétisés et commerciaux 80

Fig.III.18: Ajustements cinétiques en fonction des temps de réaction sous irradiation UV pour les nanoparticules commerciales de ZnO 81

CHAPITRE I

Tableau I.1: Classification des technologies de dépôt de couches minces.	7
Tableau I.2: Applications des nanotechnologies et des nanomatériaux en fonction des secteurs d'activité	16
Tableau I.3: Propriétés physiques de l'oxyde de zinc sous la forme wurtzite	29

CHAPITRE II

Tableau II.1: Quelques propriétés physico-chimiques des éléments chimiques utilisés dans la préparation des solutions	36
Tableau II.2: Propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène.	50

CHAPITRE III

Tableau III.1: Paramètres structuraux: angle de Bragg (2θ), intensité de pic (I), largeur mi-hauteur (β , FWHM) du pic (002), distance inter-réticulaire (d), paramètre hexagonal (c), taille des cristallites (D) et déformation (ϵ).	56
Tableau III.2: Les paramètres optiques des couches minces de ZnO sur des substrats en verre avant et après recuit.	64
Tableau III.3: Constantes de vitesse de dégradation obtenues à partir du modèle de premier ordre.	66
Tableau III.4: Valeurs des taux de dégradation du BM sous UV.	68
Tableau III.5: Concentrations du BM à $\lambda = 664$ nm après irradiation sous UV.	68
Tableau III.6: Résultats de diffraction des rayons X des nanoparticules de ZnO synthétisées à partir de différents précurseurs de zinc.	73

ZnO	Oxyde de zinc
Zn(CH ₃ COO) ₂	Acétate de zinc
Zn(NO ₃) ₂	nitrate de zinc
Zn(ZnCl ₂)	Chlorure de zinc
TiO ₂	Oxyde de titane
SnO ₂	Oxyde d'étain
NaOH	Hydroxyde de Sodium
MEA	Monoéthanolamine
MEB	Microscopie électronique à balayage
DRX	Diffraction des Rayons X
DRS	Spectroscopie de Réflectance Différentielle
MB	Bleu de méthylène
USP	Ultrasonique Spray Pyrolyse
UV	Ultraviolet
CdO	Oxyde de cadmium
CIGS	Cuivre Indium Gallium Sélénium
CdO	Oxyde de cadmium
PVD	dépôt physique en phase vapeur
MBE	Épitaxie par faisceau moléculaire
CVD	Dépôt chimique en phase vapeur
CBD	Dépôt par Bain Chimique
MOVPE	épitaxie en phase vapeur organométallique
OMVPE	épitaxie en phase vapeur organométallique
ALCVD	dépôt chimique en phase vapeur d'une couche atomique
ALE	épitaxie par couche atomique
PLD	Dépôt par laser pulsé
NPs	Nanoparticules
BC	Bande de conduction
BV	Bande de valence

Introduction générale

Au cours des dernières décennies, une attention significative a été portée aux oxydes métalliques semi-conducteurs tels que les oxydes de titane (TiO_2), étain (SnO_2), zinc (ZnO), cuivre (CuO) et autres. Ce qui a conduit à de nombreuses recherches approfondies dans le milieu académique et industriel [1]. Ces matériaux ont suscité un grand intérêt entraînant leur développement qui est étroitement lié à leurs propriétés physiques attrayantes ainsi qu'à leurs nombreux avantages tels que la disponibilité, la stabilité, la non-toxicité et le faible coût. En conséquence, les oxydes métalliques sont devenus des candidats prometteurs pour une variété d'applications dans divers secteurs technologiques, notamment, dans les domaines photovoltaïque et optoélectronique. C'est dans ce cadre que s'inscrit l'objectif de notre travail qui consiste à faire une étude sur l'élaboration et la caractérisation par différentes techniques de couches minces d'oxydes métalliques utilisables en photocatalyse.

Dans cette étude, notre attention s'est portée principalement sur les oxydes à base de zinc (ZnO) qui sont actuellement parmi les semi-conducteurs les plus prometteurs pour diverses applications. ZnO est classé comme un semi-conducteur de type n avec une large bande interdite directe de 3,37eV et une énergie d'exciton élevée d'environ 60 meV à température ambiante, en plus de ses propriétés piézoélectriques. Sa polyvalence dans de nombreux domaines tels que la luminescence, la photocatalyse, la piézoélectricité, les capteurs à gaz, les cellules solaires, le stockage d'hydrogène et les technologies de l'information a suscité un intérêt considérable [1, 2].

Les polluants organiques générés dans diverses industries, telles que le textile, le papier, les plastiques, les cosmétiques et les produits pharmaceutiques, créent un sérieux problème de pollution de l'eau. Ces polluants peuvent avoir des effets néfastes sur les micro-organismes vivant dans plusieurs écosystèmes, notamment ils réduisent l'activité photosynthétique en empêchant la pénétration de la lumière solaire dans l'eau. De plus, la plupart des colorants organiques sont résistants à la biodégradation par exposition à la lumière naturelle. C'est ainsi que la photocatalyse apparaît comme une méthode écologique de traitement de l'environnement pour éliminer les colorants présents dans les eaux usées, sans générer de sous-produits toxiques. Les semi-conducteurs d'oxydes métalliques, tels que ZnO , sont capables de médier la réaction de photocatalyse en utilisant la lumière UV ou visible dans des conditions ambiantes [3]. L'absorption de l'énergie lumineuse améliore significativement la vitesse de dégradation des colorants. D'autre part, des études ont montré que ZnO peut être un photocatalyseur très efficace en raison de sa réactivité de surface élevée, principalement due à son grand nombre d'états de défauts de surface actifs. En outre, ZnO est non toxique et abondant, ce qui en fait un matériau attractif pour diverses applications [4]. Ainsi, il est

apparu que des couches des minces de ZnO élaborées sur les substrats en verre par diverses méthodes ainsi que les nanoparticules de ZnO synthétisées par le processus hydrothermal doux sont des candidats prometteurs pour des applications photocatalytiques visant à éliminer les colorants présents dans l'eau [5-7].

Diverses approches ont été étudiées pour améliorer l'efficacité photocatalytique de ZnO, notamment le dopage par éléments métalliques et non métalliques, le couplage avec des matériaux à bande interdite étroite, la création de défauts de surface et de morphologie, l'augmentation du rapport entre les facettes polaires exposées de ZnO et la facilitation de la séparation et du transport des porteurs de charge photoexcités.

Une autre motivation pour ce travail repose, d'une part, sur l'importance des couches minces d'oxydes métalliques en tant que matériaux fonctionnels dans divers domaines de la science des matériaux et de la technologie et d'autre part, la possibilité d'élaborer ces couches minces par la méthode de pulvérisation pyrolytique ultrasonique (Ultrasonic Spray Pyrolyse : USP) qui offre des avantages tels qu'une facilité de mise en œuvre, une grande reproductibilité, une simplicité d'implémentation et une adaptabilité à différents substrats, etc. [8,1].

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés physico-chimiques de l'oxyde ZnO. Une partie de cette étude a porté sur ZnO en couches minces élaborées par « spray pyrolyse ultrasonique (USP) » et déposées sur des substrats en verre. L'effet du recuit à 400 et 500°C pendant 1 heure à l'atmosphère ambiante et du dopage sur les propriétés structurales et catalytiques de ces couches a été étudié. Parallèlement, cette l'étude a porté sur la synthèse de nanoparticules de ZnO à partir divers sels dont l'acétate de zinc ($Zn(CH_3COO)_2$), le nitrate de zinc ($Zn(NO_3)_2$) et le chlorure de zinc ($ZnCl_2$). Les produits finaux ont été utilisés comme photocatalyseurs sous irradiation UV pour la dégradation du bleu de méthylène comme colorant modèle. Pour évaluer le comportement photocatalytique des nanoparticules préparées, des comparaisons ont été établies avec une poudre commerciale de ZnO. Cette étude constitue une avancée dans la synthèse facile de catalyseurs fonctionnels à base d'oxyde de zinc et dans l'analyse complète de leurs aspects microstructuraux et morphologiques.

L'objectif de cette thèse est d'arriver à une compréhension approfondie des propriétés structurales, optiques et catalytiques des couches minces de ZnO, dopé et non dopé, élaborées par la méthode de Spray (USP), ainsi que des nanopoudres de ZnO synthétisées par la méthode hydrothermale. Pour atteindre cet objectif, différentes techniques de caractérisation ont été utilisées, telles que la diffraction des rayons X (DRX), la spectrophotométrie UV-

visible, la microscopie électronique à balayage (MEB) et la spectroscopie de réflexion diffuse (DRS).

Ce travail est composé de trois chapitres suivis d'une conclusion générale.

Dans le premier chapitre, nous introduisons les concepts fondamentaux des couches minces, du dopage, des nanopoudres et de la photocatalyse. Nous explorons également les différentes méthodes utilisées pour déposer ces couches minces, en mettant en évidence leur importance dans la recherche contemporaine.

Le deuxième chapitre se concentre spécifiquement sur l'oxyde de zinc (ZnO) en détaillant ses caractéristiques structurales, morphologiques, électriques, optiques et chimiques. Nous examinons également les applications actuelles de ZnO et les diverses techniques employées pour produire des couches minces de cet oxyde. Enfin, nous abordons les principes de base de la photocatalyse.

Dans le troisième chapitre, on présente les couches minces d'oxyde de zinc fabriqués par USP ainsi que l'étude de leur structure cristalline en fonction de la température de recuit thermique. L'application de ces films minces en photocatalyse a été évaluée en mesurant la dégradation du bleu de méthylène sous irradiation UV. On présente également dans ce chapitre la production de nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO) utilisées comme photocatalyseurs pour la dégradation du bleu de méthylène. Différents sels de zinc ont été utilisés comme précurseurs pour la synthèse des nanoparticules et une poudre commerciale de ZnO a été utilisée pour la comparaison.

Finalement, une conclusion générale qui résume les résultats du travail.

Chapitre I

Etude bibliographique sur les couches minces et les nanoparticules de ZnO

Introduction

Ce chapitre mettra en évidence les notions de couches minces, les méthodes de dépôt utilisées pour les fabriquer et les techniques de caractérisation employées pour étudier leurs propriétés. Cela nous permettra d'acquérir une compréhension approfondie de ces structures fascinantes et des outils nécessaires pour explorer leurs applications potentielles dans divers domaines de la science et de la technologie.

I.1. Généralités sur les couches minces

I.1.1. Définition d'une couche mince

Essentiellement, une couche mince d'un matériau spécifique constitue un élément dudit matériau présentant des dimensions significativement réduites, appelées épaisseur, comprises entre quelques nanomètres (nm) et quelques micromètres (μm) [9]. La distance minuscule entre les deux surfaces limites perturbe la plupart des propriétés physiques. La disparité fondamentale entre le matériau à l'état solide et celui à l'état de couches minces est en fait imputable au fait que, dans le premier cas, le rôle des limites dans les propriétés est généralement négligé, tandis que, dans le second, les effets liés aux surfaces limites sont prépondérants. Il est clair que plus l'épaisseur est faible, plus cet effet bidimensionnel s'accroît. À l'inverse, lorsque l'épaisseur d'une couche mince dépasse un certain seuil, l'impact des limites devient minimal, et le matériau retrouve les propriétés bien établies du matériau solide [10].

I.1.2. Intérêt et caractéristiques des couches minces

L'importance attribuée aux films minces provient principalement de leur utilisation efficace des matériaux en fonction de leurs caractéristiques physiques et de la simplicité des technologies utilisées pour leur production, ce qui se traduit par un faible coût [11]. Une gamme variée de matériaux, y compris des métaux, des alliages, des oxydes, et des polymères, est utilisée pour générer ces couches minces [12].

Quelle que soit la technique utilisée pour leur fabrication, la seconde caractéristique fondamentale d'un film mince est qu'il est invariablement fixé sur un substrat sur lequel il est construit. Ainsi, une couche mince du même matériau, possédant la même épaisseur, peut présenter des caractéristiques physiques très distinctes selon qu'elle est déposée sur un substrat isolant amorphe tel que le verre ou un substrat monocristallin en silicium [9,10].

I.1.3. Mécanismes de croissance des couches minces

Diverses méthodologies sont à disposition pour la fabrication de couches minces de ZnO. Ces méthodologies peuvent être classées en deux catégories distinctes en fonction du mécanisme de dépôt: physique ou chimique. Les approches physiques, notamment le dépôt physique en phase vapeur (PVD), l'ablation par laser, l'épitaxie par faisceau moléculaire et la pulvérisation cathodique, font partie des techniques de cette catégorie. Par ailleurs, les procédés de dépôt de gaz et les techniques basées sur des solutions sont inclus dans les approches chimiques. L'objectif principal de l'utilisation de ces techniques est d'obtenir une préparation reproductible, contrôlable et prévisible de fines couches de ZnO, comme le montre la figure I.1 [13].

Le but de toutes les techniques de dépôt est de produire des films minces de manière reproductible, contrôlable et prévisible [14].

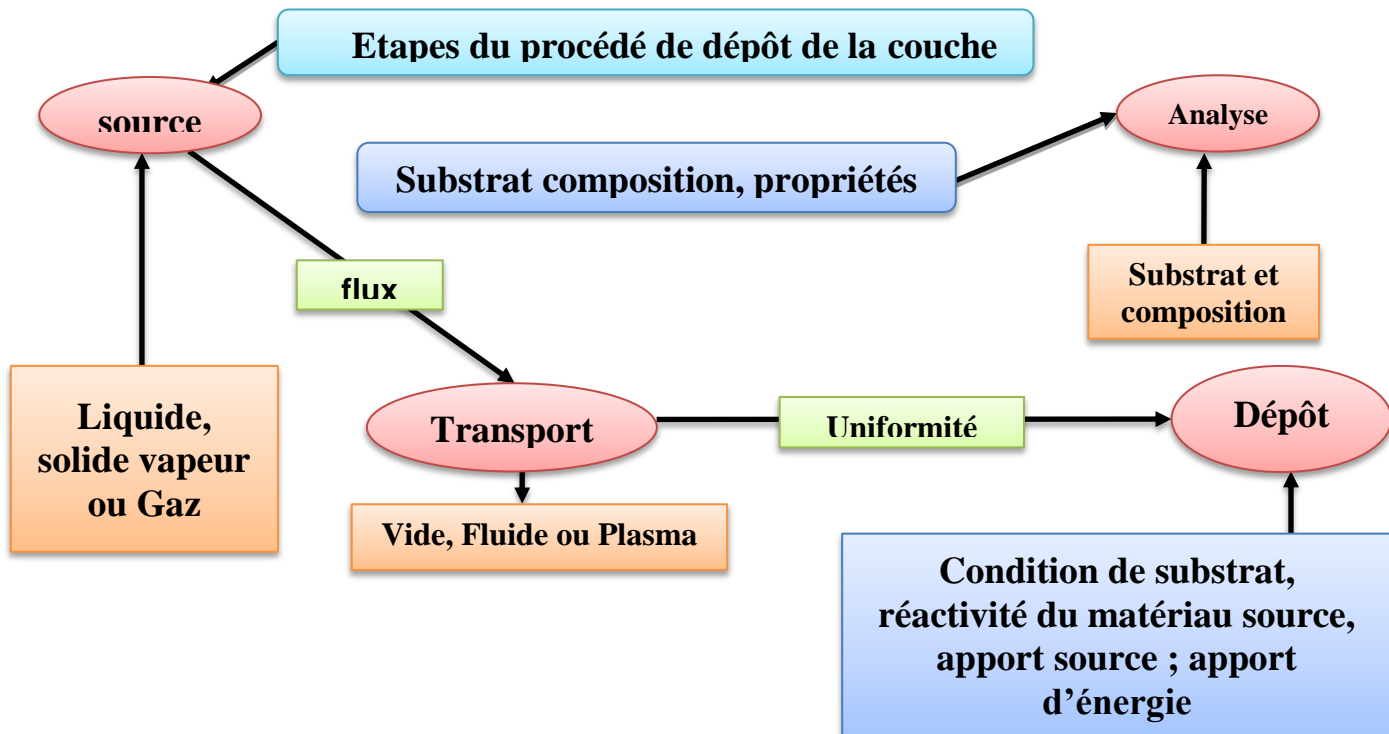


Fig.I.1: Diagramme des étapes du procédé de fabrication de couches minces.

I.1.4 Techniques de dépôt des couches minces

Il existe une pléthore de techniques de dépôt de couches minces, classées globalement en méthodes chimiques et physiques. Deux subdivisions des méthodes chimiques sont reconnues : le dépôt en solution et le dépôt en phase vapeur. Les méthodes physiques, quant à elles, englobent les techniques de dépôt classiques telles que la pulvérisation sous ses différentes formes, l'évaporation et l'ablation au laser. La classification de ces méthodes est représentée visuellement sur la Figure I.2.

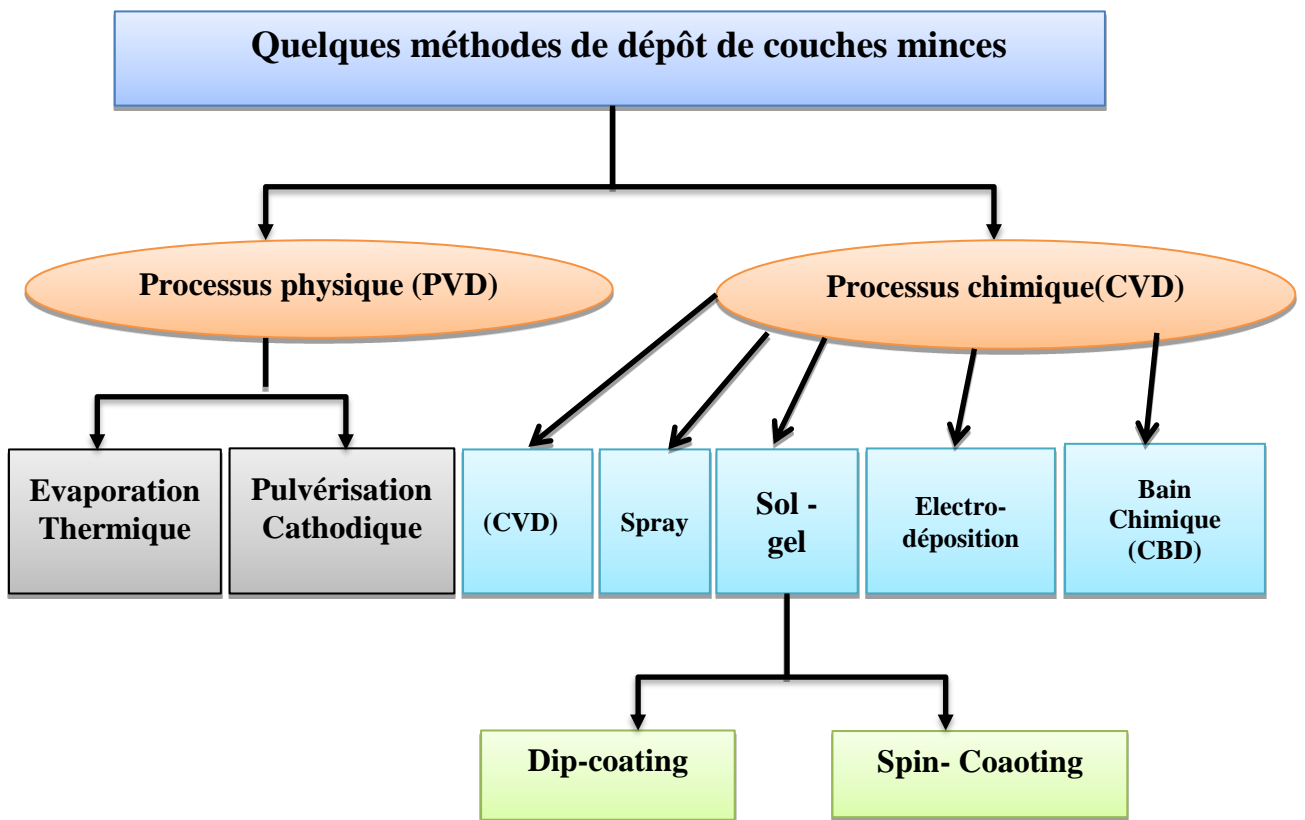


Fig.I.2: Méthodes générales de dépôt des couches minces sous vide

Nous avons établi un schéma de classification dans le tableau I.1, qui répartit les techniques de dépôt de films minces en fonction de leurs procédés de décharge lumineuse par évaporation, de leurs procédés chimiques en phase gazeuse et de leurs procédés chimiques en phase liquide [15,16].

Tableau.I.1: Classification des technologies de dépôt de couches minces.

Méthodes d'évaporation	
• Évaporation sous vide	
Évaporation sous vide conventionnelle	Épitaxie par faisceau moléculaire (MBE)
Évaporation par faisceau d'électrons	Évaporation réactive
• Procédés de décharge lumineuse	
- Pulvérisation	- Procédés à plasma
Pulvérisation de diodes	CVD assisté par plasma
Pulvérisation réactive	Oxydation par plasma
Pulvérisation par polarisation (placage ionique) Magnétron	Anodisation par plasma
Pulvérisation cathodique	Polymérisation par plasma
Dépôt par faisceau d'ions	Nitruration par plasma
Dépôt par pulvérisation	Réduction par plasma
par faisceau d'ions	
Placage ionique réactif	CVD par plasma ECR à micro-ondes
Dépôt par faisceau en grappe (CBD)	Dépôt à l'arc cathodique
• PROCÉDÉS CHIMIQUES EN PHASE GAZEUSE	
Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)	- Procédés de formage thermique Épitaxie CVD
CVD sous pression atmosphérique (APCVD)	Oxydation thermique
CVD basse pression (LPCVD)	Nitruration thermique
Dépôt chimique en phase vapeur (CVD) métalorogainc (MOCVD)	Polymérisation thermique
CVD amélioré par la lumière (PHCVD)	
CVD induit par laser (PCVD)	
CVD amélioré par des électrons	Implantation ionique
• TECHNIQUES CHIMIQUES EN PHASE LIQUIDE	
- Procédés électrolytiques	- Techniques mécaniques
Electro placage	Pyrolyse par pulvérisation
Placage sans courant électrolytique	Anodisation Techniques de pulvérisation
Placage par réduction chimique	Techniques d'essorage
Placage par déplacement chimique	
Dépôt électro phorétique	Épitaxie en phase liquide

I.1.4.1. Processus physique

I.1.4.1.1. Pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique est une méthode qui implique l'utilisation d'un gaz neutre, généralement de l'argon, pour bombarder une cible (cathode) afin que les particules éjectées de la cible se déposent sur un substrat. Ce bombardement se produit sur la cible qui est positionnée sur la cathode, attirant ainsi les ions positifs générés dans un plasma de gaz à basse pression [15.17].

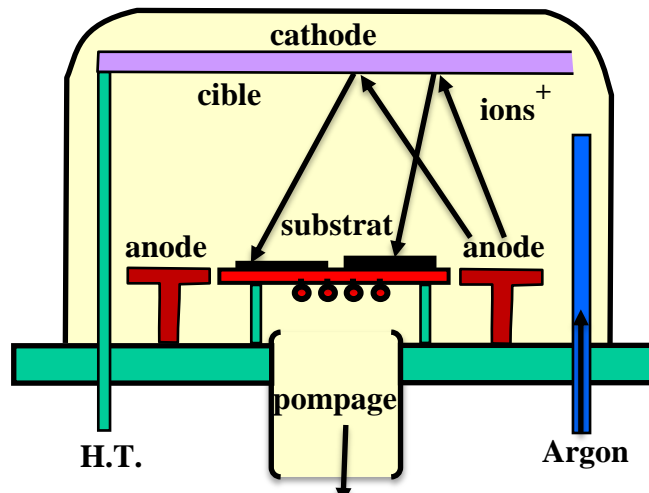


Fig.I.3: Bâti de dépôt par pulvérisation cathodique [17]

La pulvérisation cathodique se divise en deux types: la pulvérisation simple et la pulvérisation réactive [17]. Cette méthode permet le dépôt de matériaux de toutes sortes, qu'ils soient simples ou composés, réfractaires, conducteurs ou diélectriques, sur des substrats variés qui peuvent être placés sous vide et légèrement chauffés (60-70°C) [10].

La technique couramment utilisée pour déposer des couches minces implique l'utilisation de la méthode de pulvérisation en phase vapeur (PVD), qui est très rentable, simple à exécuter et facilite la couverture de vastes zones à des températures de dépôt relativement basses. Le processus de pulvérisation consiste à expulser la matière d'une cible, qui est ensuite déposée sur un substrat [19,20].

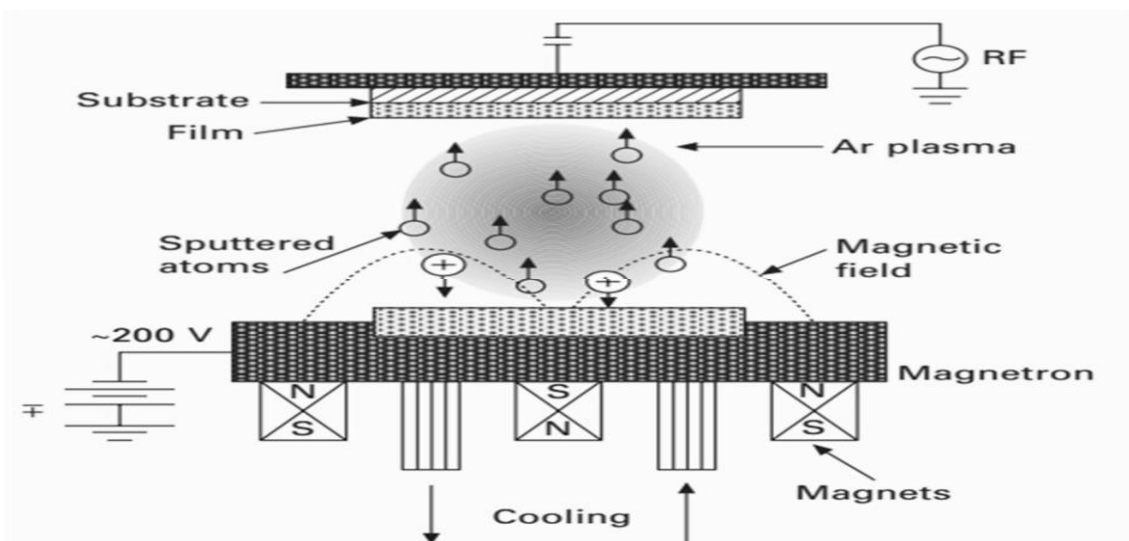


Fig.I.4: Schéma (non à l'échelle) de la pulvérisation magnétron rf (radiofréquence) [21].

La pulvérisation est un procédé complexe utilisé pour vaporiser le matériau d'une cible solide à l'aide d'ions à haute énergie, créant ainsi un plasma stable dans une chambre à vide. Dans la plupart des formes de pulvérisation, une différence de potentiel électrique entre la cible et le substrat, pouvant atteindre environ 1500 volts, qui est la source d'ions à haute énergie. Des gaz à basse pression, comme l'argon, sont ionisés dans la chambre à vide par le grand champ électrique et sont excités pour créer un plasma stable. Des aimants sont utilisés pour contrôler le volume et la position du plasma. Pour éviter la fracture de la cible en raison d'une température inégale, le refroidissement par eau est nécessaire car l'énergie thermique est libérée lors de la collision des ions Ar^+ avec le matériau de la cible [21].

I.1.4.1.2 . Dépôt physique en phase vapeur

La première occurrence du terme "dépôt physique en phase vapeur (PVD)" a été consignée par C.F. Powell, J.H. Humphreys et G. R. Wiechert dans leur article scientifique. Oxley et J.M. Blocher Jr. dans leur livre de 1966 intitulé Vapor Deposition [22].

Le procédé de dépôt physique en phase vapeur (PVD) implique la création d'un flux de vapeur, qui est ensuite condensé sous forme de film mince sur un substrat placé dans une chambre à vide. En d'autres termes, le PVD consiste à déposer un film mince sur un substrat en utilisant une technique de condensation sous vide [15].

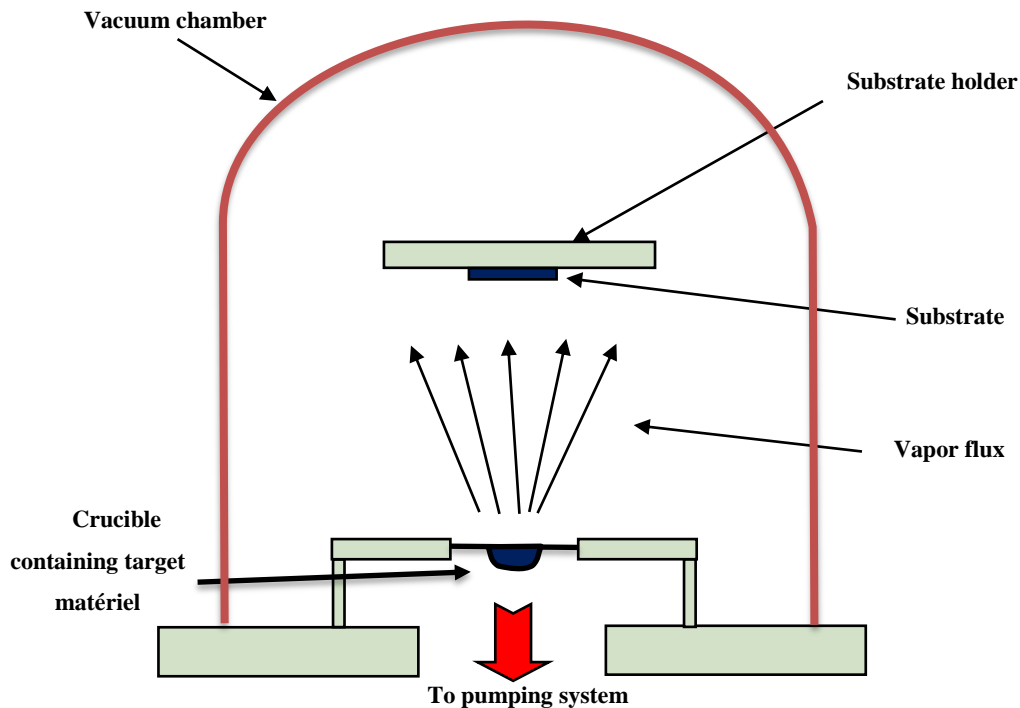


Fig.I.5: Schéma d'un système typique d'évaporation thermique ou par faisceau d'électrons.

Dans le domaine de la production, il existe deux principales méthodologies de dépôt physique en phase vapeur (PVD), à savoir l'évaporation thermique par chauffage résistif ou chauffage par faisceau d'électrons, et la pulvérisation cathodique, qui est une approche non thermique. Ces deux techniques de PVD sont largement utilisées pour déposer des couches minces sur des substrats, présentant respectivement des avantages et des limites particuliers [23].

Le terme PVD fait référence à diverses techniques de dépôt physique en phase vapeur, parmi lesquelles figurent [24] :

- Le matériau source est chauffé par un courant électrique dans le cas de l'évaporation thermique ou par bombardement par un faisceau d'électrons dans le cas de l'évaporation
- Le dépôt par évaporation - cette technique implique l'utilisation d'un chauffage résistif pour vaporiser le matériau qui est ensuite déposé sur un substrat.
- Le dépôt en phase vapeur par faisceau d'électrons utilise un faisceau d'électrons à haute énergie pour frapper le matériau de l'échantillon, induisant ainsi une vaporisation.
- Le revêtement par pulvérisation cathodique - cette technique implique l'utilisation d'une décharge de plasma pour vaporiser le matériau.
- Le dépôt par laser pulsé - cette technique utilise une impulsion laser à haute énergie pour provoquer l'évaporation du matériau.

La figure I.5 présente une représentation schématique d'un système d'évaporation utilisé dans le dépôt par évaporation. En somme, il existe différentes techniques de PVD qui peuvent être utilisées pour déposer des films minces sur des substrats, chacune présentant des avantages et des limites spécifiques.

- Ablation par laser:

L'ablation par laser, également connue sous le nom de dépôt par laser pulsé (PLD), implique l'utilisation d'un faisceau laser pulsé et intense qui frappe la cible. Lorsque l'énergie de l'impulsion laser est absorbée par la cible, elle excite d'abord les électrons, puis est convertie en différentes formes d'énergie, notamment thermique, chimique et mécanique. Cela conduit à l'évaporation, l'ablation, la formation de plasma et même l'exfoliation du matériau. Les espèces énergétiques éjectées, telles que des atomes, des molécules, des électrons, des ions, des agrégats, des particules et des gouttelettes fondues, se dispersent dans le vide environnant sous forme de plume. Finalement, ces différentes espèces se condensent pour former un film mince sur un substrat [25].

Dans la méthode de dépôt par laser pulsé (PLD), illustrée dans la Figure I.6, un faisceau laser pulsé est dirigé vers une cible composée du matériau à déposer. Lorsque la densité d'énergie du laser est suffisamment élevée, chaque impulsion du laser vaporise ou arrache une petite quantité du matériau cible, produisant un panache de plasma. Le matériau arraché est éjecté de la cible dans un panache fortement dirigé vers l'avant. Ce panache d'ablation fournit le flux de matière nécessaire pour la croissance du film mince.

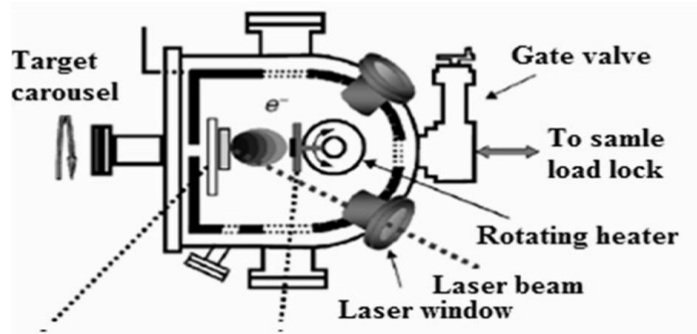


Fig.I.6: Schéma du processus PLD [25]

I.1.4.2. Processus Chimique

I.1.4.2.1. Dépôt par bain chimique (CBD)

La méthode de dépôt par bain chimique (Chemical Bath Deposition ; CBD) consiste à déposer des films sur un substrat solide en utilisant une réaction qui se produit dans une solution aqueuse. Le dépôt par bain chimique peut se produire de deux manières, en fonction du mécanisme de dépôt : par nucléation homogène en solution ou par nucléation hétérogène sur un substrat. Dans la nucléation hétérogène, les particules, voire même les ions individuels, peuvent s'adsorber sur le substrat.

L'énergie requise pour former une interface entre les particules et le substrat solide est souvent inférieure à celle nécessaire pour la nucléation homogène. Par conséquent, la nucléation hétérogène est préférée sur le plan énergétique par rapport à la nucléation homogène [26].

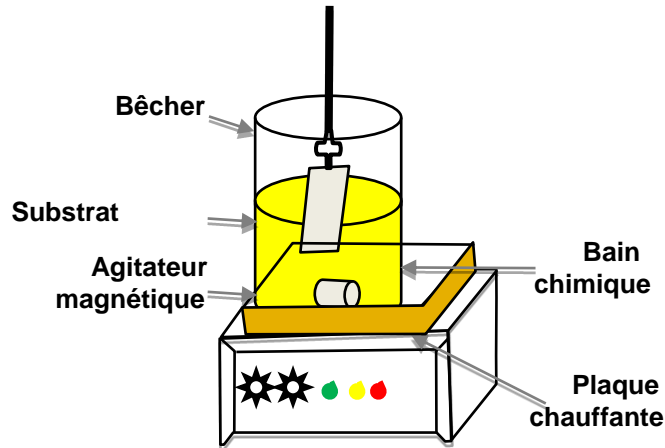


Fig.I.7: Schéma représentatif d'un équipement de dépôt par bain chimique [26]

I.1.4.2.2. Méthode Sol gel

La méthode sol-gel est fréquemment utilisée pour la production de divers types de films d'oxydes fonctionnels, y compris ZnO et ZnO dopé [27].

La technique en question présente de nombreux avantages par rapport aux méthodes alternatives, principalement en raison de sa simplicité et de sa rentabilité en termes d'équipement. De plus, il produit une adhérence favorable entre le film et le substrat, permet un contrôle facile de la dopabilité et a démontré son efficacité. De plus, il permet de déposer des couches sur des substrats de forme complexe. Il convient de noter que de tels dépôts peuvent être réalisés même sur des substrats de forme complexe [28].

Cette méthode est capable de traiter différents types de matériaux, tels que les matériaux métalliques, inorganiques, organiques et hybrides. De plus, elle peut être utilisée pour des matériaux hautement avancés ou des matériaux d'usage général, et pour un large éventail de domaines technologiques, de la photonique à la biologie. Ainsi, la méthode sol-gel présente une grande polyvalence et peut être adaptée pour le traitement d'une grande variété de matériaux [29].

Un SOLS est une dispersion de particules solides colloïdales dans un liquide qui reste stable dans le temps. Un GEL est un réseau solide tridimensionnel poreux qui peut se former dans un milieu liquide et s'étendre de manière stable jusqu'à ce qu'il atteigne les parois du récipient contenant la solution. La taille du récipient est le seul facteur limitant la croissance du réseau solide [30,31].

La formation d'un gel survient lorsque la dispersion homogène dans le sol initial se solidifie, créant ainsi un réseau tridimensionnel stable. Ce processus de gélification empêche le développement ultérieur du matériau. Le passage par un point de gélification permet de convertir un sol colloïdal (ou polymère) en un gel [32].

Products in the Process

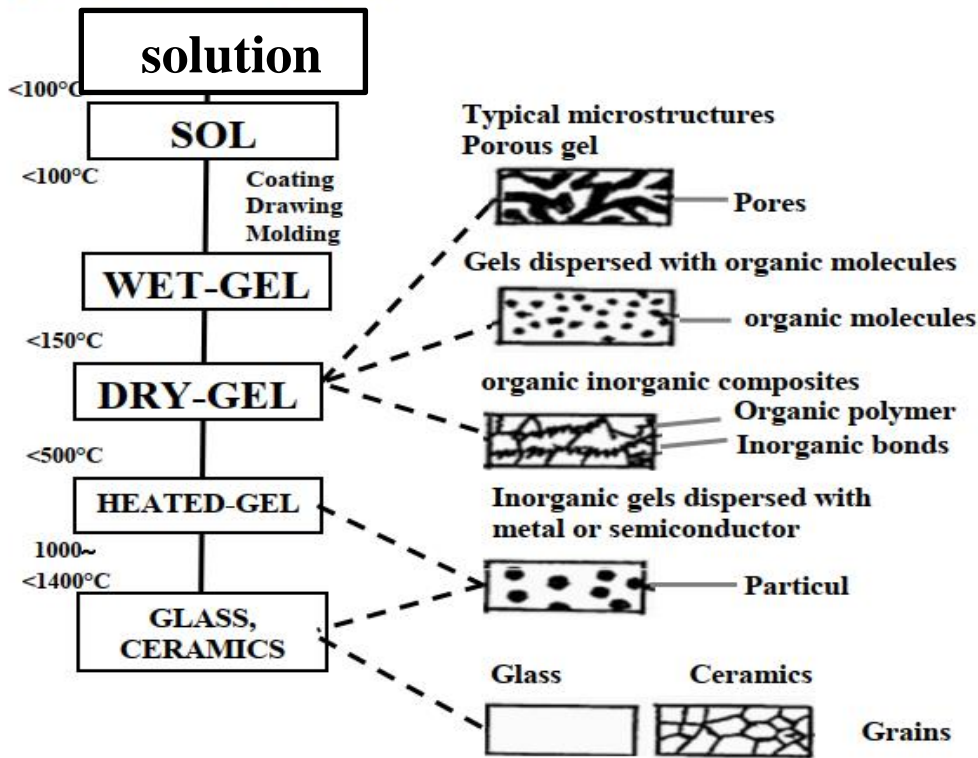


Fig.I.8: Etapes du traitement sol-gel des matériaux et exemples de microstructures de produits finis. Les rectangles en gras montrent les produits finaux possibles de la méthode sol-gel.

La figure I.8 présente les différentes étapes du processus de traitement sol-gel des matériaux et montre des exemples de microstructures des produits finis, tels que le gel séché, le gel chauffé, le verre et les céramiques [33]. Les techniques couramment utilisées pour le sol-gel comprennent le "spin-coating" et l'enrobage par immersion. L'enrobage par immersion est largement utilisé dans les milieux universitaires et industriels pour de nombreux projets de recherche en génie chimique et en nanomatériaux, et implique l'immersion d'un substrat dans un réservoir contenant un matériau de revêtement, suivi d'un retrait contrôlé et d'un séchage par des méthodes telles que la cuisson. Effectivement, le spin coating est un procédé simple et rapide pour déposer des revêtements minces sur des substrats plats. Dans ce processus, le substrat est fixé sur un dispositif rotatif, et une solution de revêtement est appliquée sur sa surface. Lorsque le substrat est mis en rotation, l'effet centrifuge entraîne une répartition uniforme de la solution sur toute la surface, formant ainsi un revêtement mince et uniforme du

matériau désiré. Ce procédé est largement utilisé dans divers domaines tels que l'électronique, l'optique et les revêtements fonctionnels. [34].

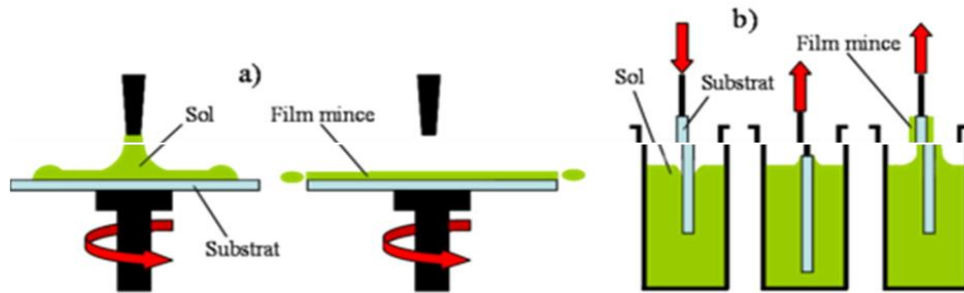


Fig.1.9: Schéma de la méthode sol-gel, (a) spin-coating (b) dip-coating

I.1.4.2.3. Méthode « Spray pyrolyse »

La méthode « spray pyrolyse » est une technique couramment utilisée pour l'élaboration de couches minces. Elle conduit à la formation de couches à partir d'une solution précurseur atomisée sous forme de fines gouttelettes. Ces gouttelettes sont ensuite déposées sur un substrat chauffé à une température élevée, généralement dans une plage de quelques centaines à quelques milliers de degrés Celsius. Le chauffage provoque la décomposition thermique du précurseur, conduisant à la formation de dépôts solides sur le substrat [12].

La méthode « spray pyrolyse » offre plusieurs avantages pour l'élaboration des couches minces. Elle permet une grande flexibilité dans le choix des matériaux précurseurs, ce qui permet de déposer une large gamme de matériaux sur divers types de substrats. De plus, elle permet un contrôle précis de l'épaisseur de la couche en ajustant les paramètres du procédé tels que la concentration de la solution, la vitesse de pulvérisation et la température de chauffage. En outre, la technique « spray pyrolyse » permet également d'obtenir des couches minces uniformes et de grande surface [2,8,35].

I.2. Généralité sur les nanopoudres

Il existe diverses interprétations du terme "nanomatériau". En octobre 2011, la Commission européenne a proposé une définition dans le cadre d'une recommandation. Selon cette définition, un nanomatériau peut être un matériau naturel, accidentellement formé ou fabriqué, qui contient des particules libres, sous forme d'agrégats ou d'agglomérats, dont au moins 50 % des particules, en termes de distribution numérique par taille, ont une ou plusieurs dimensions externes situées entre 1nm et 100nm. La recommandation indique également que tout matériau ayant une surface spécifique en volume supérieure à $60 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ doit être considéré comme répondant à cette définition.

Selon la norme ISO TS 80004, un nanomatériau est défini comme un matériau dont au moins une dimension externe est à l'échelle nanométrique, c'est-à-dire approximativement comprise entre 1 et 100nm, ou qui possède une structure interne ou de surface à l'échelle nanométrique [36].

I.2.1 . Importance et les implications des nanopoudres dans divers domaines

Les nanopoudres jouent un rôle crucial et présentent une grande importance dans divers domaines. Voici quelques-uns des domaines où les nanopoudres sont particulièrement significatives [37,38]:

- **Électronique et optoélectronique:** Les nanopoudres sont utilisées dans la fabrication de composants électroniques tels que les transistors, les diodes et les capteurs. Leur petite taille permet une intégration plus dense des dispositifs et améliore les performances des circuits électroniques. De plus, certaines nanopoudres présentent des propriétés optiques uniques, ce qui les rend précieuses pour les applications d'affichage, d'éclairage et de télécommunications optiques.
- **Catalyse:** Les nanopoudres sont largement utilisées comme catalyseurs en raison de leur grande surface spécifique. Leur petite taille permet une interaction plus efficace avec les réactifs, favorisant ainsi les réactions chimiques. Les catalyseurs à base de nanopoudres sont utilisés dans de nombreux processus industriels, tels que la production d'énergie, la synthèse chimique et le traitement des gaz d'échappement.
- **Médecine et biotechnologie:** Les nanopoudres trouvent des applications prometteuses dans les domaines médicaux et biotechnologiques. Elles sont utilisées pour la délivrance ciblée de médicaments, l'imagerie médicale, la bioimagerie, la thérapie photodynamique et la biochimie analytique. Leur petite taille leur permet de pénétrer les cellules et les tissus plus efficacement, ouvrant ainsi de nouvelles possibilités pour le diagnostic et le traitement des maladies.
- **Énergie:** Les nanopoudres sont utilisées dans les technologies de stockage et de conversion d'énergie. Par exemple, les nanopoudres de matériaux tels que le graphène, le silicium et les oxydes métalliques sont utilisées dans les batteries, les cellules solaires et les super condensateurs. Leur grande surface spécifique et leurs propriétés électriques uniques améliorent les performances et l'efficacité de ces dispositifs [39].
- **Revêtements et matériaux composites:** Les nanopoudres sont incorporées dans les revêtements pour améliorer leurs propriétés de résistance à l'usure, d'anticorrosion et de

protection contre les rayonnements. Elles sont également utilisées pour renforcer les matériaux composites, leur conférant des propriétés mécaniques supérieures, telles que la résistance et la légèreté.

Toutes les catégories principales de matériaux sont touchées : les métaux, les céramiques, les isolants, les oxydes magnétiques, les polymères, les matériaux carbonés, et bien d'autres.

Grâce à leurs propriétés diverses et souvent uniques, les nanomatériaux offrent un large éventail de possibilités et ouvrent de multiples perspectives. Leurs utilisations permettent des innovations tant progressives que révolutionnaires dans de nombreux secteurs d'activité, tels que la santé, l'automobile, la construction, l'agroalimentaire et l'électronique.

Tableau.I.2: Applications des nanotechnologies et des nanomatériaux en fonction des secteurs d'activité [40]

Secteurs d'activité	Exemples d'applications actuelles et potentielles
Automobile Aéronautique Aérospatial	Les matériaux renforcés deviennent plus légers, les peintures extérieures offrent des effets de couleur plus éclatants et sont plus résistantes aux rayures, à la corrosion et aux salissures. Les capteurs sont optimisés pour améliorer les performances des moteurs, et des détecteurs de glace sont utilisés sur les ailes d'avion. Des additifs pour le diesel sont développés pour une combustion plus efficace, et des pneumatiques plus durables et recyclables sont également en cours de développement. Ces exemples illustrent les nombreuses possibilités offertes par les nanomatériaux pour améliorer les performances et la durabilité dans divers domaines.
Electronique et communications	Les nanomatériaux contribuent au développement de mémoires à haute densité et de processeurs miniaturisés, à l'amélioration des cellules solaires, à la création de bibliothèques électroniques portables, d'ordinateurs et de jeux électroniques ultrarapides, à l'avancement des technologies sans fil et à la fabrication d'écrans plats de haute qualité.
Agroalimentaire	Ils sont également utilisés dans les emballages actifs qui prolongent la durée de conservation des aliments en contrôlant l'humidité, la température et la libération de substances actives. De plus, les nanomatériaux sont utilisés comme additifs, tels que des colorants pour améliorer l'apparence, des antiagglomérants pour prévenir les grumeaux et des émulsifiants pour faciliter la formation d'émulsions stables
Chimie et matériaux	Pigments; charges ;poudres céramiques; inhibiteurs de corrosion; catalyseurs multifonctionnels; textiles et revêtements antibactériens et ultra-résistants...
Construction	Ciments autonettoyants et anti-pollution, vitrages autonettoyants et anti-salissures; peintures; vernis; colles; mastics...
Pharmacie et santé	Médicaments et agents actifs; surfaces adhésives médicales anti-allergènes ; médicaments sur mesure délivrés uniquement à des organes précis ; surfaces biocompatibles pour implants; vaccins oraux; imagerie médicale...
Cosmétique	Crèmes solaires transparentes; pâtes à dentifrice abrasives; maquillage avec une meilleure tenue...
Énergie	Cellules photovoltaïques nouvelle génération; nouveaux types de batteries; fenêtres intelligentes; matériaux isolants plus efficaces; entre poseage d'hydrogène combustible...
Environnement et écologie	Diminution des émissions de dioxyde de carbone; production d'eau ultra pure à partir d'eau de mer; pesticides et fertilisants plus efficaces et moins dommageables; analyseurs chimiques spécifiques...
Défense	Détecteurs d'agents chimiques et biologiques; systèmes de surveillance miniaturisés; systèmes de guidage plus précis...

I.2.2 . Classes de nanoparticules

Les nano-objets sont des matériaux qui ont une ou plusieurs dimensions externes situées à l'échelle nanométrique, c'est-à-dire approximativement entre 1 et 100 nm. Ils peuvent être classés en trois catégories principales [40,41]:

Nanoparticules: Ce sont des nano-objets dont les trois dimensions externes sont à l'échelle nanométrique. Par exemple, des nanoparticules de latex, d'oxyde de zinc, de fer, de cérium, d'alumine, de dioxyde de titane, de carbonate de calcium, etc.

Nanofibres, nanotubes, nanofilaments ou nanobâtonnets: Ce sont des nano-objets dont deux dimensions externes sont à l'échelle nanométrique, tandis que la troisième dimension est significativement plus grande. Par exemple, les nanotubes de carbone, les nanofibres de polyester, les nanotubes de bore, etc. Ces nano-objets ont une forme allongée avec une section comprise entre 1 et quelques dizaines de nm et une longueur entre 500 et 10 000 nm.

Nano-feuillets, nano-plats ou nano-plaquettes : Ce sont des nano-objets dont une dimension externe est à l'échelle nanométrique, tandis que les deux autres dimensions sont significativement plus grandes. Par exemple, les nano-feuillets d'argile, les nano-plaquettes de séléniure de cadmium, etc.

Les nano-objets peuvent être utilisés tels quels sous forme de poudre, de suspension liquide ou de gel.

En ce qui concerne les matériaux nanostructurés, ils ont une structure interne ou de surface à l'échelle nanométrique. Ils peuvent être regroupés en plusieurs familles :

- **Les agrégats et agglomérats de nano-objets:** Les nano-objets peuvent se présenter sous forme individuelle (particules primaires) ou sous forme d'agrégats ou d'agglomérats dont la taille est sensiblement supérieure à 100 nm.

- **Les nanocomposites:** Ce sont des matériaux composés en tout ou en partie de nano-objets qui leur confèrent des propriétés améliorées ou spécifiques liées à la dimension nanométrique. Les nano-objets sont incorporés dans une matrice ou sur une surface pour apporter de nouvelles fonctionnalités ou modifier certaines propriétés mécaniques, magnétiques, thermiques, etc.

- **Les matériaux nanoporeux:** Ce sont des matériaux qui possèdent des pores de taille nanométrique, tels que les aérogels de silice, qui présentent d'excellentes propriétés d'isolation thermique.

I.2.3. Méthodes de synthèse pour les nanomatériaux

Il existe deux approches distinctes pour la synthèse des nano-objets et des nanomatériaux utilisés à des fins industrielles. Ces approches sont connues sous les termes de "méthode ascendante" (ou bottom-up en anglais) et de "méthode descendante" (ou top-down en anglais) [42].

L'approche "ascendante" provient des domaines de la recherche et des nanosciences, et elle implique la construction de nano-objets et de nanomatériaux à partir des atomes, des molécules ou des agrégats, en les assemblant de manière précise et contrôlée. Cette méthode permet la création de matériaux fonctionnels avec une structure entièrement maîtrisée, en ajoutant progressivement les constituants atomiques, moléculaires ou agrégats.

D'un autre côté, l'approche "descendante" trouve son origine dans le domaine de la microélectronique. Elle consiste à réduire et à miniaturiser les systèmes existants en utilisant les technologies industrielles actuelles. Les dispositifs et les structures sont progressivement réduits en taille ou fractionnés jusqu'à atteindre des dimensions nanométriques. Cette méthode permet d'optimiser les technologies existantes pour produire des structures à l'échelle nanométrique.

Les deux approches se rapprochent en termes de taille des objets. Cependant, l'approche "bottom-up" offre une plus grande variété de matériaux, d'architectures et de contrôle de l'état nanométrique, tandis que l'approche "top-down" permet de produire des quantités de matière plus importantes mais présente des défis plus importants en termes de contrôle de l'état nanométrique.

I.2.3.1. Procédés par voie physique

- ✓ l'évaporation/condensation,
- ✓ l'ablation laser,
- ✓ la décharge électrique,
- ✓ les flammes de combustion,
- ✓ la pyrolyse laser,
- ✓ les micro-ondes,
- ✓ l'irradiation ionique ou électronique,
- ✓ la décomposition catalytique,
- ✓ les dépôts physiques en phase vapeur regroupés sous le terme de PVD (Physical Vapor Deposition), etc.

I.2.3.2. Procédés par voie chimique

- ✓ les réactions en phase vapeur regroupées sous le terme de CVD (Chemical Vapor Deposition),
- ✓ les réactions en milieu liquide : co-précipitation chimique, hydrolyse, etc.,
- ✓ les réactions en milieu solide,
- ✓ les fluides supercritiques avec réaction chimique,
- ✓ les techniques sol-gel : sol-gel à base de silice, alkoxyde de métal, etc.

I.2.3.3. Procédés par voie mécanique

- ✓ le broyage à haute énergie ou mécano-synthèse,
- ✓ la consolidation et la densification,
- ✓ les techniques de forte déformation : torsion, friction, laminage, etc

I.3. Méthode hydrothermale

La méthode hydrothermale est une technique couramment utilisée pour la synthèse de nanopoudres. Elle permet de produire des nanoparticules de taille contrôlée avec des propriétés physiques et chimiques spécifiques. Elle repose sur des réactions chimiques qui se produisent dans un milieu aqueux à des températures et des pressions élevées contrôlées. Cette méthode permet d'obtenir des nanoparticules de taille uniforme et de contrôler leurs propriétés physiques et chimiques [42].

La méthode hydrothermale tire parti des propriétés uniques de l'eau à des conditions extrêmes. En créant un environnement réactionnel confiné, il est possible de favoriser la formation de nanoparticules homogènes. Les réactions chimiques se produisent entre les précurseurs dissous dans l'eau, et sous l'effet de la chaleur et de la pression, les noyaux de nanoparticules se forment et croissent progressivement pour donner des particules solides.

Cette méthode présente plusieurs avantages. Tout d'abord, elle permet de contrôler précisément la taille des nanoparticules en ajustant les paramètres de température, de pression et de temps de réaction. De plus, la méthode hydrothermale permet la synthèse de nanoparticules de différentes compositions chimiques, ce qui offre une grande flexibilité pour répondre aux besoins spécifiques des applications.

La méthode hydrothermale offre également une bonne reproductibilité, ce qui en fait une technique fiable pour la production de nanopoudres à grande échelle. De plus, elle est relativement simple à mettre en œuvre et utilise des équipements couramment disponibles dans les laboratoires de recherche.

Cependant, il convient de noter que la méthode hydrothermale peut présenter quelques défis. Les conditions de température et de pression élevées peuvent nécessiter des équipements spécifiques et une manipulation prudente pour assurer la sécurité. De plus, la formation d'agglomérats ou de particules non uniformes peut se produire, ce qui peut affecter les propriétés des nanopoudres.

Malgré ces limitations, la méthode hydrothermale reste une technique puissante et largement utilisée pour la synthèse de nanopoudres avec un contrôle précis de la taille et des propriétés des particules. Elle est appliquée dans de nombreux domaines, tels que la catalyse, l'électronique, les matériaux fonctionnels et les applications biomédicales [7].

I.3.1 Description détaillée de la méthode hydrothermale

Les étapes clés du processus d'élaboration des nanopoudres par la méthode hydrothermale sont les suivantes [43,44]:

- i. Préparation de la solution réactive:** La première étape consiste à préparer une solution réactive en dissolvant les précurseurs chimiques appropriés dans un solvant, généralement de l'eau. La composition et la concentration des précurseurs sont soigneusement ajustées pour obtenir la composition chimique souhaitée des nanoparticules.
- ii. Réaction en milieu confiné :** La solution réactive est placée dans un récipient hermétique, tel qu'un autoclave, qui permet de créer un environnement réactionnel confiné. La réaction se produit sous des conditions de température et de pression contrôlées.
- iii. Chauffage et maintien sous pression :** Le récipient contenant la solution réactive est chauffé à une température appropriée et maintenu sous pression pendant une période de temps définie. Les conditions de chauffage et de pression sont spécifiquement choisies pour favoriser la croissance des nanoparticules et minimiser les phénomènes de précipitation indésirables.
- iv. Formation des nanoparticules :** Sous l'effet de la chaleur et de la pression, les réactions chimiques se produisent entre les précurseurs dissous dans la solution réactive. Ces réactions conduisent à la formation de noyaux de nanoparticules. Au fur et à mesure que la réaction progresse, ces noyaux croissent en taille et se transforment en nanoparticules solides.
- v. Refroidissement et récupération des nanopoudres :** Une fois que la réaction est terminée, le récipient est refroidi progressivement pour arrêter la croissance des nanoparticules. Les

nanopoudres formées sont ensuite récupérées par filtration, centrifugation ou lavage pour éliminer les impuretés et les résidus de solvant.

vi. Séchage et post-traitement : Les nanopoudres récupérées sont généralement soumises à une étape de séchage pour éliminer l'excès d'eau ou de solvant. Selon les besoins, des étapes de post-traitement, telles que le calcinage ou la modification de surface, peuvent être réalisées pour améliorer les propriétés des nanopoudres.

I.3.2. Principes de fonctionnement de la méthode hydrothermale

La méthode hydrothermale repose sur le principe de réactions chimiques qui se déroulent dans un milieu aqueux à des températures et des pressions élevées. Voici les principes de fonctionnement clés de cette méthode [44]:

- Milieu réactionnel confiné: En utilisant un récipient hermétique, tel qu'une autoclave, la méthode hydrothermale permet de créer un environnement réactionnel confiné. Cela favorise la croissance contrôlée des nanoparticules en limitant les échanges avec l'extérieur et en évitant la volatilisation des réactifs.
- Effet de la température: La chaleur fournie pendant la réaction hydrothermale permet d'accélérer les réactions chimiques en augmentant la cinétique des réactions. Une température élevée favorise la dissolution des précurseurs chimiques dans l'eau et facilite la formation des noyaux de nanoparticules.
- Effet de la pression : La pression exercée pendant la méthode hydrothermale a un impact sur les propriétés des nanoparticules formées. Une pression élevée peut favoriser une meilleure dissolution des précurseurs dans l'eau, améliorer la stabilité des réactifs et promouvoir la croissance uniforme des nanoparticules.
- Contrôle de la taille des nanoparticules : En ajustant les paramètres de température, de pression et de durée de réaction, il est possible de contrôler la taille des nanoparticules formées. Des conditions spécifiques peuvent être utilisées pour obtenir des nanoparticules de taille uniforme ou pour favoriser la formation de particules plus grandes.
- Composition des précurseurs : La méthode hydrothermale permet d'utiliser différents précurseurs chimiques pour obtenir des nanoparticules avec une composition chimique spécifique. Les précurseurs peuvent être des sels métalliques, des oxydes, des complexes organométalliques, ou d'autres composés chimiques appropriés.

- Interactions solvant-réactifs : L'eau joue un rôle crucial dans la méthode hydrothermale en tant que solvant réactionnel. Les interactions entre l'eau et les précurseurs chimiques facilitent la dissolution des réactifs, les réactions chimiques et la formation des nanoparticules.

En combinant ces principes de fonctionnement, la méthode hydrothermale offre un moyen efficace de synthétiser des nanopoudres avec un contrôle précis de leur taille, de leur composition et de leurs propriétés. C'est une technique largement utilisée dans la recherche scientifique et l'industrie pour la fabrication de matériaux avancés avec des applications diverses.

I.3.3. Mécanisme de croissance par la méthode hydrothermale

La méthodologie utilisée pour la croissance comprend une série de réactions chimiques en solution, y compris des réactions homogènes, ainsi que des interactions impliquant les différentes espèces présentes dans la solution et le substrat, qui sont considérées comme des réactions hétérogènes. Le contrôle de ces phénomènes dépend principalement de la température et de la durée du dépôt (voir FigI.10)

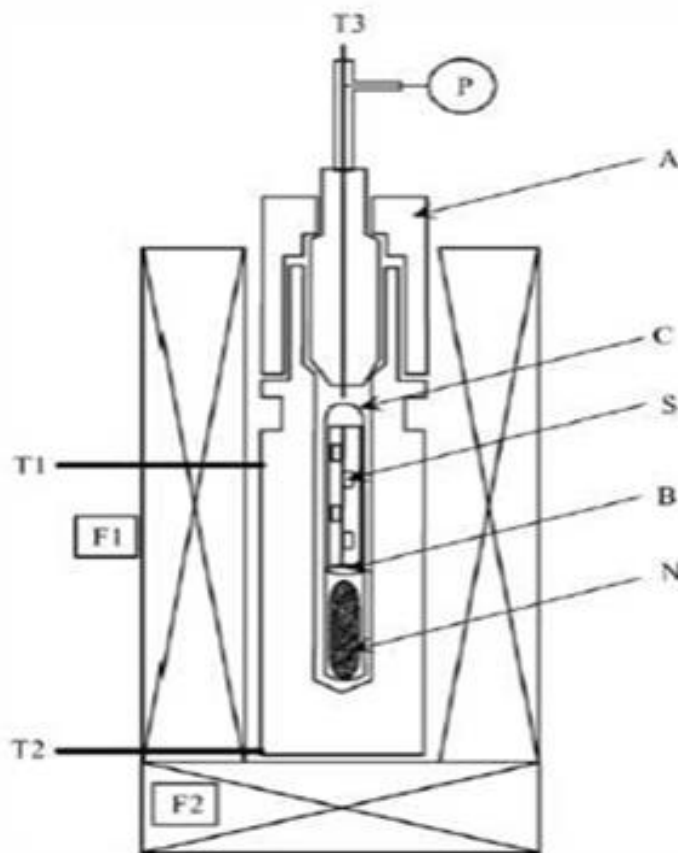


Fig.I.10: Schéma de principe d'un bâti de croissance hydrothermale. F : four (1,2) ; Ti : thermocouple permettant le contrôle de la température des fours (i=1,2) et du moniteur (i=3) ; P : jauge de pression ; A : autoclave ; C : creuset ; S : germe de de cristal ; N : précurseurs ; B : détecteur [44].

I.3.4. Avantages et limitations de la méthode hydrothermale

La méthode hydrothermale présente plusieurs avantages significatifs, ainsi que certaines limitations à prendre en compte.

- **Avantages**

- i.** Contrôle de la taille et de la forme des nanoparticules : La méthode hydrothermale permet de contrôler précisément la taille et la forme des nanoparticules en ajustant les paramètres de réaction tels que la température, la pression et la durée de réaction. Cela offre une grande flexibilité pour obtenir des nanoparticules avec des propriétés spécifiques.
- ii.** Facilité de mise en œuvre: La méthode hydrothermale est relativement simple et peut être mise en œuvre dans des laboratoires sans équipement spécialisé. Les réactions se déroulent généralement à des températures modérées et les réactifs sont souvent disponibles et peu coûteux.
- iii.** Large gamme de matériaux: La méthode hydrothermale peut être utilisée pour synthétiser une large gamme de matériaux, notamment des oxydes, des sulfures, des hydroxydes et des métaux, permettant ainsi l'élaboration de nanoparticules avec diverses propriétés et applications.
- iv.** Haute pureté des nanoparticules: La méthode hydrothermale permet généralement d'obtenir des nanoparticules avec une pureté élevée. Les réactions se produisent dans un milieu réactionnel fermé, réduisant ainsi les risques de contamination externe et de formation d'impuretés [45].

- **Limitations**

- i.** Temps de réaction prolongé: La méthode hydrothermale peut nécessiter des temps de réaction prolongés, ce qui peut entraîner des délais significatifs dans le processus d'élaboration des nanoparticules.
- ii.** Coûts énergétiques: L'utilisation de températures et de pressions élevées peut entraîner une consommation énergétique plus élevée par rapport à d'autres méthodes de synthèse de nanoparticules.
- iii.** Difficulté de contrôle des paramètres réactionnels: Bien que la méthode hydrothermale permette un certain degré de contrôle des paramètres de réaction, il peut être difficile d'ajuster précisément ces paramètres pour obtenir les propriétés souhaitées des nanoparticules.

iv. Limitations liées aux précurseurs: Certains précurseurs peuvent être instables ou difficiles à dissoudre dans l'eau, limitant ainsi leur utilisation dans la méthode hydrothermale.

v. Malgré ces limitations, la méthode hydrothermale reste une technique largement utilisée et efficace pour la synthèse de nanoparticules avec des propriétés contrôlées. Une compréhension approfondie des avantages et des limitations de cette méthode permet de l'appliquer de manière judicieuse dans différents domaines de recherche et d'application [45].

I.4. Choix de ZnO

L'oxyde de zinc ne présente pas de propriétés semi-conductrices récemment découvert, il a en fait été étudié depuis très longtemps, avec des recherches menées dès 1912 sur sa croissance et la caractérisation de ses propriétés matérielles. Les paramètres de réseau de ZnO ont été découverts en 1935, bien avant l'avènement des semi-conducteurs et l'invention du transistor. De plus, des valeurs précises des paramètres optiques ont été obtenues dans les années 50. Cependant, les recherches systématiques sur ZnO en tant que semi-conducteur composé n'ont été menées. Le début de ce phénomène n'a été observé que dans les années 1960.

Au fil des dernières décennies contemporaines, on a assisté à une recrudescence de l'étude de ZnO en tant que matériau semi-conducteur, à la suite de périodes de recherches intensives dans les années 1950 et 1970. Malgré le développement de couches minces de haute qualité par dépôt chimique en phase vapeur dans les années 1970, ZnO n'a attiré que plus tard une attention croissante. Le volume de publications concernant ZnO a connu une forte augmentation depuis les années 1990, comme le montre la Figure I.11, et de nombreuses évaluations critiques récentes ont été diffusées sur ce sujet [46].

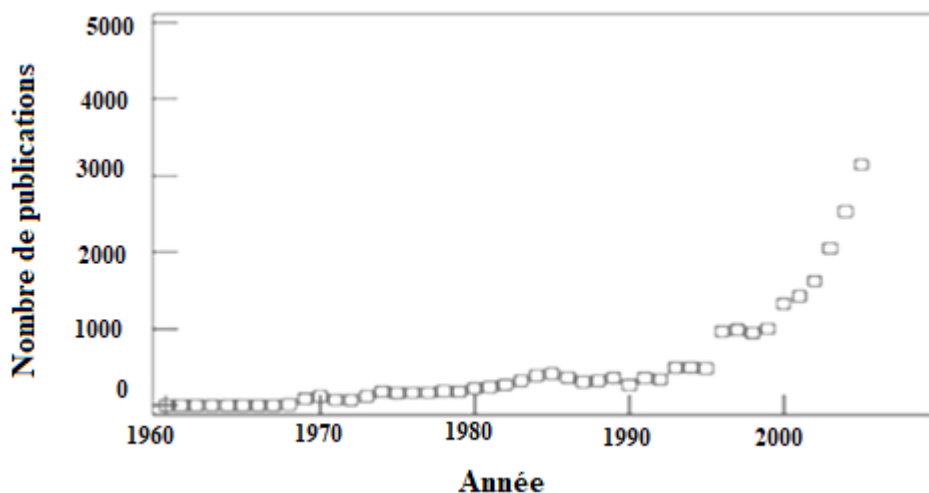


Fig.I.11: La base de données bibliographiques SCOPUS montre une tendance à la hausse du nombre de publications sur l'oxyde de zinc au fil du temps [49].

L'attention portée au matériau ZnO a principalement été axée sur ses perspectives en tant que composant de futurs dispositifs tels que les LED et les lasers UV-bleu [47].

On peut lister les propriétés les plus recherchées de ZnO de la manière suivante [47-50]:

- i.** L'oxyde de zinc, ou ZnO, se distingue par un niveau d'énergie excitonique important de 60 meV, ce qui en fait un candidat viable pour la fabrication de diodes laser ultraviolettes et d'autres dispositifs lumineux fonctionnant à température ambiante.
- ii.** Il est transparent dans la plage du visible et du proche infrarouge.
- iii.** ZnO est l'un des semi-conducteurs composés II-VI les plus durs en raison de son point de fusion élevé et de sa plus grande énergie cohésive.
- iv.** Il est abondant et peu coûteux, et est également non-toxique.
- v.** L'interface ZnO/saphir ou d'autres substrats d'oxyde favorise la croissance bidimensionnelle, La possibilité d'obtenir une qualité de film supérieure à des températures réduites est ainsi facilitée.
- vi.** Des films de ZnO hautement dopés peuvent être préparés avec une densité d'électrons libres $n > 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ et une faible résistivité ($< 10^{-3} \Omega \text{ cm}$).
- vii.** Il a une bonne compatibilité avec les semi-conducteurs actifs.
- viii.** Il est possible de fabriquer des films de TCO sur des surfaces étendues dépassant 1 m² au moyen de techniques de dépôt, notamment la pulvérisation cathodique par magnétron.
- ix.** Les films d'oxyde de zinc (ZnO) présentent des caractéristiques souhaitables lorsqu'ils sont fabriqués à basse température du substrat.

I.4.1 . L'oxyde de zinc (ZnO)

L'oxyde de zinc est un matériau optimal pour les applications industrielles en raison de ses caractéristiques physiques et chimiques uniques. Sa stabilité chimique élevée, son coefficient de couplage électrochimique important, sa large plage d'absorption du rayonnement et sa photostabilité élevée en font un candidat idéal pour diverses applications industrielles. L'oxyde de zinc peut être considéré comme un matériau à multiples facettes [51,52]. Dans le domaine de la science des matériaux, l'oxyde de zinc (ZnO) est communément classé comme un semi-conducteur du groupe II-VI, situé à la limite entre les semi-conducteurs ioniques et covalents. Sa bande interdite est considérablement large,

mesurant 3,37 électronvolts, tandis que sa liaison excitonique est robuste, à 60 meV. De plus, il présente une stabilité mécanique et thermique impressionnante à des températures et à des pressions ambiantes standard. Ces caractéristiques uniques font de l'oxyde de zinc une perspective intéressante pour la mise en œuvre dans les domaines de l'électronique, de l'optoélectronique et de la technologie laser [53,54]. Les propriétés piézoélectriques et pyroélectriques de ZnO lui confèrent une grande polyvalence dans le domaine de l'électronique, où il peut être utilisé comme capteur, convertisseur et générateur d'énergie, ainsi que comme photocatalyseur. En effet, il est capable de produire de l'hydrogène grâce à cette dernière fonction [55,56]. En raison de sa dureté, de sa rigidité et de sa constante piézoélectrique, ZnO est largement utilisé dans l'industrie céramique. De plus, sa faible toxicité, sa biocompatibilité et sa biodégradabilité en font un matériau attractif pour les applications en biomédecine et dans les systèmes respectueux de l'environnement [57-58].

La nature variée des structures nanométriques de l'oxyde de zinc en fait un nouveau matériau doté d'un immense potentiel d'application dans une multitude de domaines économiques. ZnO est considéré comme un matériau prometteur dans de nombreux domaines de la nanotechnologie en raison de ses différentes structures, notamment unidimensionnelles, bidimensionnelles et tridimensionnelles. Les structures unidimensionnelles, en particulier les nanorubans, sont les plus importantes [60-62], Les structures en forme d'aiguilles [63]. Les structures en forme d'hélice, de ressort et d'anneau [64], les rubans [65], les tubes [66-68], les ceintures [69], les fils [70-72] et les peignes [73]. L'oxyde de zinc peut être obtenu dans des structures 2D telles que les nanoplaquettes/nanosheet et les nanopellets [74,75]. Des exemples de structures 3D d'oxyde de zinc fleur, pissenlit, flocons de neige, conifères en forme d'oursin [76-79] . ZnO fournit l'un des l'un des plus grands assortiments de structures particulières variées parmi tous les matériaux connus (voir Figure I.12)

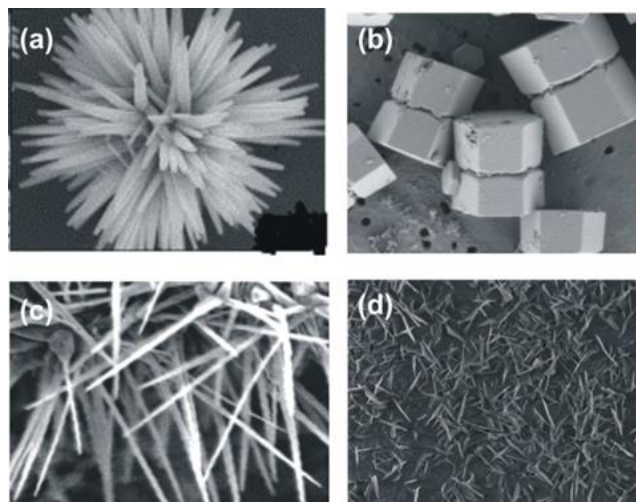


Fig.I.12: Exemples de structure d'oxyde de zinc : fleur (a) ; tiges (b) ; fils (c,d) [11,17,27,29]

I.4.2. Propriétés de l'oxyde de zinc

Le minéral rare naturel connu sous le nom de zurge manifeste le composé oxydé ZnO et cristallise conformément à la structure hexagonale de la wurtzite (p63mc).

Les impuretés de manganèse donnent généralement à la zincite une couleur rouge ou orange. La figure I.13 montre des photographies de la zincite [6].



Fig.I.13: (a) un cristal de zincite orange, (b) Structure cristalline d'oxyde de zinc produite synthétiquement. Le minéral de (a) présente une taille de $30 \times 25 \times 6 \text{ mm}^3$

En termes de production industrielle, il est possible d'obtenir le zinc sous forme de poudre blanche (Figure I.14) ou de cristal massif, couramment connu sous le nom de « zinc blanc » ou « blanc de zinc ». Il est pratiquement insoluble dans l'eau, mais soluble dans les acides et les alcalis [80].



Fig.I.14: Poudre d'oxyde de zinc

I.4.2.1. Propriétés structurales de ZnO

L'oxyde de zinc, désigné par ZnO, est classé dans la catégorie des semi-conducteurs des groupes II-VI. Il présente des structures cristallines de wurtzite qui sont un conglomérat

de zinc et de sel gemme. Cette fusion de diverses structures cristallines est illustrée visuellement à la figure I.15 [10].

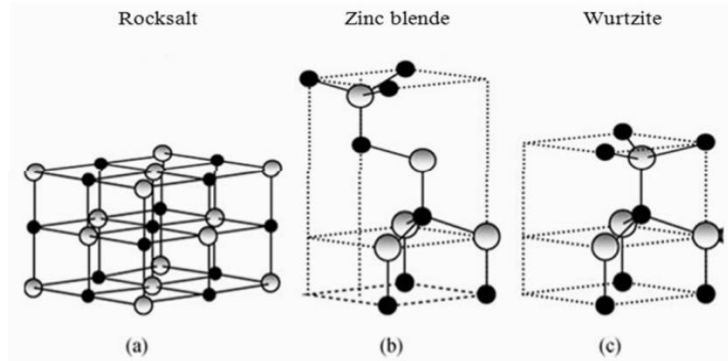


Fig.I.15: "Différentes formes cristallines de ZnO : (a) structure de sel gemme, (b) arrangement en mélange de zinc, et (c) hexagonale de type wurtzite

La configuration cristalline wurtzite est considérée comme la plus stable pour ZnO. Des études théoriques ont également montré que cette structure cristalline est plus énergétiquement avantageuse que les structures rocksalt et les structures de mélange de zinc. La Figure I.16 représente différentes perspectives de ces structures [9].

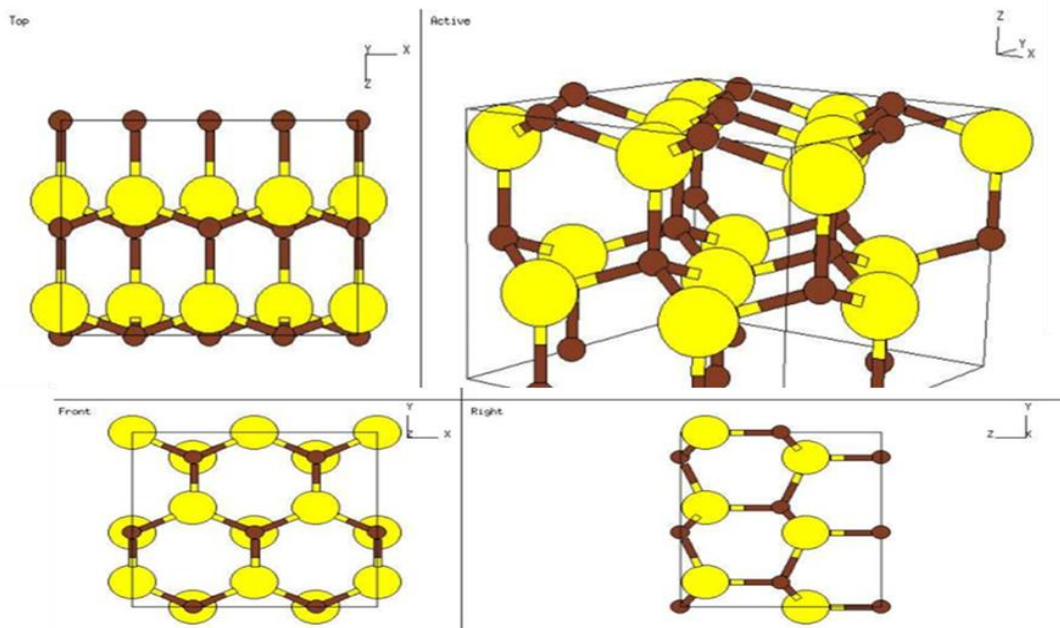


Fig.I.16: Structures cristallines Wurtzite de ZnO sous différents angles

La structure wurtzite possède une cellule unitaire hexagonale avec des dimensions a et c de réseau. Les mesures de ces paramètres sont de 0,3296 nm pour a et 0,52065 nm pour c , avec un rapport c/a de 1,633 pour une structure wurtzite idéale [81].

La configuration Wurtzite est composée de deux sous-réseaux entrelacés comprenant des ions Zn^{2+} et O^{2-} . Chaque ion Zn est entouré de tétraèdres à ions O et, inversement, génère

une symétrie polaire le long de l'axe hexagonal. Cette polarité entraîne de nombreuses caractéristiques de ZnO, notamment la piézoélectricité et la polarisation spontanée, et joue en outre un rôle crucial dans la croissance des cristaux, la gravure et la formation de défauts. Un compendium des diverses propriétés physiques de la composition hexagonale de l'oxyde de zinc est présenté dans le tableau I.3. [82].

Tableau.I.3: Propriétés physiques de l'oxyde de zinc sous la forme wurtzite [4,40-42]

Propriété	Valeur
Constantes de réseau (T=300K)	
a_0	0.32495nm
c_0	0.52069nm
$\frac{c_0}{a_0}$	1.602 (1.633 dans un wurtzite structure)
densité	5.606 g/cm ³
Structure stable	(T=300 wurtzite K)
Point de fusion	2248K
Constante diélectrique relative	8.66
Indice de réfraction	2.008-2.029
Energie de la fente	304eV directe
Concentration intrinsèque de porteurs	<10 ⁶ cm ⁻³
Energie de liaison des excitons	60meV
Masse effective de l'électron	0.24
Mobilité des électrons (T=300K)	200cm ² /V.s
Masse effective des trous	0.59
Mobilité des trous (T=300K)	5-50cm ² /V.s

I.4.2.2. Propriétés optiques de ZnO

En tant que semi-conducteur présentant une bande interdite directe et une structure cristalline de wurtzite, la bande de valence de l'oxyde de zinc est délimitée en trois branches distinctes, désignées par A, B et C, et est caractérisée par le champ cristallin hexagonal de Δ_{cr} et l'interaction spin-orbite de Δ_{so} , comme le montre la figure I.17. Des anomalies par rapport au comportement classique sont constatées à basse température.

$$E_g^A = 3.437eV \quad E_g^C = 3.481 eV \quad \text{respectivement [49]}$$

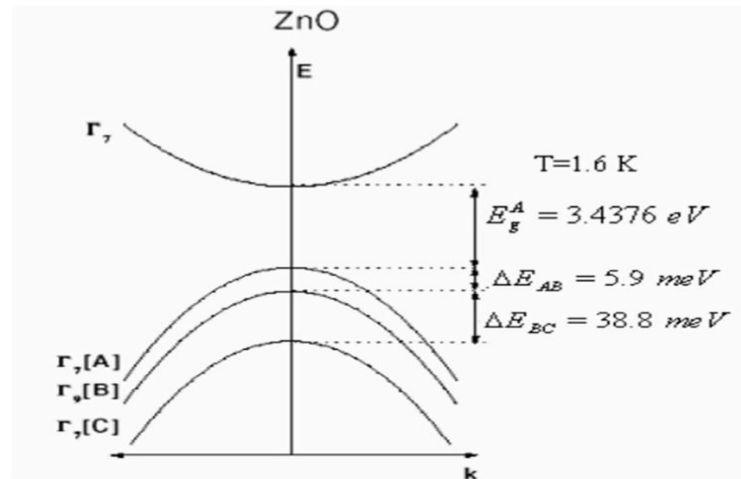


Fig.I.17: Structure de bande et symétries de ZnO hexagonal. La division en trois bandes de valence (A, B, C) est causée conjointement par le champ cristallin et les divisions spin-orbite [49].

La figure I.17 montre la configuration des bandes cristallines de ZnO, dans laquelle les points symétriques proéminents de la zone Brillouin, à savoir F, K, M, A, H et L, sont représentés. Le calcul de la structure des bandes a été effectué en utilisant des vecteurs d'ondes k le long de la ligne $A \rightarrow L \rightarrow M \rightarrow \Gamma \rightarrow A \rightarrow H \rightarrow K \rightarrow \Gamma$ dans la zone Brillouin. La bande de valence la plus étroite et la plus basse, située à environ 20 eV, correspond à l'état 2s de l'oxygène atomique, tandis que les bandes de valence supérieures proviennent principalement de l'état 2p de l'oxygène avec un mélange significatif d'états Zn 4s et 4p. De plus, la bande de conduction la plus basse est principalement composée d'états Zn 4s. [83].

I.5. Généralités sur la photocatalyse

I.5.1. Contexte historique

La photocatalyse représente une technique avancée de catalyse des réactions chimiques en utilisant des espèces électroniquement excitées générées par l'absorption de photons. En 1839, Becquerel a posé les bases de la photochimie des semi-conducteurs en observant la production d'un courant électrique lors de l'exposition à la lumière solaire d'une électrode en chlorure plongée dans une solution électrolytique [84]. En 1972, Fujishima et Honda ont démontré que l'eau pouvait être décomposée en O_2 et H_2 sur des électrodes en TiO_2 , subissant simultanément une oxydation et une réduction [85]. Cette découverte a marqué le début des réactions redox induites par la lumière sur des surfaces semi-conductrices. Il a rapidement été reconnu que de tels processus redox pouvaient être exploités pour des applications de dépollution environnementale, ce qui a conduit Franck et Bard en 1977 [86] à étudier l'oxydation photocatalytique du SO_3^- en utilisant divers matériaux semi-conducteurs tels que le TiO_2 , ZnO, le CdS et le Fe_2O_3 .

I.5.2. Les semi-conducteurs actifs en photocatalyse

Tous les processus d'oxydation partagent une caractéristique avancée commune, à savoir la production de radicaux hydroxyles (OH) hautement réactifs, qui servent de précurseurs à la dégradation de toute substance chimique. Ces radicaux présentent un potentiel d'oxydation élevé (2,80 V), supérieur à celui d'autres agents oxydants tels que l'O₂ (2,42V), l'O₃ (2,07V) et le H₂O₂ (1,78V) [87]. Les catalyseurs utilisés dans ces processus sont généralement des semi-conducteurs à large bande interdite, souvent sous forme d'oxydes ou de sulfures (comme le TiO₂, le CdS, le ZnS, etc.). Par conséquent, l'énergie potentielle des porteurs de charge générés par la lumière dans les bandes de conduction et de valence est en accord avec les potentiels électrochimiques des couples redox (tels que O₂, ZnO, WO₃, ZrO₂, SnO₂, α-Fe₂O₃, H₂O, OH et des composés organiques)

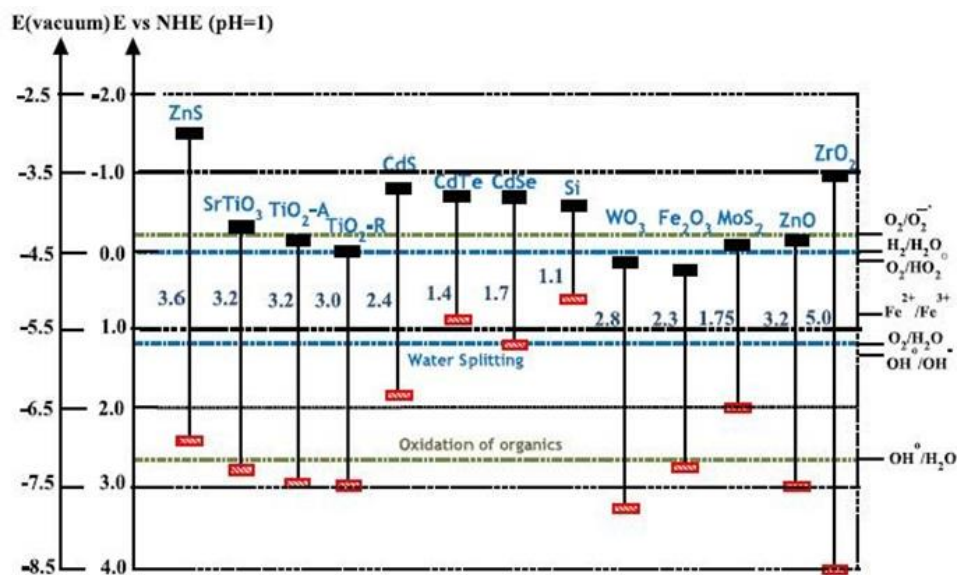


Fig.I.18: Energie des bandes interdites de quelques semi-conducteurs et leurs positions par rapport aux potentiels redox d'espèces oxydants [88].

La figure I.18 montre que le TiO₂, ZnO, le SrTiO₃ et le ZrO₂ présentent des positions de bandes de valence et de conduction particulièrement favorables par rapport à d'autres matériaux pour la minéralisation des polluants organiques.

I.5.3. Principe et mécanisme de la photocatalyse

La caractéristique fondamentale qui distingue un semi-conducteur d'un conducteur métallique réside dans sa structure de niveaux d'énergie, en particulier la présence d'une bande interdite. Cette bande interdite, qui a une largeur de quelques électronvolts (eV), sépare la bande de valence occupée (BV), la plus énergétique, de la bande de conduction (BC), qui est vide à l'état fondamental. Le concept sous-jacent à la photocatalyse repose sur la création de

photoélectrons (e-) dans la bande de conduction et de trous (h+) dans la bande de valence du semi-conducteur (SC) lorsqu'il est exposé à une lumière dont l'énergie est supérieure ou égale à l'énergie de la bande interdite. Ces charges e-/h+ migrent vers la surface du semi-conducteur, où elles agissent en tant que sites redox pour décomposer les polluants adsorbés [89-91]. La figure I.19 illustre comment des espèces oxydantes sont générées lorsque le photocatalyseur est exposé à une lumière d'énergie $h\nu > E_g$ et comment elles agissent sur l'eau et les polluants.

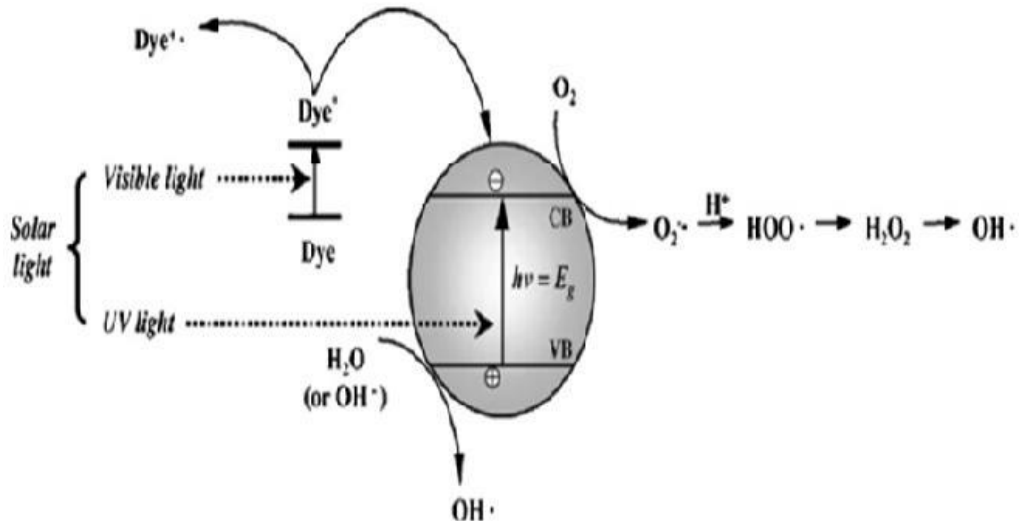
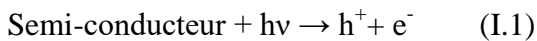
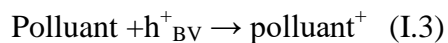


Fig.I.19: Schéma montrant la génération d'espèces oxydantes en photocatalyse [92].

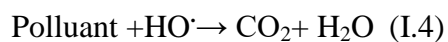
Voici les réactions principales qui se produisent :



Les trous réagissent ensuite avec l'eau et les polluants organiques adsorbés à la surface du semi-conducteur selon les réactions suivantes :



De plus, les radicaux hydroxyles formés contribuent également à la dégradation des polluants [93].



L'excitation du semi-conducteur peut être provoquée soit par des moyens électriques, soit par des processus photochimiques. Dans ce dernier cas, la différence d'énergie entre la bande de valence et la bande de conduction détermine la longueur d'onde de l'irradiation.

I.5.4. Réactions avec les substances adsorbées

Les trous et les électrons générés par la lumière peuvent respectivement oxyder et réduire les espèces chimiques à la surface du photocatalyseur, à condition que ces composés présentent un potentiel redox qui soit thermodynamiquement compatible avec les niveaux d'énergie des bandes de valence et de conduction. Le transfert de charges est plus efficace lorsque ces espèces sont déjà adsorbées à la surface du catalyseur. La figure I.20 illustre les différentes étapes impliquées dans l'oxydation d'un donneur et la réduction d'un accepteur d'électrons :

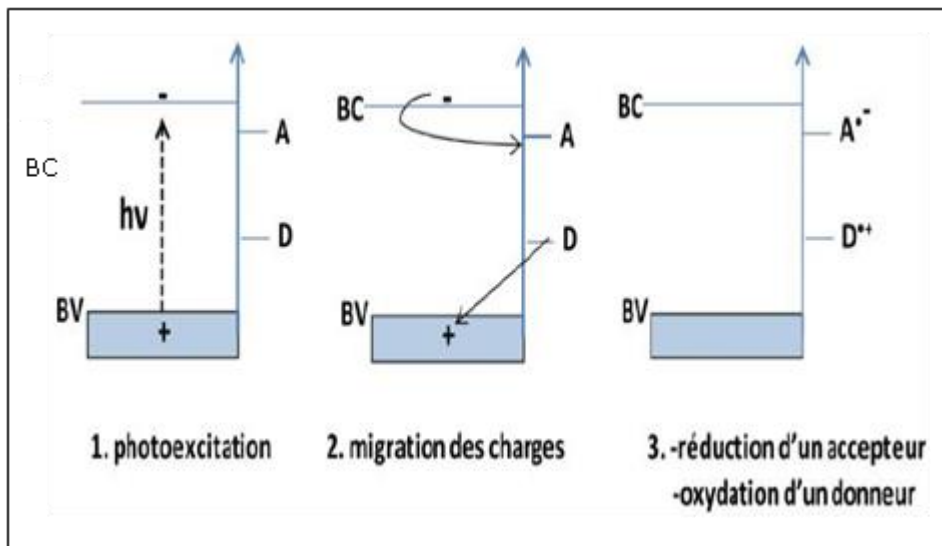
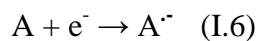
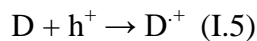
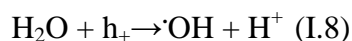
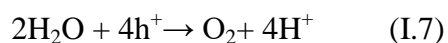


Fig.I.20 : Oxydation et réduction de substrats adsorbés à la surface d'un photo-catalyseur après excitation photochimique [86].

Les ions radicaux générés peuvent réagir de différentes manières sur le plan chimique :

1. Ils peuvent réagir entre eux.
2. Ils peuvent réagir avec d'autres substances adsorbées.
3. Ils peuvent transférer leurs charges au semi-conducteur.
4. Ils peuvent diffuser et réagir dans le milieu réactionnel.

L'exciton a la capacité de se déplacer dans le volume et peut atteindre la surface où il interagit avec les espèces adsorbées. Par conséquent, l'eau peut réagir avec cet exciton de diverses manières, comme illustré ci-dessous :



La création d'un radical libre à la surface constitue la première étape d'une série de réactions de dégradation des autres espèces adsorbées. L'électron produit peut être utilisé pour réduire un composé, car les substances organiques contiennent des liaisons covalentes sensibles à la présence d'un radical ou d'un proton.

Chapitre II

Méthodes d'élaboration et techniques de caractérisations

Introduction

Ce chapitre vise à souligner l'importance des techniques dans la recherche sur les couches minces et les nanopoudres ainsi qu'à présenter l'objectif spécifique de cette partie. Les techniques expérimentales d'analyse jouent un rôle fondamental dans l'étude et la compréhension des matériaux à l'échelle nanométrique. Elles permettent de caractériser les propriétés structurales, morphologiques et chimiques des couches minces et des nanopoudres et de mettre en évidence les relations entre la structure et les propriétés des matériaux.

Dans cette partie du chapitre, nous nous concentrerons sur deux techniques expérimentales spécifiques de dépôt : la méthode hydrothermale pour l'élaboration des nanopoudres et la méthode « spray pyrolyse » pour l'élaboration des couches minces. Nous explorerons en détail ces deux méthodes et nous examinerons leurs avantages et limitations respectives.

II.1. Technique d'élaboration des nanopoudres par la méthode hydrothermale

L'origine étymologique du terme "hydrothermale" remonte à la langue grecque, où "hydro" signifie "eau" et "thermo" signifie "chaleur". Comme l'a suggéré le géologue britannique Sir Roderick Murchison, ce terme englobe l'impact de l'eau sur la croûte terrestre lorsqu'elle est soumise à des températures et des pressions élevées, ce qui entraîne la formation de diverses roches et minéraux[1]. De plus, la synthèse hydrothermale peut être définie comme une réaction chimique hétérogène qui se produit en présence de solvants aqueux ou de minéralisant, dans des conditions de pression et de température élevées.

La méthode consiste à chauffer des réactifs en présence d'eau dans un récipient fermé appelé autoclave. Au cours du processus de chauffage, la pression augmente, ce qui entraîne une surchauffe de l'eau. Ainsi, l'eau reste à l'état liquide même à des températures supérieures à son point d'ébullition normal.

Ce processus implique des conditions où la température dépasse 100 °C et la pression dépasse la pression atmosphérique ($T > 100$ °C, $P > 1$ atm) [94,95]. Ces conditions permettent de dissoudre et de recristalliser des matériaux qui sont généralement insolubles dans des conditions normales.

II.1.1. Préparation chimique des poudres

✓ **Eléments chimiques intervenant dans la préparation des solutions**

Dans le cadre du processus de préparation des solutions utilisées dans la méthode hydrothermale, différents éléments chimiques peuvent être employés en tant que précurseurs. Ces éléments chimiques jouent un rôle déterminant dans la composition chimique des nanoparticules synthétisées. Dans cette étude, nous avons utilisé trois précurseurs. Pour obtenir plus de détails, nous présentons dans le tableau ci-dessous les diverses propriétés physico-chimiques des éléments chimiques utilisés dans la préparation des solutions.

Tableau.II.1: Quelques propriétés physico-chimiques des éléments chimiques utilisés dans la préparation des solutions.

Propriétés chimiques	Formule moléculaire (Etat solide)	Point de Fusion (°C)	Masse moléculaire (g/mole)
Acétate de zinc dihydraté	[Zn(CH ₃ COO) ₂ ;2H ₂ O]	237	219.49
Nitrate de zinc hexahydraté	[Zn(NO ₃) ₂ ;6H ₂ O]	36.4	297.46
Chlorure de Zinc	[ZnCl ₂]	290	136.29
Zinc Commercial	ZnO	1975	81.38
Hydroxyde de sodium	[NaOH]	318	40

II.1.1.1 Préparation des solutions

II.1.1.1.1 Préparation de la solution pure

Afin de produire des nanopoudres de ZnO de pureté élevée, une solution a été préparée en dissolvant un précurseur de zinc dans l'eau en tant que solvant. Trois précurseurs ont été testés comme sources de zinc : l'acétate de zinc dihydraté, le chlorure de zinc et le nitrate de zinc hexahydraté. Dans chaque solution, de l'hydroxyde de sodium (NaOH) a été ajouté. Le mélange a été agité à l'aide d'un agitateur magnétique pendant quelques minutes à température ambiante. L'ajout goutte à goutte de monoéthanolamine (MEA), avec un rapport molaire (n) MEA / n acétate =1, a permis d'augmenter la solubilité du précurseur de zinc dans le solvant, donnant ainsi une solution transparente.

La solution a ensuite été placée sous agitation magnétique (Figure II.1) à une température de 60°C pendant 2heures. Pendant l'agitation, le bécher a été couvert pour éviter toute contamination ou évaporation du solvant. Après agitation, la solution finale est devenue transparente et homogène. Elle a ensuite été laissée à l'air libre pendant 24 heures pour se reposer.

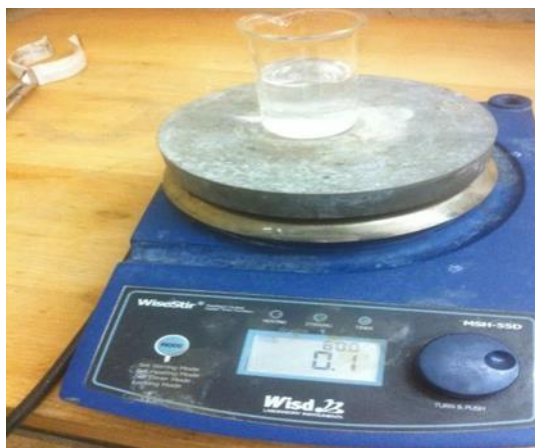


Fig.II.1: Agitateur magnétique

II.1.2. Préparation des poudres par le processus autoclave

II.1.2.1. Réacteur autoclave de synthèse hydrothermale

Le réacteur autoclave de synthèse hydrothermale, également connu sous différents noms tels que les bombes de fusion sous pression, les réacteurs de synthèse hydrothermale ou les réservoirs de digestion à haute température et sous pression, est un équipement largement utilisé pour la synthèse de nouveaux matériaux. Ce réacteur est constitué d'un cadre en acier inoxydable de haute qualité et d'une chambre intérieure en Téflon, ce qui le rend durable, résistant à la chaleur (jusqu'à 200°C), à la pression (jusqu'à 3MPa) et à la corrosion.

Dans le cadre de cette étude, le réacteur autoclave de synthèse hydrothermale utilisé est un réacteur en acier inoxydable (Figure II.2)

Le traitement des matériaux dans des conditions hydrothermales nécessite un récipient capable de contenir un solvant hautement corrosif à haute température et sous pression [96,97]. L'appareil hydrothermal idéal, également connu sous le nom d'autoclave, doit présenter les caractéristiques suivantes:

1. Résistance aux acides, aux bases et aux agents oxydants.
2. Facilité d'assemblage.
3. Une longueur suffisante pour obtenir un gradient de température souhaité.
4. Étanchéité à la température et à la pression requises.
5. Capacité à supporter une pression et une température élevées pendant une longue durée.

La croissance des cristaux dans des conditions hydrothermales nécessite un récipient de réaction appelé autoclave. Dans la méthode hydrothermale, des sels hautement corrosifs sont

utilisés pour synthétiser des matériaux inorganiques pendant une durée de réaction plus longue. L'autoclave doit être capable de supporter un solvant hautement corrosif à haute température et sous pression pendant une longue durée. Pour choisir un autoclave approprié, le premier paramètre à prendre en compte est les conditions de température et de pression expérimentales, ainsi que la résistance à la corrosion dans cette plage de pression-température dans un solvant donné ou un fluide hydrothermal. Dans notre cas, comme la réaction se déroule directement dans le récipient, la résistance à la corrosion est un facteur essentiel dans le choix du matériau de l'autoclave. Les matériaux résistant à la corrosion les plus couramment utilisés sont les alliages à haute résistance, tels que l'acier inoxydable de la série 316 (austénitique), le fer, les superalliages à base de nickel et de cobalt, ainsi que le titane et ses alliages. Pour éviter la corrosion du matériau de l'autoclave, il doit être revêtu d'un matériau non réactif appelé Teflon à l'intérieur. En raison du coefficient de dilatation thermique plus élevé du Teflon (le revêtement) par rapport au métal (le matériau dans lequel le revêtement est enfermé), le Teflon se dilatera et se contractera beaucoup plus lors des cycles de chauffage et de refroidissement. Nous avons conçu un autoclave en acier inoxydable avec un revêtement en Teflon ajusté .

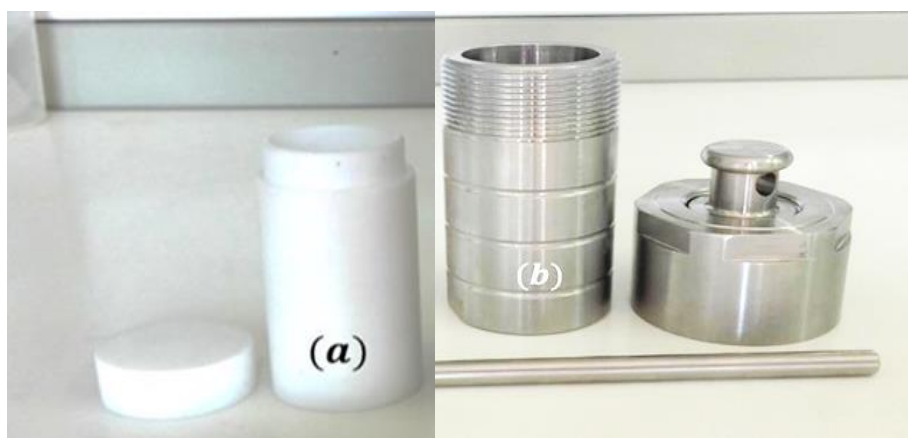


Fig.II.2: Réacteur de synthèse hydrothermale (a): Teflon et (b): autoclave

II.2. Synthèse des nanoparticules de ZnO par la méthode hydrothermale

1. Mélange des solutions : Les solutions de chaque sel de zinc sont mélangées dans des proportions spécifiques selon la formulation requise pour la poudre finale. Un soin particulier est pris pour garantir un mélange homogène des solutions.

2. Chargement de l'autoclave: Le mélange de solutions de zinc est transféré dans l'autoclave, qui a été préalablement préparé en termes de nettoyage et de stérilisation si

nécessaire. Les quantités de solutions ajoutées dépendent des spécifications du processus et des objectifs de production.

3. Réglage des conditions de réaction: Une fois que le mélange de solutions est dans l'autoclave, les conditions de réaction sont réglées, notamment la pression et la température. Ces paramètres sont généralement spécifiés dans le procédé de fabrication pour obtenir les caractéristiques souhaitées de la poudre finale.

4. Réaction sous pression et température contrôlées: L'autoclave est scellé hermétiquement et mis sous pression selon les paramètres prédéfinis. Ensuite, la température est augmentée pour démarrer la réaction. La réaction chimique se déroule pendant une période de temps déterminée, généralement surveillée attentivement pour assurer la progression adéquate de la réaction.

5. Les poudres obtenues sont soigneusement lavées et séchées à température ambiante pour éliminer les impuretés organiques. Une étuve est un four de séchage électrique qui permet de chauffer les éléments à une température régulée sous pression atmosphérique ou sous-vide. Nous avons utilisé une étuve : *MEMMERT* (Figure II.3), qui se trouve au sein du Laboratoire de Composants Actifs et Matériaux au niveau de l'université Oum El Bouaghi (*LCAM*). Sa température maximale est 220 C° .



Fig.II.3: Etuve de séchage

6. Refroidissement et récupération des poudres: Après la fin de la réaction, l'autoclave est refroidi progressivement. Les poudres résultantes, qui ont été formées pendant la réaction

chimique, sont récupérées du mélange de solutions. Les poudres peuvent être collectées par filtration, centrifugation ou d'autres méthodes appropriées.

7. Un traitement thermique à 500°C pendant 12 heures est réalisé sur les produits ZnO pour leur donner les propriétés désirées.



Fig.II.4: Four électrique

Explicitement, la présente étude a porté sur l'exploration de la production de nanoparticules de ZnO par modulation du type initial de sels utilisés, à savoir l'acétate de zinc ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$), le nitrate de zinc ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$) et le chlorure de zinc (ZnCl_2).



Fig.II.5: (a) le montage utilisé, (b) autoclave, (c) four électrique (d) les poudres

II.3. Élaboration des couches minces par la méthode « spray ultrasonique »

II.3.1. Préparation des échantillons

II.3.1.1. Exigences relatives

Les échantillons nécessaires à notre analyse ont été préparés au laboratoire des matériaux, et structure des systèmes électromécaniques et leur fiabilité (LMSSEF), situé à l'université d'Oum El Bouaghi. Ils ont été fabriqués en utilisant la technique de pulvérisation pyrolytique ultrasonique (Ultrasonic Spray Pyrolysis: USP).

II.3.1.2. Principe général du procédé spray ultrasonique (USP)

À l'aide d'un atomiseur, une solution comprenant un ensemble de produits chimiques réactifs est diffusée sur un substrat qui a été préalablement chauffé. La température élevée du substrat permet le déclenchement d'une réaction chimique entre les divers constituants. Cette méthodologie d'investigation est exécutée dans une hotte. Le procédé de fabrication d'un film peut être résumé succinctement de la manière suivante:

(1) La création de gouttelettes se produit à la sortie du bec de l'atomiseur.

(2) La décomposition de la solution de précurseur s'effectue sur la surface chauffée du substrat par le biais d'une réaction de pyrolyse : À leur arrivée sur le substrat, les gouttelettes subissent une décomposition chimique et interagissent avec la surface, déclenchant la formation d'un sédiment.

II.3.1.3. Dispositif de dépôt expérimental

Les principaux composants de l'assemblage (figure II.6) sont les suivants

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

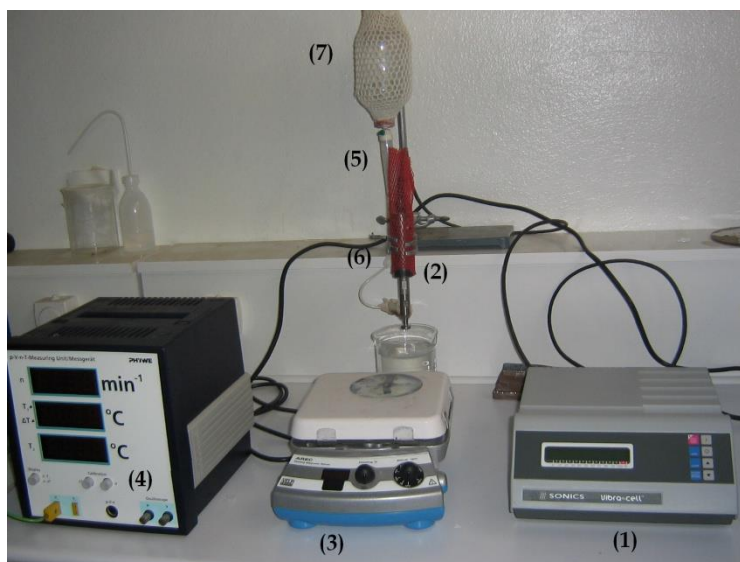


Fig.II.6: Appareillage utilisé pour le dépôt de couches minces par la méthode de Spray pyrolyse ultrasonique.

II.3.2. Préparation des substrats

II.3.2.1. Choix du substrat de dépôt

Les diverses couches minces de ZnO étudiées ont été déposées sur des substrats de verre ordinaire d'épaisseur d'environ 2mm découpés en carrés de dimensions (2.5×2.5 cm²). Ce verre est, non seulement, intéressant du point de vue économique mais il permet aussi de réaliser une bonne caractérisation optique des couches minces en raison de leur transparence dans la région UV-visible.

II.3.2.2. Préparation des substrats par nettoyage

La préparation des substrats implique le nettoyage méticuleux des surfaces avant le dépôt des films. Cette étape essentielle vise à éliminer toute particule de poussière ou de saleté, tout en vérifiant visuellement l'absence de rayures ou d'irrégularités. Ces conditions sont indispensables pour favoriser une adhérence adéquate du matériau déposé sur le substrat et garantir une épaisseur uniforme.

Dans cette étude sur la préparation de fines couches de ZnO, des substrats en verre ont été utilisés. Le processus de nettoyage du support est d'une importance capitale en raison de son impact significatif sur la formation et les propriétés physico-chimiques, qui sont largement influencées par les techniques de préparation des surfaces et peuvent être modifiées en conséquence.

La procédure de nettoyage des surfaces des substrats est la suivante :

- Utilisation d'un stylet à pointe de diamant pour découper les substrats.
- Le procédé de dégraissage, impliquant une immersion dans un bain de trichloréthylène, pendant une durée de 5 minutes a été observé.
- Après un rinçage à l'eau distillée pendant une durée de 15 minutes, un rinçage ultérieur à l'acétone a été effectué.
- Le processus de nettoyage du substrat consiste à le soumettre à un bain de méthanol à température ambiante dans un environnement à ultrasons afin d'éliminer les particules résiduelles ou les impuretés présentes à sa surface. Ceci est ensuite suivi d'un rinçage complet dans un bain à ultrasons contenant de l'eau distillée. La dernière étape du procédé consiste à sécher le substrat à l'aide d'un séchoir.

Le dégraissage constitue la base de tout traitement de surface, car il vise à éliminer les poussières, les débris et autres substances qui pourraient nuire à l'adhérence cohésive du matériau déposé.

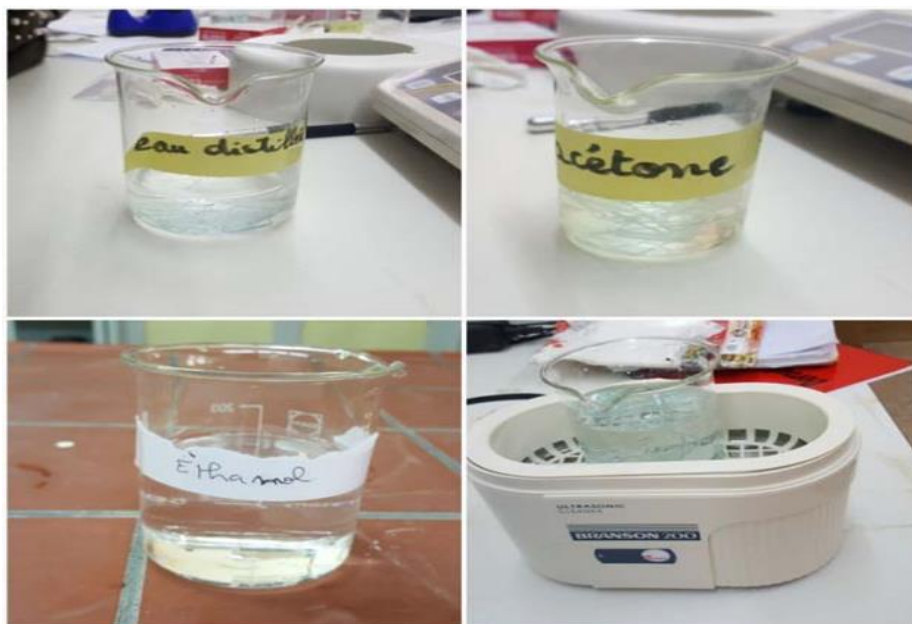


Fig.II.7: Photographie de l'étape de nettoyage du substrat.

II.3.3. Préparation des solutions

Les précurseurs (par exemple, acétates.) sont dissous dans le méthanol ou l'eau distillée (dissolvant) selon le rapport molaire désiré. Dans ce travail, nous avons préparé les solutions comme suit :

➤ **Solution d'acétate de zinc dihydraté**

Nous avons utilisé l'acétate de zinc dihydrate $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ dont la masse moléculaire est $M=219,49$ g/mol, pour obtenir une solution d'acétate de zinc dihydrate de molarité ($C=0,1\text{M}$), on mélange une quantité ($m=C.M.V_{\text{sol}}=4,38\text{g}$) dans un volume d'eau distillée ($V=200$ ml).

II.3.4. Dépôt des couches minces par spray

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés physico-chimiques de l'oxyde ZnO en couches minces et l'effet du recuit aux températures de 400°C et 500°C pendant 1 heure sous atmosphère ambiante sur les propriétés structurales et catalytiques de ces couches

Les films ont été synthétisés par la technique chimique simple de spray pyrolyse ultrasonique et déposés sur des substrats de verre.

II.4. Caractérisations des couches minces et des nanopoudres

Les méthodes de caractérisation permettent d'analyser les propriétés structurales, morphologiques, optiques et chimiques des couches minces et des nanopoudres. Elles fournissent des informations essentielles sur la composition, la taille des particules, la distribution des tailles, la cristallinité, la rugosité de surface, la porosité et d'autres paramètres pertinents. L'utilisation combinée de ces techniques permet d'obtenir une compréhension complète des matériaux étudiés dans le cadre de cette recherche.

II.4.1. Caractérisation structurale

II.4.1.1. Diffraction de rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une technique particulièrement adaptée à l'étude des matériaux cristallins. Elle permet d'identifier la phase cristallographique du matériau et de déterminer le paramètre de maille du matériau polycristallin. Son principe est d'envoyer sur l'échantillon un faisceau de rayon X et d'observer les interférences du rayonnement réfléchi par les plans du réseau de Bragg à différents angles.

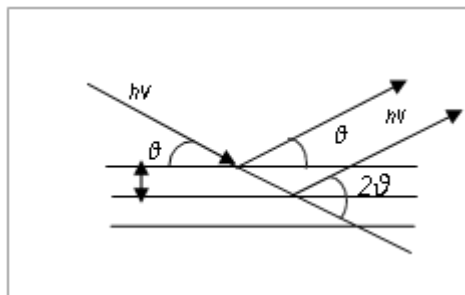


Fig.II.8: Géométrie θ - 2θ pour la diffraction des rayons X.

Les angles θ à interférences constructives sont caractéristiques des distances « d » entre les plans de Bragg des matériaux cristallins analysés, donc de leur structure, selon la formule :

$$2d \sin\theta = n \lambda \quad (\text{II.1})$$

$n = 1, 2, \dots$ est l'ordre de diffraction, d la distance inter-planaire, θ l'angle de diffraction et λ la longueur d'onde

Pour déterminer la composition structurale de nos échantillons et ensuite déterminer les paramètres les plus optimaux pour le dépôt de (Acétate de zinc, Nitrate de zinc et chlorure de zinc), notamment en ce qui concerne la température, le temps et la pression pour la cristallisation de la broche en oxyde de zinc (ZnO), nous avons utilisé la méthode de diffraction des rayons X (DRX) associée à la spectroscopie infrarouge. Pour décrire la composition chimique de nos échantillons en ce qui concerne leurs éléments constitutifs, à la fois au niveau global et spécifique, la microscopie à faisceau d'électrons équipée de la diffraction électronique (EDX) a été utilisée. De plus, notre méthodologie comprenait l'utilisation de la spectrométrie de photoémission de rayons X et de la spectroscopie UV-visible

II.4.1.2 . Exploitation des diffractogrammes de DRX

L'exploitation des diffractogrammes de diffraction des rayons X permet de déterminer plusieurs propriétés structurales, en particulier :

- La qualité cristalline est déduite de la finesse de la raie,
- Le caractère mono ou poly-cristallin est indiqué par le nombre de raies,
- Les contraintes sont évaluées à partir des déplacements des positions des pics,
- La taille moyenne des cristallites est mesurée à partir de la largeur à mi-hauteur des raies et leurs positions.

Un diffractogramme typique de diffraction des rayons X (DRX) de la couche mince de ZnO est présenté sur la figure II.9. Les diffractogrammes $I(2\theta)$ sont accumulés avec des angles situés entre 10° et 120° instantanément puis enregistrés par un micro-ordinateur. Pour l'identification des phases, les données de références sont tirées des fichiers JCPDS.

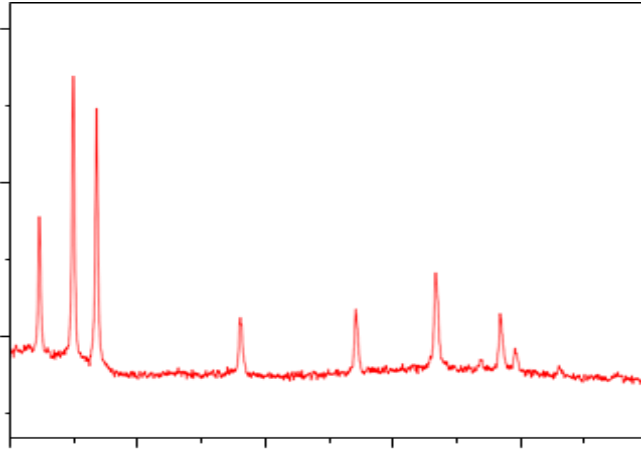


Fig.II.9: Spectre de diffraction des rayons-X (DRX) d'une couche mince de ZnO.

II.4.1.3. Détermination de la taille des cristallites

La taille des cristallites se fait grâce à la méthode de Scherrer [9,10] (équation II.2) basée sur l'élargissement des pics de diffraction schématisé sur la figure II.10 :

$$D = \frac{0.94\lambda}{\beta_{(hkl)} \cos\theta_{(hkl)}} \quad (\text{II.2})$$

Où D : est la taille des cristallites, λ est la longueur d'onde du faisceau de rayons X incident, β est la largeur à mi-hauteur de la raie de diffraction et 2θ est la position du pic de diffraction considéré. Les distances et les angles en radian.

La caractérisation des échantillons par diffraction des rayons X a été réalisée au laboratoire des matériaux et structure des systèmes électromécanique et leur fiabilité (LMSSEF) de l'université Larbi ben M'Hidi d'Oum El Bouaghi. Le diffractomètre utilisé est un **ARL-EQUINOX 100 X-RAY DIFFRACTOMETER** (Figure II.10).

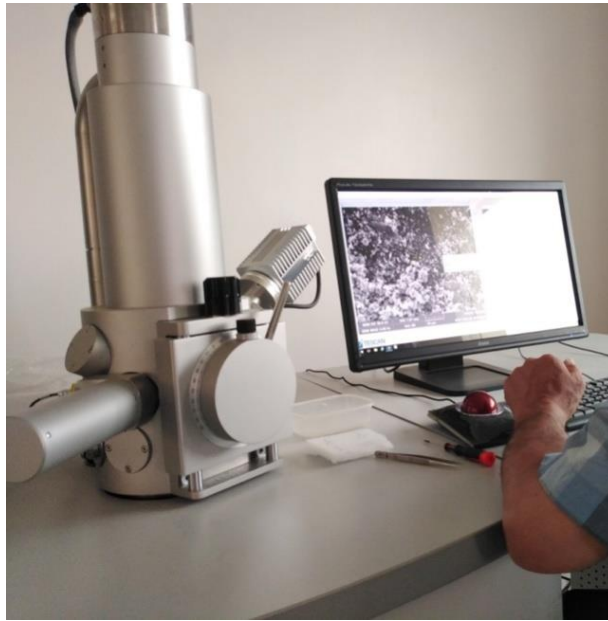


*Fig.II.10: Photographie du Diffractomètre ARL-EQUINOX 100
(Laboratoire LMSSEF. Université d'Oum El Bouaghi)*

II.5.Caractérisation morphologique de surface

II.5.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB), également connue sous son acronyme anglais SEM (*Scanning Electron Microscopy*), est une technique de caractérisation qui permet d'observer des échantillons à des agrandissements allant jusqu'à 450 000 fois. Elle offre une profondeur de champ importante, ce qui permet l'observation d'échantillons rugueux. Cette technique permet d'examiner la morphologie de la surface et de mesurer la taille et l'évolution des grains [98]. Dans notre étude, nous avons systématiquement étudié les surfaces des échantillons de ZnO préparé la méthode hydrothermale pour l'élaboration des nanopoudres et la méthode « spray pyrolyse » pour l'élaboration des couches minces de afin d'obtenir des informations sur leur morphologie. Pour cela, nous avons utilisé un microscope électronique à balayage à effet de champ de type "VEGA3 TESCAN" (Figure II.11).



*Fig.II.11: Photos du MEB à effet de champ « VEGA3 TESCAN »
(Université de Oum El Bouaghi).*

II.6. Caractérisation optique

II.6.1. Spectrophotométrie UV-Visible

En général, les domaines de la spectroscopie sont classés en fonction de la plage de longueurs d'onde utilisée pour les mesures. Dans notre étude, nous avons obtenu les spectres de transmittance des échantillons à température ambiante en utilisant un spectrophotomètre UV-Visible de type JASCO V-630, qui couvre une plage spectrale allant de $\lambda = 190$ à 1100 nm, comme illustré dans la figure II.12.



Fig.II.12: Présentation du spectrophotomètre UV-Visible (Laboratoire LMSSEF, Université de Oum El Bouaghi).

II.7. Préparation chimique des solutions aqueuses des colorants

II.7.1. Préparation des solutions de Bleu de méthylène

Le bleu de méthylène (ou chlorure de méthylthionium) est un colorant organique de structure chimique $C_{16}H_{18}ClN_3S$ et de masse molaire 319.85 g/mol. Il est soluble dans l'eau et plus légèrement dans l'alcool. Il fait partie du groupe des Quinones-imides, section des Thiazines, qui sont des colorants sulfurés dans lesquels deux noyaux benzéniques sont unis par un anneau fermé constitué d'un atome d'azote, d'un atome de soufre et de 4 atomes de carbone. Le bleu de méthylène (BM) présente trois bandes d'absorbance dans l'UV-visible, la figure II.13 présente le spectre UV-visible du Bleu de méthylène obtenu à pH naturel. Elle montre l'existence de trois bandes d'intensités variables et localisées respectivement à 246, 293 et 662 nm.

Le BM est un colorant cationique [99], dérivé de phénothiazine [100]. A l'état pur, il existe comme une poudre vert foncé sous plusieurs formes hydratées, le plus courant c'est le *trihydraté* [101]. Le *BM* est utilisé intensivement dans différents domaines tels que: la chimie, la médecine, la dentisterie et l'industrie textile.

Le bleu de méthylène, également connu sous le nom de chlorure de méthylthionium, est classé comme un colorant organique appartenant au groupe des quinone-imides, en particulier dans la section thiazine. Sa composition chimique se distingue par la présence de deux cycles benzéniques liés par un cycle fermé composé d'un atome d'azote, d'un atome de soufre et de quatre atomes de carbone.

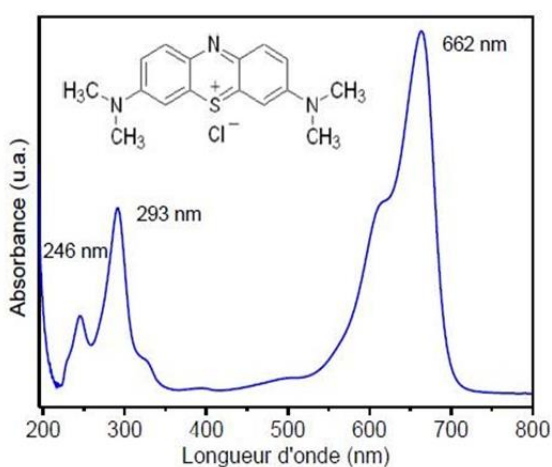
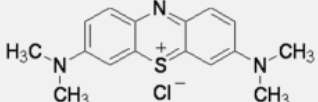


Fig.II.13: Spectre UV-visible du bleu de méthylène (en insertion sa structure chimique).

Dans le cadre de nos recherches, le colorant BM a été utilisé. Les caractéristiques physico-chimiques fondamentales du colorant susmentionné ont été succinctement décrites dans le Tableau II.2 [102].

Tableau.II.2: Propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène.

Propriétés	
Denomination	Bleu de méthylène ou chlorure de tétraméthylthionine,9(C.I.).
Appellation chimique	Chlorure de 3,7bis (diméthylamino) Phénazathionium
Famille	Colorant Basique
Formule brute	$C_{16}H_{18}ClN_3S$
Masse molaire (g/mol)	319,85
Solubilité dans l'eau (l) à 20°C	50g
Point de fusion (°C)	180
pH	3
$\lambda_{max}(nm)$	663,664 Ou 665
Structure	

II.7.2. Préparation des solutions

On commence par peser avec précision une quantité déterminée de poudre de colorant bleu de méthylène. Ensuite, cette poudre est soigneusement dissoute dans de l'eau distillée en utilisant un bécher en Pyrex. Après cela, on effectue une homogénéisation en plaçant le mélange sur une plaque chauffante équipée d'une agitation magnétique. Il est important de veiller à éviter toute exposition à la lumière naturelle pendant cette étape.

II.7.3. Montage expérimental utilisé

La dégradation du bleu de méthylène est caractérisée par un dispositif expérimental simple, il est présenté par la figure II.14.

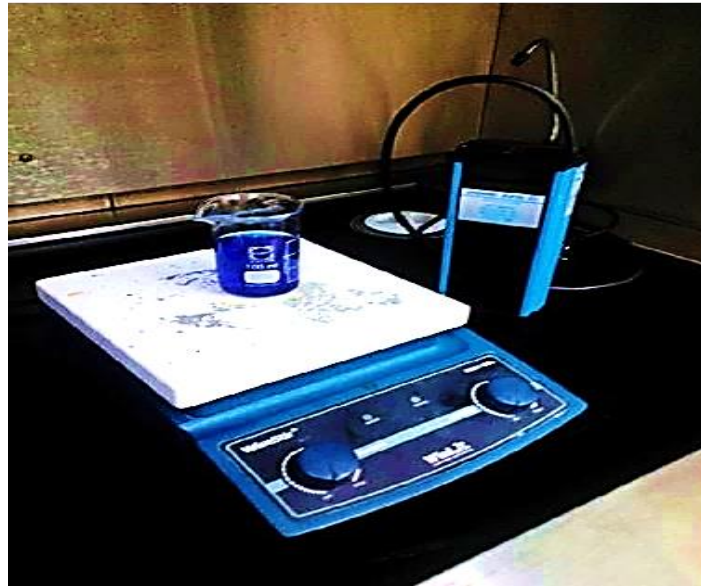


Fig.II.14: Montage expérimental utilisé pour la dégradation du bleu de méthylène.

L'étude actuelle a impliqué une série d'expériences menées dans un bécher en Pyrex de 100 ml. Une solution colorée a été préparée et placée sur une plaque d'agitation magnétique, en utilisant un barreau magnétique pour l'agitation. Par la suite, des couches minces de ZnO ont été immergées dans cette solution.

Pour évaluer la dégradation photocatalytique, l'absorbance de la solution contenant le colorant bleu de méthylène a été mesurée périodiquement à 665 nm, avec des mesures prises toutes les 30 minutes. Un spectrophotomètre UV-Vis de modèle Jasco V-630 a été utilisé pour faciliter ce processus. L'efficacité de la dégradation du colorant bleu de méthylène a ensuite été calculée en appliquant une formule spécifique, comme décrit dans la méthodologie de l'étude [103].

$$\text{Taux de Dégradation} = (A_0 - A) / A_0 \quad \text{II.3}$$

Où A_0 est l'absorbance initiale du colorant et A : est l'absorbance au temps t .

Chapitre III

Résultats et discussions

Introduction

Dans ce chapitre, nous examinerons en détail les résultats obtenus à partir (i) de couches minces de ZnO déposées par spray ultrasonique. Nous allons étudier l'influence de la température de recuit sur les propriétés structurales, optiques et morphologiques des couches minces de ZnO (ii) de nanoparticules de ZnO synthétisée par voie hydrothermale, nous présenterons l'influence du sel de zinc sur les propriétés des nanoparticules de zinc.

Nous avons utilisé les couches minces de ZnO et les NPs de ZnO préparées pour être utilisées comme catalyseurs pour la photo dégradation du Bleu de Méthylène. Notre objectif est de démontrer l'efficacité des films et des NPs de ZnO en tant que photocatalyseurs et d'évaluer l'influence des paramètres de dépôt sur leurs performances catalytiques.

III.1. Effet de la température du recuit sur les propriétés des couches minces de ZnO déposées par « spray pyrolyse »

Le recuit thermique (traitement thermique) d'un matériau est un procédé correspondant à un cycle de chauffage. Celui-ci consiste en une étape de montée graduelle en température suivie d'un refroidissement contrôlé, sans modifier l'état physique et la forme du matériau final. Cette procédure, courante en sciences des matériaux, permet de modifier et d'améliorer les propriétés physiques du matériau étudié.

Pour les films de ZnO déposés par spray, le recuit des couches minces est une étape très importante dans la formation du matériau final [104], il permet (i) : l'élimination des espèces organiques (groupes alkyles (-OR)) présentes dans la solution de départ, (ii) : de densifier le matériau par la fermeture des pores, (iii) : la relaxation des contraintes pouvant s'accumuler au cœur de la matière, (iv) : de minimiser les défauts de surfaces et (v) : la recristallisation.

En effet, le substrat étant beaucoup plus épais que la couche, il va alors imposer sa déformation à la couche mince, celle-ci étant fixée au substrat, des failles ou des craquelures destructives peuvent apparaître afin de relaxer le film. De tels défaut peuvent rendre les échantillons inutilisables pour leurs études ou leurs applications [105]. De nombreuses études ont étudié l'effet de la température de recuit sur les propriétés physiques des couches minces d'oxyde de zinc [104 -106]. Dans cette partie, nous allons étudier l'effet de la température de recuit sur les propriétés structurales, optiques et photocatalytiques de couches minces de ZnO pur élaborés par spray pyrolyse, en utilisant le bleu de méthyle comme modèle polluant.

III.1.1. Propriétés structurales des couches minces

La figure III.1 présente les spectres de diffraction des rayons X (DRX) des couches minces de ZnO sans et avec le recuit thermique à 400°C et 500°C. Les spectres DRX obtenus ont été analysés et comparés avec la fiche JCPDS [N°36-1451] (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*). Comme on peut le voir sur la figure, les pics de diffraction situés aux positions 2θ : 31.9°, 34.6°, 36.4° et 63° correspondent aux plans de diffraction (hkl) de ZnO : (100), (002), (101) et (103), respectivement, ce qui confirme selon la fiche que les couches minces de ZnO possèdent une structure hexagonale de type Wurtzite. De plus, toutes les couches minces de ZnO présentent un pic pointu à 34,6°, qui est attribuable au plan (002), indiquant une croissance préférentielle selon l'axe-c due au phénomène auto-texturé observé fréquemment dans les couches minces de ZnO [105]. En augmentant la température de recuit, l'intensité de l'orientation préférentielle (002) augmente. Ceci peut être expliqué par le fait que la température de recuit fournit de l'énergie thermique pour activer la diffusion des atomes ce qui facilite (i) la réparation des occupations atomiques disloquées et (ii) la coalescence des particules de ZnO adjacentes [107,108]. Ces résultats sont en bon accord avec les travaux ultérieurs [106].

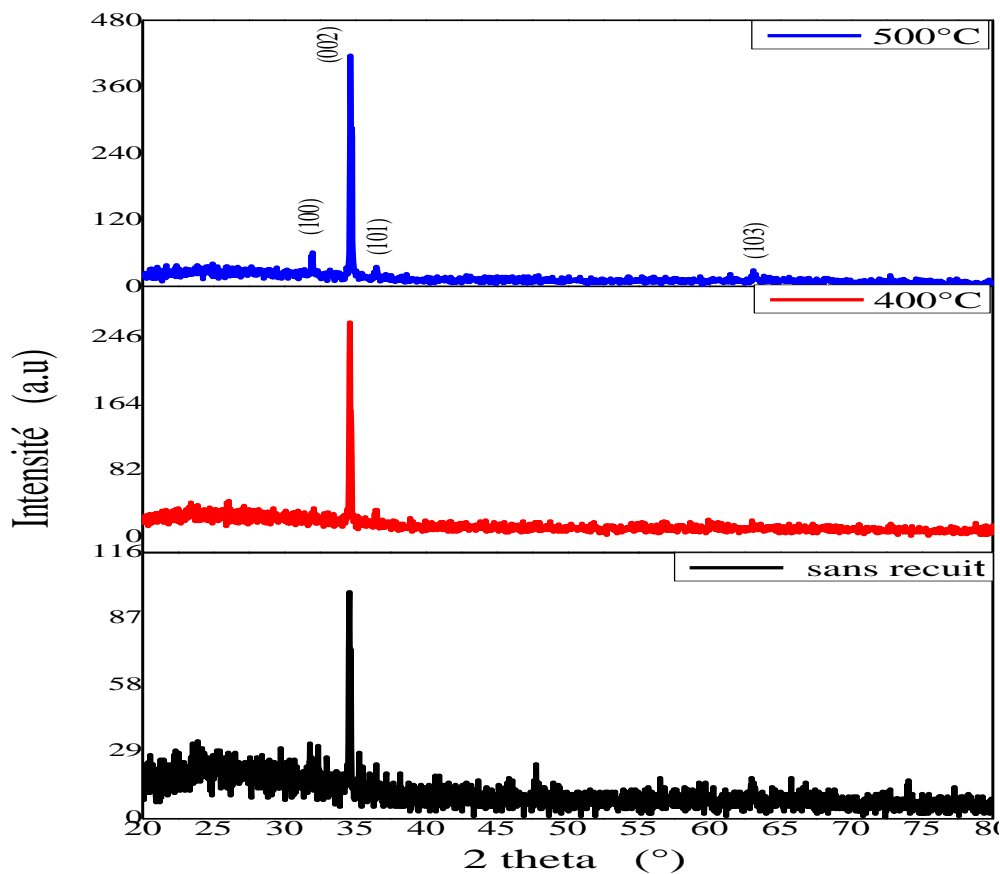


Fig.III.1: Diagrammes de diffractions des rayons X (DRX) des couches minces de ZnO sans recuit et avec recuit.

Notons que, le pic (002) est légèrement décalé vers les grands angles de 34.60° à 34.69° en fonction de la température de recuit (voir la Figure III.2), selon la loi de Bragg, cela indique une diminution du paramètre hexagonal c en raison de contraction du réseau cristallin (Tableau III.1)

Les informations concernant les pics de diffractions tels que la position (2θ), l'intensité (I), et la largeur à mi-hauteur ($FWHM$, β) sont déduites par « Origin9-Pro » en utilisant l'ajustement GAUSSIEN (*multiplepeakfit*) (voir Figure III.3).

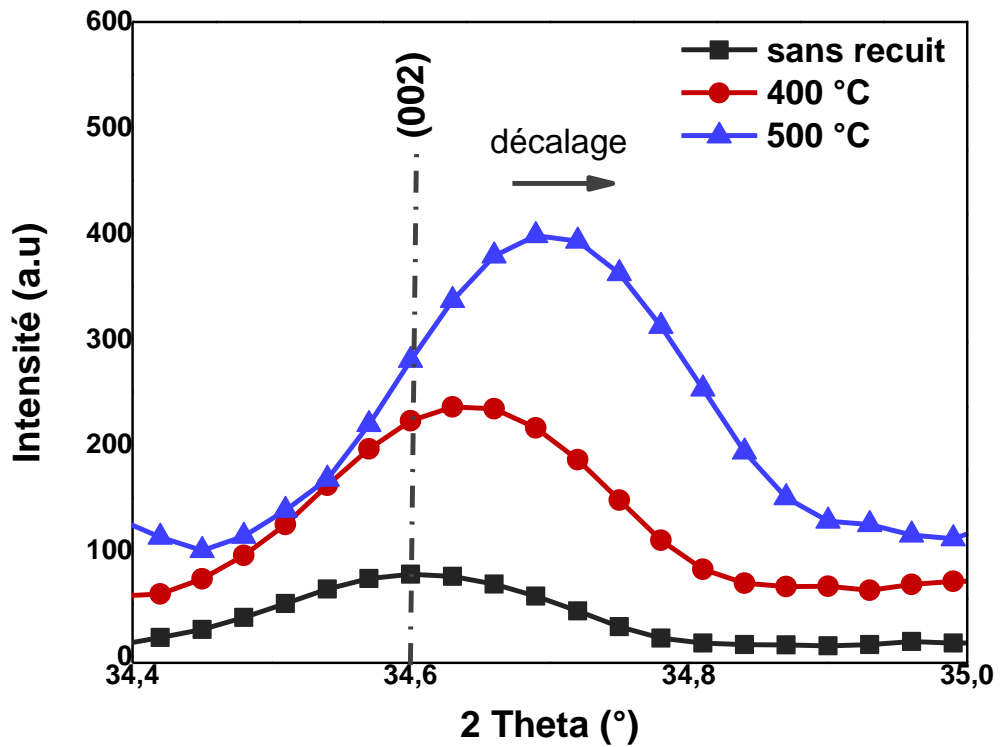


Fig.III.2: Une partie de diagrammes de DRX agrandie dans la plage ($34.4^\circ - 35^\circ$) de changement de la position de pic (002).

La distance inter-réticulaire d_{hkl} et la taille des cristallites D sont calculées en utilisant la loi de Bragg et la loi de Debye-Scherrer, respectivement [109,110] :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n \lambda \quad (III.1)$$

$$D = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (III.2)$$

Où $k = 0,9$, $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ est la longueur d'onde des rayons X, β est la largeur à mi-hauteur ($FWHM$) du pic DRX et θ est l'angle de diffraction de Bragg. Le paramètre de maille

c (constante de réseau) et la déformation ε sont également calculées en utilisant les relations suivantes [111,112]:

$$c = 2 d_{002} \quad (III.3)$$

$$\varepsilon = \frac{c - c_0}{c_0} \quad (III.4)$$

$c_0 = 5.20661\text{\AA}$ représente la valeur standard du paramètre de maille de ZnO, d'après la carte JCPDS. Tous les paramètres structuraux obtenus sont résumés dans le Tableau III.1.

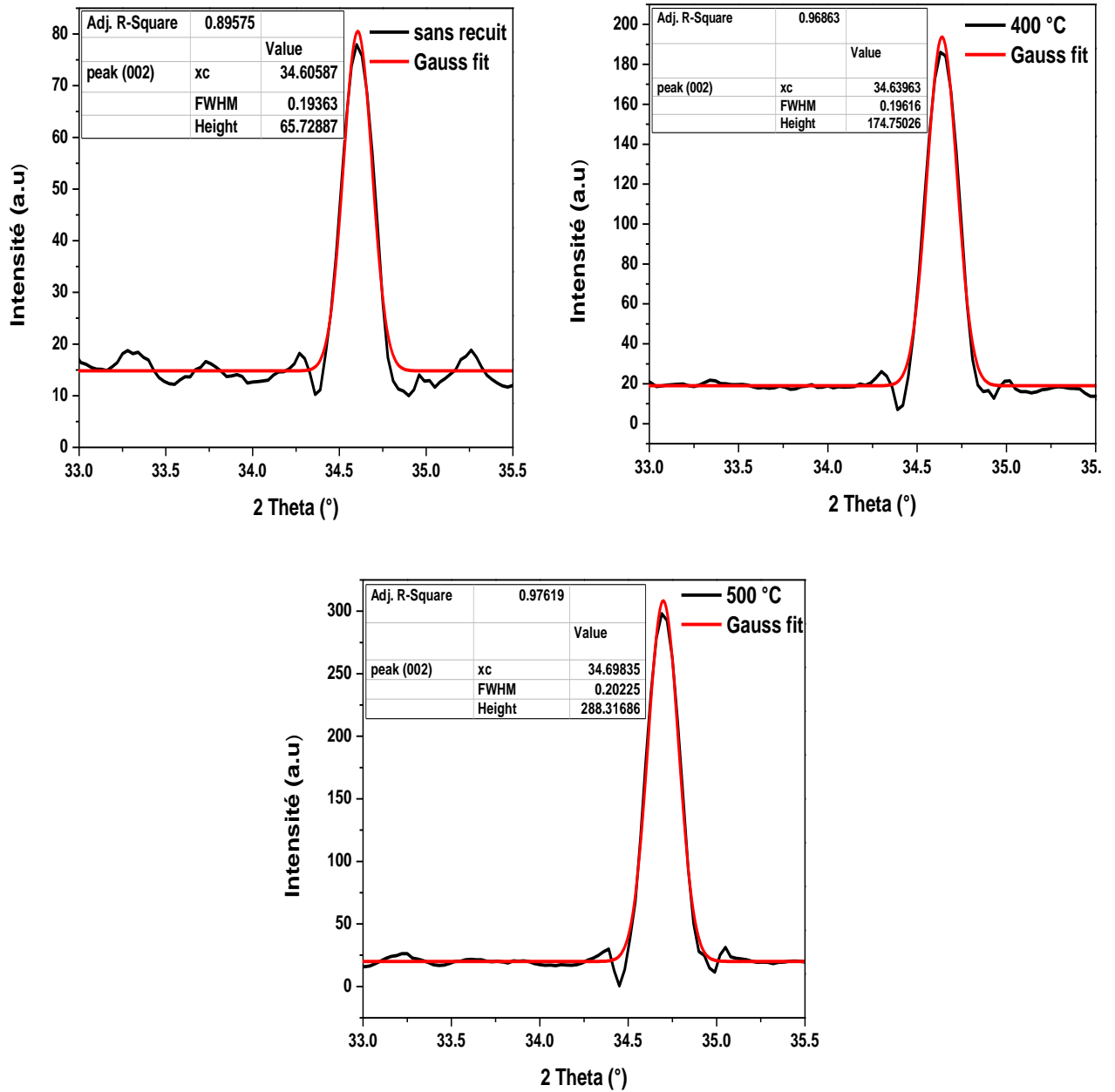


Fig.III.3: L'ajustement Gaussien du pic de diffraction (002) des couches minces de ZnO sans recuit et avec recuit.

Tableau.III.1. Paramètres structuraux : angle de Bragg (2θ), intensité de pic (I), largeur mi-hauteur (β , FWHM) de pic (002), distance inter-réticulaire (d), paramètre hexagonal (c), taille des cristallites (D) et déformation (ϵ).

Échantillons	$2\theta_{002}$ (°)	I_{002} (u. a.)	FWHM, β (°)	d_{002} (Å)	c (Å)	D (nm)	ϵ
Non recuit	34.60587	65.72887	0.19363	2.5899	5.1798	42.97	-0.00514
400 °C	34.63963	174.75026	0.19616	2.5874	5.1748	42.42	-0.00611
500 °C	34.6983	288.31686	0.20225	2.5832	5.1664	41.15	-0.00772

Le paramètre de maille c obtenue de la structure hexagonal de ZnO est autour de 5.17 Å, ceci est en bon accord avec la carte JCPDS mentionné précédemment. De plus, le paramètre de maille c a diminué de 5,1798 Å à 5,1664 Å avec la température de recuit, ce qui pourrait être attribué à l'effet des lacunes [108].

Le tableau III.1 montre également que la valeur de la largeur mi-hauteur (FWHM) a augmenté respectivement en fonction de la température de recuit, ce qui conduit à une diminution de la taille des cristallites (D) de ZnO de 42.97 à 41.15nm indiquant une amélioration de la cristallinité de ZnO. On observe également à partir du tableau III.1 que la déformation ϵ est diminuée de -0.0051 à -0.0077. Le signe négatif de ϵ indique la nature compressive de la maille cristalline selon l'axe (c). Les couches minces recuites à haute température 500°C présentent donc moins de désordre structural qui indique encore une augmentation de la cristallinité des couches minces d'oxyde de zinc.

La variation du paramètre de maille c et la taille des cristallites D en fonction de la température de recuit sont également visualisée dans la Figure III.4.

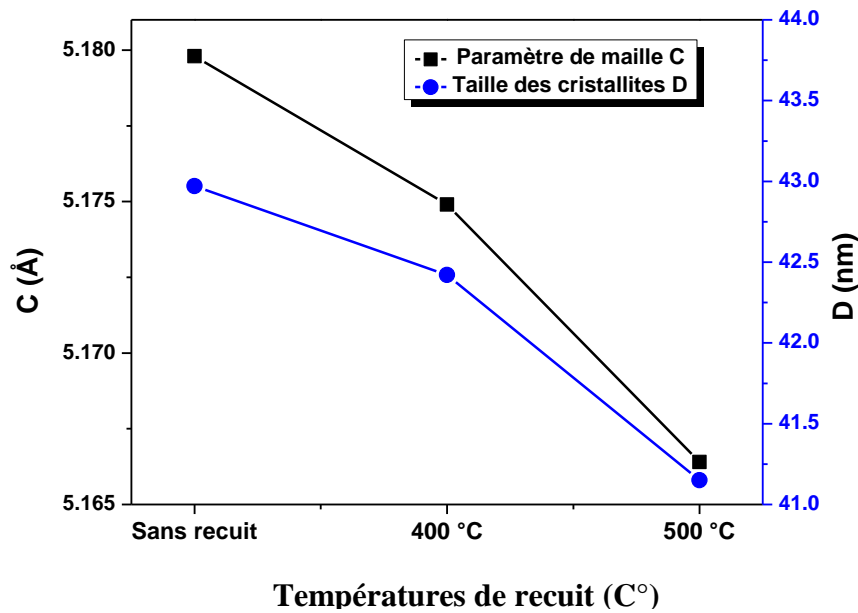


Fig.III.4: Effet du recuit sur le paramètre de maille c et la taille des cristallites D des couches minces de ZnO pur.

III.1.2. Propriétés morphologiques des couches minces

La Figure III.5 représente les images MEB des morphologies des films de ZnO déposés sur des substrats en verre avant recuit et après recuit à 400°C et 500°C (sous air pendant 1h). Avant recuit, nous observons que la surface de film de ZnO est rugueuse avec une structure globulaire poreuse dont les nodules de formes irrégulières dont la longueur varie entre 676 et 275 nm) indiquant une croissance inhomogène. Cela peut être dû à une croissance initiale non contrôlée ou à une présence de particules non uniformes. Ce résultat peut être expliqué aussi par la grande enthalpie de formation de ce revêtement par spray, ce qui permet une faible mobilité et difficulté de diffusion des atomes à la surface des échantillons durant le dépôt. Ceci laisse supposer que l'énergie de surface est maximale pour ce film dont l'état thermodynamique est instable selon l'orientation préférentielle (002) [113]. Le recuit thermique conduit à la diminution de la taille des grains, toujours sphériques avec une surface plus dense et homogène. Nous constatons que le recuit à 400°C un réarrangement des particules de ZnO (FigureIII.5.b) et entraîne une réduction de la rugosité de surface. Les structures superficielles non désirées, telles que les aspérités et les défauts, sont partiellement éliminées, à $T_{rec} = 400^{\circ}C$ d'où nous remarquons une surface plus uniforme et plus plane. À une température de recuit plus élevée, telle que 500°C, la surface devient plus dense et uniforme, et les grains sont bien définis et la taille des grains a légèrement diminué. La forme sphérique et fine des grains est un résultat direct de la domination de l'énergie de surface

après recuit thermique et le système semble être dans un état thermodynamique proche de l'état d'équilibre.

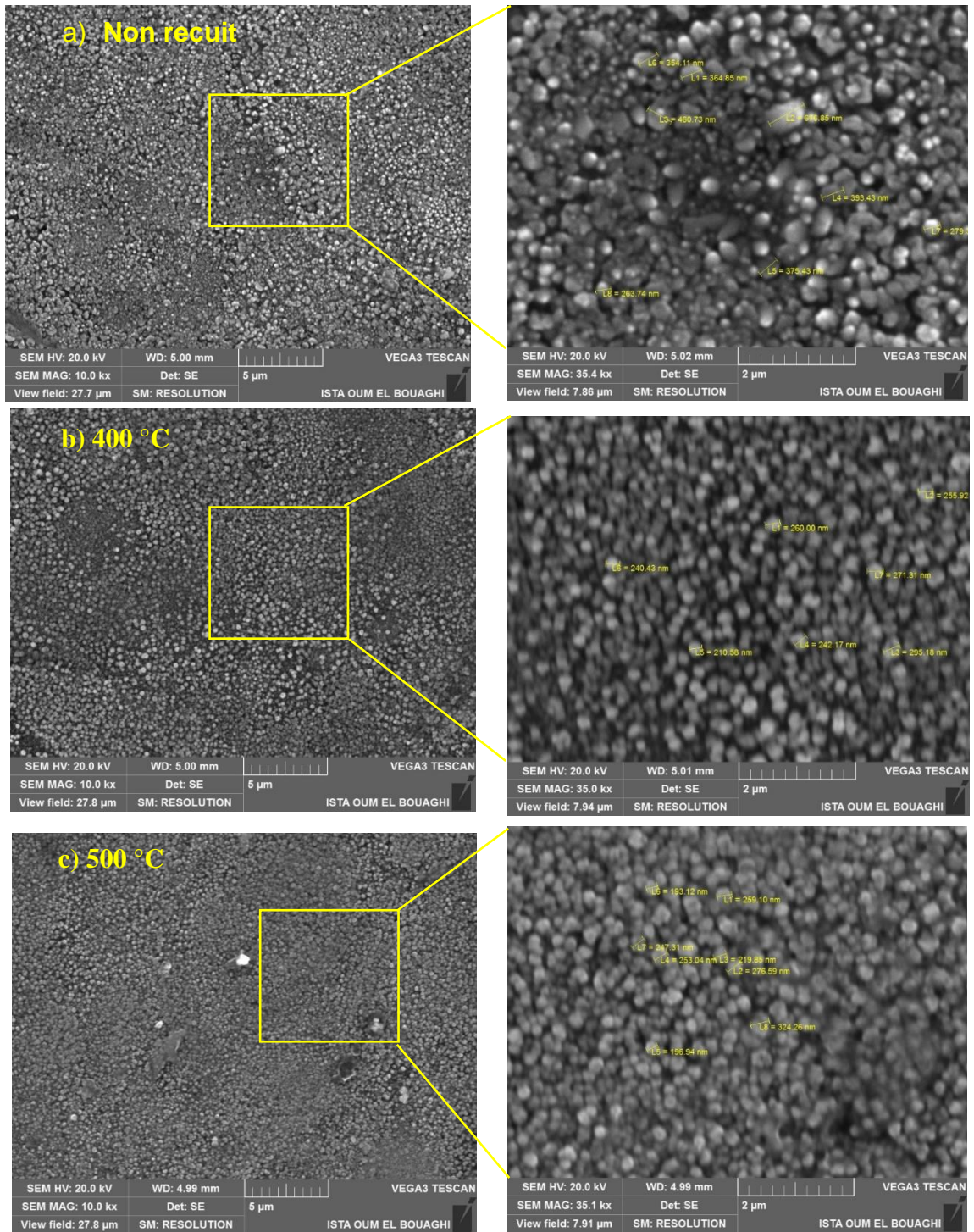


Fig.III.5 : Images MEB de la surface des films de ZnO déposés sur verre: a) non recuit, b) Recuit à 400°C, c) Recuit à 500 °C

III.1.3. Propriétés optiques

III.1.3.1. Modèles optiques

III.1.3.1.1. Détermination de l'épaisseur et des indices

Les propriétés optiques (épaisseur et indices) ont été déterminées en réalisant un ajustement des spectres de transmittance expérimental et théorique obtenu grâce à un modèle de calcul proposé par Swanepoel [114] qui calcule la transmittance (Formule II.9) d'une couche mince plane, parallèle isotrope et homogène, selon la méthode suivante :

$$n^2 - 1 = \frac{(n_\infty^2 - 1)\lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_0^2} \quad (\text{III.5})$$

n_∞ et λ_0 sont l'indice de réfraction à haute fréquence et la longueur d'onde moyenne de l'oscillateur, respectivement. Quand les bandes d'absorption dans le visible et les régions d'infrarouge proches coexistent (coefficient d'extinction $k \neq 0$) les données de la dispersion de l'indice de réfraction peuvent être analysées par la relation suivante :

$$n^2 - 1 - k^2 = \frac{(n_\infty^2 - 1)\lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_0^2} \quad (\text{III.6})$$

Le coefficient d'extinction k est relié au coefficient d'absorption α par l'expression $4\pi k/\lambda$. Le coefficient d'extinction k dans la région transparente ($\lambda \geq \lambda_g$) est [115]:

$$k = k_0 \frac{(\exp(B\lambda_g/\lambda) - 1)}{(\exp(B) - 1)} + \frac{\lambda\alpha}{4\pi} \left(\alpha_0 + \sum_{j=1}^q \alpha_{i \rightarrow j}(\lambda) \right) \quad (\text{III.7})$$

λ_g est la longueur d'onde de la région d'absorption ($E_g(eV) = 1239.8/\lambda_g(nm)$), l'état i est de base, l'état j est excité et q est le nombre des états excités. Le coefficient d'extinction k dans la région des transitions interbandes ($\lambda \geq \lambda_g$) est :

$$k = k_1 \left(1 - \frac{\lambda}{\lambda_g} \right)^r + k_0 \quad (\text{III.8})$$

k_0, k_1, B et λ_g sont les paramètres d'ajustage et r peut avoir les valeurs 1/2, 3/2, 2, et 3 dépendamment de la nature des transitions électroniques interbandes tel que les transitions permise directe, interdites indirectes, permises indirectes et interdites indirectes respectivement [116]. Pour ZnO, la valeur de r est toujours 1/2, i.e. l'absorption fondamentale correspond à une transition permise directe.

Le système est plongé dans l'air d'indice réfraction $n_0 = 1$, en prenant en compte les réflexions multiples aux trois interfaces, il apparait clairement, avec $k^2 \ll n^2$ que l'expression de la transmittance $T(\lambda)$ pour une incidence normale est donnée par [117,118]:

$$T = \frac{A\chi}{B - C\chi + D\chi^2} \quad (\text{II.9})$$

Où,

$$A = 16\gamma^2 n_s (n^2 + k^2) \quad (\text{III.10})$$

$$B = [(n + 1)^2 + k^2][(n + 1)(n + n_s^2) + k^2] \quad (\text{III.11})$$

$$C = 2\eta[(n^2 - 1 + k^2)(n^2 - n_s^2 + k^2) - 2k^2(n_s^2 + 1)] \cos \varphi \\ - 2k\eta[2(n^2 - n_s^2 + k^2) + (n_s^2 + 1)(n^2 - 1 + k^2)] \sin \varphi \quad (\text{III.12})$$

$$D = \eta^2[(n - 1)^2 + k^2][(n - 1)(n - n_s^2) + k^2] \quad (\text{III.13})$$

$$\varphi = 4\pi n d / \lambda \quad (\text{III.14})$$

$$\chi = \exp(-\alpha d) \quad (\text{III.15})$$

$$\alpha = 4\pi k / \lambda \quad (\text{III.16})$$

$$\gamma = \exp\left[-\frac{1}{2}(2\pi\sigma/\lambda)^2(1 - n)^2\right], \eta = \exp[-2(2\pi\sigma/\lambda)^2] \quad (\text{III.17})$$

σ est la racine de la moyenne des carrés de l'irrégularité de la surface.

Les paramètres n et k sont les parties réelles et imaginaires de l'indice de réfraction de la couche. Connaissant l'indice de réfraction du substrat et mettant les valeurs de n et k calculés par les équations (II.15), (II.16) et (II.17) dans l'équation (II.18), la valeur théorique de la transmittance (T_{exp}) peut être obtenue. En appliquant la méthode des moindres carrés de

Levenberg-Marquardt, les données expérimentales de la transmittance (T_{exp}) sont complètement ajustées sur les données calculées de la transmittance ($T_{théo}$) [119]:

$$n_s^2 = 1 + \frac{1.0396 \times \lambda^2}{\lambda^2 - 6.0069 \times 10^3} + \frac{0.23179 \times \lambda^2}{\lambda^2 - 2.0017 \times 10^4} + \frac{1.0104 \times \lambda^2}{\lambda^2 - 1.0356 \times 10^8} \quad (\text{III.18})$$

III.3.1.2. Détermination du gap optique

Afin d'estimer le coefficient d'absorption optique (α), nous avons utilisé l'équation [18]:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{100}{T}\right) \quad (\text{III.19})$$

d est l'épaisseur du film.

Sachant que la transmittance (T) est directement liée au gap optique. La relation entre E_g et α peut être obtenue sous la forme [120]:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n \quad (\text{III.20})$$

α est le coefficient d'absorption, A est une constante, $h\nu$ est l'énergie de photons, h est la constante de Planck, E_g est l'énergie du gap optique et $n = 1/2$, pour les semi-conducteurs à une translation direct.

Avec le balayage de tout le domaine d'énergie on a tracé $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie d'un rayonnement $E = h\nu$ (sachant que $h\nu$ (eV) = 12400 / λ (Å) et que l'on prolonge la partie linéaire de α^2 jusqu'à l'axe des abscisses ($\alpha^2=0$), on obtient la valeur de E_g .

III.1.4. Résultats des mesures optiques

Les propriétés optiques mesurées pour les couches de ZnO déposées sur des substrats en verre se basent principalement sur la mesure de la transmittance dans les domaines UV-Visible-NIR (190-1100 nm). Les spectres de la transmittance totale pour les films minces de ZnO avant et après recuit thermique à 400 et 500°C.

La courbe solide correspond à l'ajustement de la courbe en utilisant l'équation (III.19). Les figures révèlent un bon ajustement raisonnable avec les données expérimentales. La chute de transmittance pour les faibles longueurs d'onde provient du fait qu'elles

correspondent à des énergies supérieures au gap optique du matériau, qui sont donc absorbées par celui-ci.

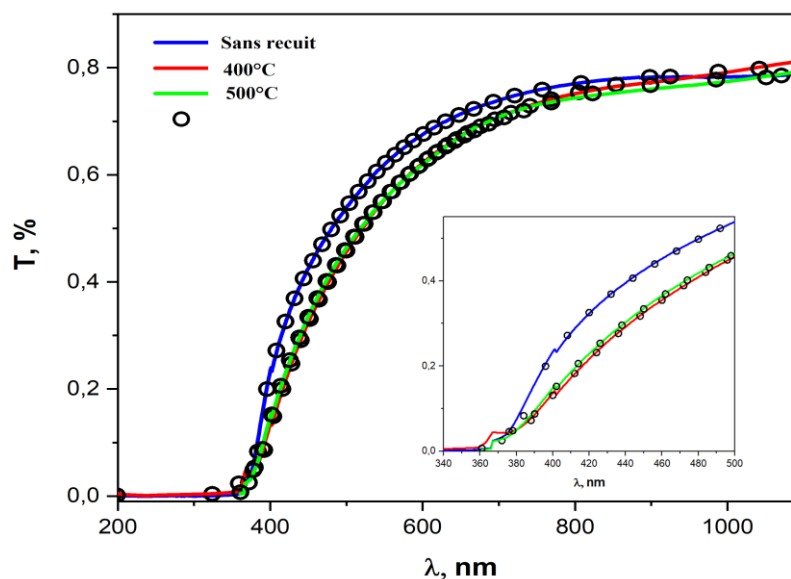


Fig.III.6 : Spectres de transmittance de couches minces de ZnO déposées par la technique spray pyrolyse sur des substrats en verre avant et après recuit.

La courbe solide correspond à l'ajustement de la courbe en utilisant l'équation (III.19) et le cercle fermé représente les données expérimentales. Les films présentent une grande absorption dans la région UV et une bonne transparence dans la plage de longueur d'onde visible et un moyenne variant 80 et 85% dans le visible et une forte absorption dans le domaine spectral UV pour des longueurs d'onde inférieures à 375 nm. Ainsi, l'amélioration de la cristallinité conduit à une réduction des défauts qui entraîne la suppression de la diffusion de la lumière.

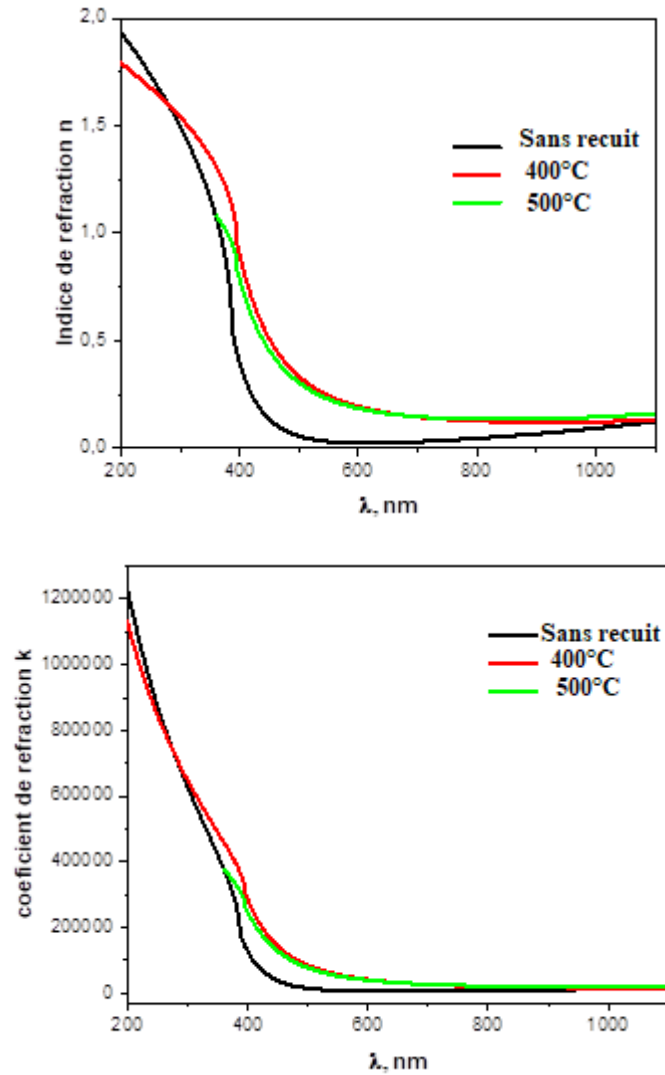


Fig.III.7 : paramètres optiques calculés des couches minces d'oxydes de zinc.

L'indice de réfraction et le coefficient d'extinction des couches minces d'oxyde de zinc en fonction de la longueur d'onde sont représentés sur la Figure III.7. Les valeurs du gap optique des couches minces de ZnO préparées sans recuit, avec recuit à 400°C et à 500°C sont respectivement de 3,20, 3,13 et 3,14eV. Ces valeurs sont en bon accord avec celles de la littérature; Zhang et al. ont expliqué l'accroissement des grains par l'augmentation de la température, ce qui conduit également à un élargissement de E_g des films ZnO [121]. Dans notre travail, le décalage du gap optique de 3,20 (avant recuit) à 3,14 eV (500 °C) peut être attribué à l'accroissement de la taille des grains. D'autre part, l'élargissement du gap optique est lié à la diminution de la densité électronique introduite par les lacunes d'oxygène dans les films de ZnO due à l'augmentation de la température de recuit. De plus, lorsque les lacunes d'oxygène apparaissent dans la structure ZnO, l'occupation de l'oxygène devient non localisée et la bande de valence augmente. Par conséquent, la diminution de la concentration

des lacunes d'oxygène conduit à la diminution de la non-localisation étendue, ce qui résulte en l'élargissement de la bande interdite.

Tableau.III.2: Les paramètres optiques des couches minces de ZnO sur des substrats en verre avant et après recuit

Echantillons	Gap optique Eg (eV)	Coefficient d'extinction	Épaisseur du film d (nm)
Non recuit	3.20	0.20	50.46
400 °C	3.13	0.32	57.14
500 °C	3.14	0.40	58.34

III.1.5 Dégradation photocatalytique du bleu de méthylène (BM)

III.1.5.1 Evolution du spectre UV-Visible en fonction du temps d'irradiation

Une solution à faible concentration du polluant bleu de méthylène (BM), possédant une concentration initiale de $2,10^{-5}$ M ($2,10^{-5}$ mol/L), doit être dégradée par la mise en œuvre de films photocatalytiques de ZnO déposés sans recuit et avec recuit à des températures de 400 et 500°C, respectivement, sous l'influence d'un rayonnement UV. Après chaque heure, un échantillon de solution sera soumis à une analyse par spectroscopie UV-visible. Les courbes d'absorbance des diverses solutions dégradées par les films composites recuits sont représentées sur la Fig. III.8.

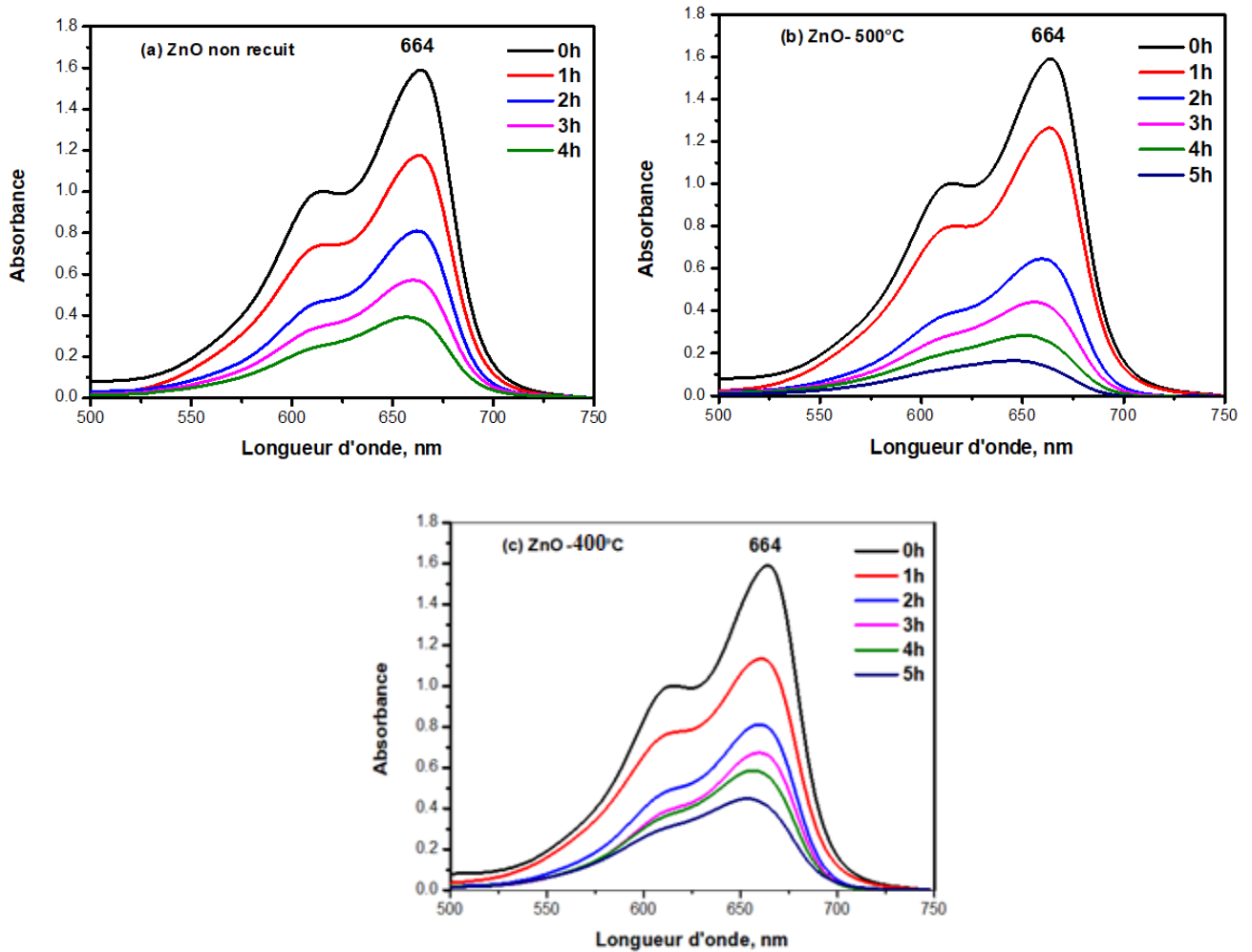


Fig.III.8: Evolution des spectres d'absorption UV-Visible du bleu de méthylène en fonction du temps d'irradiation avec la lumière UV en présence des couches minces de ZnO.

Le film non recuit présente une intensité maximale plus élevée pour le pic de BM pour le même temps de décoloration. Les spectres d'absorption du film recuit à 400°C indiquent un caractère photocatalytique favorable de ce catalyseur. Cela suggère que ses caractéristiques, telles que son état cristallin, sa taille D, son épaisseur et l'énergie des espaces optiques, sont adéquates pour l'adsorption et la décomposition du BM.

III.1.5.2 Cinétique de la dégradation photocatalytique

La cinétique de dégradation du MB a été soumise à une analyse plus approfondie afin de découvrir la vitesse de réaction des échantillons, comme l'indiquent les résultats susmentionnés. Les données ont été soumises à un ajustement au moyen d'une équation cinétique du premier ordre (équation III.21), un modèle largement reconnu pour son efficacité à décrire la dégradation des polluants organiques [122].

$$\ln(C_0/C) = kt$$

III.21

La figure III.9 montre la cinétique de la réaction de dégradation du colorant bleu de méthylène en fonction du temps d'exposition aux ultraviolets, les films d'oxyde de ZnO non recuits et recuits à des températures de 400 et 500°C. Les variations observées de $\ln C_0/C$, en fonction du temps d'irradiation, sont linéaires, et la pente de cette régression linéaire fournit la constante de vitesse du premier ordre. Les valeurs de la constante de dégradation, en présence des différents films de photocatalyseur, sont rassemblées dans le Tableau III.3. Notamment, le film de ZnO traité thermiquement à 500°C pendant 1h présente la meilleure efficacité photocatalytique après 4h, avec une constante de vitesse de $k = 0,00848 \text{ min}^{-1}$. Il convient de mentionner que l'efficacité photocatalytique dépend de la température de recuit du film déposé d'où l'efficacité photocatalytique de ZnO recuit à 500°C est significativement supérieure à celle du film recuit à 400°C ($k = 0,00601 \text{ min}^{-1}$) et, dans une moindre mesure, du film non recuit ($k = 0,00431 \text{ min}^{-1}$). Cette amélioration de la réponse photocatalytique du photocatalyseur (500°C) et la décoloration du BM peuvent être aux bonnes propriétés cristallines de ce film.

Tableau.III.3 : Constantes de vitesse de dégradation obtenues à partir du modèle de premier ordre.

$k \times 10^{-3} \text{ (min}^{-1}\text{)}$	$T_{rect}(\text{°C}) \text{ ZnO}$
4.31 ± 0.3	Non recuit
6.01 ± 0.18	400
8.48 ± 0.47	500

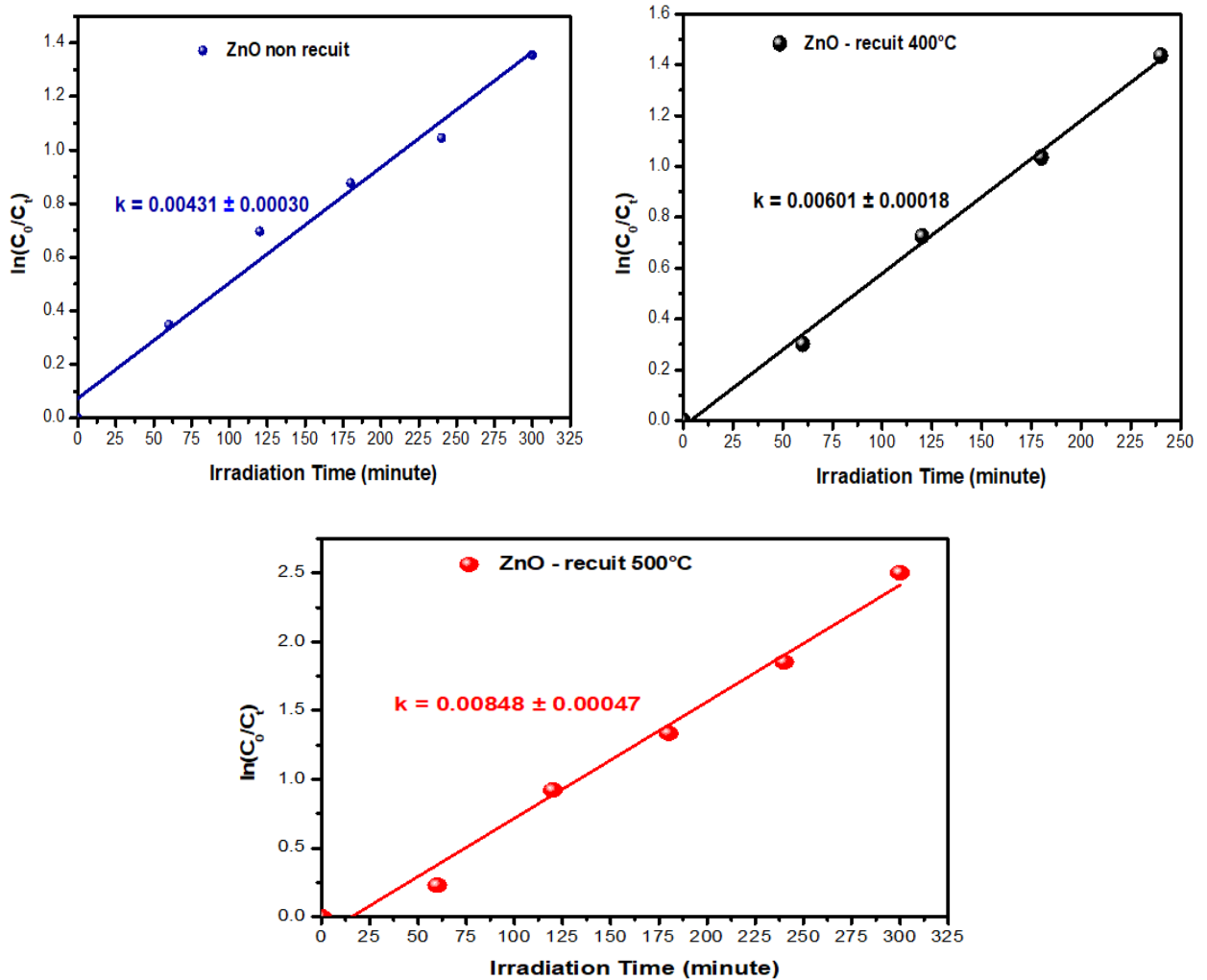


Fig.III.9: Graphiques de $\ln(C_0/C)$ en fonction du temps d'irradiation en présence des couches minces de ZnO. C_0 est la concentration initiale du BM et C est la concentration après irradiation en minute.

III.1.5.3 Taux de dégradation et efficacité des photocatalyseurs

La présente étude démontre l'hétérogénéité du taux de détérioration en fonction de la concentration d'oxydes distincts, comme le montre visuellement la Fig. (III.10). Le calcul du taux de détérioration suivant l'intervalle de temps t , comme indiqué dans le tableau III.4, est effectué à l'aide de la formule III.22 [123].

$$\text{T\% Taux de dégradation} = \frac{c_0 - c}{c_0} \cdot 100 \quad \text{III.22}$$

Avec :

C_0 : absorption initiale du BM et C_t : absorption à l'instant t .

Tableau.III.4: Valeurs des taux de dégradation du BM sous UV.

Heures	T (%) non recuit	T (%) 400°C	T(%) 500°C
1	29.39	26.05	20.45
2	50.16	51.60	60.23
3	58.40	64.51	73.70
4	64.82	76.21	84.32
5	74.20		91.82

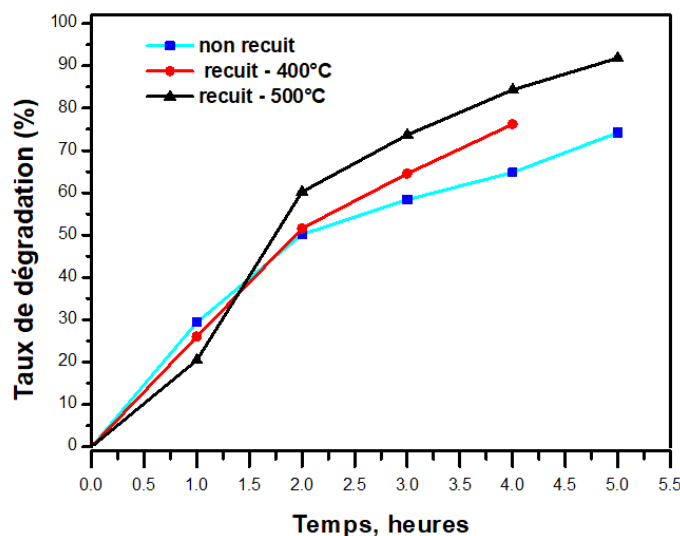


Fig.III.10: Normalisation du taux de dégradation du BM en fonction du temps d'irradiation.

Les données d'absorption UV-visible ont été utilisées pour mesurer les absorbances du BM à intervalles d'une heure. Ces mesures ont facilité le calcul des taux de dégradation, comme indiqué dans le Tableau III.5. La concentration de BM a connu une nette baisse avec une augmentation de la durée de décoloration sous UV.

Tableau.III.5: Concentrations du BM à $\lambda = 664$ nm après irradiation sous UV.

Heures	non recuit	400°C	500°C
R	1.589	1.589	1.589
1	1.122	1.175	1.264
2	0.792	0.769	0.632
3	0.661	0.564	0.418
4	0.559	0.378	0.249
5	0.41		0.13

La détermination de l'absorbance du BM à l'aide des données d'absorption UV-visible a été effectuée toutes les heures, ce qui a permis de calculer les taux de dégradation. Ces données sont présentées dans le Tableau III.5. Comme prévu, la concentration de BM diminue progressivement au fil du temps. La dégradation avancée du BM après quatre heures est

évidente dans ZnO recuit à 500°C et ZnO recuit à 400°C. En revanche, le système ZnO non recuit présentait une efficacité moindre. Pour catalyseurs préparés des températures de recuit 400°C et 500°C, les valeurs des pourcentages de dégradation sont relativement convergentes, tandis que pour ZnO non recuit, une différence considérable est observée à mesure que la dégradation du BM diminue. La progression des oxydes conduit à des pourcentages assez variables jusqu'à la fin du délai de 4 heures. Notamment, le taux de dégradation de ZnO à 500 °C après 4 heures de dégradation du BM est de 84 %, le plus élevé parmi les trois catalyseurs. Viennent ensuite ZnO à 400°C avec 76 % et ZnO non recuit avec 65%.

III.2. Effet du sel de Zinc sur les propriétés des nanoparticules de ZnO préparée par voie Hydrothermale

Le nitrate de Zinc $Zn(NO_3)_2$, l'acétate de Zinc $Zn(CH_3CO_2)_2$ et le chlorure de Zinc ($ZnCl_2$) ont été utilisés comme précurseurs de zinc pour préparer les nanoparticules de ZnO par une méthode hydrothermale simple. La méthode de synthèse hydrothermale est attrayante pour plusieurs raisons : faible coût, moins dangereux et fonctionne à température relativement basse [124].

L'utilisation de la technique de diffraction des rayons X (XRD) a facilité l'étude de la cristallinité des poudres. De plus, l'analyse morphologique a été réalisée à l'aide d'un microscope électronique à balayage Philips, le modèle XL 30, réglé à une tension de 30 kV. De plus, pour analyser les caractéristiques optiques des nanoparticules, la spectroscopie à réflectance diffuse a été utilisée. Cela a été réalisé grâce à l'utilisation d'un spectrophotomètre UV-Vis Variant Cary 100 avec le DRA-CA-30I.

L'expérimentation de la photocatalyse a été réalisée à l'aide d'un réacteur photochimique fabriqué par nos soins. Ce réacteur est composé d'un bécher en pyrex placé sur un agitateur magnétique, contenant 50 ml de la solution aqueuse teintée. La concentration du polluant MB était de 10 ppm, et 250 mg/L de nanoparticules de ZnO. L'équilibre entre adsorption et désorption a été atteint par agitation magnétique en l'absence de lumière pendant une durée de 5 minutes. Le système d'irradiation utilisé était une lampe UV non immersive, en particulier du type germicide Philips, qui émet principalement à 254 nm. La distance entre la lampe et le bécher a toujours été fixée à 10 cm

Après une durée de 20 minutes, une quantité de 3 millilitres de solution de MB a été soumise à une analyse par un spectrophotomètre UV-visible après centrifugation à une vitesse de 3000 tours par minute pendant une durée de 10 minutes. L'objectif de cette analyse était

d'examiner l'évolution des spectres d'absorbance et la photocoloration du BM. Pour garantir que les photocatalyseurs au ZnO étaient uniformément dispersés et dés agglomérés, la solution a été soumise à une agitation continue.

III.2.1. Propriétés structurales des NPs

L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) est une technique avantageuse pour déterminer avec précision la structure cristalline et la taille des cristallites d'un échantillon. La figure III.11 illustre les diagrammes DRX de poudres céramiques, qui présentent des pics de diffraction nets et bien définis. Les positions des pics correspondent favorablement à celles de la phase hexagonale de ZnO avec une phase à structure wurtzite, comme indiqué dans le modèle standard (carte JCPDS n°36-1451). L'absence d'impuretés ou d'autres produits chimiques reflète notamment la grande pureté des NPs de ZnO synthétisées via les précurseurs du Zn $(\text{CH}_3\text{COO})_2$ et du Zn $(\text{NO}_3)_2$, à l'exception du produit final obtenu avec le matériau source ZnCl_2 . Selon la fiche (JCPDS n°07-0155) attribuée au matériau simonkolléite, une réaction incomplète entraîne l'apparition de pics de diffraction associés à la phase $(\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2\text{H}_2\text{O})$.

Les pics de diffraction présentés par ZnO sur la figure III.10 sont particulièrement étroits et de forte intensité, ce qui implique une qualité cristalline favorable des nanoparticules d'oxyde de zinc. Les pics les plus prononcés, qui apparaissent à $2\theta = 36,39^\circ$, $36,37^\circ$ et $36,42^\circ$ pour l'acétate de ZnO, le nitrate de ZnO et ZnO commercial, sont des pics cristallins distinctifs exclusifs aux cristaux de ZnO purs et sont conformes à la réflexion du plan (101).

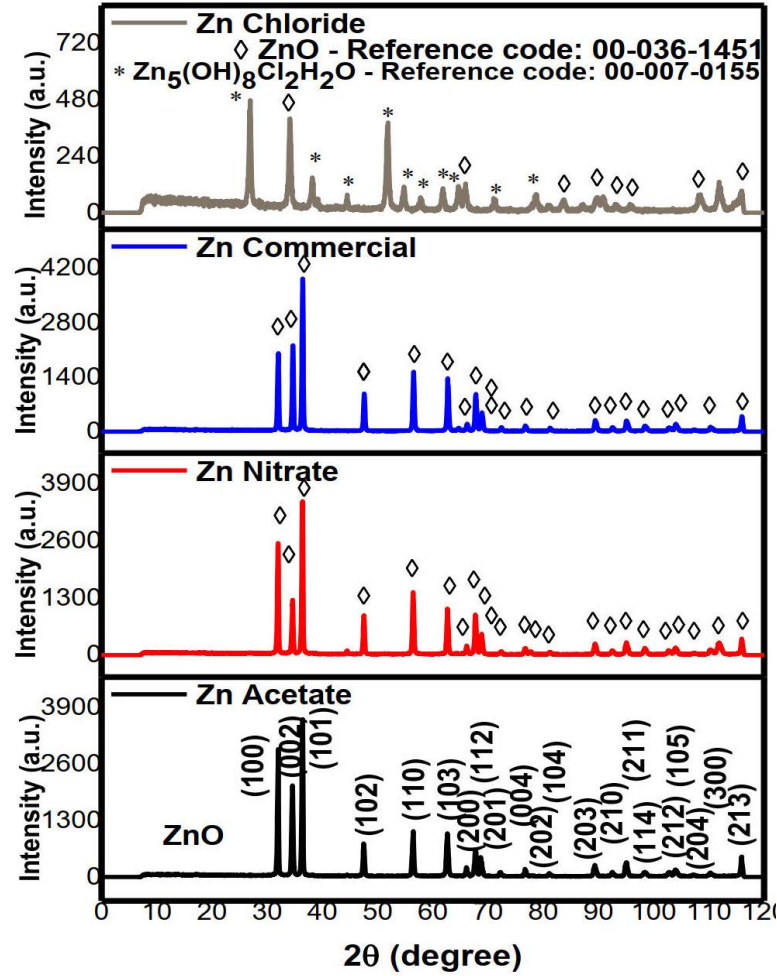


Fig.III.11: Diagrammes de DRX des nanoparticules de ZnO synthétisées à partir de précurseurs acétate de zinc, nitrate de zinc, chlorure de zinc et la poudre commerciale.

Dans la structure hexagonale de ZnO, les constantes de réseau 'a' et 'c' ont été calculées en utilisant les équations (III.23) et (III.24) [124]:

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{4(h^2 + k^2 + hk)}{3a^2} + \frac{l^2}{c^2}}} \quad (\text{III.23})$$

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} \quad (\text{III.24})$$

Où d_{hkl} est l'espacement entre les plans du réseau des indices de Miller (h, k et l) et n est l'ordre de diffraction (généralement n est égal à 1).

Avec l'approximation du premier ordre, $n = 1$;

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4a^2} \left[\frac{4}{3}(h^2 + k^2 + hk) + \left(\frac{a}{c}\right)^2 l^2 \right] \quad (\text{III.25})$$

Les constantes de réseau a pour le plan (100) selon l'équation de Bragg sont calculées par l'équation III.26 [125 ,126]:

$$a = \frac{\lambda}{\sqrt{3}\sin \theta} \quad (\text{III.26})$$

La constante de réseau c pour le plan (002) est donnée par l'équation III.27 [127,128]:

$$c = \frac{\lambda}{\sin \theta} \quad (\text{III.27})$$

Les informations sur la taille des cristallites (D) de l'échantillon ont été obtenues à partir de la largeur totale à mi-hauteur des pics de diffraction en utilisant la formule de Scherrer (III.28) [129,130] :

$$D = \frac{0.94\lambda}{\beta_{(hkl)} \cos \theta_{(hkl)}} \quad (\text{III.28})$$

λ , θ (hkl) et (hkl) sont respectivement la longueur d'onde des rayons X (0,15418 nm), l'angle de diffraction de Bragg et la largeur totale en radians de la ligne d'intensité à mi-hauteur.

À partir des données de diffraction des rayons X, les tailles des cristallites estimées à l'aide de l'équation de Scherrer (III.26) avec la largeur du pic le plus intense (101) pour les NPs de ZnO fabriquées à l'aide des précurseurs d'acétate de zinc et de nitrate de zinc s'avèrent être 37 et 36nm, respectivement, (voir le tableau III.6). La taille des cristallites calculée pour les nanoparticules de ZnO synthétisées à partir du pic de diffraction principal (002) du précurseur de chlorure de zinc est de 20 nm. Les constantes de réseau des structures ZnO calculées sont en accord avec les valeurs rapportées qui sont $a = b = 3.249 \text{ \AA}$ et $c = 5.207 \text{ \AA}$ selon les données du JCPDS reflétant la haute cristallinité des précurseurs $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ et $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ qui ont produit les NPs de ZnO. En variant les sels de zinc, la taille nanométrique des particules de ZnO ne change pas beaucoup, principalement avec l'utilisation des précurseurs $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ et $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ via le même procédé de synthèse hydrothermale. Les observations obtenues dans ce travail sont cohérentes avec une conclusion rapportée par [18].

Tableau III.6 : Résultats de diffraction des rayons X des nanoparticules de ZnO synthétisées à partir de différents précurseurs de zinc.

Sel du Précurseur	Position [2θ°deg.]	FWHM [°deg.]	Plans identifiés (h k l)	D, [nm]	a, [Å] c, [Å]
Acétate de zinc	36.387	0.234	(101) ZnO	37.284	3.233 5.191
Nitrate de zinc	36.372	0.241	(101) ZnO	36.264	3.233 5.188
Chlorure de zinc	34.119	0.4337	(002) ZnO	20.029	3.033 4.948
Zinc commercial	36.419	0.2793	(101) ZnO	31.293	3.230 5.177

III.2.2. Propriétés morphologiques des NPs

Les photographies de la microscopie électronique à balayage des échantillons synthétisés avec différents grossissements sont montrées dans (FigIII.12).

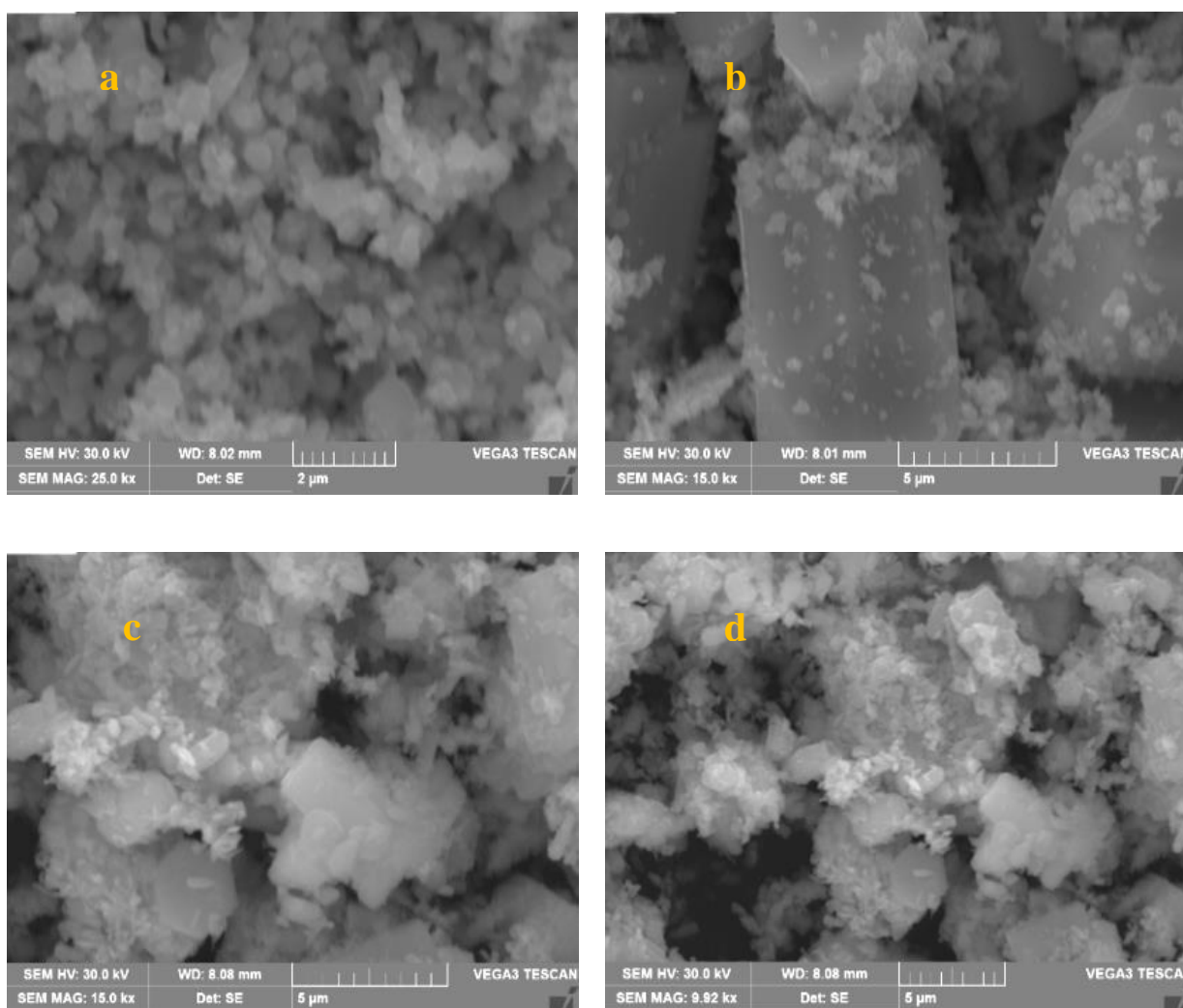


Fig.III.12: Images MEB des NPs de ZnO obtenues avec l'acétate de zinc (↑a ↑b) et le nitrate de zinc (↓c ↓d)

On observe que les NPs de ZnO à base de l'acétate de Zinc et les NPs de ZnO à base de Nitrate de Zinc comme la poudre de ZnO commercial forment des structures hexagonales en forme de tige. Cependant, les NPs de ZnO à base de Chlorure ont la forme sphérique.

On constate que les nanoparticules de ZnO présentent une agrégation massive de taille nanométrique [30] expliquent cette agrégation extensive par la nécessité pour les particules de réduire l'énergie de surface et d'augmenter la stabilité [131]. Les particules de la poudre de ZnO à base de l'acétate de Zinc (Fig.III.12a) ont une morphologie distribuée uniformément et une densité élevée par rapport au ZnO à base de Nitrate (Fig.III.12b) et à la poudre de ZnO commerciale (Fig.III.13d). Les tiges de la poudre commerciale ont une forme irrégulière et une distribution aléatoire, les particules agglomérées présentent des pores résultant de l'échappement de substances volatiles ou de gaz formés pendant la calcination (Fig.III.13c et Fig.III.13d). Cependant, les particules comme les bâtonnets de ZnO-Nitrate sont plus petites en dimension (Fig.III.12c et Fig.III.12d), il y a quelques structures allongées sous forme de bâtonnets avec des longueurs de l'ordre de $2\mu\text{m}$ [132].

La figure (Fig.III.12.b) montre des particules de ZnO sous forme de tiges de taille d'environ $5\mu\text{m}$ de diamètre et $6\mu\text{m}$ de longueur. La figure (Fig.III.12a) montre des particules qui ont des structures prismatiques hexagonales [1125,133], ces structures sont empilés symétriquement par paires en longueur. Les paires ensemble ressemblent à des tiges hexagonales en couches [126] ont trouvé que la morphologie des NPs de ZnO à base de l'acétate de Zinc est sous forme de cristaux prismatiques hexagonaux.

Ces cristaux sont uniformément transformés en petites particules sphériques et en forme de tige lorsque le pH de la solution a été augmenté [32]. Ceci peut être expliqué par le mécanisme de dissolution/ précipitation dans la réaction hydrothermale [32]. Plusieurs chercheurs [133-135] ont observé l'effet de l'utilisation de plusieurs sel de Zinc comme précurseurs pour la propriété des NPs de ZnO sur la morphologies de ce dernier.

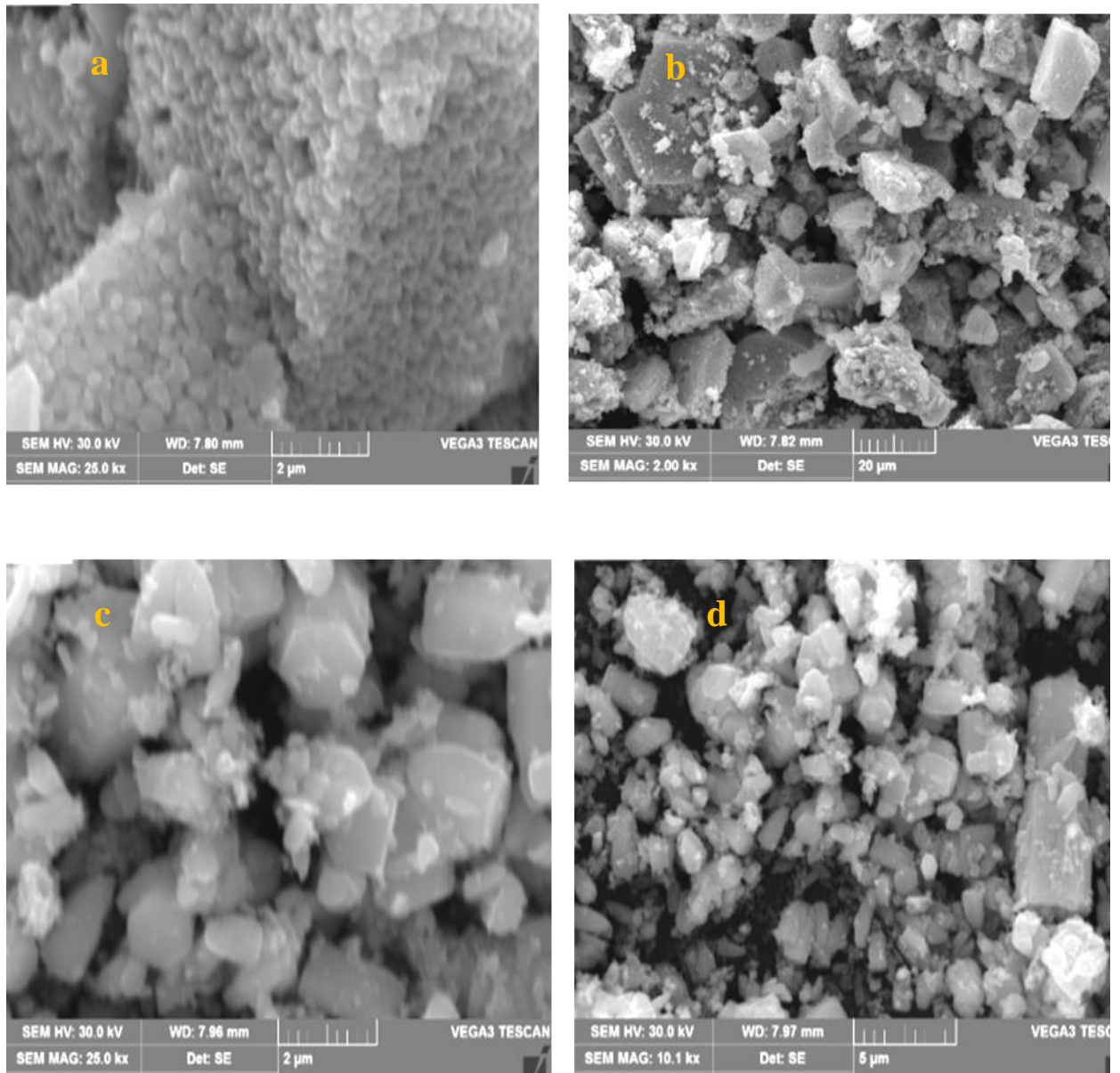


Fig.III.13: Images MEB des NPs de ZnO obtenues avec (a↑-b↑) des précurseurs de chlorure de zinc et (c↓-d↓) poudre commerciale.

III.2.3. Propriétés optiques des NPs

Pour inspecter les propriétés d'absorption optique et les énergies de bande interdite des échantillons, les spectres de réflectance diffuse (DRS) UV-Vis ont été mesurés. La DRS est une technique plus pratique pour analyser les matériaux sans support que la spectroscopie d'absorption UV-Vis, car elle tire parti du phénomène de diffusion amélioré dans les matériaux en poudre et ne nécessite pas la dispersion de l'échantillon de poudre dans un milieu liquide pour éviter sa contamination [136]. La réflectance totale UV-Vis des poudres de ZnO est présentée dans (Fig.III.14a). On constate que la réflectance est faible dans la

région UV et élevée dans la région du visible pour tous les échantillons de ZnO. Comme on le sait, une faible réflectance correspond à une forte absorbance. Ainsi, tous les échantillons de ZnO démontrent une faible réflexion dans la région UV en raison de leurs excellentes propriétés d'absorption, comme cela a été rapporté par plusieurs chercheurs [136-138]. L'augmentation pertinente de la réflectance est liée à la bande interdite directe de la structure ZnO due à la transition d'un électron de la bande de valence à la bande de conduction ($O_{2p} \rightarrow Zn_{3d}$) [138].

Le renforcement de l'absorption des photons UV et l'excitation des électrons, peuvent contribuer à l'amélioration du potentiel photocatalytique des matériaux. Les structures de ZnO obtenues à partir de l'acétate de zinc et du nitrate de zinc ont montré la plus faible réflexion dans le domaine visible, ce qui indique leur forte absorption de la lumière visible. Ainsi, elles peuvent être utilisées comme photocatalyseurs sous irradiation UV et visible. Les bords d'absorption des différentes poudres sont très proches. Un très léger décalage vers le bleu est observé dans le bord d'absorption des nanostructures de ZnO synthétisées à partir d'acétate de zinc et de nitrate de zinc par rapport à celles des précurseurs de chlorure de zinc. Ce décalage peut être dû à l'amélioration de la cristallinité des structures ZnO à base d'acétate de zinc et de nitrate de zinc [139].

D'autres facteurs conduisent au décalage rouge ou bleu des nanocristaux de ZnO, comme les changements de morphologie, la création de défauts, la courbure des bords de bande, la taille des cristallites et les microstructures de surface [137-140]. Les spectres de réflectance diffuse des structures de ZnO sont montrés dans la (FigIII.14b).

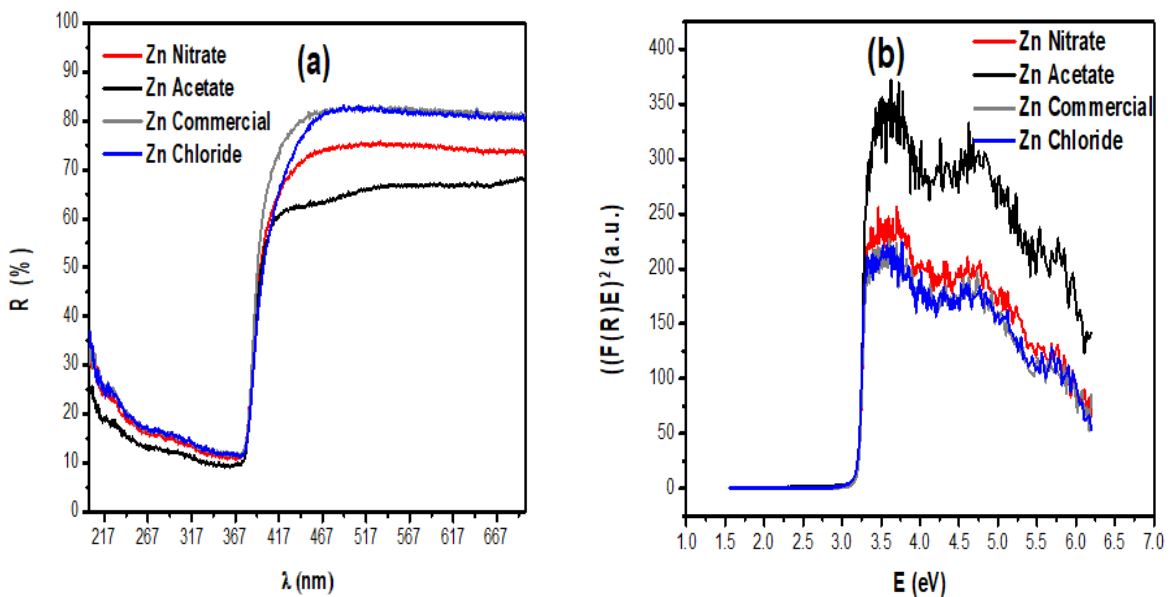


Fig.III.14: (a) Spectres de réflectance totale des nanoparticules de ZnO préparées à partir de différents précurseurs et de la poudre de ZnO commerciale et (b) $[F(R)E]^2$ en fonction de l'énergie photonique des nanostructures de ZnO.

La fonction $F(R)$ de Kubelka-Munk (K-M) a été utilisée pour convertir les mesures de réflectance en spectres d'absorption équivalents. Les données de réflectance diffuse ont été transformées selon le modèle K-M par la relation suivante [141,142] :

$$F(R) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{K}{S} \quad (\text{III. 29})$$

où, $R_{\infty}=R/100$ est la réflectance diffuse du matériau et R est la réflectance ; $F(R)$ est la fonction de Kubelka-Munk, qui correspond à l'absorbance et qui était directement proportionnelle au coefficient d'absorption K , et inversement proportionnelle au coefficient de diffusion S . Le coefficient d'absorption d'un semi-conducteur à bande interdite directe est lié à l'équation de Tauc [143]:

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (\text{III. 30})$$

où α est le coefficient d'absorption linéaire du semi-conducteur, $h\nu$ est l'énergie du photon, A est une constante. Les valeurs de E_g (les énergies de la bande interdite) ont donc été estimées par extrapolation de la partie linéaire de la courbe de la fonction avec l'axe de l'énergie. Les énergies de bande interdite en utilisant les spectres de réflectance transformés K-M de ZnO commercial et des NPs de ZnO synthétisées à partir de $Zn(NO_3)_2$, $ZnCl_2$ et $Zn(CH_3CO_2)_2$ étaient respectivement de 3,21eV, 3,21eV, 3,21eV et 3,22eV, ce qui est cohérent avec le léger décalage observé dans l'absorption du bord de bande et avec les énergies rapportées dans la littérature [136-139].

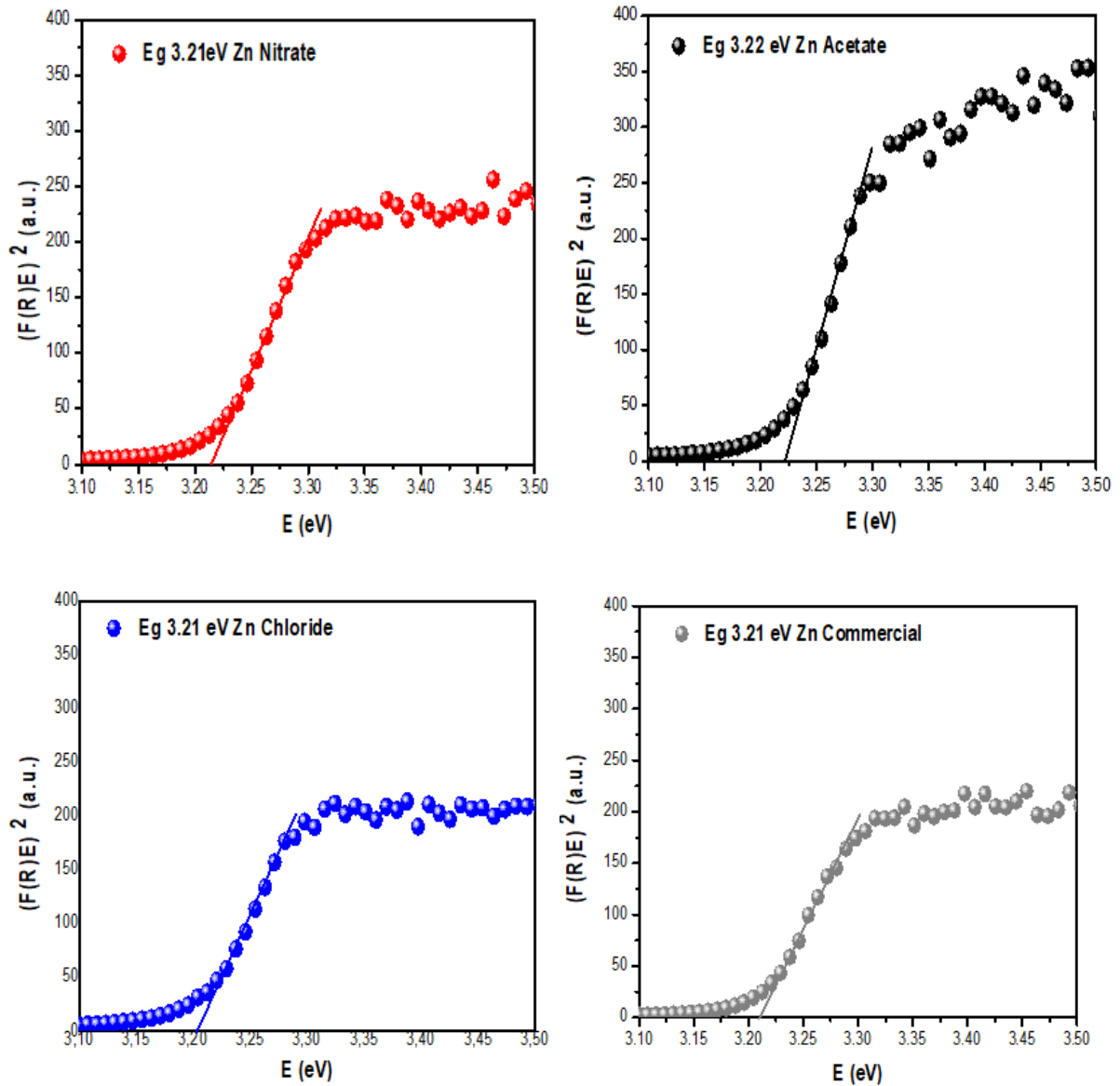


Fig.III.15: Spectres de réflectance diffuse (DRS) utilisant la fonction de Kubelka-Munk

Le matériau précurseur, selon le procédé de synthèse, n'affecte pas significativement la bande interdite des nanoparticules synthétisées [144]. Ainsi, la méthode hydrothermale actuelle produit des nanostructures de ZnO qui se situent dans la région bleue par rapport au ZnO massif (3,34 eV) [137].

III.2.4. Propriétés photocatalytiques des NPs

L'activité photocatalytique des nanoparticules de ZnO synthétisées à partir de différents précurseurs en comparaison avec la poudre de ZnO commerciale a été évaluée en utilisant un catalyseur (250 mg/L) pour la dégradation du MB (15ppm, 50mL) sous une source de lumière UV à température ambiante et à pH 6.8-7.1 (Fig.III.16A et Fig.III.16D) montrent les changements d'absorbance du spectre UV-visible suite à la dégradation du colorant textile BM en fonction du temps d'irradiation UV en utilisant différents catalyseurs de nanoparticules de

ZnO synthétisés et commerciaux. Il est observé que l'intensité du principal pic d'absorption caractéristique autour de ($\lambda_{\max}=664$ nm) du MB diminue avec l'augmentation du temps d'irradiation sous lumière UV. Cela indique une rupture de la structure chromophore du contaminant [134]. Comme le montrent les figures 16.III.A et 16.III.D, les spectres UV-visible du MB sous irradiation lumineuse ont confirmé la présence de deux pics d'absorption à 664 nm et 612 nm, qui ont été associés au monomère et au dimère du MB [141]. Les deux pics du MB ont diminué d'intensité ce qui reflète la décoloration du colorant. Initialement, il y a une différence dans leurs intensités, le pic d'absorption à $\lambda_{\max}=664$ nm est plus élevé que celui situé à 612 nm.

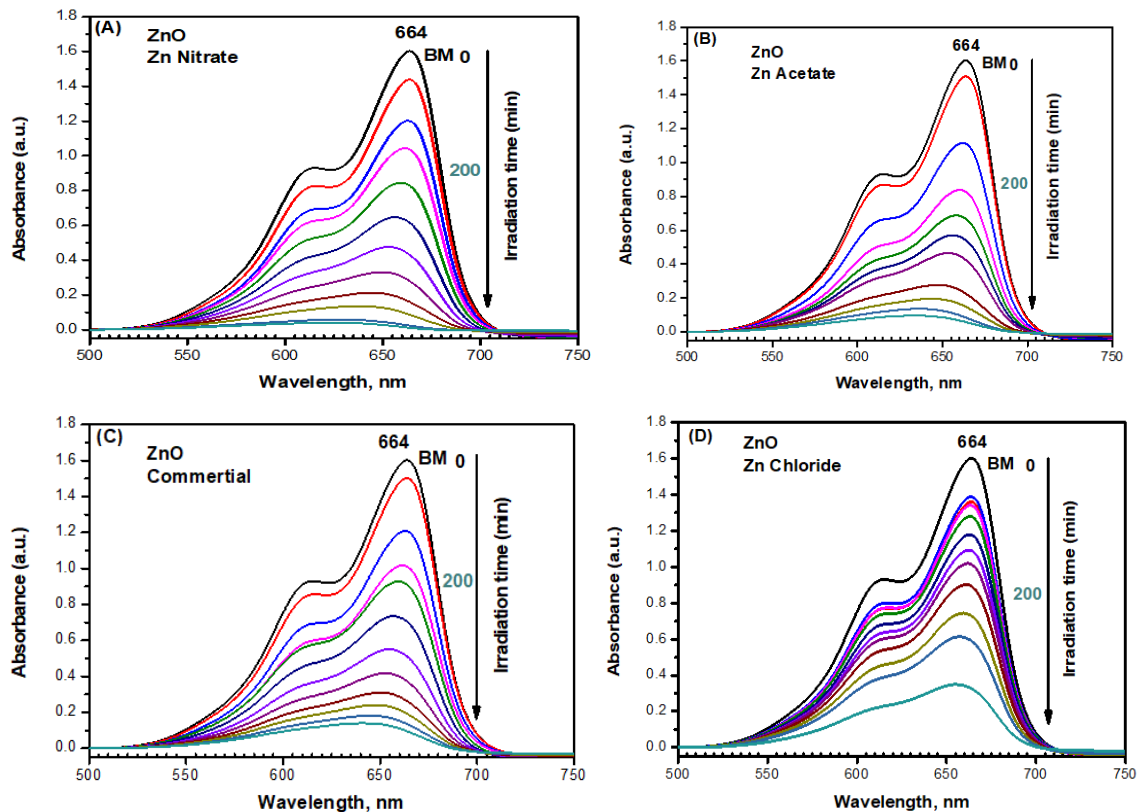


Fig.III.16: Evolution des spectres UV-visible de la solution de colorant MB en fonction des temps d'irradiation UV avec la poudre commerciale et les différentes NPS de ZnO synthétisées à partir de: (A) $Zn(NO_3)_2$, (B) $Zn(CH_3CO_2)_2$, (C) poudre, (D) $ZnCl_2$

Le taux de dégradation du colorant MB, après un temps t de réaction, a été calculé selon la formule suivante [145]:

$$T(\%) \text{ Taux de dégradation} = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 \quad (\text{III. 31})$$

C_0 est la concentration initiale du colorant MB dans la solution et C est la concentration après un temps d'irradiation (t).

Pour évaluer l'efficacité des photocatalyseurs, le taux de dégradation a été calculé. La variation des taux de dégradation en fonction du temps d'irradiation des différents photocatalyseurs ZnO est illustrée dans (FigIII.16).

La (FigIII.17) reflète que la décoloration du MB a été presque complètement dégradée avec l'utilisation des nanoparticules de ZnO produites à partir des précurseurs $Zn(NO_3)_2$ et $Zn(CH_3CO_2)_2$ et aussi du nanomatériau commercial ZnO. Le pourcentage d'élimination du colorant MB, après 200 minutes, était d'environ 99,31% et 96,38 % pour les nanostructures de ZnO synthétisées par $Zn(NO_3)_2$ et $Zn(CH_3CO_2)_2$, respectivement, et de 94,07% pour la poudre de ZnO commerciale. Alors que l'utilisation de $ZnCl_2$ comme matériau source de zinc pour l'élimination du polluant MB est moins efficace, atteignant un taux de 79,66% après le même temps de réaction. Ces résultats montrent une décoloration plus rapide et plus importante du MB sous l'irradiation UV grâce aux photocatalyseurs ZnO synthétisés en utilisant les précurseurs $Zn(NO_3)_2$ et $Zn(CH_3CO_2)_2$.

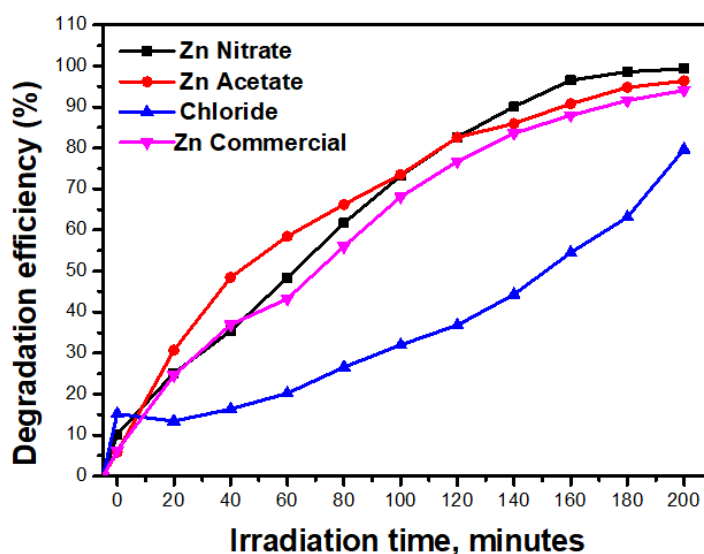


Fig.III.17: Evolution de l'efficacité de dégradation photocatalytique en fonction du temps du colorant bleu de méthylène par les photocatalyseurs ZnO synthétisés et commerciaux.

Pour comprendre la cinétique et estimer la constante de pseudo premier ordre de la photodégradation du MB par les nanoparticules de ZnO, le tracé de $\ln C_0/C$ en fonction du temps de réaction a été exploré, (FigIII.18). La loi suivante peut exprimer le modèle de Langmuir-Hinshelwood, valable pour des concentrations de polluants [139,146,147]:

$$\ln \frac{C_0}{C_t} = kt \quad (III.32)$$

k est le taux constant du processus de photodégradation qui a été estimé par l'équation de réaction ci-dessus (10).

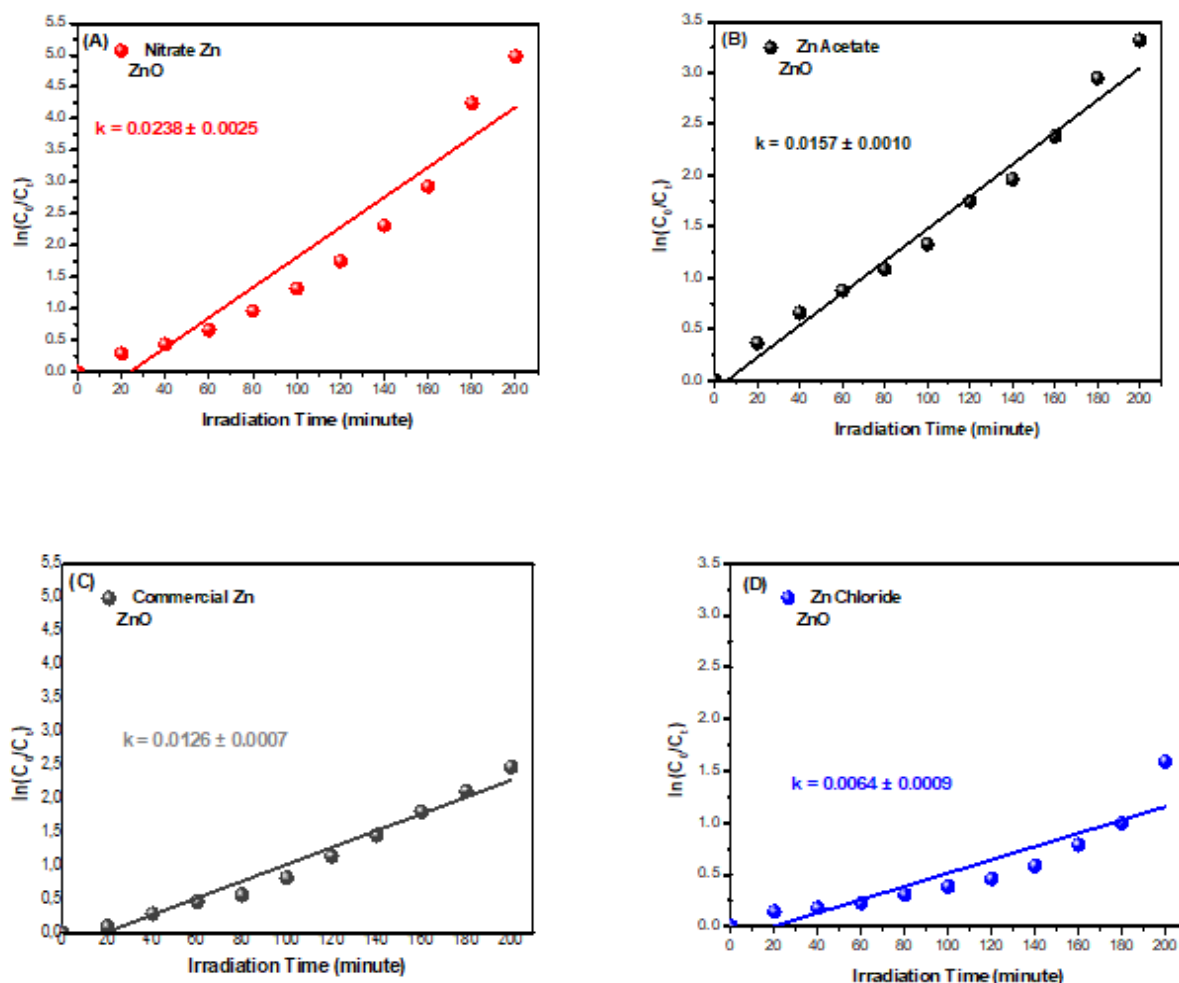


Fig.III.18: Ajustements cinétiques en fonction des temps de réaction sous l'irradiation UV pour les nanoparticules commerciales de ZnO

Les courbes de $\ln(C_0/C_t)$ en fonction du temps de réaction (t) étaient presque des lignes droites. Les valeurs estimées du paramètre k des différents échantillons (pente des courbes) sont de $0,0238 \text{ min}^{-1}$, $0,0157 \text{ min}^{-1}$, $0,0126 \text{ min}^{-1}$ et $0,0064 \text{ min}^{-1}$ pour ZnO) à base de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, ZnO à base de $\text{Zn}(\text{CH}_3 \text{CO}_2)_2$, ZnO commercial et ZnO à base de ZnCl_2 , respectivement. Le photocatalyseur ZnO synthétisé à partir du sel de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ a donc présenté la constante k de photodégradation la plus élevée, suivi par le nanomatériau ZnO synthétisé à partir du précurseur $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$, ensuite la poudre de ZnO commerciale et le photocatalyseur le moins efficace est les nanoparticules de ZnO synthétisées à partir du sel de ZnCl_2 .

Il est connu que l'efficacité de l'activité photocatalytique des catalyseurs ZnO est influencée par leur surface spécifique élevée et la petite taille de particule, les défauts de

surface et de masse (lacunes d'oxygène), l'énergie de bande interdite, la cristallinité et les facettes cristallines, les effets de transfert de charge dépendant de la morphologie, les morphologies et formes poreuses spécifiques, la modification par sensibilisation par couplage avec un matériau à bande interdite étroite ou par dopage [139,148,149]. De plus, les petits cristallites, qui signifient une surface élevée, peuvent générer plus de sites actifs, un transport de masse rapide du réactif et une prolongation du bord d'absorption de la lumière [148]. D'après la figure III.12.a montrant la petite taille des NPs de ZnO à base de chlorure 20nm malgré les petites tailles des NPs mais ce catalyseur n'a pas donné une bonne réponse photocatalytique en ce comparant avec les deux autres catalyseurs à base de nitrate et acétate. La faible activité photocatalytique de ces catalyseurs à base de chlorure peut être due à la phase d'impureté ZnO et à la présence d'une quantité de phase résiduelle d'hydroxyde d'oxyde de zinc hydraté. rapportent que la proportion et la pureté de la phase qui inhibe la recombinaison des paires électron-trou et la cristallinité la plus élevée sont les facteurs les plus influents qui améliorent l'activité photocatalytique [146].

Les nanostructures poreuses de ZnO calcinées à 700°C ont l'activité photocatalytique la plus élevée malgré le fait qu'elle est le nanosystème avec la surface spécifique la plus faible, en raison de la haute cristallinité de ces nanoparticules de ZnO qui est le facteur le plus critique influençant l'activité photocatalytique [139]. Les auteurs expliquent que la cristallinité reflète une diminution de la concentration relative des défauts de masse et de surface qui agissent non seulement comme des sites d'adsorption mais aussi comme des pièges à porteurs de charge inhibant la recombinaison des paires e-/h+ [139]. Les nanostructures sphériques de ZnO possédaient la surface spécifique la plus élevée mais présentaient l'activité photocatalytique la plus faible parmi les autres structures de nanorods, bicônes et bipyramides carrés orientés [150]. Les chercheurs ont proposé que la cristallinité élevée et l'architecture méso poreuse est essentielles avec l'activité photocatalytique élevée [148-150]. Nos résultats ont montré que , les deux nanostructures de ZnO produites à partir des précurseurs $Zn(NO_3)_2$ et $Zn(CH_3CO_2)_2$ ainsi que la poudre de ZnO commerciale ont présenté une excellente cristallinité qui entraîne une bonne réponse photocatalytique, sachant que les deux nanostructures de ZnO synthétisées (ont des tailles de cristallites pratiquement similaires 36 et 37nm, respectivement). D'autres facteurs affectent la réponse photocatalytique des échantillons. L'activité photocatalytique des nanocristaux de ZnO n'est pas seulement sensible à la taille des cristaux mais aussi à leur morphologie [49]. L'efficacité de l'activité photocatalytique des catalyseurs ZnO dépend également des aspects structurels et

morphologiques [151]. En général, les nanostructures poreuses de ZnO peuvent conduire à une activité photocatalytique élevée [148].

Cela est dû au fait qu'elles ont une forte capacité d'adsorption, une séparation électron-trou efficace et qu'elles favorisent la diffusion et le transport de masse des molécules de colorant [148]. Selon les observations MEB et les résultats de la photodégradation MB (FigIII.13), les nanoparticules de ZnO produites par le sel d'acétate de zinc ont une cinétique plus rapide que celle des nanoparticules de ZnO produites avec le sel de nitrate de zinc. Cela peut être dû à la densité plus élevée des nanostructures de ZnO à partir de $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ qui limite la pénétration et l'adsorption du colorant, la saturation des sites actifs d'adsorption est atteinte. Aussi nous constatons que la poudre de ZnO commerciale est également poreuse mais il y a une porosité non-ordonnée et la distribution des grains n'est pas homogène, ainsi la photo-réponse était limitée, comparativement aux catalyseurs de ZnO générés à partir des précurseurs $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ et $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$. En corrélant les différentes observations ensemble, une preuve concluante que la taille des cristallites n'était pas le seul facteur qui affecte la réponse de photodégradation des colorants organiques comme cela a été rapporté dans la littérature [136,153]. De plus un chercheur a mené une recherche sur une technique hydrothermale à plusieurs étapes qui a été établie pour synthétiser de l'oxyde de zinc hiérarchique avec un rapport surface/volume élevé, ouvrant la voie à la production de ZnO à faible coût, à grande échelle et à basse température [154]. Les auteurs ont étudié les différentes méthodes de préparation des composites ZnO-graphène, ils ont analysé en détail les fondements et l'utilité des techniques de caractérisation, puis ils ont réalisé expérimentalement l'influence de la morphologie de ZnO sur le comportement photocatalytique des composites [155].

La cristallinité (c'est-à-dire l'état cristallin, la pureté et la composition de la phase) et les aspects morphologiques tels que la forme des particules et la taille et la distribution des pores affectent l'efficacité de l'activité photocatalytique des catalyseurs à base de nanoparticules de ZnO sous irradiations UV avec le MB comme modèle de colorant polluant. Il est intéressant de dire que la morphologie, la taille et les propriétés chimiques des nanoparticules sont classées en fonction des caractéristiques physiques et chimiques, certaines des classes bien connues de NPs sont données dans [156].

III.3. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons discuté les résultats obtenus après élaboration et caractérisations de (i) couches minces de ZnO préparées par spray et (ii) nanoparticules de ZnO synthétisées par voie hydrothermale. Dans le premier cas, des couches minces de ZnO ont été synthétisées en utilisant la technique chimique de spray pyrolyse ultrasonique, avec une température de chauffage du substrat fixée à 450°C. Les films obtenus ont été soumis à différents traitements de recuit, à 400°C et à 500°C pendant une heure à l'atmosphère ambiante. Leurs propriétés ont été caractérisées par diffraction des rayons X (DRX) et leur application en tant que photocatalyseurs pour la dégradation du bleu de méthylène a été évaluée.

Dans le deuxième cas, nous avons utilisé la méthode de synthèse hydrothermale pour produire des nanoparticules fonctionnelles de ZnO. Différents sels de zinc ont été utilisés comme précurseurs dans cette méthode. Les nanoparticules ainsi obtenues ont été caractérisées en termes de structure, de morphologie, d'optique et de photocatalyse. Les analyses par diffraction des rayons X (DRX), microscopie électronique à balayage (MEB), spectroscopie d'absorption UV-Vis et spectroscopie de réflexion diffuse (DRS) ont été réalisées pour évaluer les propriétés des nanoparticules de ZnO.

Les résultats obtenus montrent que les couches minces de ZnO préparées par pulvérisation pyrolytique ont été influencées par la température de recuit thermique. Les propriétés structurales et catalytiques des films ont été modifiées en fonction de la température de recuit, ce qui souligne l'importance de ce paramètre dans le processus de fabrication.

D'autre part, les nanoparticules de ZnO synthétisées par la méthode hydrothermale ont présenté différentes morphologies en fonction des sels de zinc utilisés. Les nanoparticules obtenues à partir des précurseurs de nitrate de zinc et d'acétate de zinc ont montré une activité photocatalytique supérieure dans la dégradation du bleu de méthylène sous irradiation UV. Ces nanoparticules ont présenté une plus grande cristallinité, une pureté de phase élevée et des morphologies spécifiques, ce qui a contribué à leur efficacité photocatalytique accrue.

Les résultats ont montré que les films minces de ZnO préparés par pulvérisation pyrolytique et les nanoparticules de ZnO synthétisées par la méthode hydrothermale peuvent être utilisés efficacement comme photocatalyseurs pour la dégradation des colorants organiques. Ces résultats ouvrent des perspectives intéressantes pour l'application des couches minces et les NPs de ZnO dans divers domaines technologiques tels que la purification de l'eau.

Conclusion générale

En conclusion, le travail réalisé au cours de cette thèse a permis d'approfondir notre compréhension de l'oxyde de zinc (ZnO) en tant que semi-conducteur fonctionnel et matériau photocatalytique pour la dégradation des polluants organiques dans l'eau. Nous avons examiné de manière détaillée les caractéristiques structurales, morphologiques, électriques, optiques et chimiques de ZnO, mettant en évidence sa grande stabilité photochimique, sa surface spécifique élevée, sa mobilité électronique accrue et ses processus de synthèse économiques.

L'étude des applications de ZnO en photocatalyse a révélé son fort potentiel pour la dégradation des colorants qui peuvent être présents dans les eaux usées provenant de diverses industries telles que le textile, le papier, les plastiques, les cosmétiques et les produits pharmaceutiques. Les résultats ont démontré que ZnO est capable d'absorber l'énergie lumineuse et d'améliorer considérablement la vitesse de dégradation des colorants, offrant ainsi une méthode écologique de traitement de l'environnement sans générer de sous-produits toxiques.

Des comparaisons ont été réalisées entre les nanoparticules de ZnO synthétisées à partir de différents sels de zinc et une poudre commerciale, permettant d'évaluer le comportement photocatalytique des nanoparticules préparées. Les résultats ont montré que les nanoparticules de ZnO préparées présentaient des performances photocatalytiques prometteuses dans la dégradation du bleu de méthylène, offrant ainsi de nouvelles perspectives pour la conception de catalyseurs d'oxyde de zinc plus efficaces.

Différentes stratégies ont été explorées pour améliorer l'efficacité photocatalytique de ZnO, ces approches ont donné des résultats prometteurs pour améliorer les performances et pour ouvrir de nouvelles perspectives pour l'utilisation de ZnO dans le traitement des eaux usées contaminées par des polluants organiques [157].

En parallèle, une autre étude s'est concentrée sur la synthèse de films minces de ZnO et l'étude de l'effet du recuit sur leurs propriétés structurales et catalytiques. Les films minces d'oxyde de zinc ont été synthétisés en utilisant la technique de pulvérisation pyrolytique ultrasonique et déposés sur des substrats en verre. Des variations de température de recuit ont été réalisées, à 400 et à 500°C pendant 1 heure. Les films ont été caractérisés par différentes techniques et leur efficacité photocatalytique a été évaluée en utilisant la dégradation du bleu de méthylène comme indicateur. Les résultats ont montré que les films de ZnO recuits à

500°C présentait la meilleure efficacité photocatalytique, par comparaison avec des films recuits à 400°C et des films non recuits.

Références

- [1] A. Hafdallah, F. Ynineb, W. Daranféd, N. Ataf et M.S. Aida, *Revue Nature et Technologie*, vol. 06, P. 25 – 27, 2012.
- [2] L. Hadjeris, L. Herissi, M.B. Assouar, T. Easwarakhanthan, J. Bougdira, N. Attaf, M.S. Aida, “Transparent and conducting ZnO films grown by spray pyrolysis,” *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 24, no. 3, p. 35006, 2009.
- [3] J. Bonin, “Approches photochimiques de la réactivité sous transfert électronique: des questions fondamentales à la génération de carburants solaires.” Univ. Paris Diderot Paris 7, 2016.
- [4] L. Herissi, L. Hadjeris, N. Attaf, M. S. Aida, A. Hafdalh, and W. Daranféd, “Réalisation et étude de couches minces de ZnO transparentes et conductrices,” *Alger. J. Adv. Mater*, vol. 4, pp. 415–418, 2008.
- [5] L. Hafsa, L. Hadjeris, and L. Herissi, “UV-Induced Photocatalytic Degradation of Methyl Green Dye by ZnO Nanowires and Nanorods Obtained by Spray Pyrolysis,” *Nano Hybrids Compos.*, vol. 36, pp. 69–80, 2022.
- [6] Z. Moussa, L. Hadjeris, L. Herissi, N. Attaf, and N. Moussa, “Zn-Doped Iron Oxide Thin Films Prepared by Spray Pyrolysis Technique and Characterized for Use as an Efficient Photocatalyst for Methyl Green Organic Dye,” *Nano Hybrids Compos.*, vol. 35, pp. 95–109, 2022.
- [7] H. Bahtoun, L. Hadjeris, S. Iaiche, and T. D. Ounis, “Effect of ZnO Nanoparticles Salt Precursors on Structural, Morphological, Optical and MB Photocatalytic Properties Using Hydrothermal Synthesis,” *J. Nano Res*, vol. 77, pp. 87–104, 2023.
- [8] L. Herissi, “Élaboration et caractérisation de couches minces d’oxydes métalliques destinées à des applications optoélectroniques,” Thèse de doctorat, Univ. Larbi Ben M’hidi Oum El Bouaghi, 2016.
- [9] S. Hariech, “Élaboration et caractérisation des films minces chalcogénures à base de cadmium et de cuivre pour des applications photovoltaïques,” Thèse de doctorat, Univ. Frère Mantouri Constantine 1, 2013.
- [10] S. Abed, “Elaboration et caractérisation de couches minces d’oxyde de Zinc obtenues par Spray Pyrolyse, Thèse de Magister, Univ. Frère Mantouri Constantine 1, 2005.

- [11] N. Bouhssira, "Elaboration des films minces d'oxyde de zinc par évaporation et par pulvérisation magnétron et étude de leurs propriétés, Thèse de doctorat, Univ. frère Mantouri Constantine 1, 2013.
- [12] L. Herissi, "Élaboration par pulvérisation pyrolytique et caractérisation de couches minces semi-conductrices et transparentes d'oxyde de zinc: Perfectionnement du système de dépôt," Thèse de Magister, Univ. Larbi Ben M'hidi-Oum el Bouaghi, 2008.
- [13] F. Bouaichi, "Deposition and analysis of Zinc Oxide thin films elaborated using spray pyrolysis for photovoltaic applications, Thèse de doctorat , Univ. Mohamed Khider of Biskra, 2019.
- [14] J. Orava, T. Kohoutek, and T. Wagner, "Deposition techniques for chalcogenide thin films," in Chalcogenide glasses, Chapter 9, 2014, pp. 265–309.
- [15] I. Guesmi, "Dépôt de couches minces de cuivre sur substrats polymères de forme complexes par pulvérisation cathodique magnétron avec ionisation de la vapeur, Thèse de doctorat , Univ. Paris II, 2012.
- [16] S. Touimi, Procédé de nitruration de films minces de molybdène dans des plasmas ($\text{Ar-N}_2\text{-H}_2$) étendus activés par microonde. Diagnostic du plasma et du matériau, Thèse de doctorat, Univ. Limoges, 2011.
- [17] N. Benchiheb, Diagnostic d'un Plasma de Procédé de Couches Minces par Pulvérisation Cathodique, Thèse de doctorat , Univ. Frère Mantouri Constantine 1 , 2017.
- [18] Y. M. Jiang, Pulvérisation cathodique assistée par ordinateur, Thèse de doctorat, Univ. Paris Sud-Paris XI, 1992.
- [19] G. Castillo-Hernández et al., "CuAlO₂ and CuAl₂O₄ thin films obtained by stacking Cu and Al films using physical vapor deposition," Results Phys., vol. 9, pp. 745–752, 2018.
- [20] T. Glechner, A. Bahr, R. Hahn, T. Wojcik, and M. Heller, High temperature oxidation resistance of physical vapor deposited Hf-Si-B_{2±z} thin films, Univ. of Austria. Sci., vol. 205, p. 110413, 2022.
- [21] S. Lafortune, Apports de la géochimie des gaz rares à la surveillance des sites de séquestration géologique de CO₂, Institut de physique du globe de paris-IPGP, 2007.

- [22] M. Fenker, M. Balzer, and H. Kappl, "Corrosion protection with hard coatings on steel: Past approaches and current research efforts," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 257, pp. 182–205, 2014.
- [23] A. Moarrefzadeh and M. Branch, "Simulation and modeling of physical vapor deposition (PVD) process," *WSEAS Trans. Appl. Theor. Mech.*, vol. 7, pp. 106–111, 2012.
- [24] M. R. Waugh, *The synthesis, characterisation and application of transparent conducting thin films*, Thèse de doctorat, Univ. College London, 2011.
- [25] J. Chaillou, *Synthèse et caractérisation de couches minces de VO₂ et de W_xV_{1-x}O₂ par ablation laser réactive et application au refroidissement radiatif des nanosatellites.*, Thèse de Doctorat, Univ. du Québec, 2022.
- [26] Y. Mandri, *Étude paramétrique du procédé de dessalement de l'eau de mer par congélation sur paroi froide*, Thèse de doctorat, Univ. Claude Bernard-, 2011.
- [27] N. Karrouche, *Synthèse et Caractérisation des Couches Minces du Matériau ZnO/CuMn₂O₄ par Voie Sol-gel*, Thèse de doctorat, Univ. ibn khaldoun- tiaret, 2019.
- [28] A. Limbeck, L. Brunnbauer, H. Lohninger, P. Pořízka, P. Modlitbová, J. Kaiser, P. Janovszky, A. Kéri, G. Galbács., "Methodology and applications of elemental mapping by laser induced breakdown spectroscopy," *Anal. Chim. Acta*, vol. 1147, pp. 72–98, 2021.
- [29] C. Sanchez, "Chimie des matériaux hybrides," *L'annuaire du Collège Fr. Cours Trav.*, vol. 114, pp. 241–270, 2015.
- [30] A. Musy and M. Soutter, *livre Physique du sol*, vol. 6, PPUR presses polytechniques 1991.
- [31] M. Boissiere, *Elaboration et caractérisation de microsphères hybrides kappa-carraghénane/silice*, Thèse doctorat, Univ. Montpellier I, 2004.
- [32] C. Esposito, *Développement de nouveaux systèmes de délivrance de substances actives administrées par la voie transcutanée*, Thèse de doctorat, Univ. Montréal 2021.
- [33] O. Trabelsi, *Etude des matériaux hybrides organiques-inorganiques élaborés par le procédé sol-gel*, Thèse de doctorat, Univ. Reims Champagne Ardenne, 2011.
- [34] B. Vuillemeys, *Matrise de la dynamique de la ligne triple pendant le séchage, vers des matériaux structurés à effet lotus*, Thèse de doctorat, Univ. Grenoble Alpes, 2016.

- [35] S. Rahmane, élaboration et caractérisation de couches minces par spray pyrolyse et pulvérisation magnétron, Thèse de doctorat, Univ. Mohamed Khider Biskra, 2008.
- [36] M. Ricaud, Les nanomatériaux: Définitions, risques toxicologiques, caractérisation de l'exposition professionnelle et mesures de prévention Institut National de Recherche et de Sécurité. Thèse de doctorat, Université d' Rennes INRS, 2012.
- [37] A. A. Bouamama and R. Benhaouari, impact du nombre de couches d'un nanotube sur la charge critique de flambement, Thèse de doctorat, Univ. Tiaret, 2018.
- [38] S. Hamzi, Comportement vibratoire des nanostructures viscoélastiques en composite et matériaux FGM, thèse de doctorat, Univ. Mascara, 2021.
- [39] J. Sourice, Synthèse de nanocomposites cœur-coquille silicium carbone par pyrolyse laser double étage: application à l'anode de batterie lithium-ion, Thèse de doctorat, Univ. Paris Sud-Paris XI, 2015.
- [40] K. Zouaoui, Analyse aux rayons X des nanoparticules de Fe-Al-Ni, Thèse de doctorat, univ. M'sila, 2021.
- [41] K. Bouafia, Etude du comportement physique des nanostructures pour les matériaux graduée (FGM), thèse de doctorat, Univ de Sidi Belabbès 2017.
- [42] I. Messaoudene, Effet de confinement quantique sur la structure de bande des semiconducteurs à puits quantiques, Thèse de doctorat, Univ. M'Sila, 2014.
- [43] R. Piolet, Synthèse hydrothermale de nanoparticules de ZnO au-delà du point critique: compréhension des étapes de germination et de croissance, Thèse de doctorat, Univ. Bourgogne, 2014.
- [44] F. Fischer, "Synthèse et étude de matériaux nanostructurés à base d'acétate de cellulose pour applications énergétiques, Thèse de doctorat, École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2006.
- [45] D. Salze, Etude des interactions entre uranium et composés organiques dans les systèmes hydrothermaux, Thèses de doctorat, Univ. Henri Poincare-Nancy, 2008.
- [46] A. Chenchana, Synthèse et caractérisation des nanoparticules à base de Cobalt et de Titanium: Application pour la photodégradation des polluants organiques., Thèse de doctorat, Univ. Guelma, 2019.

- [47] S. Sedira , Etude et synthèse des nanostructures pour application en biomédicale et environnement, Thèse de doctorat, Univ. Frères Mentouri Constantine 1, 2017.
- [48] B. El Zein, “Growth and characterization of zinc oxide (ZnO) nanostructures for photovoltaic applications, Thèse de doctorat, Univ. Lille 1, 2012.
- [49] C. Jin, Growth and characterization of zinc oxide and zinc oxide-based alloys: magnésium zinc oxide and manganèse zinc oxide, Thèse de doctorat , Univ. North Carolina State Univ, 2003.
- [50] K. Ellmer, A. Klein, and B. Rech, “Transparent conductive zinc oxide: basics and applications in thin film solar cells, livre ” 2007.
- [51] S. Shi, “Exciton related optical properties of ZnO,” HKU Thèse de doctorat Online, Univ. Hong Kung, 2006.
- [52] A. Khan, Synthesis, characterization and luminescence properties of zinc oxide nanostructures, Livre, Univ Ohio, 2006.
- [53] D. Segets, J. Gradl, R. K. Taylor, V. Vassilev, and W. Peukert, “Analysis of optical absorbance spectra for the determination of ZnO nanoparticle size distribution, solubility, and surface energy,” ACS Nano, vol. 3, pp. 1703–1710, 2009.
- [54] X. Lou, H. S. Shen, and Y. S. Shen, “Development of ZnO series ceramic semiconductor gas sensors,” J. Sens. Trans. Technol, vol. 3, pp. 1–5, 1991.
- [55] E. I. Bacaksiz, M. Parlak, M. Tomakin, A. Özçelik, M. Karakiz, and M. Altunbaş, “The effects of zinc nitrate, zinc acetate and zinc chloride precursors on investigation of structural and optical properties of ZnO thin films,” J. Alloys Compd., vol. 466, pp. 447–450, 2008.
- [56] J. Wang, J. Cao, B. Fang, P. Lu, S. Deng, and H. Wang, “Synthesis and characterization of multipod, flower-like, and shuttle-like ZnO frameworks in ionic liquids,” Mater. Lett., vol 59, pp.1405-1408, 2005.
- [57] Z. L. Wang, “Splendid one-dimensional nanostructures of zinc oxide: a new nanomaterial family for nanotechnology,” ACS Nano, vol. 2, pp. 1987–1992, 2008.
- [58] M. Chaari and A. Matoussi, “Electrical conduction and dielectric studies of ZnO pellets,” Phys. B Condens. Matter, vol. 407, pp. 3441–3447, 2012.

- [59] Ü. Özgür et al., “A comprehensive review of ZnO materials and devices,” *J. Appl. Phys.*, vol. 98, p. 11, 2005.
- [60] S. Bhattacharyya and A. Gedanken, “A template-free, sonochemical route to porous ZnO nano-disks,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 110, pp. 553–559, 2008.
- [61] B. Ludi and M. Niederberger, “Zinc oxide nanoparticles: chemical mechanisms and classical and non-classical crystallization,” *Dalt. Trans.*, vol. 42, pp. 12554–12568, 2013.
- [62] D. Banerjee et al., “Large-quantity free-standing ZnO nanowires,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 83, pp. 2061–2063, 2003.
- [63] Y.-B. Hahn, “Zinc oxide nanostructures and their applications,” *Korean J. Chem. Eng.*, vol. 28, pp. 1797–1813, 2011.
- [64] T. Frade, M. E. M. Jorge, and A. Gomes, “One-dimensional ZnO nanostructured films: Effect of oxide nanoparticles,” *Mater. Lett.*, vol. 82, pp. 13–15, 2012.
- [65] R. Wahab, S. G. Ansari, Y.-S. Kim, H.-K. Seo, and H.-S. Shin, “Room temperature synthesis of needle-shaped ZnO nanorods via sonochemical method,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 253, pp. 7622–7626, 2007.
- [66] X. Y. Kong, Y. Ding, R. Yang, and Z. L. Wang, “Single-crystal nanorings formed by epitaxial self-coiling of polar nanobelts,” *Science*, vol. 303, pp. 1348–1351, 2004.
- [67] Z. W. Pan, Z. R. Dai, and Z. L. Wang, “Nanobelts of semiconducting oxides,” *Science*, vol. 291, pp. 1947–1949, 2001.
- [68] J.-J. Wu, S.-C. Liu, C.-T. Wu, K.-H. Chen, and L.-C. Chen, “Heterostructures of ZnO--Zn coaxial nanocables and ZnO nanotubes,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 81, pp. 1312–1314, 2002.
- [69] W. J. Chen, W. L. Liu, S. H. Hsieh, and T. K. Tsai, “Preparation of nanosized ZnO using α brass,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 253, pp. 6749–6753, 2007.
- [70] J. Liu, X. Huang, J. Duan, H. Ai, and P. Tu, “A low-temperature synthesis of multiwhisker-based zinc oxide micron crystals,” *Mater. Lett.*, vol. 59, pp. 3710–3714, 2005.
- [71] Y. Huang et al., “Morphology, structures and properties of ZnO nanobelts fabricated by Zn-powder evaporation without catalyst at lower temperature,” *J. Mater. Sci.*, vol. 41, pp. 3057–3062, 2006.

- [72] B. Nikoobakht, X. Wang, A. Herzing, and J. Shi, "Scalable synthesis and device integration of self-registered one-dimensional zinc oxide nanostructures and related materials," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 42, pp. 342–365, 2013.
- [73] L. C. Tien, S. J. Pearton, D. P. Norton, and F. Ren, "Synthesis and microstructure of vertically aligned ZnO nanowires grown by high-pressure-assisted pulsed-laser deposition," *J. Mater. Sci.*, vol. 43, pp. 6925–6932, 2008.
- [74] J. Cui, "Zinc oxide nanowires," *Mater. Charact.*, vol. 64, pp. 43–52, 2012.
- [75] G. Xu, "Growth and Structure of pure ZnO micro/nanocombs," *J. Nanomater.*, vol. 2012, pp.12-12, 2012.
- [76] W.S. Chiu, P.S. Khiew, M. Cloke, D. Isa, T.K. Tan, S. Radiman, R. Abd-Shukor, M.A. Abd. Hamid, N.M. Huang, H.N. Lim, C.H. Chia, "Photocatalytic study of two-dimensional ZnO nanopellets in the decomposition of methylene blue." *Chemical Engineering Journal*, vol. 158, pp. 345-352, 2010.
- [77] M. Jose-Yacaman, C. Gutierrez-Wing, M. Miki, D.-Q. Yang, K. N. Piyakis, and E. Sacher, "Surface diffusion and coalescence of mobile metal nanoparticles," *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, pp. 9703–9711, 2005.
- [78] V. Polshettiwar, B. Baruwati, and R. S. Varma, "Self-assembly of metal oxides into three-dimensional nanostructures: synthesis and application in catalysis," *ACS Nano*, vol. 3, pp. 728–736, 2009.
- [79] Q. Xie, Z. Dai, J. Liang, L. Xu, W. Yu, and Y. Qian, "Synthesis of ZnO three-dimensional architectures and their optical properties," *Solid State Commun.*, vol. 136, pp. 304–307, 2005.
- [80] J. Liu, X. Huang, Y. Li, K. M. Sulieman, F. Sun, and X. He, "Selective growth and properties of zinc oxide nanostructures," *Scr. Mater.*, vol. 55, pp. 795–798, 2006.
- [81] M. Bitenc and Z. C. Orel, "Synthesis and characterization of crystalline hexagonal bipods of zinc oxide," *Mater. Res. Bull.*, vol. 44, pp. 381–387, 2009.
- [82] T. Taouririt, "L'effet du débit de la solution sur les propriétés des couches minces d'oxyde de Zinc (ZnO) déposées par spray pyrolyse," *Thèse de doctorat*, Univ. Biskra, 2014.

- [83] M. Heurlin, T. Stankevic, S. Mickevicius, S. Yngman, D. Lindgren, A. Mikkelsen, R. Feidenhans'l, M. Borgström, L. Samuelson,, “Structural properties of wurtzite InP--InGaAs nanowire core--shell heterostructures,” *Nano Lett.*, vol. 15, pp. 2462–2467, 2015.
- [84] S. Goel and B. Kumar, “A review on piezo-/ferro-electric properties of morphologically diverse ZnO nanostructures,” *J. Alloys Compd.*, vol. 816, p. 152491, 2020.
- [85] C. Yan, *Electronic structure and optical properties of zinc oxide: Bulk and surface*, livre, Univ. Oregon State, 1994.
- [86] C. M. Gariel, *Traité pratique d'électricité: comprenant les applications aux sciences et à l'industrie et notamment à la physiologie, à la médecine, à la télégraphie, à l'éclairage électrique, à la galvanoplastie, à la météorologie, etc., etc*, vol. 2. O. Doin, 1886.
- [87] F. Duquet, “Matériaux photo-anodiques à base d'oxydes de titane et de cobalt pour la production d'hydrogène et la dépollution de l'eau,” Thèse de doctorat, Univ. Montpellier, 2022.
- [88] Giguet-Covex, Charline. *Contribution des sédiments laminés lacustres à l'étude des changements environnementaux Holocène: approche couplée sédimentologique/géochimique à haute résolution: application à deux lacs nord-alpins*. Diss. Atelier national de reproduction des thèses, 2011.
- [89] A. Lallement, “Impact des processus photochimiques et biologiques sur la composition chimique du nuage” ,Thèse de doctorat, Univ. Clermont Auvergne [2017-2020], 2017.
- [90] P. Cléchet, C. Martelet, J.-R. Martin, and R. Olier, “Photoélectrochimie et conversion de l'énergie solaire,” *Actual. Chim.*, vol. 11, p. 17, 1978.
- [91] B. Baroux and D. Gorse, “Physique des films passifs,” *Corros. LOCALISEE*, Les Ed. Phys., pp. 91–147, 1994.
- [92] S. Lacombe, T-H. Tran-Thi, C. Guillard, J-M. Herrmann, V. Keller-Spitzer, N. Keller, M-T. Maurette, P. Pichat, T. Pigot, C. Pulgarin, A-G. Rincon, D. Robert, “La photocatalyse pour l'élimination des polluants,” *Actual. Chim.*, vol. 308, p. 79, 2007.
- [93] T. Saidani, *Elaboration et caractérisation de couches minces ZnO*, Thèse de doctorat, Univ. Oum El Bouaghi, 2017.
- [94] K. Byrappa and T. Adschiri, “Hydrothermal technology for nanotechnology,” *Prog. Cryst. growth Charact. Mater.*, vol. 53, pp. 117–166, 2007.

- [95] K. Byrappa, R. I. Walton, A. Huang, G. K. L. Goh, S. R. Shannigrahi, and C. K. Tan, "Progress in crystal growth and characterization of materials," *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.*, vol. 58, pp. 164–165, 2012.
- [96] D. Mateos, "Transformation de matériaux énergétiques par oxydation hydrothermale: étude cinétique globale et simulation du procédé en régime permanent sur des composés modèles," Thèse de doctorat, Univ. Sciences et Technologies-Bordeaux I, 2003.
- [97] M. Badaoui and others, "Etude de l'Activité Photocatalytique des Catalyseurs Bi₂O₃ et WO₃ Synthétisés vis-à-vis la Dégradation de l'Orange II et du Phénol," Thèse de doctorat, Univ. Sba, 2018.
- [98] M. Dekhili and M. E. Messaoudi, "Effet du substrat sur les propriétés structurales optiques et électriques des couches minces de sulfure d'étain (SnS)," Thèse de doctorat, univ. jijel, 2022.
- [99] F. Benamraoui, "Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture," Thèse de doctorat, Univ. Sétif, 2018.
- [100] E. A. Martin, "Etude de la fluorescence des dérivés de la phenothiazine," *Can. J. Chem.*, vol. 44, pp. 1783–1786, 1966.
- [101] G. Derafa, "Synthèse et caractérisation de montmorillonite modifiée: Application à l'adsorption des colorants cationiques," Thèse de doctorat, Univ. Sétif, 2018.
- [102] F. Boutadara, "Détermination des paramètres physico-chimiques gouvernant la bio-élimination d'un colorant en milieu aqueux," Thèse de doctorat, univ. Ahmed Draia-ADRAR, 2020.
- [103] M. Tousignant, "Modélisation de l'hystérésis et des courants de Foucault dans les circuits magnétiques par la méthode des éléments finis," Thèse de doctorat, Ecole Polytechnique, Montreal (Canada), 2019.
- [104] B. W. Shivaraj, H. N. N. Murthy, M. Krishna, and B. S. Satyanarayana, "Effect of annealing temperature on structural and optical properties of dip and spin coated ZnO thin films," *Procedia Mater. Sci.*, vol. 10, pp. 292–300, 2015.
- [105] S. Benzitouni, "Etude des propriétés optiques, mécaniques, antibactériennes et photocatalytiques des nanostructures à base d'oxyde métalliques''ZnO'', Thèse de doctorat, Univ. Oum El Bouaghi, 2018.

- [106] K. Salim and M. N. Amroun, “Study of the Effects of Annealing Temperature on the Properties of ZnO Thin Films Grown by Spray Pyrolysis Technique for Photovoltaic Applications,” *Int. J. Thin. Film. Sci. Tec.*, vol. 11, pp. 19–28, 2022.
- [107] S.-K. Wang, T.-C. Lin, S.-R. Jian, J.-Y. Juang, J. S.-C. Jang, and J.-Y. Tseng, “Effects of post-annealing on the structural and nanomechanical properties of Ga-doped ZnO thin films deposited on glass substrate by rf-magnetron sputtering,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 258, pp. 1261–1266, 2011.
- [108] S. Benramache and B. Benhaoua, “Influence of annealing temperature on structural and optical properties of ZnO: In thin films prepared by ultrasonic spray technique,” *Superlattices Microstruct.*, vol. 52, pp. 1062–1070, 2012.
- [109] S. Kurtaran, S. Aldağ, G. Öföfoğlu, “Effect of Annealing Temperature on the Physical Properties of the ZnO Thin Films Deposited by Ultrasonic Spray Pyrolysis,” *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilim. Enstitüsü Derg.*, vol. 20, pp. 54–61, 2016.
- [110] W. H. Bragg and W. L. Bragg, “The reflection of X-rays by crystals,” *Proc. R. Soc. London. Ser. A, Contain. Pap. a Math. Phys. Character*, vol. 88, pp. 428–438, 1913.
- [111] P. Scherrer, “Bestimmung der Grosse und inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen,” *Nach Ges Wiss Gottingen*, vol. 2, pp. 8–100, 1918.
- [112] B. Fultz and J. M. Howe, *Transmission electron microscopy and diffractometry of materials*. Springer Science et Business Media, livre, 2012.
- [113] C. Suryanarayana, M. G. Norton, C. Suryanarayana, and M. G. Norton, *X-rays and Diffraction*. Springer, livre, 1998.
- [114] G. N. Narayanan, R. S. Ganesh, and A. Karthigeyan, “Effect of annealing temperature on structural, optical and electrical properties of hydrothermal assisted zinc oxide nanorods,” *Thin Solid Films*, vol. 598, pp. 39–45, 2016.
- [115] M. Duris, “Conception et réalisation de filtre optique multicouche à grand nombre de couches minces dans le domaine spectral de 0,3 à 15 μ m,” *Thèse de doctorat, Université d’Rennes 1*, 2020.
- [116] S. Roguai, A. Djelloul, C. Nouveau, T. Souier, A. A. Dakhel, and M. Bououdina, “Structure, microstructure and determination of optical constants from transmittance data of

co-doped Zn_{0.90}Co_{0.05}Mg_{0.05}O (MAl, Cu, Cd, Na) films,” *J. Alloys Compd.*, vol. 599, pp. 150–158, 2014.

[117] H. Khadra, “Croissance des couches minces de ZnO, Zn_{1-x}Mg_xO et Zn_{0.90}Mg_{0.05}M_{0.05}O (M= Cd, Co, Ag, Ba, Eu, Gd, Dy), propriétés et applications,” Thèse de doctorat, Univ. khenchela 2015.

[118] D. Minkov and R. Swanepoel, “Computer drawing of the envelopes of spectra with interference,” in *Thin Films for Optical Systems*, 1993, vol. 1782, pp. 212–220.

[119] A. K. S. Aqili and A. Maqsood, “Determination of thickness, refractive index, and thickness irregularity for semiconductor thin films from transmission spectra,” *Appl. Opt.*, vol. 41, pp. 218–224, 2002.

[120] R. Köferstein, L. Jäger, and S. G. Ebbinghaus, “Magnetic and optical investigations on LaFeO₃ powders with different particle sizes and corresponding ceramics,” *Solid State Ionics*, vol. 249, pp. 1–5, 2013.

[121] X. Zhang, S. Ma, F. Li, F. Yang, J. Liu, and Q. Zhao, “Effects of substrate temperature on the growth orientation and optical properties of ZnO: Fe films synthesized via magnetron sputtering,” *J. Alloys Compd.*, vol. 574, pp. 149–154, 2013.

[122] S. Dong, L. Cui, W. Zhang, L. Xia, S. Zhou, C.K. Russell, M. Fan, J. Feng, J. Sun, “Double-shelled ZnSnO₃ hollow cubes for efficient photocatalytic degradation of antibiotic wastewater,” *Chem. Eng. J.*, vol. 384, p. 123279, 2020.

[123] Talinungsang, D. Upadhaya, P. Kumar, and D. D. Purkayastha, “Superhydrophilicity of photocatalytic ZnO/SnO₂ heterostructure for self-cleaning applications,” *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 92, pp. 575–584, 2019.

[124] S. Dhara and P. K. Giri, “ZnO nanowire heterostructures: Intriguing photophysics and emerging applications,” *Rev. Nanosci. Nanotechnol*, vol. 2, pp. 147–170, 2013.

[125] M. F. Malek, MH Mamat, MZ Musa, Z Khusaimi, “Thermal annealing-induced formation of ZnO nanoparticles: Minimum strain and stress ameliorate preferred c-axis orientation and crystal-growth properties,” *J. Alloys Compd.*, vol. 610, pp. 575–588, 2014.

[126] P. Bindu and S. Thomas, “Estimation of lattice strain in ZnO nanoparticles: X-ray peak profile analysis,” *J. Theor. Appl. Phys.*, vol. 8, pp. 123–134, 2014.

- [127] E. Solati and D. Dorrnian, "Estimation of lattice strain in ZnO nanoparticles produced by laser ablation at different temperatures," *J. Appl. Spectrosc.*, vol. 84, pp. 490–497, 2017.
- [128] A. Abdalla, S. Bereznev, N. Spalatu, O. Volobujeva, N. Sleptsuk, and M. Danilson, "Pulsed laser deposition of Zn (O, Se) layers in nitrogen background Pressure," *Sci. Rep.*, vol. 9, pp. 1–10, 2019.
- [129] S. Iaiche, C. Boukaous, D. Alamarguy, A. Djelloul, and D. Hamana, "Effect of Solution Concentration on ZnO/ZnAl₂O₄ Nanocomposite Thin Films Formation Deposited by Ultrasonic Spray Pyrolysis on Glass and Si (111) Substrates," in *Journal of Nano Research*, vol. 63, pp. 10–30, 2020.
- [130] S. Kaenphakdee, P. Putthithanas, S. Yodyingyingyong, J. Leelawattananachai, W. Triampo, N. Sanpo, "Zinc Oxide Synthesis from Extreme Ratios of Zinc Acetate and Zinc Nitrate: Synergistic Morphology," *Materials (Basel)*, vol. 15, p. 570, 2022.
- [131] E. C. da Silva et al., "Synthesis of ZnO nanoparticles by the sol-gel protein route: A viable and efficient method for photocatalytic degradation of methylene blue and ibuprofen," *J. Braz. Chem. Soc.*, vol. 31, pp. 1648–1653, 2020.
- [132] K. Natrchalayuth, T. Wasanapiarnpong, S. Larpkittaworn, and P. Sujaridworakun, "Hydrothermal synthesis of zinc oxide nanoparticle from zinc-dust waste for photocatalytic and antibacterial applications," in *Advanced Materials Research*, vol. 506, pp. 78–81, 2012.
- [133] R. Boppella, K. Anjaneyulu, P. Basak, and S. V Manorama, "Facile synthesis of face oriented ZnO crystals: tunable polar facets and shape induced enhanced photocatalytic performance," *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, pp. 4597–4605, 2013.
- [134] M. Gusatti et al., "Effect of different precursors in the chemical synthesis of ZnO nanocrystals," *Mater. Res.*, vol. 14, pp. 264–267, 2011.
- [135] Kovács, Zoltán, Molnár, Csanád, Gyulavári, Tamás, et al. Solvothermal synthesis of ZnO spheres: Tuning the structure and morphology from nano-to micro-meter range and its impact on their photocatalytic activity. *Catalysis Today*, vol. 397, pp. 16-27, 2022.
- [136] A. E. Morales, E. S. Mora, and U. Pal, "Use of diffuse reflectance spectroscopy for optical characterization of un-supported nanostructures," *Revista mexicana de física*, vol. 53, pp. 18–22, 2007.

- [137] D. Papadaki et al., “Hierarchically porous Cu-, Co-, and Mn-doped platelet-like ZnO nanostructures and their photocatalytic performance for indoor air quality control,” *ACS omega*, vol. 4, pp. 16429–16440, 2019.
- [138] A. K. Zak, A. M. Hashim, and M. Darroudi, “Optical properties of ZnO/BaCO₃ nanocomposites in UV and visible regions,” *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 9, pp. 1–6, 2014.
- [139] S. H. Ferreira M. Morais, D. Nunes, M.J. Oliveira, A. Rovisco, A. Pimentel, H. Águas, E. Fortunato, R. Martins, “High UV and sunlight photocatalytic performance of porous ZnO nanostructures synthesized by a facile and fast microwave hydrothermal method,” *Materials (Basel)*, vol. 14, no. 9, p. 2385, 2021.
- [140] H. K. Naji, A. M. Oda, W. Abdulajeel, H. Abdilkadhim, and R. Hefdhhi, “ZnO-Ag/PS and ZnO/PS films for photocatalytic degradation of methylene blue,” *Indones. J. Chem.*, vol. 20, pp. 314–323, 2020.
- [141] K. Kara, E. SENADİM TÜZEMEN, and R. Esen, “Annealing effects of ZnO thin films on p-Si (100) substrate deposited by PFCVAD,” *Turkish J. Phys.*, vol. 38, pp. 238–244, 2014.
- [142] E. Prabakaran and K. Pillay, “Synthesis of N-doped ZnO nanoparticles with cabbage morphology as a catalyst for the efficient photocatalytic degradation of methylene blue under UV and visible light,” *RSC Adv.*, vol. 9, pp. 7509–7535, 2019.
- [143] K. G. Chandrappa and T. V. Venkatesha, “Electrochemical synthesis and photocatalytic property of zinc oxide nanoparticles,” *Nano-Micro Lett.*, vol. 4, pp. 14–24, 2012.
- [144] S. Sheikhi, M. Aliannezhadi, and F. S. Tehrani, “Effect of precursor material, pH, and aging on ZnO nanoparticles synthesized by one-step sol–gel method for photodynamic and photocatalytic applications,” *Eur. Phys. J. Plus*, vol. 137, p. 60, 2022.
- [145] K. S. Ranjith, A. Senthamizhan, B. Balusamy, and T. Uyar, “Nanograined surface shell wall controlled ZnO–ZnS core–shell nanofibers and their shell wall thickness dependent visible photocatalytic properties,” *Catal. Sci. Technol.*, vol. 7, pp. 1167–1180, 2017.
- [146] P. Jansanthea J. Kanthabangharn, W. Chomkitichai, J. Ketwaraporn, C. Saovakon, C. Wansao, S. Phanichphant, “Temperature-controlled synthesis and photocatalytic properties of ZnO–SnO₂ nanocomposites,” *J. Aust. Ceram. Soc.*, vol. 57, pp. 579–588, 2021.

- [147] K. A. Isai and V. S. Shrivastava, "Photocatalytic degradation of methylene blue using ZnO and 2% Fe--ZnO semiconductor nanomaterials synthesized by sol-gel method: a comparative study," *SN Appl. Sci.*, vol. 1, pp. 1–11, 2019.
- [148] Y. Sun , L. Chen, Y. Bao, Y. Zhang, J. Wang, M. Fu, J. Wu, D. Ye, "The applications of morphology controlled ZnO in catalysis," *Catalysts*, vol. 6, no. 12, p. 188, 2016.
- [149] M. A. Johar, R. A. Afzal, A. A. Alazba, and U. Manzoor, "Photocatalysis and bandgap engineering using ZnO nanocomposites," *Adv. Mater. Sci. Eng.*, vol. 2015, pp.1-25, 2015.
- [150] P. Srinivasan, B. Subramanian, Y. Djaoued, J. Robichaud, T. Sharma, and R. Bruning, "Facile synthesis of mesoporous nanocrystalline ZnO bipyramids and spheres: characterization, and photocatalytic activity," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 155, pp. 162–170, 2015.
- [151] R. Shidpour, A. Simchi, F. Ghanbari, and M. Vossoughi, "Photo-degradation of organic dye by zinc oxide nanosystems with special defect structure: Effect of the morphology and annealing temperature," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 472, pp. 198–204, 2014.
- [152] M. I. Din, J. Najeeb, and G. Ahmad, "Recent advancements in the architecting schemes of zinc oxide-based photocatalytic assemblies," *Sep. Purif. Rev.*, vol. 47, pp. 267–287, 2018.
- [153] A. S. Cherevan, L. Deilmann, T. Weller, D. Eder, and R. Marschall, "Mesoporous semiconductors: a new model to assess accessible surface area and increased photocatalytic activity?," *ACS Appl. Energy Mater.*, vol. 1, pp. 5787–5799, 2018.
- [154] M. R. Alenezi, A. M. Almeshal, and A. N. Alkhaledi, "Hierarchical ZnO Nanomaterials with Superior Photocatalytic Properties," in *Journal of Nano Research*, vol. 75, pp. 59–70, 2022.
- [155] E. Albiter, A. S. Merlano, E. Rojas, J. M. Barrera-Andrade, Á. Salazar, and M. A. Valenzuela, "Synthesis, characterization, and photocatalytic performance of ZnO--graphene nanocomposites: a review," *J. Compos. Sci.*, vol. 5, p. 4, 2020.
- [156] I. Khan, K. Saeed, and I. Khan, "Nanoparticles: Properties, applications and toxicities," *Arab. J. Chem.*, vol. 12, pp. 908–931, 2019.
- [157] F. Achouri, "Détoxification des eaux usées urbaines par photocatalyse solaire," Thèse de doctorat, Univ. Lorraine, 2016.

Résumé

Dans cette thèse, on présente deux études distinctes sur les propriétés physico-chimiques de couches minces et de nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO) synthétisées par des méthodes différentes.

La méthode utilisée pour produire des couches minces d'oxyde de zinc est la pulvérisation pyrolytique ultrasonique (USP) sur des substrats en verre. L'effet du recuit à des températures variant entre 400°C et 500°C pendant une heure à l'air ambiant sur les propriétés structurales et catalytiques de ces couches a été étudié. Les résultats de l'analyse par diffraction des rayons X ont montré que les couches de ZnO avaient une structure hexagonale wurtzite avec une orientation préférentielle (002) suivant l'axe c. L'augmentation de la température de recuit a conduit à une amélioration de la cristallinité des films. L'application de ces couches minces à la dégradation du bleu méthylène a montré une efficacité photocatalytique prometteuse, avec la meilleure performance atteignant 84% de dégradation après 4 heures de traitement avec des échantillons recuits à 500°C.

Les nanoparticules de ZnO ont été synthétisées par une méthode hydrothermale et caractérisées à l'aide de différentes techniques, telles que la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à balayage et la spectroscopie de réflexion diffuse. Elles présentaient une haute cristallinité avec une structure wurtzite hexagonale à l'exception de celles synthétisées à partir du précurseur ZnCl_2 . L'activité photocatalytique des nanoparticules synthétisées ont montré une amélioration significative par rapport à la poudre commerciale de ZnO avec des taux de dégradation du bleu méthylène atteignant 99,3% et 96,4% respectivement. Ces résultats prometteurs peuvent être attribués à la plus grande cristallinité, à la phase pure et aux morphologies spécifiques des nanoparticules de ZnO synthétisées.

Mots clés : Couche mince ; Nanopoudre ; ZnO ; Photocatalyse ; Bleu de Méthylène

Abstract

In this dissertation, two separate studies are presented on the physicochemical properties of zinc oxide (ZnO) thin films and nanoparticles synthesized by different methods.

The method used to produce zinc oxide thin films is ultrasonic spray pyrolyse (USP) on glass substrates. The effect of annealing at temperatures ranging from 400°C to 500°C for one hour in ambient air on the structural and catalytic properties of these layers was studied. The results of X-ray diffraction analysis showed that the ZnO layers had a hexagonal wurtzite structure with a preferential orientation (002) along the c-axis. Increasing the annealing temperature led to an improvement in film crystallinity. Application of these thin films to methylene blue degradation showed promising photo-catalytic efficiency, with the best performance reaching 84% degradation after 4 hours treatment with samples annealed at 500°C.

ZnO nanoparticles were synthesized by a hydrothermal method and characterized using various techniques, such as X-ray diffraction, scanning electron microscopy and diffuse reflection spectroscopy. With the exception of those synthesized from the precursor ZnCl₂, they were highly crystalline with a hexagonal wurtzite structure. The photocatalytic activity of the synthesized nanoparticles showed a significant improvement over commercial ZnO powder, with methylene blue degradation rates reaching 99.3% and 96.4% respectively. These promising results can be attributed to the higher crystallinity, pure phase and specific morphologies of the synthesized ZnO nanoparticles.

Key words: Thin film; Nanoparticle; ZnO; Photocatalysis; Methylene Blue

في هذه الأطروحة، تم عرض دراستين منفصلتين حول الخواص الفيزيائية والكيميائية للأغشية الرقيقة لأكسيد الزنك (ZnO) والجسيمات النانوية التي تم تصنيعها بطرق مختلفة.

الطريقة المستخدمة لإنتاج أغشية رقيقة من أكسيد الزنك هي الرش بالتحلل الحراري بالموجات فوق الصوتية (USP) على ركائز زجاجية. تمت دراسة تأثير التلدين عند درجات حرارة تتراوح من 400 إلى 500 درجة مئوية لمدة ساعة واحدة في الهواء المحيط على الخواص التركيبية والتحفيزية لهذه الطبقات. أظهرت نتائج تحليل حيود الأشعة السينية أن طبقات أكسيد الزنك تمتلك بنية ورتزاييت سداسية ذات اتجاه تفضيلي (002) على طول المحور c أدت زيادة درجة حرارة التلدين إلى تحسن في تبلور الفيلم. أظهر تطبيق هذه الأغشية الرقيقة على تحلل أزرق الميثيلين كفاءة تحفيزية ضوئية واحدة، حيث وصل أفضل أداء إلى 84% من التحلل بعد 4 ساعات من المعالجة مع العينات المصلبة عند 500 درجة مئوية.

تم تصنيع جسيمات أكسيد الزنك النانوية بالطريقة الحرارية المائية وتم تشخيصها باستخدام تقنيات مختلفة، مثل حيود الأشعة السينية والمجهر الإلكتروني الماسح ومطياف الانعكاس المنتشر. باستثناء تلك التي تم تصنيعها من سلائف $ZnCl_2$ ، كانت شديدة التبلور مع بنية ورتزيت سداسية. أظهر نشاط التحفيز الضوئي للجسيمات النانوية المصنعة تحسناً ملحوظاً مقارنة بمسحوق أكسيد الزنك التجاري، حيث وصلت معدلات تحلل الميثيلين الأزرق إلى 99.3% و 96.4% على التوالي. يمكن أن تنسب هذه النتائج الواعدة إلى ارتفاع التبلور والطور النقي والتشكلات المحددة لجسيمات أكسيد الزنك النانوية المركبة.

الكلمات المفتاحية: طبقة رقيقة؛ الجسيمات النانوية. أكسيد الزنك؛ التحفيز الضوئي. الميثيلين الأزرق