

N° Ordre/FSI/UMBB/2017

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA – BOUMERDES



Faculté des sciences de l'ingénieur
Thèse de doctorat en science

Présenté par :

M^{me} Toubane Mahdia épouse Siah

En vue de l'obtention du diplôme de Doctorat en science

Filière :Sciences et Génie des Matériaux

Option :Physique des matériaux

**Etude des Propriétés Physiques des Couches Minces d'Oxyde
de Zinc (ZnO) Elaboré par La Méthode Sol-Gel**

Soutenue publiquement devant le jury composé de :

Mr	Azzedine Ayadi	Pr	UMBB	Président
Mr	Khalfallah Omar	Pr	UMC	Examineur
Mr	Boudine Boubaker	Pr	UMC	Examineur
Mme	Iratni Aicha	Pr	UMBB	Invitée
Mme	Tala-Ighil Razika	MCA	UMBB	Directeur de thèse
Mr	Belal.Tahar	MCA	ENS de Kouba	Examineur
Mr	Guerfi .Tarek	MCA	UMBB	Examineur

A mes parents,

A mon mari

A mes enfants: M^{ed} Amine, Amina mallek arrahman et

M^{ed} Akram

A mon frère et mes soeurs

Et à tous ceux qui m'ont soutenue.

Toubane mahdia épouse siah

Remerciement

Le présent travail a été effectué au sein de l'Equipe des Nouveaux Matériaux Avancés, Unité De Recherche Matériaux, Procédés & Environnement (URMPE) à la Faculté Sciences de l'ingénieur de l'Université M'Hamad BOUGARA de Boumerdes. Je tiens à remercier tous les membres de notre équipe pour l'intérêt qu'ils ont manifesté au cours de la réalisation de ce travail.

*Je remercie le Professeur **Benmounah Abdelbaki**, directeur d'URMPE. Je peux maintenant lui dire quelle a été ma joie de préparer cette thèse au sein de son unité. Permettez-moi de vous exprimer mon admiration pour vos qualités humaines et professionnelles.*

*Je remercie chaleureusement M^{me} **Aicha Iratni** Pr d'enseignement supérieur à la faculté des sciences de l'ingénieur, mon premier Directeur de thèse, durant mes quatre premières années. Elle a su me faire découvrir le plaisir et la patience nécessaire dans la recherche .elle était présente dans mes débuts incertains, dans les moments de découragement où le doute s'installe et qui a dirigé ce travail efficacement.*

*Je tiens à exprimer ma grande gratitude à M^{me} **Tala-Ighil Razika** mon deuxième directeur de thèse après le départ de Pr Iratni Aicha en retraite, maître de conférences A à l'institut de Génie électrique et électronique, université Mhamed Bougara Boumerdes, qui a dirigé et suivi mes travaux et qui a toujours su me faire confiance et m'apporter l'aide nécessaire, tant sur le plan scientifique que moral. Ces quelques lignes sont insuffisantes à exprimer ma reconnaissance pour la confiance qu'elle m'a témoignée.*

*Je remercie Monsieur **Mouhamed Bououdina** , Professeur d'enseignement supérieur d'Université et directeur de centre Nanotechnologie d'El Bahraïne qui m'a accompagné dans mes recherches. Je remercie également pour ses conseils qui m'ont été d'un grand soutien pour mener à bien ce travail.*

*Je suis très reconnaissante à monsieur le Professeur **Azzedine AYADI**, professeur à la Faculté des Science de l'Ingénieur, qui m'a fait un grand honneur de présider le jury de ce travail. Qu'il veuille bien trouver ici toute ma gratitude.*

*Mes vifs remerciements vont à monsieur le professeur **Khalfallah Omar** professeur à l'université des frères MENTOURI à Constantine pour l'honneur qu'il m'a fait et l'intérêt qu'ils ont manifesté en acceptant de participer au jury de cette thèse.*

*Je remercie également très sincèrement le professeur **Boudine Boubaker** professeur à l'université des frères MENTOURI à Constantine pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de juger ce travail.*

*Je remercie également Monsieur **Belal Tahar** maître de conférences A, à l'école normale supérieure (ENS) de kouba pour l'honneur qu'il m'a fait et l'intérêt qu'il a manifesté en accepté de participer au jury de cette thèse.*

*Je voudrais également remercier **Mr Guerfi Tarek** maître de conférence à l'université M'Hamed BOUGARA à Boumerdès pour l'honneur qu'il m'a fait en participant au jury de cette thèse.*

*Je remercie vivement **Mr Bensouici fayçal** maître de conférence A à l'université M'Hamed BOUGARA à Boumerdès pour l'aide nécessaire qui m'apporter, sur le plan scientifique. Je tiens à lui témoigner toute ma reconnaissance pour sa disponibilité, son amabilité, ses commentaires et ses suggestions.*

*Mention spéciale à monsieur **Tewfik Souier** pour son aide et sa contribution dans ce modeste travail*

Enfin, un vif remerciement aux membres de l'équipe de Matériaux Avancés, Verre et Matériaux Sol-Gel sans oublier tout le personnel de l'Unité de Recherche Matériaux, Procédés et Environnement URMPE. Je prie de m'excuser auprès de toutes les personnes que j'ai oublié et il doit en avoir.

ملخص

تتضمن هذه الرسالة كيفية تحضير الشرائح الرقيقة بطريقة السول جال باستعمال تقنية الغمس و السحب لأكسيد الزنك و دراسة الخصائص الفيزيائية و البنيوية و علاقتها بخصائص التحفيز الضوئي للعينات.

كذلك قمنا بدراسة تأثير سمك الطبقات (2,5,10) طبقة و تركيز المحلول من الزنك (0.2,0.3,0.4,0.5 مول) و مدة الشيخوخة للمحلول بالايام (2,10,30) على الخصائص الفيزيائية و التحفيز الضوئي لرفائق اكسيد الزنك

النتائج الاولية بينت ان الشرائح المحصل عليها بالمعالجة الحرارية عند درجة 450 مئوية بتحليل الاشعة السينية بلورية من نوع زنزيت وفق اتجاه د وران (002).

كما لاحظنا ان مورفولوجيا السطح للشرائح عبارة عن نانو اعود, طولها يزداد بزيادة سمك الشريحة في حين ينقص بزيادة مدة الشيخوخة للمحلول كما لوحظ زيادة كثافة نانوا عواد بزيادة تركيز المحلول.

التحليل الضوئي للشرائح تثبت الشفافية العالية لها حوالي 96% زيادة على ذلك فان مردود التحفيز الضوئي لهذه الشرائح في تحليل ازرق الميثيلين تتأثر بالعوامل الثلاثة المذكورة أعلاه, حيث اظهرت النتائج ان مردود التحفيز الضوئي يزداد بزيادة تركيز المحلول حوالي 94%. سرعة التفاعل التدهور تزداد بزيادة مدة الشيخوخة من 0.218 الى 0.270. كما لاحظنا تغير طفيف في مردود التحفيز الضوئي بزيادة عدد الطبقات وذلك راجع لسمك الشرائح الصغير جدا حوالي 100 نانو متر.

استقرار الشرائح بعد ثلاثة تكرارات في التحفيز الضوئي فقط للشرائح المحضرة من خلال مخلول ذو تركيز 0.5 مول.

الكلمات المفتاحية

AFM,MEB نانو اعود, مدة الشيخوخة للمحلول, عدد الطبقات, تركيز المحلول, التحفيز الضوئي

Résumé

Les oxydes transparents et conducteurs (TCO) ont de larges applications, dans le domaine photovoltaïque, les senseurs et la photocatalyse. On se propose dans cette thèse d'étudier les films minces d'oxyde de zinc (ZnO) élaborés par voie sol-gel pour application photocatalytique. Les effets du temps de vieillissement de la solution de départ (2, 10 et 30 jours), du nombre de couches déposées (2, 5 et 10 couches) et de la concentration de Zn^{2+} (0.2, 0.3, 0.4 et 0.5 M) sur les propriétés physiques ont été étudiés. L'efficacité photocatalytique a également été évaluée.

L'analyse par diffraction des rayons X indique que tous les films présentent une structure de type Zincite avec une orientation préférentielle des grains préférée le long de la direction [002]. Le facteur d'orientation préféré (POF) augmente avec le temps de vieillissement tandis que la taille des cristallites diminue. Cependant, le facteur d'orientation préféré (POF) élevé se produit pour la concentration (0.3 M) de Zn^{2+} .

Les observations en microscopie électronique à balayage révèlent deux types de morphologies, ZnO nanofibres (nanofibers) et nanotiges (nanorods). La longueur des nanotiges de ZnO augmente avec le nombre de couches alors qu'elle diminue avec du temps de vieillissement tout en adoptant une orientation aléatoire. La densité des nanofibres augmente avec l'augmentation de la concentration de Zn^{2+} jusqu'à former une morphologie de type fleur.

Une transparence optique élevée est observée pour tous les films minces de ZnO, allant de 90 à 96%. La dégradation photocatalytique du colorant le bleu de méthylène (MB), augmente avec le temps de vieillissement et la concentration de Zn^{2+} , atteignant 94% après 10h sous irradiation UV.

La vitesse de réaction apparente (K_{app}) obtenue par le modèle de Langmuir-Hinshelwood augmente avec le temps de vieillissement, de $0.218h^{-1}$ pendant 2 jours pour atteindre un état stationnaire autour de $0.270h^{-1}$. Une petite variation de K_{app} a été enregistrée lors de la variation du nombre de couches; $0.223-0.226 h^{-1}$. La vitesse de réaction K_{app} augmente avec la concentration de Zn^{2+} . La stabilité des films diminue légèrement après le troisième cycle de dégradation, en particulier pour une concentration du sol de 0.5 M. En conclusion, des couches nano-structurées de ZnO ont été réalisées avec succès pour la photocatalyse.

Mots clés : ZnO , sol- gel, nanotiges, nanofibres, temps de vieillissement, nombre de couches, concentration de Zn^{2+} , AFM, MEB, Photocatalyse.

Abstract

The Transparent Conducting Oxides (TCO) has diverse application in photovoltaic's, sensors and photocatalytic. In this doctorate thesis, we have proposed to study Zinc oxide ZnO layers deposited by sol-gel method for photocatalytic effect.

First all, the effects of aging time of the starting solution (2, 10 and 30 days), the number of coats (2, 5 and 10 coatings) and the Zn^{2+} (0.2, 0.3, 0.4 and 0.5 M) concentration on structural, morphological and optical properties were investigated. Photocatalytic efficiency was also assessed.

X-ray diffraction analysis indicates that all the films exhibit a Zincite-type structure with a preferred grains orientation along the [002] direction. The preferred orientation factor (POF) increases with aging time while the crystallite size decreases. However, the high preferred orientation factor (POF) occurs for 0.3M Zn^{2+} concentration.

The field emission scanning electron microscopy observations reveals nanorods and nanobibers morphology. The length of ZnO nanorods increase with increasing number of layers whereas their length decreases as a function of aging time while adopting random orientation. The nanofibers density increases with increasing Zn^{2+} concentration until forming a flower-like morphology.

Ahigh optical transparency is observed for all ZnO thin films, ranging from 90 up to 96%. Methylene Blue (MB) dye photocatalytic degradation was found increases with aging time and Zn^{2+} concentration, reaching almost 94% after 10h under UV irradiation.

The apparent reaction rate (K_{app}) obtained by Langmuir- Hinshelwood model increases with increasing aging time, from $0.218h^{-1}$ for 2days to reach a steady state around $0.270h^{-1}$. Nevertheless, a small variation of K_{app} was recorded when varying the number of coats; $0.223h^{-1} - 0.226 h^{-1}$. The K_{app} rate reaction increased with increasing sol concentration. The films stability is found to slightly decrease after the third cycle, especially for 0.5M sol concentration.

As a conclusion,nanostructured Zinc oxide films were successfully synthesized and optimized for photocatalysis.

Keywords: ZnO nanorods, ZnO nanofibers Aging time, Coats number, Zn^{2+} concentration, AFM SEM, Photocatalysis

Tables de matières

Remerciement

Résumé

Abstract

Sommaire

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale

1

Bibliographie

4

Chapitre I

Oxyde de Zinc, Propriétés et Techniques d'élaboration

I.1	Introduction.....	7
I.2	Propriétés structurales.....	8
I.3	Propriétés électroniques.....	11
I.4	Propriétés électriques.....	12
I.5	Propriétés optiques.....	13
I.6	Propriétés piézoélectriques	14
I.7	Propriétés chimiques et catalytiques.....	15
I.8	Propriétés semiconductrices.....	16
I.8.1	Band gap ou bande interdite.....	17
I.8.2	Niveau de Fermi.....	18
I.8.3	Séparation des charges.....	18
I.9	Méthodes d'élaboration.....	20
I.9.1	Méthodes d'élaboration par voie sèche.....	21
I.9.1.1	Déposition physique en phase vapeur (PVD).....	21
I.9.1.1.1	évaporation thermique.....	21
I.9.1.1.2	évaporation par faisceau d'électrons.....	21
I.9.1.1.3	pulvérisation.....	21
I.9.1.2	Déposition chimique en phase vapeur (CVD).....	23
I.9.1.2.1	Dépôt en vapeur chimique à pression atmosphérique APCVD.....	23
I.9.1.2.2	Dépôt en vapeur chimique à basse pression LPCVD.....	23
I.9.1.2.3	Dépôt en vapeur chimique plasmatisque PECVD...	23
I.9.1.2.4	Dépôt en vapeur chimique métal organique MOCVD.....	24
I.9.2	Méthodes d'élaboration par voie humide.....	24
I.9.2.1	Spray pyrolyse.....	24
I.9.2.2	Sol Gel.....	25
I.9.2.2.1	Synthèse du sol.....	26
I.9.2.2.2	Formation du gel.....	27
I.9.2.2.3	Séchage.....	28
I.9.2.2.4	Cristallisation du gel	29
I.9.2.3	Avantage du procédé sol gel.....	29

	I.9.2.4	Paramètres influençant les mécanismes réactionnels du sol- gel	30
	I.9.2.5	Technique de dépôt des couches minces par voie sol gel.....	32
	I.9.2.5.1	Spin coating.....	32
	I.9.2.5.1	Dip coating.....	32
I.10		Conclusion	34
		Bibliographie.....	35

Chapitre II

La photocatalyse

II.1		Introduction.....	41
II.2		Procédés d'Oxydation Avancée (Advanced Oxidation Processes).....	42
II.3		La photocatalyse.....	43
	II.3.1	Principe de la photocatalyse hétérogène.....	44
II.4		Paramètres influençant l'activité catalytique.....	47
	II.4.1	Influence des accepteurs d'électrons.....	47
	II.4.2	Influence de la concentration du polluant: modèle de Langmuir Hinshelwood	48
	II.4.3	Influence de la concentration du catalyseur.....	50
	II.4.4	Influence de la surface spécifique et de la taille des particules.....	50
	II.4.5	Influence du flux lumineux.....	51
	II.4.6	Influence de la structure.....	51
	II.4.7	Influence du Ph.	52
	II.4.8	Influence de la longueur d'onde.....	53
II.5		Les efforts pour améliorer le rendement photo-catalytique.....	53
	II.5.1	Système semi conducteur / dopant.....	53
	II.5.1.1	Dopants anioniques.....	54
	II.5.1.2	Dopants cationiques.....	56
	II.5.1.3	Dopants de terres rares.....	58
	II.5.1.4	Le Co- dopage.....	59
	II.5.2	Système semi conducteur / semi conducteur.....	61
II.6		Conclusion.....	63
		Bibliographie.....	64

Chapitre III

Procédure expérimentale et technique de caractérisation

III.1		Introduction.....	72
III.2		Préparation de la solution et dépôt	72
	III.2.1	Choix et nettoyage du substrat.....	72
	III.2.2	Préparation de la solution de trempage.....	72
	III.2.3	Réalisation du dépôt.....	73
III.3		Traitement thermique.....	73
III.4		Techniques de caractérisations.....	76
	III.4.1	Analyse thermique (DSC/ATG).....	76
	III.4.2	Spectroscopie UV-Visible.....	76
	III.4.3	Diffraction des rayons X (DRX).....	77
	III.4.3 .1	Méthode de Rietveld.....	79
	III.4.4	Microscope électrique à balayage (MEB).....	81
	III.4.5	Spectrométrie X à sélection d'énergie EDX.....	83

III.4.6	Microscopie à force atomique (AFM).....	83
III.5	Test photocatalytique.....	86
III.5.1	Bleu de méthylène.....	86
III.5.2	Réacteur.....	87
III.5.3	Mesure de la cinétique de dégradation.....	88
III.5	Conclusion.....	89
	Bibliographie.....	90

Chapitre IV

Effet de la concentration Zn^{2+}

IV.1	Introduction.....	92
IV.2	Propriétés structurales.....	93
IV.3	Caractérisation morphologique.....	95
IV.4	Exploitation du microscope à force atomique AFM.....	97
IV.5	Propriétés optiques.....	101
IV.6	Activité photocatalytique.....	104
IV.6.1	Effet de la concentration du catalyseur sur les propriétés photocatalytiques.....	104
IV.6.2	Effet de la concentration initiale de Bleu de méthylène.....	110
IV.7	Conclusion.....	112
	Bibliographie.....	113

Chapitre V

effet du nombre de couches

V.1	Introduction.....	117
V.2	Analyse thermique DSC /ATG.....	118
V.3	Aanalyse par DRX.....	119
V.4	Analyse par MEB / EDX.....	122
V.5	Analyse par AFM.....	124
V.6	Propriétés optiques.....	126
V.7	Effet du nombre de couches sur les propriétés photocatalytiques.....	128
V.8	Conclusion.....	132
	Bibliographie.....	133

Chapitre VI

effet de vieillissement de la solution de départ

VI.1	Introduction.....	137
VI.2	Caractérisation structurale.....	138
VI.3	Caractérisation morphologique.....	141
VI.4	Microscope à force atomique AFM.....	142
VI.5	Mesures optiques.....	143

VI.6	Activité photocatalytique.....	144
VI.7	Conclusion.....	148
	Bibliographie.....	149
	<u><i>Conclusion générale</i></u>	
	Conclusion générale.....	151

Table des figures

Chapitre I

Figure I.1	Structure cristalline de ZnO a) NaCl b) Zinc blend et c) Wurtzite.....	8
Figure I.2	Structure cristallographique de ZnO (Wurtzite) $a = 3.25 \text{ \AA}$ and $c = 5.2 \text{ \AA}$...	9
Figure I.3	Projection de la maille de ZnO suivant la direction [001].....	10
Figure I.4	Structure des bandes d'énergie de ZnO.....	11
Figure I.5	Illustration de l'effet piézoélectrique (a) direct et(b) inverse	15
Figure I.6	Positions de la bande interdite de plusieurs semiconducteurs en contact avec l'électrolyte aqueux à pH= 1.....	17
Figure I.7	Schéma théorique établi selon la théorie des bandes d'énergie indiquant la position de la bande de valence et de la bande de conduction.....	18
Figure I.8	Différentes méthodes pour déposer une couche mince.....	21
Figure I.9	Technique de spray pyrolyse.....	26
Figure I.10	Mécanisme de l'hydrolyse des alcoxydes métalliques.....	28
Figure I.11	Réaction de condensation – polymérisation.....	29
Figure I.12	Différentes mises en forme des matériaux issus du procédé sol-gel.....	31
Figure I.13	Technique du spin coating.....	33
Figure I.14	Principe de la technique dip-coating.....	34

Chapitre II

Figure II. 1	Représentation schématique du mécanisme de dégradation photocatalytique.....	47
Figure II.2	Etapas de la dégradation photocatalytique.....	48
Figure II.3	Variation de la vitesse de réaction en fonction de la concentration initiale du polluant.....	50
Figure II.4	Variation de la vitesse de réaction en fonction de la concentration de catalyseur.....	51

Figure II.5	Influence du flux photonique sur la cinétique de dégradation Photocatalytique	52
Figure II .6	Mécanisme photocatalytique par un dopant anionique sur la surface de ZnO.....	57
Figure II .7	Mécanisme photocatalytique par un dopant cationique sur la surface de ZnO	59
Figure II.8	Mécanisme de dégradation photocatalytique par un photocatalyseur de terre rare ZnO.....	61
Figure II.9	Mécanisme de dégradation par le système co-dopants-ZnO.....	62
Figure II.10	Excitation des 2 semi conducteurs.....	63
Figure II.11	Excitation d'un matériau composite à base de ZnO par irradiation d'un seul semiconducteur en lumière visible.....	63

Chapitre III

Figure III.1	Etapes de trempage-tirage (Dip- Coating).....	75
Figure III.2	Cycle thermique.....	76
Figure III.3	Différentes étapes de réalisation des couches minces d'oxyde de Zinc...	77
Figure III.4	Schéma de la diffraction de Bragg.....	80
Figure III.5	Schéma de principe de la diffraction des D RX.....	80
Figure III.6	Schéma de la configuration en incidence rasante.....	81
Figure III.7	Représentation de l'interaction entre un faisceau.....	84
Figure III.8	Principe du microscope à force atomique AFM.....	86
Figure III.9	Représentation de la force entre le matériau et la pointe AFM en fonction de la distance entre eux (d) : (1) mode contact, (2) mode intermittent (3) mode non-contact.....	87
Figure III.10	Structure moléculaire du bleu de méthylène.....	88
Figure III.11	Dispositif expérimental du réacteur photochimique.....	89
Figure III.12	Absorption de la lumière.	91

Chapitre IV

Figure IV.1	Spectres DRX des films de ZnO à différentes concentrations de Zn^{2+}	93
Figure IV.2	Taille des cristallites, microdéformation et POF de film ZnO déposées sur un substrat de verre pour différentes concentrations de Zn^{2+}	94
Figure IV.3	Images en MEB des films minces de ZnO déposés à partir de différentes concentrations de sol a)0.2 M,b)0.3M,c) 0.4 M et d) 0.5 M...	96
Figure IV.4	Spectre EDX du film ZnO.....	97
Figure IV.5	Images AFM pour diverses concentrations de Zn^{2+} a) 0.2 M, b) 0.3 M, c) 0.4 M et d) 0.5 M.....	98
Figure IV.6	Histogramme de hauteur et densité spectrale de puissance de la surface de films minces calculés à partir d'images AFM.....	100
Figure IV.7	Transmission optique T (λ) et spectre de réflectance R (λ) pour différentes concentrations de Zn^{2+}	101
Figure IV.8	tracé de $(\alpha E)^2$ vs E.....	103
Figure IV. 9	Variation de l'absorbance du MB en fonction du temps d'irradiation...	105
Figure IV .10	Taux de dégradation du bleu de méthylène en fonction du temps d'irradiation pour différentes concentration.....	106
Figure IV.11	Graphes correspondants à la constante de la vitesse de réaction pour différentes concentration de Zn^{2+}	107
Figure IV.12	Variation de K_{app} en fonction de la concentration de Zn^{2+}	108
Figure IV.13	Taux de dégradation du MB en fonction du temps d'irradiation pour différents concentrations après trois cycles de dégradation.....	108
Figure IV.14	Variation de la vitesse de réaction après trois cycles de dégradation des films préparés à partir de différents concentration de Zn^{2+}	109
Figure IV.15	Décomposition du MB par des films ZnO en fonction de la concentration initiale du MB.....	110
Figure IV.16	Graphes correspondants à la constante de la vitesse de réaction pour différentes concentration initiale du bleu de méthylène	111
Figure IV.17	Variation de $1/K_{app}$ en fonction de la concentration initiale C_0 de la	

solution aqueuse du MB.....	111
-----------------------------	-----

Chapitre V

Figure V.1	Courbe ATG/DSC d'un xérogel ZnO.....	118
Figure V.2	Spectre DRX des films ZnO pour le nombre de couches 2, 5 et 10.....	119
Figure V.3	Spectres DRX avec affinement Rietveld.....	120
Figure V.4	Images MEB des couches de ZnO déposées sur des substrats de verre pour différents nombres de couches ;a) 2 couches, b) 5couches, c) 10couches	123
Figure V.5	Spectres EDX des couches minces de ZnO.....	124
Figure V.6	Images AFM de couches de ZnO pour différents nombres de couches a) 2 couches, b) 5 couches, c)10couches.....	125
Figure V.7	Variation de la rugosité en fonction du nombre de couches.....	127
Figure V.8	Spectre de transmission et réflexion de ZnO pour différents nombres de couches.....	127
Figure V.9	Variation de l'énergie de gap et de la microdéformation ϵ en fonction du nombre de couches.....	128
Figure V.10	Variation de l'absorbance de MB en fonction du temps d'irradiation.....	129
Figure V.11	Taux de dégradation du MB en fonction du nombre de couches.....	129
Figure V.12	$\ln(C_0/C_t)$ en fonction du temps d'irradiation.....	130

Chapitre VI

Figure VI.1	Spectres DRX de couches minces d'oxyde de zinc déposées après différents temps de vieillissement.....	138
Figure VI.2	Spectres DRX avec raffinement Rietveld.....	139
Figure VI.3	Image MEB de films ZnO pour différents temps de vieillissement ;a)2 jours, b)10 jours et c)30 jours	141
Figure VI.4	Images AFM de films ZnO pour différents temps de vieillissement ;a)2 jours, b) 10 jours et c)30 jours.....	142

Figure VI.5	Spectres de transmission et réflexion de films ZnO pour différents temps de vieillissement.....	143
Figure VI.6	Variation de l'énergie de gap E_g et ε en fonction du temps de vieillissement.....	144
Figure VI.7	Variation de l'absorbance de MB en fonction du temps d'irradiation...	145
Figure VI.8	Décomposition de MB par des films ZnO en fonction du temps.....	145
Figure VI.9	$\ln(C_0/C_t)$ en fonction du temps d'irradiation.....	146
Figure VI.10	Stabilité photocatalytique des couches minces ZnO pour différents temps de vieillissement après 3 cycles de dégradation.....	147
Figure VI.11	Variation de la vitesse de réaction K_{app} après trois cycles de dégradation.....	148

Liste des Tableaux

Chapitre I

Tableau I.1	Quelques différences entre les deux structures de ZnO.....	9
Tableau I.2	Caractéristiques cristallographiques principales du ZnO.....	11
Tableau I.3	Quelques propriétés électriques de ZnO.....	13
Tableau I.4	Coefficients piézoélectriques de quelques matériaux.....	16
Tableau I.5	Comparaison de diverses techniques de croissance utilisées pour le dépôt des couches minces.....	35

Chapitre II

Tableau II.1	Potentiel standard de réduction de quelques oxydants en milieu acide.....	43
Tableau II .2	Classification des procédés d'oxydation avancés.....	43
Tableau II .3	Mécanisme de formation des radicaux dans différents POA.....	44
Tableau III.4	Energie de bande interdite et longueur d'onde d'activation des différents semiconducteurs.....	45
Tableau II.5	Influence d'un dopage anionique sur l'activité photocatalytique de ZnO.....	56
Tableau II.6	Influence d'un dopage cationique sur l'activité photocatalytique du ZnO.....	58
Tableau II.7	Influence d'un dopage par terres rares sur l'activité photocatalytique du ZnO.....	60
Tableau II.8	Influence du co-dopage sur l'activité photocatalytique du ZnO.....	61
Tableau II.9	Influence de système SC/SC sur l'activité photocatalytique du ZnO.	64

Chapitre III

Tableau III.1	Caractéristiques du Bleu de méthylène.....	89
----------------------	--	----

Chapitre IV

Tableau IV.1	Paramètres de maille et affinements de Rietveld de ZnO.....	94
Tableau IV.2	Paramètres de rugosité.....	99

Tableau IV.3	Variation de E_g , ε et σ avec la concentration de Zn^{2+}	103
<u>Chapitre V</u>		
Tableau IV.1	Paramètres de la microstructure de couches minces ZnO obtenues à partir d'affinement Rietveld.....	120
<u>Chapitre VI</u>		
Tableau VI.1	Paramètres de la microstructure des couches minces ZnO pour différents temps de vieillissement.....	140

Introduction générale

L'eau est le principal constituant des êtres vivants et l'élément indispensable à toute forme de vie. L'augmentation de la population et le développement humain ainsi que les activités agroindustrielles, provoquent une pression grandissante sur les réserves en eau. Devant cette pénurie croissante de l'eau, le traitement des eaux usées pour leur réutilisation semble une alternative encourageante.

C'est dans ce contexte que le présent travail est proposé : élaborer des couches minces d'oxyde de Zinc par voie sol gel pour application photocatalytique dans le traitement de purification de l'eau. L'objectif que nous nous sommes fixés dans ce travail est d'étudier l'influence de quelques paramètres sur les propriétés physiques des couches déposées et leurs performances photo-catalytiques.

L'oxyde de Zinc est un semi-conducteur transparent à gap direct et à large bande interdite (3.37 eV) avec une énergie de liaison excitonique assez élevée de 60 meV [1, 2]. Il attire de plus en plus l'attention des chercheurs et ce en raison de son association unique de plusieurs propriétés intéressantes telles que, la non-toxicité, les très bonnes propriétés électriques, optiques et piézoélectriques, la stabilité chimique ainsi que son faible coût de production.

Cette diversité fait que ZnO trouve de nombreuses applications dans différents domaines tels que les dispositifs optoélectroniques, acousto-optiques, piézoélectriques et comme détecteur de gaz [3-6]. En outre récemment a attiré beaucoup d'attention comme semi-conducteur Photocatalyseur, qu'il soit produit sous forme de poudres [7, 8], nanoparticules [9-11], nanoplaquettes [12] , ou films minces [13-15]...Toutes ces applications sont directement liées à la structure, la morphologie, la taille des cristallites de ZnO lesquels dépendent largement de la méthode de préparation. ZnO peut être obtenu par des méthodes physiques chimiques. La voie sol-gel appartient à la chimie moléculaire basée sur la connaissance des chemins réactionnels. Cependant, le contrôle cinétique des processus de nucléation-croissance est primordial afin d'assurer une production de quantités macroscopiques de matériaux structurés à l'échelle nanométrique ; il permettra le contrôle du procédé de fabrication et l'optimisation des propriétés d'usage du matériau final.

La photocatalyse hétérogène est un procédé qui se développe rapidement dans l'ingénierie environnementale. Cette technique de dépollution sort des laboratoires et fait son

entrée dans plusieurs secteurs d'activité industrielle, y compris les systèmes de purification de l'air. Ses avantages principaux sont : un faible coût, la facilité d'initiation et d'arrêt de la réaction, la faible consommation en énergie, la variété de polluants dégradables et la forte efficacité de minéralisation des polluants. En revanche, son application reste encore limitée à des débits et des concentrations d'effluents faibles. Au regard des critères exigés, la photocatalyse semble donc la technique la plus propre et la plus appropriée au traitement de l'air, des eaux et des sols. Ces dernières années, un photocatalyseur à base d'oxyde de zinc ZnO a attiré beaucoup d'attention en raison de ses caractéristiques extraordinaires.

En raison de l'intérêt croissant que revêt le ZnO nous avons choisi d'élaborer des couches minces de ZnO pures par voie sol-gel en vue d'étudier leurs propriétés physiques et photocatalytiques sous irradiation UV.

Cette thèse est composée de six chapitres, une introduction et une conclusion générale.

Dans le premier chapitre, nous donnons un aperçu bibliographique sur les différentes propriétés de l'oxyde de Zinc, quelque notion générale sur les semi conducteurs ainsi que les techniques de dépôts de couches mince de ZnO.

Le deuxième chapitre aborde les procédés d'oxydation avancés (POA), et nous détaillons les principes de la photo-catalyse hétérogène.

Le troisième chapitre comporte les procédures expérimentales utilisées pour préparer les couches minces ZnO et les multiples techniques de caractérisation telles que: la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB), le microscope à force atomique (AFM) et spectrométrie U-visible, ainsi que les testes photo-catalytiques effectués sous irradiation UV.

Les trois derniers chapitres de cette thèse sont consacrés à la présentation et à la discussion des résultats issus des différentes études réalisées.

Les propriétés des films minces sont liées essentiellement à leurs épaisseurs. Le chapitre IV fera l'objet d'une étude sur l'influence du nombre de couches d'oxyde de zinc déposés leurs propriétés structurales, morphologique et photo-catalytiques.

L'objectif à atteindre dans le cinquième chapitre est d'étudier l'effet du temps de vieillissement de la solution de départ sur les propriétés physiques et photo-catalytiques des couches minces ZnO.

Dans le sixième chapitre, nous présentons une étude détaillée de l'influence d'un troisième paramètre sur les propriétés physiques et photo-catalytiques des couches minces ZnO qui est la concentration initiale de Zn^{2+} , ainsi que la stabilité de nos couches après plusieurs cycles de dégradation.

Finalement, une conclusion générale résume les résultats majeurs obtenus dans ce travail. Les perspectives sont également proposées.

Bibliographie

- [1] H.T. Ng, J. Han, T. Yamada, P. Nguyen, Y.P. Chen, M. Meyyappan, Single crystal nanowire vertical surround-gate field-effect transistor, *Nano Letters*, 4 (2004) 1247-1252.
- [2] Ü. Özgür, Y.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, H. Morkoc, A comprehensive review of ZnO materials and devices, *Journal of applied physics*, 98 (2005) 11.
- [3] M. Caglar, S. Ilican, Y. Caglar, Influence of dopant concentration on the optical properties of ZnO: in films by sol-gel method, *Thin Solid Films*, 517 (2009) 5023-5028.
- [4] E. Fortunato, P. Barquinha, A. Pimentel, A. Goncalves, A. Marques, L. Pereira, R. Martins, Recent advances in ZnO transparent thin film transistors, *Thin solid films*, 487 (2005) 205-211.
- [5] C. Ge, C. Xie, S. Cai, Preparation and gas-sensing properties of Ce-doped ZnO thin-film sensors by dip-coating, *Materials Science and Engineering: B*, 137 (2007) 53-58.
- [6] C.-Y. Tsay, K.-S. Fan, S.-H. Chen, C.-H. Tsai, Preparation and characterization of ZnO transparent semiconductor thin films by sol-gel method, *Journal of Alloys and Compounds*, 495 (2010) 126-130.
- [7] M. Hosseini-Sarvari, T. Ataee-Kachouei, F. Moeini, A novel and active catalyst Ag/ZnO for oxidant-free dehydrogenation of alcohols, *Materials Research Bulletin*, 72 (2015) 98-105.
- [8] P. Zhang, R. Hong, Q. Chen, W. Feng, On the electrical conductivity and photocatalytic activity of aluminum-doped zinc oxide, *Powder Technology*, 253 (2014) 360-367.
- [9] C. Hariharan, Photocatalytic degradation of organic contaminants in water by ZnO nanoparticles: Revisited, *Applied Catalysis A: General*, 304 (2006) 55-61.
- [10] K. Kanade, B. Kale, J.-O. Baeg, S.M. Lee, C.W. Lee, S.-J. Moon, H. Chang, Self-assembled aligned Cu doped ZnO nanoparticles for photocatalytic hydrogen production under visible light irradiation, *Materials Chemistry and Physics*, 102 (2007) 98-104.
- [11] M. Mittal, M. Sharma, O. Pandey, UV-Visible light induced photocatalytic studies of Cu doped ZnO nanoparticles prepared by co-precipitation method, *Solar Energy*, 110 (2014) 386-397.
- [12] C. Ye, Y. Bando, G. Shen, D. Golberg, Thickness-dependent photocatalytic performance of ZnO nanoplatelets, *The Journal of Physical Chemistry B*, 110 (2006) 15146-15151.

- [13] J. Lv, W. Gong, K. Huang, J. Zhu, F. Meng, X. Song, Z. Sun, Effect of annealing temperature on photocatalytic activity of ZnO thin films prepared by sol–gel method, *Superlattices and Microstructures*, 50 (2011) 98-106.
- [14] P. Jongnavakit, P. Amornpitoksuk, S. Suwanboon, T. Ratana, Surface and photocatalytic properties of ZnO thin film prepared by sol–gel method, *Thin Solid Films*, 520 (2012) 5561-5567.
- [15] K. Thongsuriwong, P. Amornpitoksuk, S. Suwanboon, Structure, morphology, photocatalytic and antibacterial activities of ZnO thin films prepared by sol–gel dip-coating method, *Advanced Powder Technology*, 24 (2013) 275-280.

I.1 Introduction

L'oxyde de Zinc ZnO est un semi-conducteur du groupe II-VI de largeur de bande 3.30 eV [1], il n'absorbe donc pas la lumière visible ce qui explique sa transparence. Grâce à ces propriétés physico-chimiques, de nombreux autres aspects présentés dans ce qui suit est considéré comme l'un des plus importants oxyde conducteur transparent.

L'oxyde de Zinc se présente sous la forme d'une poudre blanche communément appelée zinc blanc non soluble dans l'eau, néanmoins, il s'agit d'un oxyde soluble dans les solutions acides (sous forme Zn^{+2}) et basique sous forme $(Zn(OH)_4^{-2})$ [2].

Les matériaux à base de ZnO sont largement utilisés pour différentes applications, les cellules solaires [3], les transistors à couches minces [4], capteurs de gaz [5] les électrodes transparentes [6]. En outre, il a attiré beaucoup d'attention en tant que photocatalyseur semi-conducteur, qu'il soit produit sous forme de poudre [7, 8], de nanoparticules [9-11], de nanoplaquettes [12], ou des films minces [13-15]. Cet intérêt a été alimenté par le faible coût de production, le contrôle sur la forme et la taille, la non-toxicité et la disponibilité. Plusieurs paramètres influençant les propriétés de ZnO à savoir le traitement thermique [16], le temps de vieillissement de la solution de départ [17], la nature de solvant [18], la concentration de la solution [19, 20] ...

Dans ce chapitre nous exposons les propriétés de l'oxyde de zinc, ainsi que les techniques de dépôts de ces couches minces.

I.2 Propriétés structurales

Le ZnO possède une structure cristalline hexagonale compacte de type Wurtzite [21, 22] et fait partie du groupe $P6_3mc$, à l'état naturel il est connu sous le nom Zincite. Trois phases cristallographiques différentes existent pour ZnO figure I.1:

- La phase B4 (Wurtzite)
- La phase B3 (Zinc blende)
- La phase B1 (Rocksalt)

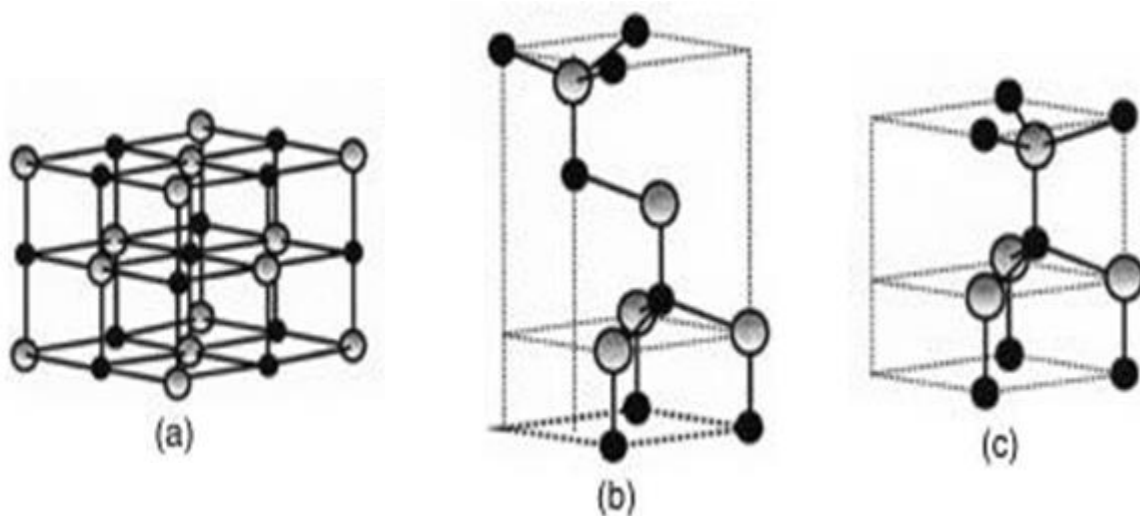


Figure I.1 : Structures cristallines du ZnO a) NaCl (Rocksalt B₁) b) Zinc blende (B₃) et c) Wurtzite B₄[1].

Dans la condition standard, la structure hexagonale wurtzite est la plus stable thermodynamiquement à température ambiante. Tandis que la phase cubique zinc blende n'est obtenue que par croissance sur substrat cubique, alors que la structure Rocksalt n'est obtenue que sous des pressions hydrostatiques relativement élevées (10-15 GPa) [23]. Le tableau (I.1) illustre la différence entre les structures Wurtzite et zinc blende.

Tableau I.1: Quelques différences entre les deux structures du ZnO.

	Paramètres de maille (Å)	Coordination (Z)	Densité (g/cm ³)	Groupe spatial	Condition d'apparition (kpa)
Wurtzite	a=3.2498 c=5.2066	2	5.7	P6 ₃ mc	Pression atmosphérique
Zinc blende	a=4.28	4	6.9	Fm3m	Haute pression p≥100

La structure hexagonale compacte de type Wurtzite est décrite par deux réseaux hexagonaux compacts ; l'un de Zn^{+2} et l'autre de O^{2-} décalés d'un vecteur $u = 0,379 c$, qui correspond à la translation existante entre les deux sous-réseaux. Il en résulte une structure avec un empilement de tétraèdres ZnO_4 imbriqués les uns dans les autres. La figure I.2, représente la maille primitive de la structure hexagonale Wurtzite ZnO dont les paramètres de maille sont $a = 3.2498 \text{ \AA}$ et $c = 5.2066 \text{ \AA}$, les atomes de Zinc et d'Oxygène sont situés dans les positions de Wyckoff spéciales 2b du groupe d'espace $P6_3mc$.

Zn : $0, 0, 0 ; 1/3, 2/3, 1/2$ O : $0, 0, u ; 1/3, 2/3, u+1/2$ avec $u = 0,375$

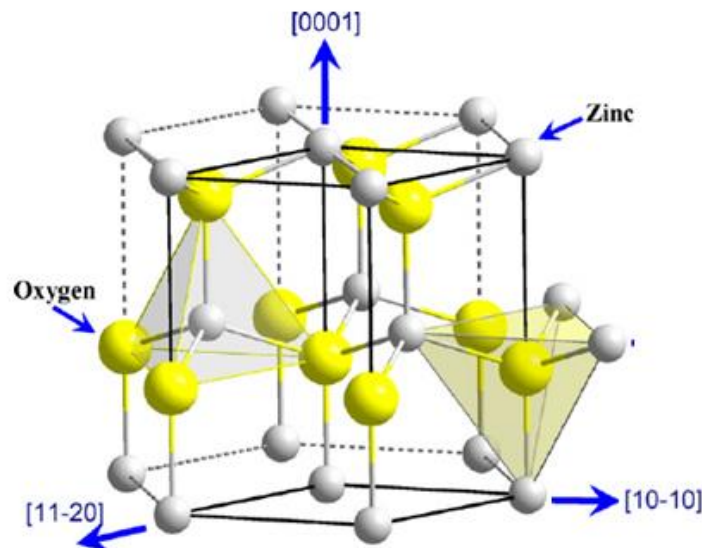


Figure I.2: Structure cristallographique du ZnO (Wurtzite), $a = 3.25 \text{ \AA}$ and $c = 5.20 \text{ \AA}$.

La structure Wurtzite contient quatre atomes par maille dont les positions sont : O ; $(0, 0, 0) ; (2/3, 1/3, 1/2)$ et Zn ; $(0, 0, 3/8) ; (2/3, 1/3, 7/8)$. Chaque atome de Zn est entouré de 4 atomes d'oxygène situés au sommet d'un tétraèdre et vice versa. On dit que le nombre de coordination est de 4 : 4. Les atomes d'oxygène sont disposés suivant un réseau hexagonal (La maille élémentaire comprend deux côtés $a = b$ séparés par un angle de 120° et les atomes de zinc occupent la moitié des positions interstitielles tétraédriques ayant les mêmes arrangements que les atomes d'oxygène. La figure I.3 la projection de la maille de ZnO suivant la direction $[001]$.

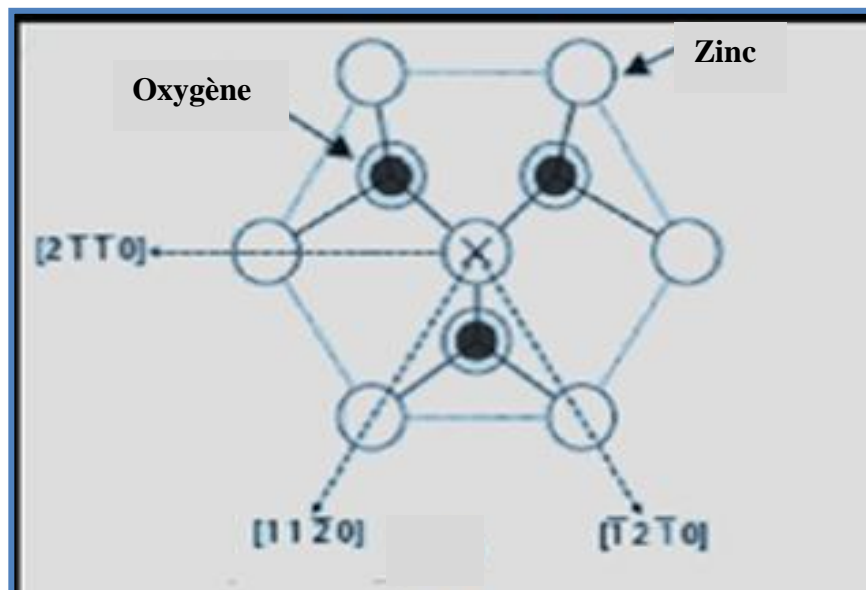


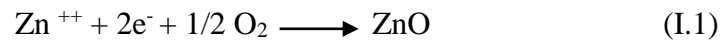
Figure I.3 : la projection de la maille de ZnO suivant la direction [001].

En réalité, l'atome de Zinc n'est pas exactement au centre du tétraèdre mais déplacé de 0.11 Å dans la direction parallèle à l'axe c. Les molécules d'oxyde maintiennent donc, dans une certaine mesure, leur individualité, contrairement à ce que l'on attendrait d'un cristal purement ionique. Ce phénomène est dû à l'homopolarité des liaisons Zn – O [24]. D'après les principales caractéristiques structurales d'oxyde de zinc (tableau I.2), on peut remarquer que la structure est relativement ouverte. En effet, les atomes de zinc et de l'oxygène n'occupent que 40 % du volume du cristal [25], laissant des espaces vides de rayon 0.95 Å. Il est possible que, dans certaines conditions, des atomes de zinc en excès puissent se loger dans ces espaces c'est-à-dire en position interstitielle. Cette caractéristique permet d'expliquer certaines propriétés particulières de l'oxyde, liées aux phénomènes de semi-conductivité, de photoconductivité, de luminescence, ainsi qu'aux propriétés catalytiques et chimiques du solide.

Tableau I.2: Caractéristiques cristallographiques principales du ZnO.

Réseau	Hexagonale Wurtzite		
Paramètres de maille	a=3.2499Å	c=5.2060Å	c/a=1.6019
Distance entre O ²⁻ et Zn ²⁺	Suivant l'axe c	d=1.96 Å	
	Pour les autres voisins	d=1.98Å	
Rayon atomique	Zn ²⁺ = 0.60 Å	O ²⁻ = 1.38Å	

qui aura par la suite une orbital 2p pleine à 6 électrons. La réaction de formation de ZnO est la suivante :



Le dopage ou les défauts intrinsèques jouent un rôle important dans les caractéristiques des semi-conducteurs. Ils peuvent modifier considérablement leurs propriétés pour obtenir des matériaux à paramètres ajustés pour les applications particulières :

- soit en s'écartant de la stoechiométrie, principalement par l'introduction d'atomes de zinc en excès en position interstitielle, ou par la création de lacunes d'oxygène (les centres créés se comportent alors comme des donneurs d'électrons).
- soit en substituant des atomes de zinc ou d'oxygène du réseau par des atomes étrangers de valence différente (élément du groupe III, F⁻, Cl⁻)[25].

1.4. Propriétés électriques

ZnO est un semi-conducteur dégénéré de type n, la grande conductivité des couches d'oxydes purs est due à la forte concentration en porteurs de charges (électrons), étant donné que la mobilité dans ces couches est considérablement plus faible que celle en volume du matériau correspondant. La forte concentration en électrons est attribuée à la déviation par rapport à la stoechiométrie (ou défauts dans la structure). Une conductivité élevée ($> 5.10^3 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) est possible dans le ZnO de type n, en raison des défauts intrinsèques, des dopants (Al, In, Ga, B, F) ou en combinaison [32].

Les mobilités des électrons dans des couches minces de ZnO, sont typiquement de l'ordre de 20 à 30 cm^2/Vs . En outre, la mobilité maximale obtenue dans les cristaux simples de ZnO est de l'ordre de $\sim 200 \text{ cm}^2/\text{V.s}$. La conductivité de type p a été obtenue pour la première fois par Aoki et al. en 2001 [28]. Le tableau I.3 résume quelques propriétés électriques du ZnO :

Tableau I.3 : Quelques propriétés électriques de ZnO.

Nature de la bande interdite	Direct
Largeur de la bande interdite à 300K	3.4 ±0.02 (eV)
Type de conductivité	N ou P
Masse effective des électrons	0.28m ₀
Masse effective des trous	0.6m ₀
Densité d'états dans BC	3.71 10 ¹⁸ cm ⁻³
Densité d'états dans BV	1.16 10 ¹⁹ cm ⁻³
Résistivité maximale	10 ⁶ Ωcm
Résistivité minimale	10 ⁻¹ Ω cm

I.5 Propriétés optiques

L'oxyde de zinc est un matériau transparent dont l'indice de réfraction pour la forme massive est égal à 2 [33, 34]. Sous forme de couche mince, son indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration. L'indice de réfraction varie entre 1.90 et 2.20 [35, 36]. Il fait partie de la famille des oxydes semi-conducteurs transparents (TCO) et présente une forte absorption et diffusion des rayonnements ultraviolets.

Lorsqu'on passe de l'état massif à l'état de couche mince, les propriétés optiques diffèrent considérablement. Ces propriétés dépendent de la méthode d'élaboration, la qualité des couches minces, le traitement thermique appliqué, le type et la concentration du dopant. Le dopage par l'aluminium (Al) donne lieu à un décalage du gap lorsque la concentration du dopant augmente. Les résultats obtenue par M. Sahal et al [37] montrent que le gap varie de 3.22 à 3.44eV pour une concentration du dopant de 0 à 3%. L'amélioration de la stoechiométrie de ZnO conduit à une diminution du coefficient d'absorption et à une augmentation de l'énergie de la bande interdite [38].

Sous l'action d'un faisceau lumineux de haute énergie ($E > 3.40$ eV) ou d'un bombardement d'électrons, l'oxyde de Zinc émet des photons ; ce phénomène correspond à de la luminescence. En fonction des conditions d'élaboration et des traitements ultérieurs, différentes bandes de photoluminescence ont été observées : elles vont du proche UV (350 nm), au visible (rayonnement de couleur verte de longueur d'onde proche de 550 nm). Dans les couches minces stœchiométriques de ZnO, la luminescence visible est due aux défauts qui

sont liés aux émissions des niveaux profonds, tels que les interstitiels de zinc et les lacunes d'oxygène [39]. Fons *et al.* [40] ont rapporté que l'étude des propriétés de photoluminescence des couches dans la région du visible peut fournir des informations sur la qualité et la pureté du matériau.

Comme la luminescence dépend du dopage du matériau, on utilise cette propriété dans les dispositifs optoélectroniques comme les écrans à tubes cathodiques, les diodes électroluminescentes pour l'affichage couleur, la signalisation ou l'éclairage. Récemment, l'émission des films de ZnO a été étudiée intensivement en raison de son efficacité lumineuse élevée, de sa propriété non ohmique et de sa grande énergie de liaison d'excitation (60 meV). Celle-ci est plus grande que celle de ZnS (20 meV) et de GaN (21 meV) [40] Si (14.7 meV), AsGa (4.2 meV) [41] ce qui le rend très prometteur pour les applications dans le domaine des lasers et de plus, ZnO peut être préparé à une plus basse température par rapport aux autres matériaux.

Des traitements thermiques de 600 à 950°C provoquent également un grand changement des propriétés optiques, le bord d'absorption est déplacé vers le bleu (blue shift) pour des traitements thermiques inférieurs à 750°C et vers le rouge (red shift) pour des traitements thermiques supérieurs à 750°C [42].

I.6 Propriétés piézoélectriques

La piézoélectricité est la propriété que présentent certains cristaux de se polariser électriquement sous l'action d'une contrainte mécanique. Cette polarisation induite est proportionnelle à la contrainte mécanique appliquée et change de signe avec celle-ci. Ce phénomène décrit la piézoélectricité directe. À l'inverse, l'application d'un champ électrique externe induit une déformation mécanique du cristal : c'est l'effet piézoélectrique inverse figure I.5.

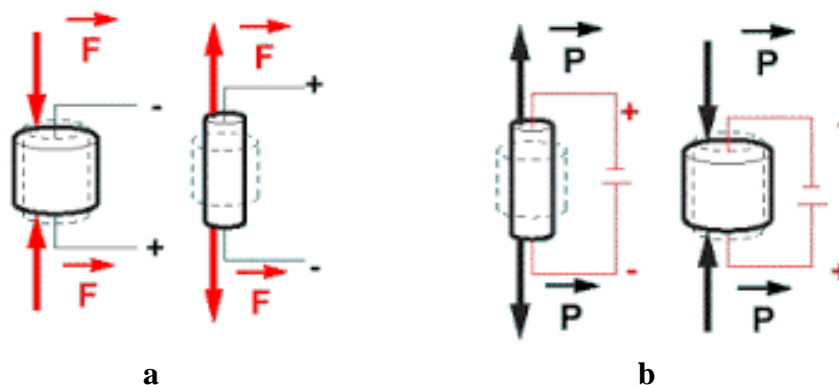


Figure I.5 : Illustration de l'effet piézoélectrique direct (a) et inverse (b).

L'oxyde de zinc appartient à la classe des matériaux piézoélectriques. La piézoélectricité du ZnO tire son origine de sa structure cristalline. Le ZnO présente l'effet piézoélectrique le plus élevé de tout les semi-conducteurs (constante diélectrique relative égale à 8.75 [43]). Rappelons que les atomes d'oxygène et de Zinc forment des tétraèdres non Centro-symétriques ce qui engendre un décalage du centre de charge lors des déformations induites par des forces externes comme les pressions. Dans ce cas, les barycentres des charges positives et négatives de sa maille élémentaire ne se superposent pas. Un dipôle électrique apparait ainsi à l'intérieur du cristal et il est modulable par l'application d'une contrainte mécanique (effet piézoélectrique direct). L'interaction de ce dipôle électrique avec un champ électrique extérieur peut aussi déformer le cristal (effet piézoélectrique inverse).

C'est pourquoi la piézoélectricité de ZnO a été intensivement étudiée et a trouvé différents champs d'application telle que les résonateurs d'ondes acoustiques et les modulateurs acousto-optiques. Le Tableau I.4 donne les valeurs des coefficients piézoélectriques d_{33} de quelques matériaux piézoélectriques.

Tableau. I.4. Coefficients piézoélectriques de quelques matériaux.

Matériaux	Quartz	BaTiO3	PbTiO3	PZT	LiNbO3	ZnO
Coefficient piézoélectrique	2.3	190	120	140	6	12.4
$d_{33}(10^{-12}m/V)$						

I.7 Propriétés chimiques et catalytiques

La capacité d'une substance d'être un catalyseur dans un système spécifique dépend de sa nature chimique et de ses propriétés de surface. L'efficacité de l'oxyde de zinc dépend de son mode de préparation. Elle est essentiellement due au degré de perfection du réseau cristallin, et aux propriétés semi-conductrices (lacunes, atomes en positions interstitielles,...)

L'oxyde de zinc est utilisé en tant que piège et capteur chimique de gaz (H_2S , CO_2 , H_2 , CH_4) [44]. En suspension dans l'eau, il peut jouer le rôle de catalyseur photochimique pour un certain nombre de réactions comme l'oxydation de l'oxygène en ozone, l'oxydation de l'ammoniaque en nitrate, la réduction du bleu de méthylène, la synthèse du peroxyde d'hydrogène, ou encore l'oxydation des phénols. Des travaux plus récents étudient de

nouvelles mises en forme de ZnO pour les applications comme catalyseurs ou capteurs avec de bonnes propriétés chimiques.

I.8 Propriétés semiconductrices

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur du groupe II-VI très prometteur pour les applications en opto-électronique dans le domaine UV. Les potentialités majeures du ZnO pour ces applications résident notamment dans sa forte liaison excitonique (60 meV), et sa large bande interdite directe (3.30 eV). Les cristaux de ZnO sont presque toujours de type n. L'activité **oxydes semi-conducteurs** est centrée sur l'oxyde de zinc et ses alliages, le ZnO a d'abord été étudié dans les années 70 avant d'être délaissé par la microélectronique à cause des différentes inconsolées dans la réalisation du ZnO de type p. Récemment le ZnO a attiré beaucoup plus d'attention comme un semi-conducteur photocatalyseur. L'oxyde de zinc est classé parmi les semi-conducteurs à large bande interdite figure I.6.

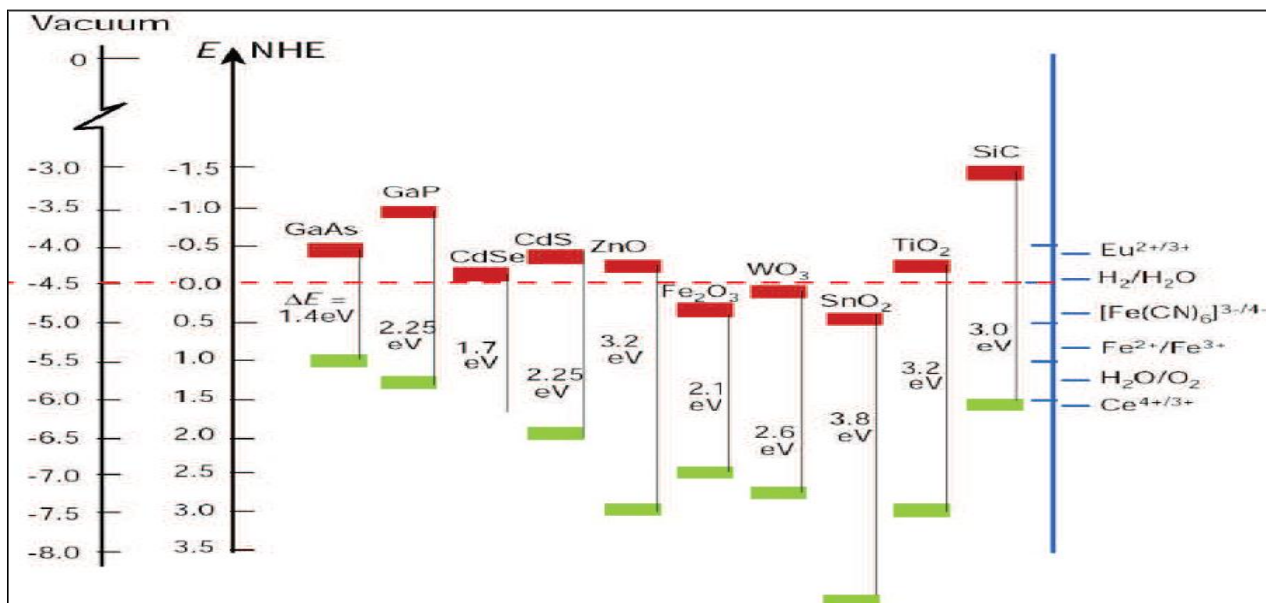
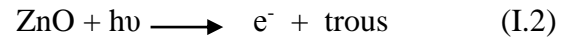


Figure I.6: Energie de bande interdite en fonction du paramètre de maille pour plusieurs familles de semiconducteurs.

Lorsqu'un semi-conducteur reçoit un photon d'énergie $h\nu$ supérieure ou égale à la largeur de sa bande interdite, le photon va être absorbé. Les électrons de la bande de valence sont ainsi excités et promus dans la bande de conduction, et inversement pour les trous initialement présents dans la bande de conduction. Il en résulte la création de porteurs de charge sous forme de photoélectrons et de trous électroniques selon la relation :



I.8.1 Band gap ou la bande interdite

Dans les conducteurs (métaux), la bande de conduction et la bande de valence se chevauchent, les électrons peuvent donc passer directement de la bande de valence à la bande de conduction et circuler dans tout le solide.

Dans les semi-conducteurs, comme dans les isolants, ces deux bandes sont séparées par une bande interdite, appelée couramment par son équivalent anglais plus court « gap ». L'unique différence entre un semi-conducteur et un isolant est la largeur de cette bande interdite, largeur qui donne à chacun ses propriétés respectives.

Les isolants sont caractérisés par leurs grandes largeurs de bande interdite (E_g) (aux alentours de 6 eV pour le diamant par exemple), que les électrons ne peuvent passer de la bande valence à la bande de conduction, le transfert des électrons entre les bandes nécessite donc une grande quantité d'énergie. Dans les semi-conducteurs cette valeur est plus petite (1.12 eV pour le silicium, 0.66 eV pour le germanium, 2.26 eV pour le phosphore de gallium et 3.30 pour ZnO figure I.7).

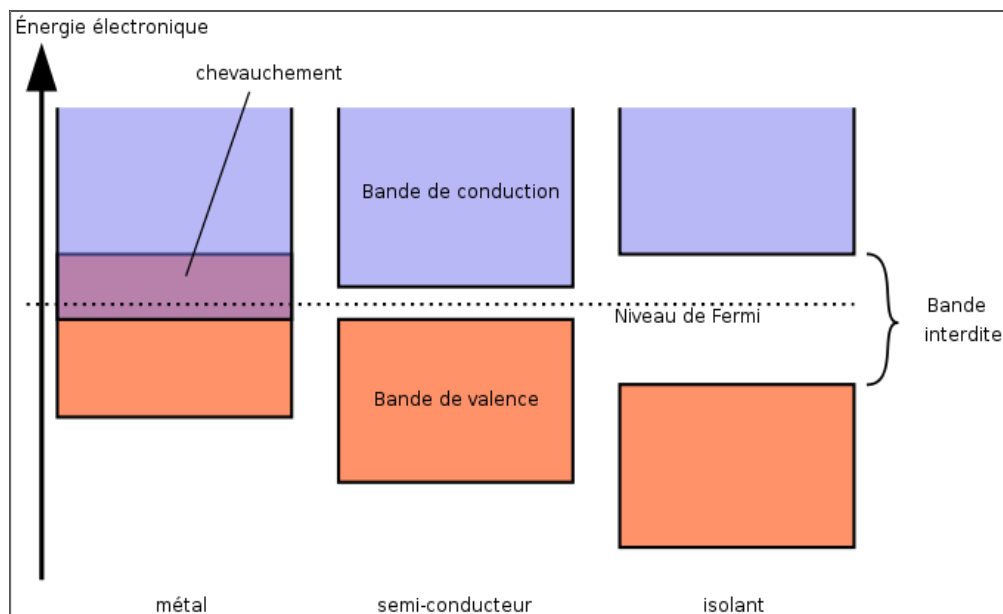


Figure I.7 : Schéma théorique établi selon la théorie des bandes d'énergie indiquant la position respective de la bande de valence et de la bande conduction.

Pour qu'un électron soit promu de la bande valence vers la bande de conduction dans un semi conducteur, il a besoin d'être excité soit en chauffant le matériau, soit en lui appliquant un champ électromagnétique, ou encore dans certains cas en l'illuminant. Si un photon avec une énergie supérieure ou égale à l'énergie de la bande interdite d'un matériau est incident sur sa surface, un électron dans la bande de valence peut absorber ce photon et pourrait être excité à la bande de conduction de façon discrète et devient alors un photoporteur.

I.8.2 Niveau de Fermi

Le **niveau de Fermi** est une caractéristique propre à un système qui traduit la répartition des électrons dans ce système en fonction de la température. La notion de niveau de Fermi est utilisée en physique et en électronique, notamment dans le cadre du développement des composants semi-conducteurs. Concrètement, le niveau de Fermi est une fonction de la température mais il peut être considéré, en première approximation, comme étant le niveau de plus haute énergie occupé par les électrons du système à la température de 0 K. En effet, les électrons (qui sont des fermions) obéissent à la statistique d'occupation des niveaux d'énergie de Fermi-Dirac à une température donnée :

$$f(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{k_B T}\right)} \quad (\text{I.3})$$

Cette formule nous permet de mettre en avant différents points concernant le niveau de Fermi et la répartition énergétique des électrons :

- $T=0$, donc le facteur exponentiel est infini, mais son signe dépend de la différence $(E - E_F)$.
 - ✓ tous les états sont occupés si $(E - E_F) < 0$.
 - ✓ tous les états sont inoccupés si $(E - E_F) > 0$.
- À toutes les autres températures, la répartition des électrons a une symétrie par rapport au niveau de Fermi, en ce sens que la somme des probabilités d'occupation de deux niveaux d'énergie. Et la probabilité d'occupation du niveau de Fermi par les électrons est 1/2.

I.8.3 La séparation des charges

Lorsque des paires électrons-trous sont générés par photo-excitation, elle sont généralement séparées pour un temps limite et prédéterminé qui est une caractéristique intrinsèque du matériau et de la structure cristalline de la matière qui est excitée. Le taux de transition avant et après, pour l'énergie des électrons allant vers et à partir des bandes de conduction et de valence, peuvent être décrites par les équations :

$$k_f(r) = w_f e^{[(R_f - r)/a_f]} \quad (I.4)$$

$$k_b(r) = w_b e^{[(R_b - r)/a_b]} \quad (I.5)$$

où les indices **f** et **b** désignent les processus avant et après, **k** est le taux de transition, **W** est la probabilité de transition déterminé par la règle de Fermi, **r** est la distance inter-particules, **R** et **a** sont des constantes utilisées pour paramétrer les échelles de distance de chaque transition et la diminution de la fonction d'onde des états électroniques, respectivement. Ces énoncés prospectifs et les taux de transition après peuvent aider à déterminer la probabilité de trouver un électron ou un trou dans un état particulier par les relations suivantes :

$$\frac{dP}{dt} = k_f(r)n_f(r, t) - k_b(r)p(r, t) \quad (I.6)$$

$$\frac{dn}{dt} = -k_b(r)(r, t) \quad (I.7)$$

Où **P** est la probabilité de trouver un trou, **n** est la probabilité de trouver un électron. De ces relations, nous pouvons voir deux tendances. En premier lieu, la variation de la probabilité de trouver un trou dépend par les deux transitions avant et après. C'est logique, car les trous ne sont produits que par excitation (la réaction avant), et sont ensuite consommés par la réaction inverse (de recombinaison).

L'autre tendance est à la variation de la probabilité de trouver un électron dans un état donné, qui ne dépend que de la cinétique de réaction après. Encore une fois, cela a un sens parce que, contrairement aux trous photo-générés, les électrons sont présents en tout temps dans le matériau. La dépendance à l'égard de la réaction inverse se rapporte à la durée de vie des électrons et des trous, parce que la vitesse avec laquelle les électrons retombent à l'état initial déterminera l'anéantissement de trous.

Etant donné que les trous photo-générés (et parfois des électrons) sont à l'origine du mécanisme d'entraînement prédominant dans la photo-catalyse, en semi-conducteur de type n, il est avantageux de maintenir les charges séparées aussi longtemps que possible. Bien que le temps de recombinaison intrinsèque, est déterminé par la structure cristalline d'un matériau, il existe plusieurs façons d'augmenter le temps de recombinaison par la modification des propriétés des matériaux, par dopage ou en ajoutant d'autres semi-conducteurs au matériau primaire. Ce processus est appelé la séparation de charge [46].

I.9. Méthodes d'élaboration

L'élaboration d'une couche mince est une étape décisive car les propriétés physiques du matériau en dépendent. Les couches minces d'oxyde de zinc sont réalisées en utilisant une grande variété de techniques dues à la diversité des applications de ce matériau. Les processus de dépôt peuvent être classés en deux catégories figure I.8:

1. Voie sèche
2. Voie humide

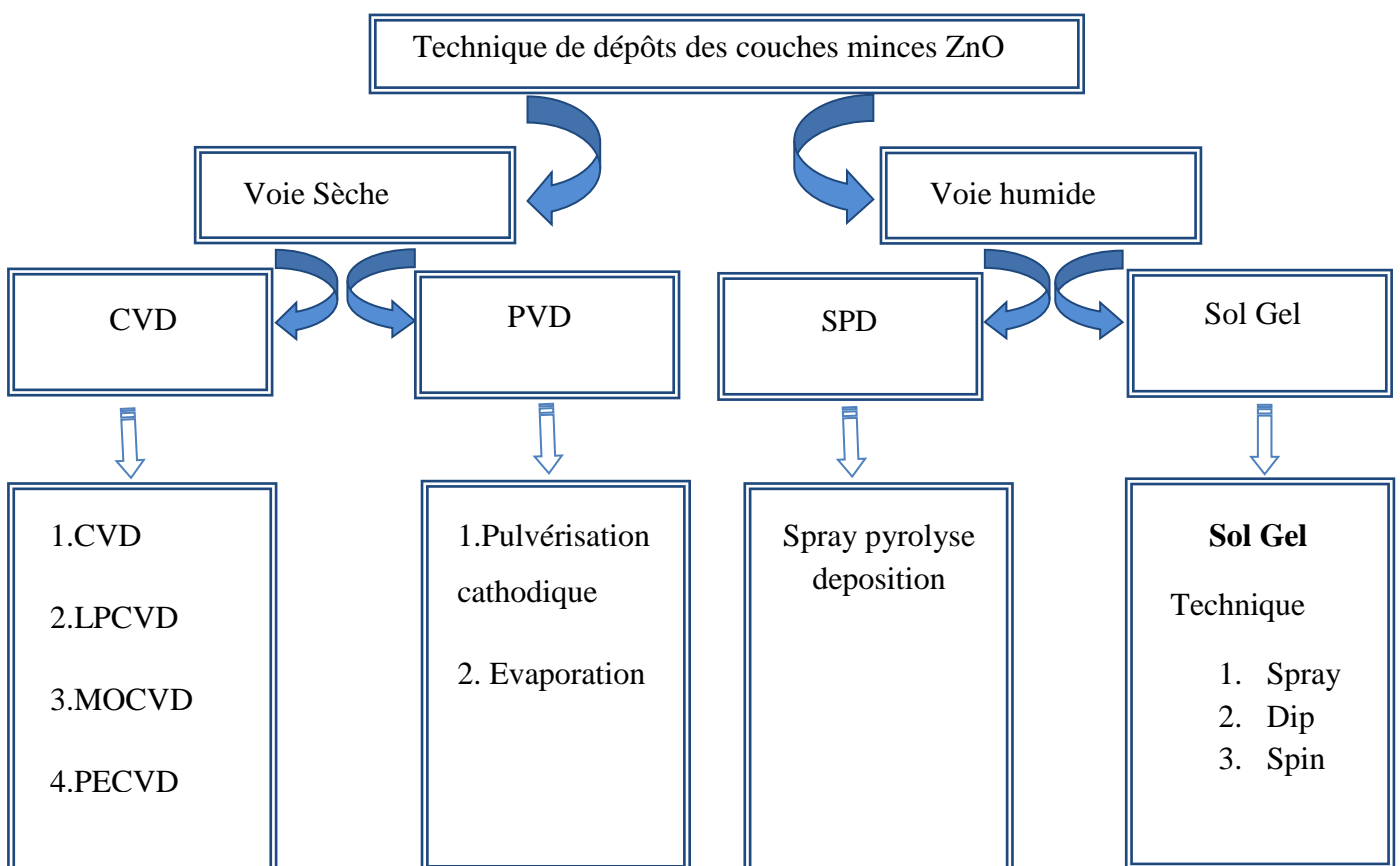


Figure I.8 : Différentes méthodes pour déposer une couche mince.

I.9.1 Méthodes d'élaboration par voie sèche

Il s'agit notamment des techniques de déposition chimique en phase vapeur (CVD) et de la déposition physique en phase vapeur (PVD). Les dépôts physiques en phase vapeur (PVD) présentent beaucoup d'avantages par rapport au dépôt chimique en phase vapeur (CVD) par exemple les films obtenus par PVD sont denses et leur processus de dépôt est facile à contrôler. Ils ne provoquent pas de pollution atmosphérique comme les techniques CVD.

I.9.1.1 Déposition physique en phase vapeur (PVD)

La technique PVD consiste simplement à évaporer le matériau à déposer. Ce dernier étant dans un creuset sous vide est chauffé à haute température à l'aide d'un filament par effet joule ou à l'aide d'un faisceau d'électrons intense et énergétique ou bien à l'aide d'un laser. Une fois évaporé, le matériau se dépose par condensation sur le substrat formant ainsi la couche mince recherchée.

I.9.1.1.1 L'évaporation thermique

La technique d'évaporation thermique est très simple, elle consiste simplement à chauffer un matériau placé dans un creuset, le flux de matériau évaporé suit une ligne droite à partir de la source au substrat [47].

I.9.1.1.2 L'évaporation par faisceau d'électron

L'évaporation par faisceau d'électrons est une technique qui consiste à évaporer un matériau placé dans un creuset porté à haute température par le bombardement d'un faisceau d'électrons émis par un filament de tungstène chargé.

I.9.1.1.3 La pulvérisation

Cette technique est fréquemment utilisée pour produire des couches minces avec un courant continu (DC) ou radiofréquence (RF). La technique utilise le plasma formé par l'argon et l'oxygène.

La pulvérisation est un processus qui peut se définir comme étant l'éjection d'atomes superficiels d'une cible suite à sa collision par des atomes neutres et ionisés d'un gaz rare et le

transfert de ces atomes éjectés sur un substrat que l'on désire recouvrir d'une couche mince. Ce processus se déroule toujours dans une chambre à vide où l'on place la cible et le substrat.

Les ions de bombardement sont souvent ceux de l'argon que l'on mélange avec un autre gaz réactif, qui sont introduit dans la chambre à vide. L'application d'une tension variant de 500 à 5000 volts sur l'électrode porte cible, produit une décharge électrique qui ionise l'argon par collisions électroniques et déclenche alors la formation d'un plasma qu'il faut, par la suite, entretenir. Pour un dépôt de couches mince ZnO, nous utilisons une cible de zinc, et l'on injecte conjointement à l'argon, de l'oxygène qui s'associe au Zinc pour former des molécules de ZnO. L'intérêt de l'emploi d'une tension RF (13.56 MHz) réside dans le fait que grâce à la différence de mobilité entre les ions et les électrons, une autopolarisation négative va se développer sur la surface isolante en contact avec le plasma. Ce phénomène se produit lors d'un dépôt de couche isolante. De ce fait, on va pouvoir déposer des matériaux isolants sans accumulation de charges sur la surface de la cible ce qui éviterait l'arrêt de la décharge [48].

Note que pour un bon fonctionnement de procédé il faut que:

- la décharge soit continuellement maintenue durant toute une période de la forme d'onde AC. Cette condition est vérifiée si la fréquence est supérieure à 1 MHz. Dans ce cas, une période est plus courte que le temps nécessaire pour charger l'isolant et éteindre la décharge (temps de 1 à 10 ms). La plupart des plasmas sont générés à 13,56 MHz (fréquences réservées aux équipements industriels).
- les électrons perdus sur la surface isolante sont périodiquement régénérés. Cette condition est réalisée en régime établi, lorsque la charge positive accumulée à la surface de la cible lors de l'alternance négative est remplacée par des électrons incidents lors de l'alternance positive.
- une configuration de champ électrique crée au niveau des gaines permet aux ions d'avoir une énergie suffisante capable de pulvériser l'isolant de la cible. Un tel champ électrique est produit dans les systèmes RF par un phénomène appelé "autopolarisant" ou "self-bias".
- la puissance RF soit accordée à la décharge pour optimiser l'énergie transmise au plasma.

I.9.1.2 Déposition chimique en phase vapeur (CVD)

Les méthodes par CVD permettent de réaliser des dépôts à partir de précurseurs gazeux qui réagissent chimiquement pour former un film solide déposé sur un substrat. Dans cette technique, plusieurs paramètres entrent en jeu, tel que la température, la pression, la présence d'un plasma, la nature des produits volatils...etc. Ceci a donné naissance à des variantes du CVD classique.

I.9.1.2.1 CVD à pression atmosphérique APCVD

L'avantage de cette technique (Air Pressure Chemical Vapour Deposition) est le fait que les dépôts s'effectuent à l'air. Ce qui réduit le coût de sa mise en oeuvre relativement aux techniques qui utilisent un vide, ceci facilite son intégration dans les milieux industriels. Elle permet de déposer de nombreux matériaux tels que les métaux, les alliages, les semi-conducteurs [49].

I.9.1.2.2 CVD à basse pression LPCVD

La technique **LPCVD** (Low pressure Chemical Vapour Deposition) permet des dépôts à basse pression, Ce dépôt s'effectue normalement dans un four à mur chaud à des températures de l'ordre de 500 à 600 °C .On peut injecter les gaz qui réagissent et qui synthétisent le matériau à déposer. L'utilisation du vide augmente le prix de la mise en oeuvre global de cette technique ; ceci peut être vu comme un inconvénient[50] .

I.9.1.2.3 Dépôt de vapeur chimique plasmatique PECVD

Le dépôt **PECVD** (**Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition**) est fondé sur la réaction d'espèces ou d'éléments à déposer à basse température grâce à l'apport d'énergie sous forme électromagnétique (source radiofréquence en général). Cette technique évite donc des passages à haute température qui peut entraîner une redistribution des dopants par exemple. Toutefois, afin d'améliorer la qualité du matériau des couches déposées, il est nécessaire de chauffer « légèrement » les substrats (quelques centaines de degrés éventuellement). Cependant, en raison des températures très basses, l'élimination des produits de réaction parasites est difficile, et on observe parfois leur incorporation dans les films en croissance. De plus, le bombardement du substrat par des particules énergétiques peut

entraîner la création de défauts microstructuraux et de contraintes résiduelles importantes [51].

I.9.1.2.4 MOCVD (Metal Organic Chemical Vapor Deposition)

En plus, la nature des produits volatilisés a donné lieu au procédé MOCVD (**Metal Organic Chemical Vapor Deposition**) qui utilise des précurseurs organométalliques, les précurseurs organométalliques sont vaporisés puis transportés par un gaz dans la chambre de réaction, où se produit la décomposition des précurseurs et la recombinaison des atomes pour former le dépôt sur le substrat[52].

Les principaux avantages de ces techniques sont de permettre la cristallisation de films sans avoir recours à un recuit, de pouvoir contrôler la composition durant le dépôt, de réaliser un dépôt d'épaisseur et de composition uniformes possédant en plus une excellente adhérence. Cependant ces techniques ont l'inconvénient de donner des films contaminés par les résidus des précurseurs et celui d'avoir une température de réaction souvent élevée.

I.9.2 Méthodes d'élaboration par voie humide

I.9.2.1 Spray pyrolyse

Une solution de différents composés réactifs est vaporisée puis projetée, à l'aide d'un atomiseur, sur un substrat chauffé. La température du substrat permet l'activation de la réaction chimique entre les composés. L'expérience peut être réalisée à l'air, et peut être préparée dans une enceinte (ou bien dans une chambre de réaction) sous un vide, environ, de 50 Torr. La description de la formation des films par la méthode Spray pyrolyse peut être résumée comme suit figure I.9:

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

Cette technique présente un avantage important qui est le faible coût et la simplicité de sa mise en œuvre.

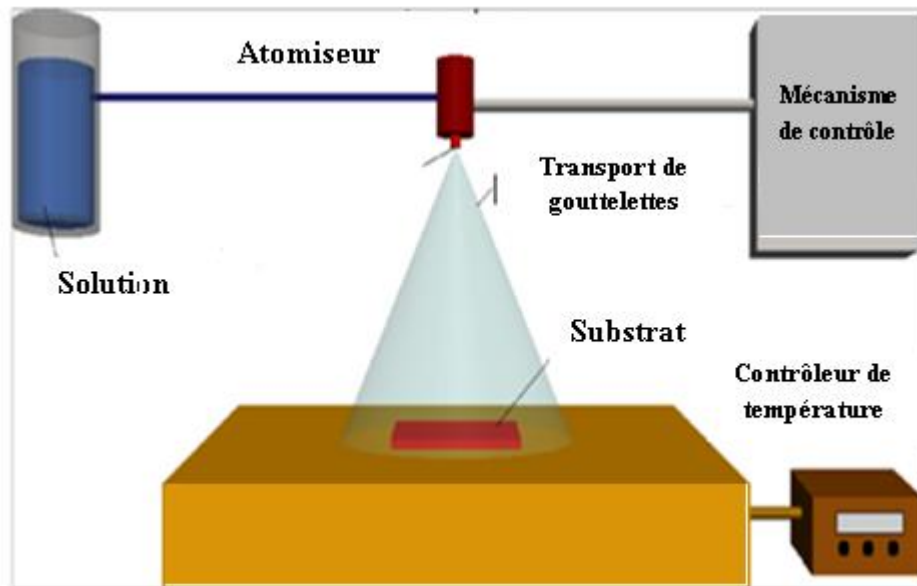


Figure I.9: La technique spray pyrolyse.

I.9.2 .2 Sol- Gel

La technique sol-gel est un procédé d'élaboration de matériaux permettant la synthèse de verres, de céramiques et de composés hybrides organo-minéraux, à partir de précurseurs en solution. La première synthèse "Sol-Gel" d'un verre de silice a été décrite par le chimiste J.J.Ebelemen le 25 out 1845, selon ses observation, sous l'action une atmosphère humide un éther silicique se transforme en une masse solide transparente qui n'est autre que de la silice comparable au cristal de roche le plus limpide. Le premier brevet sol- gel a été déposé en 1939 en Allemagne par Schott Glaswerke [53]. Il permet de réaliser des couches minces constituées d'empilements de nanoparticules d'oxydes métalliques. Ce procédé s'effectue dans des conditions dites de **chimie douce**, à des températures nettement plus basses que celles des voies classiques de synthèse. Il présente, en outre, l'avantage d'utiliser une synthèse par chimie douce et la possibilité de contrôler un grand nombre de paramètres du produit final tels l'homogénéité, la pureté, la porosité, la taille des particules. Pour le dopage, le sol-gel constitue une méthode particulièrement bien adaptée puisque les dopants peuvent être

introduits tout au long de la synthèse, lors des différentes étapes. Ceci permet une distribution au sein de la matrice plus homogène que les autres méthodes.

Le principe du procédé sol-gel, autrefois appelé « chimie douce », repose sur l'utilisation d'une succession de réactions d'hydrolyse-condensation, à température modérée, proche de l'ambiante, pour préparer des réseaux d'oxydes, qui peuvent être à leur tour traités thermiquement. principalement des alcoxydes $M^n(OR)_n$ dans lesquels l'atome métallique est entouré de groupements alkyles simples.

Le système à état liquide (Sol) est constitué d'un mélange d'oligomères colloïdaux et de petites macromolécules ainsi que, selon le degré d'avancement de la réaction de polymérisation, de différents monomères partiellement hydrolysés, la condensation des produits hydrolysés conduit à la gélification du système (Gel) [54]. Le séchage et la densification de ces gels conduisent à des verres ou des céramiques.

Cette méthode de synthèse représente une nouvelle approche pour la préparation des verres et céramiques [55]. D'autres auteurs définissent le procédé sol-gel comme une méthode de production de matériaux dispersés par croissance d'oxopolymères dans une solution [56]. Il existe deux voies de synthèse sol-gel selon la nature des précurseurs utilisés [55] :

- **Voie inorganique** ou **colloïdale**: obtenue à partir de sels métalliques (chlorures, nitrates, oxychlorures) en solution aqueuse, cela conduit à des hydrolyses successives, suivies de précipitation par condensation grâce à la formation d'édifices polymériques par liaison oxo. Ils ont pour principal inconvénient de requérir une étape supplémentaire d'élimination des anions inorganiques après réaction sol-gel. Cette voie est peu chère mais difficile à contrôler, c'est pour cela qu'elle est encore très peu utilisée. Toutefois, c'est la voie privilégiée pour obtenir des matériaux céramiques.
- **Voie métallo-organique** ou **polymérique** : obtenue à partir d'alcoxydes métalliques dans des solutions organiques, dont la formule génétique des alcoxydes métalliques est $M^n (OR)_n$ où M désigne un atome métallique de valence , R un radical alkyl ($-C_xH_{2x+1}$) et OR un groupe alkoxy. Cette voie est relativement coûteuse mais permet un contrôle assez facile de la granulométrie.

Le procédé sol-gel, correspondant à l'abréviation «solution-gélification», la réaction Sol-Gel se fait en deux étapes ; la synthèse du « sol » puis la formation du « gel ».

I.9.2 .2.1. La synthèse du sol

Un sol est défini comme étant une dispersion stable dans un liquide de particules colloïdales. La synthèse d'un « sol » se fait à température ambiante par ajout d'eau dans une solution organique ou basique contenant des précurseurs. C'est la réaction d'hydrolyse. Si ces particules sont composées de chaînes réticulées de type M-O-M, le sol est qualifié de (sol polymérique), alors qu'un sol constitué de particules oxydes tridimensionnelle est appelé (sol particulaire). Par la suite, on peut faire évoluer ce « sol » par le biais de réactions de condensation en un réseau tridimensionnel à viscosité infinie, appelé « gel ».

Réaction d'hydrolyse :



Les alkoxydes métalliques réagissent tout d'abord de manière plus ou moins rapide avec l'eau contenue dans la solution. Lors de cette réaction, un groupe hydroxyle va se lier à un atome métallique (Réaction d'hydrolyse) figure I.10.

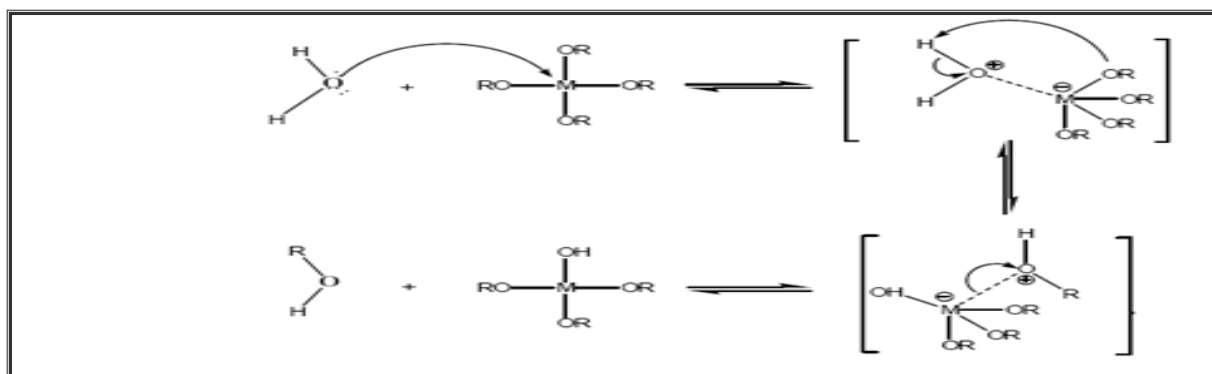
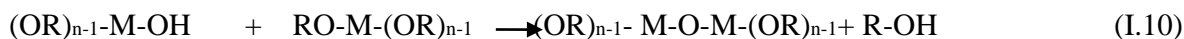
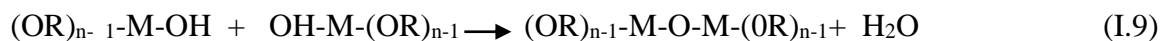


Figure I.10: Mécanisme de l'hydrolyse des alkoxydes métalliques.

I.9.2 .2.2 La formation du gel

Un gel est défini comme un système biphasé dans lequel les molécules de solvant (eau, alcool) sont emprisonnées dans un réseau solide. Lorsque le liquide est l'eau, on parle d'un aquagel ou hydrogel, si c'est de l'alcool on parle d'alco-gel.

Les groupements (HO-M (-OR)_{n-1}) générés au cours de l'hydrolyse réagissent soit entre eux en donnant une molécule d'eau (I.9), soit avec une molécule de l'alcoxyde M (-OR)_{n-1} en donnant une molécule d'alcool (I.10) entraînant ainsi la création des ponts M-O-M (Zn-O-Zn pour notre cas) ou chaque atome d'oxygène devient un pont reliant deux atomes du métal M.



La réaction (I.4) (réaction de condensation – polymérisation) peut aussi être schématisée comme suit figure I.11.

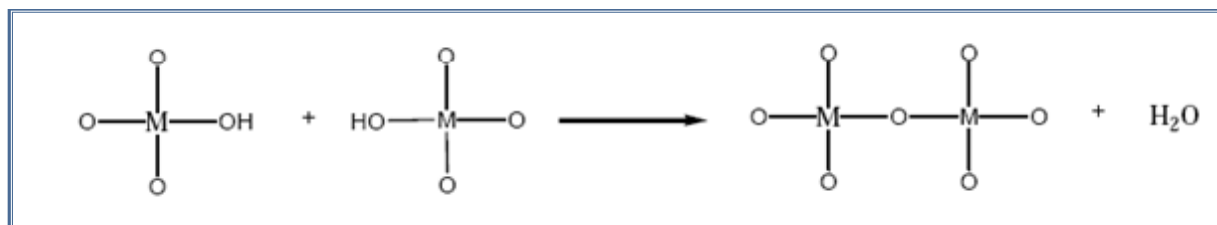


Figure I.11 : Réaction de condensation – polymérisation.

Lorsque les réactions d'hydrolyse et de condensation sont suffisamment avancées, on obtient un gel. La transformation de la solution en un réseau polymérique solide est alors appelée la transition sol-gel. La réaction de gélification peut se produire in-situ en solution liquide. La structure du gel final dépendra du taux relatif des réactions d'hydrolyse/condensation.

I.9.2.2.3 Le séchage

L'obtention d'un matériau, à partir du gel, passe par une étape de séchage qui consiste à évacuer le solvant en dehors du réseau polymérique. Ce séchage peut entraîner un rétrécissement de volume.

Le procédé de séchage permettant l'obtention du matériau sol-gel nécessite que l'alcool, ou l'eau, puisse s'échapper en même temps que le gel se solidifie. Le procédé d'évaporation se produit grâce aux trous et aux canaux existants dans le matériau sol-gel poreux. Il existe plusieurs types de séchage permettant d'obtenir des types de matériaux différents :

- Xérogel : séchage classique (évaporation normale) entraînant une réduction de volume allant de 5 à 10%.

- Aérogel : séchage en conditions supercritiques (dans un autoclave sous pression élevée) n'entraînant pas ou peu de rétrécissement de volume.

À partir d'une même solution et en fonction du mode de séchage du gel, le matériau final prend des formes très différentes. Dans le cas d'un séchage supercritique, le gel donne un « aérogel », structure très ouverte avec une grande macroporosité. Dans le cas d'un séchage classique, les liquides résiduels provoquent des forces de capillarité très importantes qui mènent à la destruction de la macroporosité et aboutissent, finalement, à l'obtention de structures vitreuses. On obtient de cette manière un « xérogel ».

Dans le cas de films minces, les étapes de gélifications et séchage sont extrêmement rapide du fait de la faible quantité de liquide déposé (typiquement quelques secondes), et généralement indissociables. Après dépôt d'un film liquide, l'évaporation du solvant augmente très rapidement la reconcentration des espèces réactives.

Par conséquent, le séchage des gels en couches minces est lui aussi une étape critique. En effet, dans des conditions ambiantes de séchage la rapidité d'évaporation du solvant provoque la formation accélérée de contraintes capillaires intenses au sein du film. L'intensité de ces contraintes peut être supérieure à 100 MPa [55]. De plus, la présence du substrat nuit à l'homogénéisation de ces contraintes dans l'épaisseur du film car le solvant ne peut s'évaporer que par la face externe en contact avec l'air. Il en résulte donc un gradient de contrainte qui fragilise mécaniquement le film xérogel. De plus, l'adhésion du film sur le substrat s'oppose en partie à la relaxation des contraintes présentes dans le film. Ces différents aspects font que des films xérogel inorganiques dont l'épaisseur est trop importante (supérieure à quelques centaines de nanomètres) auront tendance à se fissurer. Un moyen de pallier cet inconvénient repose sur la mise en œuvre de protocoles de dépôts multicouches.

I.9.2 .2 .4 Cristallisation du gel

Bien que le procédé sol-gel permette d'obtenir des matériaux solides à température ambiante, il est souvent nécessaire de recourir à un traitement thermique du gel sec obtenu afin de parfaire ses propriétés. Suivant les fonctionnalités recherchées, ce traitement thermique aura lieu à plus ou moins haute température (recuit) et provoquera de nouvelles transformations structurales du réseau oxyde. Cette étape permet :

1. l'élimination des dernières traces de solvant.
2. la décomposition des anions (groupes alcoxydes) pour former les oxydes.
3. la cristallisation de ZnO.

Afin d'accélérer l'élimination des espèces carbonées, de l'air est injecté dans le four lors du recuit.

I.9.2 .3 Avantage du procédé sol gel

La méthode sol-gel permet l'élaboration d'une grande variété d'oxydes sous différentes configurations : matériaux denses ou massifs (monolithes de verres ou de céramiques), poudres, aérogels (séchage supercritique), fibres, composites, gels poreux ou membranes et, bien entendu, films ou couches minces figure I.12.

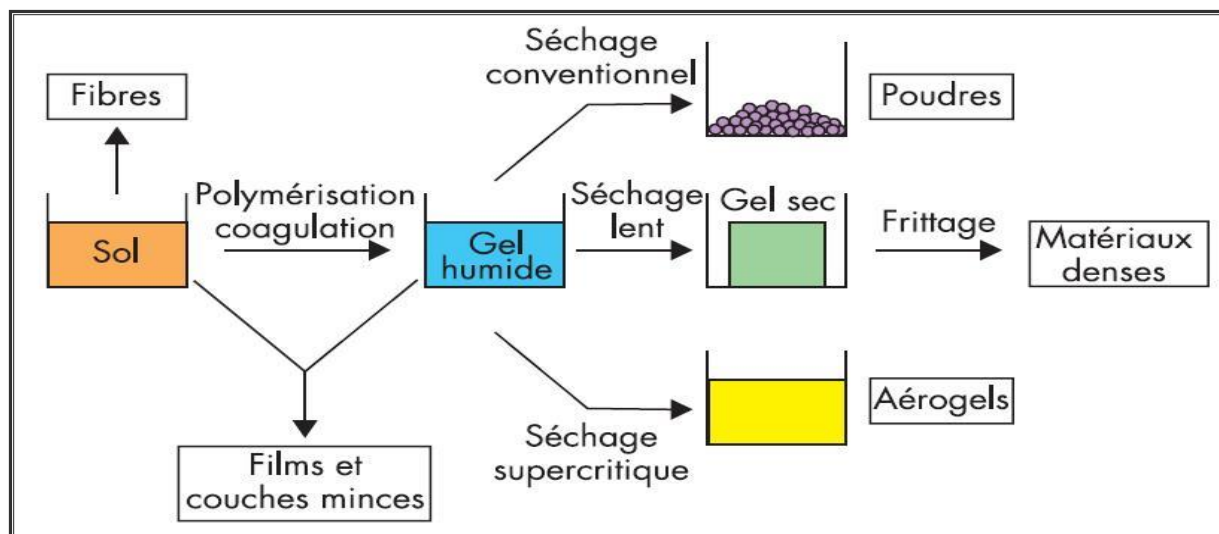


Figure I.12: Différentes mises en forme des matériaux issues du procédé sol-gel.

L'élaboration du matériau à basse température et à pression atmosphérique permet de réduire potentiellement les coûts de fabrication. Il permet aussi de contrôler précisément la stoechiométrie [57, 58], Les nombreux paramètres de synthèse sur les quels il est possible d'agir pour contrôler la structure et la composition, permettent par exemple d'obtenir des matériaux très poreux (jusqu'à 90% de porosité).

La voie sol-gel appartient à la chimie moléculaire basée sur la connaissance des chemins réactionnels. Elle rend possible la réaction de précurseurs métalliques entre eux pour générer des matériaux nouveaux multi-composants de grande pureté et homogénéité inaccessibles par d'autres voies. Cette méthode permet également d'introduire des dopants à partir de précurseurs organométalliques ou de sels inorganiques. Enfin il faut ajouter que cette

technique est bien connue au laboratoire depuis une vingtaine d'années surtout pour élaborer des matériaux tels que la zircone ZrO_2 [59].

I.9.2 .4 Paramètres influençant les mécanismes réactionnels du sol- gel

La structure et la morphologie du matériau élaboré par voie sol-gel dépendent fortement de l'importance relative des contributions de chacune des réactions d'hydrolyse et de condensation [60]. Ces contributions peuvent être optimisées par un ajustement des conditions expérimentales qui sont reliées aux paramètres internes et externes du réseau obtenu.

- **Paramètres internes :** La réactivité de l'alcoxyde métallique au cours des réactions d'hydrolyse dépend à la fois de l'encombrement stérique du groupement alcoyl et de la nature du métal.
 - ✓ *La nature du groupement alkyl* influence la vitesse des réactions d'hydrolyse et de condensation. Divers auteurs ont observé que lorsque l'encombrement stérique du groupe alkyl augmente, l'hydrolyse devient plus lente. En général, la coordinence du métal diminue lorsque l'encombrement (taille et ramification) de la chaîne alkyle augmente [55].
 - ✓ *La nature du métal de l'alcoolate précurseur :* l'électronégativité par exemple, des métaux intervenant dans les précurseurs d'alcoxyde de métaux du procédé sol-gel joue un grand rôle dans la compréhension de la réactivité chimique des métaux utilisés.
 - ✓ *Le taux d'hydrolyse H :* C'est le paramètre essentiel du procédé sol gel [54], il est défini comme étant le rapport de la concentration molaire de l'eau sur celle de l'alcoxyde métallique

$$H = \frac{C_{H_2O}}{C_{M(OR)_4}} \quad (I.11)$$

- **Paramètres externes :**
 - ✓ *La catalyse acide ou basique* par adaptation du pH de l'eau d'hydrolyse, permet de contrôler la cinétique des réactions et la morphologie des produits obtenus. Un pH acide entraîne une accélération de l'hydrolyse et conduit à la libération rapide des monomères M-OH. Si le pH est basique, la condensation est favorisée [61].

- ✓ *Le solvant et la dilution* favorisent la miscibilité du précurseur. Ils permettent d'obtenir une solution homogène et de ralentir les réactions de condensation. Les effets du solvant dépendent essentiellement de sa polarité et de son comportement portique (présence d'un hydrogène labile).
- ✓ d'autres paramètres tels que *la température* active la transition sol-gel

I.9.2 .5 Technique de dépôt des couches minces par voie sol gel

Il existe plusieurs types de dépôts de couches minces à partir d'une solution.

I.9.2 .5.1 Spin coating

La technique du spin-coating est parfaitement appropriée pour les substrats présentant une symétrie de rotation. La solution versée se répand de façon uniforme sur l'échantillon grâce aux forces de rotations. En effet cette force centrifuge tend à éloigner le liquide du centre car la centrifugation permet de séparer dans une solution liquide des particules solides de densités différentes. Les centrifugeuses sont animées d'un mouvement circulaire très accéléré, si bien que l'action de la pesanteur peut être négligée. Au lieu d'être en suspension verticale, les particules s'animent d'un mouvement radial et horizontal figure I.13.

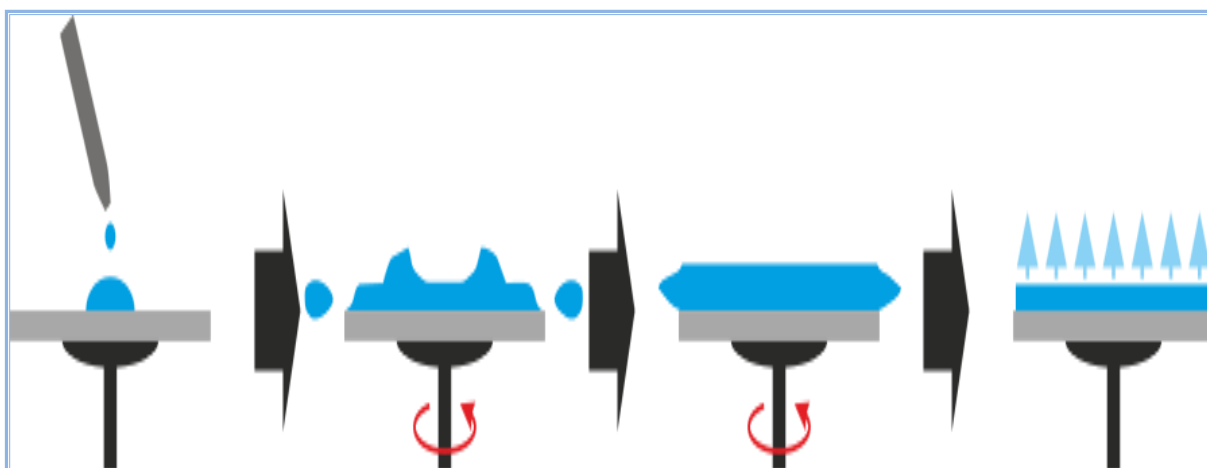


Figure I.13 : la technique spin coating.

I.9.2 .5.2 Dip- coating

Cette technique est convenable pour les dépôts réalisés sur des substrats présentant une symétrie de translation. Le principe consiste à plonger le substrat dans la solution et à le retirer à vitesse constante et contrôlée. La figure I.14, représente les trois étapes de dépôt par dip

coating à savoir : Le trempage, le tirage et l'évaporation du solvant à température ambiante

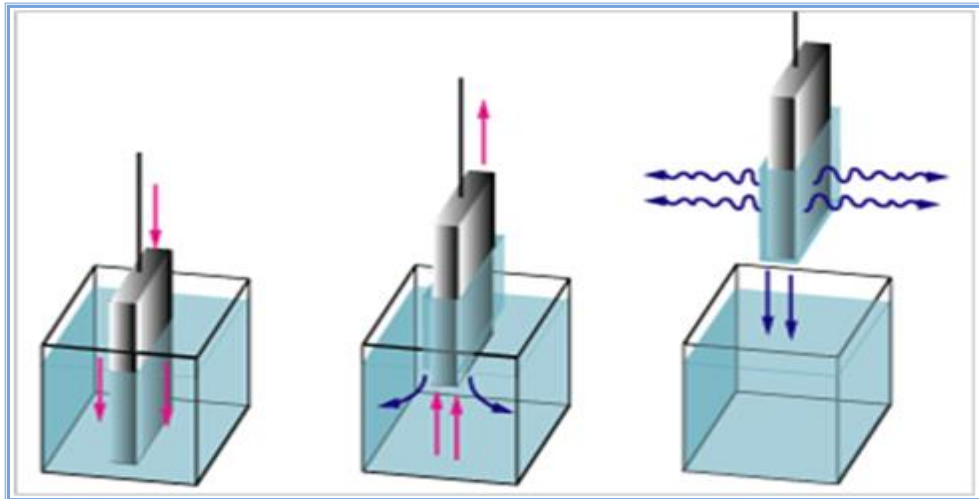


Figure I.14 Principe de la technique dip-coating.

Nous terminons cette partie par une comparaison générale des différentes techniques de croissance, basée sur les divers paramètres de dépôt et les caractéristiques des films minces, est montrée dans le tableau I. 5 [62].

Tableau I.5. Comparaison de diverses techniques de croissance utilisées pour le dépôt des couches minces.

Technique de dépôt	CVD	Spray	pulvérisation	Electrodéposition	Evaporation
Température du substrat	Haute	Haute	Basse	ambiante	Haute
Taux de croissance	Haute	Haute	Bas	Bas	Haute
Uniformité	Haute	Faible	Excellente	Excellente	Modérée
Reproductibilité	Haute	Modérée	Excellente	Excellente	Modérée
Coût	Modéré	Bas	Haut	Haut	Modérée
Conductivité électrique	Modéré- Excellente	Modérée- Excellente	Excellente	Excellente	Modérée- Excellente
Transmission	Modéré- Excellente	Modérée- Excellente	Excellente	Excellente	Modérée

I.10. Conclusion

En raison de ses propriétés uniques et variées, l'oxyde de zinc présente une multitude d'applications dans plusieurs domaines et sous différentes formes. Ses applications sont fortement dépendantes des conditions d'élaboration. Pour cela la méthode sol-gel par technique trempage tirage (Dip-Coating) semble la plus adaptée grâce à sa simplicité de mise en œuvre sur différents substrats.

Bibliographie

- [1] Ü. Özgür, Y.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, H. Morkoc, A comprehensive review of ZnO materials and devices, *Journal of applied physics*, 98 (2005) 041301.
- [2] J. Mesplède, *Chimie organique PC*, Editions Bréal, 2010.
- [3] M. Caglar, S. Ilican, Y. Caglar, Influence of dopant concentration on the optical properties of ZnO: In films by sol–gel method, *Thin Solid Films*, 517 (2009) 5023-5028.
- [4] E. Fortunato, P. Barquinha, A. Pimentel, A. Goncalves, A. Marques, L. Pereira, R. Martins, Recent advances in ZnO transparent thin film transistors, *Thin solid films*, 487 (2005) 205-211.
- [5] C. Ge, C. Xie, S. Cai, Preparation and gas-sensing properties of Ce-doped ZnO thin-film sensors by dip-coating, *Materials Science and Engineering: B*, 137 (2007) 53-58.
- [6] C.-Y. Tsay, K.-S. Fan, S.-H. Chen, C.-H. Tsai, Preparation and characterization of ZnO transparent semiconductor thin films by sol–gel method, *Journal of Alloys and Compounds*, 495 (2010) 126-130.
- [7] M. Hosseini-Sarvari, T. Ataee-Kachouei, F. Moeini, A novel and active catalyst Ag/ZnO for oxidant-free dehydrogenation of alcohols, *Materials Research Bulletin*, 72 (2015) 98-105.
- [8] P. Zhang, R. Hong, Q. Chen, W. Feng, On the electrical conductivity and photocatalytic activity of aluminum-doped zinc oxide, *Powder Technology*, 253 (2014) 360-367.
- [9] C. Hariharan, Photocatalytic degradation of organic contaminants in water by ZnO nanoparticles: revisited, *Applied Catalysis A: General*, 304 (2006) 55-61.
- [10] K. Kanade, B. Kale, J.-O. Baeg, S.M. Lee, C.W. Lee, S.-J. Moon, H. Chang, Self-assembled aligned Cu doped ZnO nanoparticles for photocatalytic hydrogen production under visible light irradiation, *Materials Chemistry and Physics*, 102 (2007) 98-104.
- [11] M. Mittal, M. Sharma, O. Pandey, UV–Visible light induced photocatalytic studies of Cu doped ZnO nanoparticles prepared by co-precipitation method, *Solar Energy*, 110 (2014) 386-397.
- [12] C. Ye, Y. Bando, G. Shen, D. Golberg, Thickness-dependent photocatalytic performance of ZnO nanoplatelets, *The Journal of Physical Chemistry B*, 110 (2006) 15146-15151.

- [13] J. Lv, W. Gong, K. Huang, J. Zhu, F. Meng, X. Song, Z. Sun, Effect of annealing temperature on photocatalytic activity of ZnO thin films prepared by sol–gel method, *Superlattices and Microstructures*, 50 (2011) 98-106.
- [14] P. Jongnavakit, P. Amornpitoksuk, S. Suwanboon, T. Ratana, Surface and photocatalytic properties of ZnO thin film prepared by sol–gel method, *Thin Solid Films*, 520 (2012) 5561-5567.
- [15] K. Thongsuriwong, P. Amornpitoksuk, S. Suwanboon, Structure, morphology, photocatalytic and antibacterial activities of ZnO thin films prepared by sol–gel dip-coating method, *Advanced Powder Technology*, 24 (2013) 275-280.
- [16] M. Wang, J. Wang, W. Chen, Y. Cui, L. Wang, Effect of preheating and annealing temperatures on quality characteristics of ZnO thin film prepared by sol–gel method, *Materials Chemistry and Physics*, 97 (2006) 219-225.
- [17] Y. Li, L. Xu, X. Li, X. Shen, A. Wang, Effect of aging time of ZnO sol on the structural and optical properties of ZnO thin films prepared by sol–gel method, *Applied Surface Science*, 256 (2010) 4543-4547.
- [18] N. Talebian, M.R. Nilforoushan, N. Maleki, Ultraviolet to visible-light range photocatalytic activity of ZnO films prepared using sol–gel method: The influence of solvent, *Thin Solid Films*, 527 (2013) 50-58.
- [19] C. Amutha, A. Dhanalakshmi, B. Lawrence, K. Kulathuraan, V. Ramadas, B. Natarajan, Influence of Concentration on Structural and Optical Characteristics of Nanocrystalline ZnO Thin Films Synthesized by Sol-Gel Dip Coating Method, *Progress in Nanotechnology and Nanomaterials*, 3 (2014) 13-18.
- [20] L. Xu, G. Zheng, J. Miao, F. Xian, Dependence of structural and optical properties of sol–gel derived ZnO thin films on sol concentration, *Applied Surface Science*, 258 (2012) 7760-7765.
- [21] N.H. Kim, H.W. Kim, Room temperature growth of zinc oxide films on Si substrates by the RF magnetron sputtering, *Materials Letters*, 58 (2004) 938-943.
- [22] H. Hartnagel, A. Dawar, A. Jain, C. Jagadish, *Semiconducting transparent thin films*, Institute of Physics Bristol, 1995.
- [23] P. Erhart, *Intrinsic Point Defects in Zinc Oxide: Modeling of Structural, Electronic, Thermodynamic and Kinetic Properties*, in, TU Darmstadt, 2006.
- [24] J. Jousot-Dubien, *Nouveau Traité de Chimie Minérale, Vol. 5*, in, Masson & Cie, Paris, 1962.

- [25] A. Kohan, G. Ceder, D. Morgan, C.G. Van de Walle, First-principles study of native point defects in ZnO, *Physical Review B*, 61 (2000) 15019.
- [26] H.-J. Jin, M.-J. Song, C.-B. Park, A novel phenomenon: p-Type ZnO: Al films deposited on n-Si substrate, *Physica B: Condensed Matter*, 404 (2009) 1097-1101.
- [27] M.C. Neves, T. Trindade, M. Peres, J. Wang, M. Soares, A. Neves, T. Monteiro, Photoluminescence of zinc oxide supported on submicron silica particles, *Materials Science and Engineering: C*, 25 (2005) 654-657.
- [28] V. Srikant, D.R. Clarke, On the optical band gap of zinc oxide, *Journal of Applied Physics*, 83 (1998) 5447-5451.
- [29] M. Rebien, W. Henrion, M. Bär, C.-H. Fischer, Optical properties of ZnO thin films: Ion layer gas reaction compared to sputter deposition, *Applied Physics Letters*, 80 (2002) 3518-3520.
- [30] F. Ng-Cheng-Chin, M. Roslin, Z. Gu, T. Fahidy, On the transmittance properties of electrolytically deposited thin zinc oxide films, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 31 (1998) L71.
- [31] W. Hirschwald, P. Bonasewicz, L. Ernst, M. Grade, D. Hofmann, S. Krebs, R. Littbarski, G. Neumann, M. Grunze, D. Kolb, Zinc oxide, *Current Topics in Materials Science*, 7 (1981) 143-482.
- [32] S. Uthanna, T. Subramanyam, B.S. Naidu, G.M. Rao, Structure-composition-property dependence in reactive magnetron sputtered ZnO thin films, *Optical materials*, 19 (2002) 461-469.
- [33] A.B. Djurišić, Y.H. Leung, Optical properties of ZnO nanostructures, *small*, 2 (2006) 944-961.
- [34] R.C. Weast, *Handbook of Chemistry and Physics 53rd Edition*, Chemical Rubber Pub., 1972.
- [35] E. Bachari, G. Baud, S.B. Amor, M. Jacquet, Structural and optical properties of sputtered ZnO films, *Thin Solid Films*, 348 (1999) 165-172.
- [36] T. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, S. Uthanna, Physical properties of zinc oxide films prepared by dc reactive magnetron sputtering at different sputtering pressures, *Crystal Research and Technology*, 35 (2000) 1193-1202.
- [37] M. Sahal, B. Hartiti, A. Ridah, M. Mollar, B. Mari, Structural, electrical and optical properties of ZnO thin films deposited by sol-gel method, *Microelectronics journal*, 39 (2008) 1425-1428.

- [38] W. Li, D. Mao, F. Zhang, X. Wang, X. Liu, S. Zou, Y. Zhu, Q. Li, J. Xu, Characteristics of ZnO: Zn phosphor thin films by post-deposition annealing, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 169 (2000) 59-63.
- [39] P. Fons, K. Iwata, S. Niki, A. Yamada, K. Matsubara, Growth of high-quality epitaxial ZnO films on α -Al₂O₃, *Journal of Crystal Growth*, 201 (1999) 627-632.
- [40] B. Lin, Z. Fu, Y. Jia, Green luminescent center in undoped zinc oxide films deposited on silicon substrates, *Applied Physics Letters*, 79 (2001) 943-945.
- [41] C. Kittel, *Physique de l'état solide*, Dunod Université, in, ISBN 2-04-010611-1, 1983.
- [42] S. Xue, X. Zu, W. Zhou, H. Deng, X. Xiang, L. Zhang, H. Deng, Effects of post-thermal annealing on the optical constants of ZnO thin film, *Journal of Alloys and Compounds*, 448 (2008) 21-26.
- [43] S. Chen, Y. Liu, H. Jiang, Y. Lu, J. Zhang, D. Shen, X. Fan, Raman and photoluminescence studies on nanocrystalline ZnO grown on GaInPAs substrates, *Journal of crystal growth*, 285 (2005) 24-30.
- [44] J.M. Davidson, C.H. Lawrie, K. Sohail, Kinetics of the absorption of hydrogen sulfide by high purity and doped high surface area zinc oxide, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 34 (1995) 2981-2989.
- [45] Z. Zhang, J.B. Goodall, D.J. Morgan, S. Brown, R.J. Clark, J.C. Knowles, N.J. Mordan, J.R. Evans, A.F. Carley, M. Bowker, Photocatalytic activities of N-doped nano-titanias and titanium nitride, *Journal of the European Ceramic Society*, 29 (2009) 2343-2353.
- [46] H. Abdullber Fakhouri, Thin film deposition of pure and doped TiO₂ by RF magnetron sputtering for visible light photocatalytic and optoelectronic applications, in, Paris 6, 2012.
- [47] L. Tomasini, Vacuum surface treatments, *Revue de Métallurgie*, 98 (2001) 411-419.
- [48] Z. Sofiani, Contributions à l'étude des propriétés optiques non linéaires de nanoparticules en couches minces à base de ZnO, in, Thèse de Doctorat, Université d'Ibn Tofail, 2007.
- [49] C.W. Dunnill, Z.A. Aiken, J. Pratten, M. Wilson, D.J. Morgan, I.P. Parkin, Enhanced photocatalytic activity under visible light in N-doped TiO₂ thin films produced by APCVD preparations using t-butylamine as a nitrogen source and their potential for antibacterial films, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 207 (2009) 244-253.
- [50] J. Ye, S. Gu, S. Zhu, T. Chen, L. Hu, F. Qin, R. Zhang, Y. Shi, Y. Zheng, The growth and annealing of single crystalline ZnO films by low-pressure MOCVD, *Journal of Crystal Growth*, 243 (2002) 151-156.

- [51] M. Meyyappan, L. Delzeit, A. Cassell, D. Hash, Carbon nanotube growth by PECVD: a review, *Plasma Sources Science and Technology*, 12 (2003) 205.
- [52] X. Wang, S. Yang, J. Wang, M. Li, X. Jiang, G. Du, X. Liu, R.P. Chang, Nitrogen doped ZnO film grown by the plasma-assisted metal-organic chemical vapor deposition, *Journal of crystal growth*, 226 (2001) 123-129.
- [53] O. Masson, R. Guinebrière, A. Dager, Reflection asymmetric powder diffraction with flat-plate sample using a curved position-sensitive detector (INEL CPS 120), *Journal of applied crystallography*, 29 (1996) 540-546.
- [54] J. Livage, Les procedes sol-gel/The sol-gel process, VERRE-PARIS THEN VERSAILLES-, 6 (2000) 12-16.
- [55] C.J. Brinker, G.W. Scherer, Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing, Academic press, 2013.
- [56] C. Sanchez, F. Ribot, Design of hybrid organic-inorganic materials synthesized via sol-gel chemistry, *New Journal of Chemistry*, 18 (1994) 1007-1047.
- [57] F. Ohnesorge, G. Binnig, True atomic resolution by atomic force microscopy through repulsive and attractive forces, *SCIENCE-NEW YORK THEN WASHINGTON-*, 260 (1993) 1451-1451.
- [58] A. San Paulo, R. Garcia, High-resolution imaging of antibodies by tapping-mode atomic force microscopy: attractive and repulsive tip-sample interaction regimes, *Biophysical Journal*, 78 (2000) 1599-1605.
- [59] I. Horcas, R. Fernández, J. Gomez-Rodriguez, J. Colchero, J. Gómez-Herrero, A. Baro, WSXM: a software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology, *Review of Scientific Instruments*, 78 (2007) 013705.
- [60] M.M. Haridas, J.R. Bellare, Gellability zone for aluminium alkoxides, *Ceramics international*, 25 (1999) 613-616.
- [61] J. Phalippou, L. Kocon, Aérogels Aspects fondamentaux, *Techniques de l'ingénieur. Matériaux fonctionnels*, 1 (2004).
- [62] I. Saadeddin, Preperation and characterization of new transparent conducting oxides based on SnO₂ and In₂ O₃ (indice): ceramics and thin films, in, Bordeaux 1, 2007.

II.1 Introduction

L'augmentation de la population et le développement humain ainsi que les activités agroindustrielles, provoquent une pression grandissante sur les réserves en eau, qui est aujourd'hui une préoccupation majeure. Devant cette pénurie croissante de l'eau, le traitement des eaux usées pour leur réutilisation semble une alternative encourageante. Parmi ces stratégies se trouve l'application des procédés d'oxydation avancée (POA) ayant lieu à température et pression ambiantes. Il s'agit de procédés de traitement oxydatif qui peuvent être regroupés en quatre catégories :

1. Procédés d'oxydation chimique en phase homogène ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ et $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$).
2. Procédés photo-catalytiques en phase homogène et/ou hétérogène ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, O_3/UV , $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ et TiO_2/UV).
3. Procédés d'oxydation sonochimique.
4. Procédés d'oxydation électrochimique.

Ces technologies sont toutes basées sur la production d'entités radicalaires, notamment, les radicaux hydroxyles ($\text{OH}\cdot$) [1-3]. Le traitement photocatalytique se présente donc comme une technologie de choix pour la dépollution et l'intégration de ces eaux usées, car il s'agit d'un système performant, simple et économique (c'est une technique verte par excellence), utilisant dans certains cas la lumière naturelle pour la dégradation des polluants.

La photo-catalyse hétérogène par irradiation d'une surface semi-conductrice avec lumière UV et lumière visible a attiré plus d'attention en raison de son faible coût, en plus de leur traitement efficace pour la dégradation des contaminants organiques dans les eaux usées, la désinfection de l'eau [4, 5]. De nombreuses études ont utilisé avec succès le ZnO et le TiO_2 comme photo-catalyseurs [6, 7].

Les films mince de ZnO possèdent divers avantages par rapport à d'autres matériaux, y compris le non toxicité, le faible coût, la stabilité chimique et un excellent rendement dans les réactions de dégradation photo-catalytiques des composés organique, dans certains cas, le ZnO a une activité photo-catalytique plus élevée que TiO_2 [8-10].

Dans ce chapitre, nous présenterons les principes de la photocatalyse, les paramètres influençant le rendement photocatalytique, ainsi que les applications actuellement développées avec l'oxyde de Zinc (ZnO).

II.2 Procédés d'Oxydation Avancée

Les procédés d'oxydation avancée (*Advanced Oxidation Processes*) ont été définis par Glaze, dès 1987, comme les procédés de traitement d'eau fonctionnant à température et pression proches des conditions ambiantes et qui impliquent la production d'un oxydant secondaire plus puissant à partir d'un oxydant primaire. Ils ont pour objectif d'obtenir des rendements d'oxydation poussés pour les polluants difficiles basés sur la production d'entités radicalaires, notamment, les radicaux hydroxyles (OH^\cdot) dont le pouvoir oxydant est plus important 2.80 V que celui des oxydants classiques [11], tableau II.1.

Tableau II.1 : Potentiel standard de réduction de quelques oxydants en milieu acide [12, 13]

Oxydant	E° (V)
Fluor (F/HF)	3.29
Radical hydrolyse	2.80
Oxygène atomique (O)	2.42
Ozone (O_3)	2.07
Peroxyde d'hydrogène (H_2O_2)	1.77
Permanganate ($\text{MnO}_4^- / \text{MnO}_2$)	1.67
Dioxyde de chlore (ClO_2)	1.50
Chlore gazeux (Cl_2)	1.36

Il existe différents types de production de radicaux [14, 15]. Ce radical hydroxyl peut être produit par des procédés photochimiques et non Photochimiques tableau II.2 [16].

Tableau II .2 : Classification des procédés d'oxydation avancés.

Procédés non-photochimiques	Procédés photochimiques
Oxydation électrochimique	Photolyse de l'eau (UV / H_2O)
Electro-Fenton	Photolyse du peroxyde d'hydrogène (UV / H_2O_2)
Sonolyse	Photolyse de l'ozone (UV / O_3)
Radiolyse UV	UV / H_2O_2 / O_3
Peroxonation (O_3 / H_2O_2)	Photocatalyse hétérogène
Procédé de Fenton (Fe^{2+} / H_2O_2)	Photo-Fenton (Fe^{2+} / H_2O_2 / UV)

Le tableau II.3 ci-dessous reprend le mécanisme de formation des radicaux HO• dans différents POA existants.

Tableau II .3: Mécanisme de formation des radicaux dans différents POA[17].

POV	mécanisme de production des radicaux HO•
Procédé Fenton	$H_2O_2 + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{2+} + HO^\bullet + HO^-$
H ₂ O ₂ / UV	$H_2O_2 \rightarrow 2HO^\bullet$
O ₃ / UV	$H_2O + O_3 \rightarrow H_2O_2 + O_2 \rightarrow 2HO^\bullet + O_2$
O ₃ + catalyseur	$2HO^- + 2O_3 \rightarrow 2HO^\bullet + 2O_2 + O_2^-$
Décharge plasma (en oxygène)	$O_2 + e^- \rightarrow 2O^\bullet + O_2 \rightarrow O_3$ $H_2O + e^- \rightarrow H^\bullet + HO^\bullet + e^-$ $H^\bullet + O_2 \rightarrow HO_2^\bullet \rightarrow H_2O_2 + O_2 \rightarrow 2HO^\bullet + O_2$

Les POA présentent plusieurs avantages :

- Ils permettent de transformer des polluants réfractaires en produits biodégradables qui peuvent être traités par la suite par des méthodes de traitements biologiques moins coûteuses.
- Ils assurent une minéralisation complète de la majorité des polluants en CO₂ et H₂O.
- Ils consomment moins d'énergie que d'autres méthodes telle que l'incinération.
- Ils évitent l'emploi de désinfectants et d'oxydants comme le chlore dont les résidus peuvent avoir des effets néfastes sur la santé.

II.3 La photocatalyse

La photocatalyse s'impose désormais comme une technique innovante pour le traitement de la pollution gazeuse des ambiances intérieures, et notamment l'élimination des odeurs. La photocatalyse est une technologie d'oxydation avancée émergente. Cette technique compte parmi les procédés les plus étudiés ces vingt dernières années. En 1972, Fujishima et Honda ont démontré la décomposition de l'eau par photocatalyse à la surface d'électrode de TiO₂ [18]. Quatre ans plus tard, Carey et al. Réalisèrent la dégradation du biphenyle et du chlorobiphenyle en présence de TiO₂ [19]. Depuis, de nombreux travaux de recherche ont été menés dans le domaine de la photocatalyse, elle est également utilisée pour l'élimination des bactéries, des virus et des champignons.

La photocatalyse repose sur le principe d'activation d'un semi-conducteur à l'aide de l'énergie apportée par la lumière [20, 21]. Le semi-conducteur est considéré comme un catalyseur. Son principe est proche de la catalyse hétérogène où la réaction d'oxydoréduction se passe à la surface du catalyseur. Plusieurs semi-conducteurs ont été testés dans la photocatalyse comme ZnO, ZnS, WO₃, GaP, Fe₂O₃ et CdS [22-26]. Les semi-conducteurs CdS et GaP ont l'avantage d'absorber par rapport au TiO₂ une fraction plus importante du spectre solaire, mais malheureusement ces semi-conducteurs sont instables durant l'oxydation photocatalytique.

Le tableau III.4 ; présente quelques semi-conducteurs ainsi que leur bande d'énergie interdite et la longueur d'onde maximale requise pour leur activation photocatalytique [27].

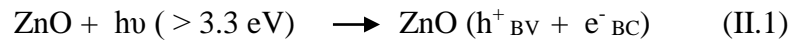
Tableau II.4 : Energie de bande interdite et longueur d'onde d'activation des différents semi-conducteurs.

Semi-conducteurs	Eg (eV)	Longueur d'onde (nm)
CdS	2.50	497
GaP	2.30	540
TiO ₂	3.20	390
WO ₃	2.80	443
ZnO	3.30	390
ZnS	3.70	336
Fe ₂ O ₃	2.20	565

II.3.1 Principe de la photocatalyse hétérogène

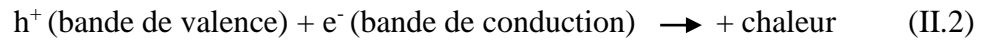
La photocatalyse hétérogène est un processus catalytique qui repose sur l'excitation d'un semi-conducteur (ZnO pour notre cas) par un rayonnement lumineux de longueur d'onde inférieure à 390 nm correspondant à une énergie supérieure ou égale à la largeur de la bande interdite de 3.30 eV, conduisant à l'accélération de la photoréaction en faisant intervenir des réactions entre les paires électron/trou et les produits organiques et inorganiques adsorbés sur la surface du semi-conducteur. De cette absorption résulte une activation du semi-conducteur (ZnO). Sous excitation lumineuse, les électrons (e⁻) de la bande de valence (BV) du ZnO passent vers la bande de conduction (BC), laissant une charge positive ou trou (noté h⁺) dans la BV selon la réaction II.1.

Excitation (réaction II.1)



Ces paires (électron/trou) peuvent se recombiner en quelques nanosecondes [28, 29] en libérant de la chaleur (réaction II.2).

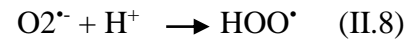
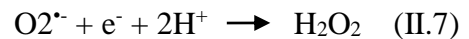
Recombinaison (réaction II.2)



Ou réagir séparément avec des espèces adsorbées à la surface du semi-conducteur. En présence d'eau, les trous (h^+) peuvent réagir avec des donneurs d'électrons tels que H_2O , les anions OH^- et les produits organiques R adsorbés à la surface du semi-conducteur pour produire des espèces oxydantes comme les radicaux hydroxyles OH^\bullet (potentiel d'oxydation 2,8V) et R^\bullet selon les réactions suivantes [30-32]:



Les (e^-) réagissent avec des accepteurs d' e^- tels que le O_2 pour former des radicaux superoxydes $\text{O}_2^{\bullet-}$ et par la suite H_2O_2 figure II.1.



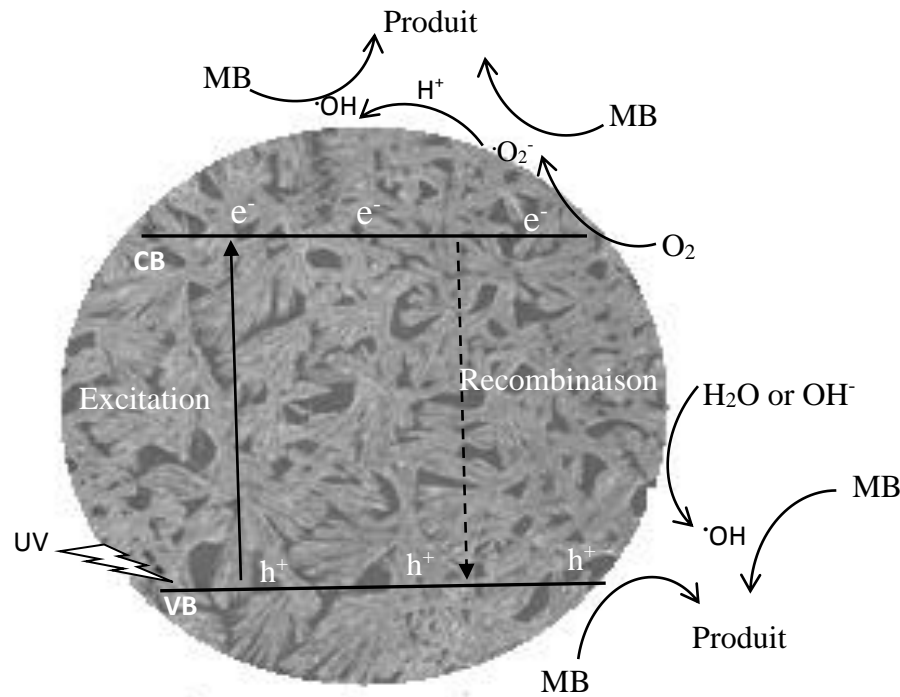


Figure II. 1: Représentation schématique du mécanisme de dégradation photocatalytique.

Ces réactions montrent l'importance de l'eau et de l'oxygène dans le processus photocatalytique [33]. La recombinaison trou/électron est donc le facteur qui limite l'efficacité de cette méthode car il a été montré que la probabilité de recombinaison est d'environ 99.9% [34]. Les radicaux formés réagissent ($OH\cdot$, H_2O_2 , $HO_2\cdot$) avec la molécule de polluant qui conduit à sa décomposition complète.

Ces espèces très réactives enclenchent alors les mécanismes chimiques conduisant à la minéralisation des composés organiques c'est-à-dire leur transformation en dioxyde de carbone (CO_2) et vapeur d'eau (H_2O). En résumé, le processus de la photocatalyse hétérogène peut se décomposer en 5 étapes indépendantes comme tout procédé de catalyse hétérogène [35].

- Transfert des réactifs de la phase fluide vers la surface du catalyseur.
- Adsorption en surface ZnO.
- Réactions en phase adsorbée.
- Désorption des produits intermédiaires et/ou finaux.
- Transfert de ces produits de la région de surface dans la phase fluide.

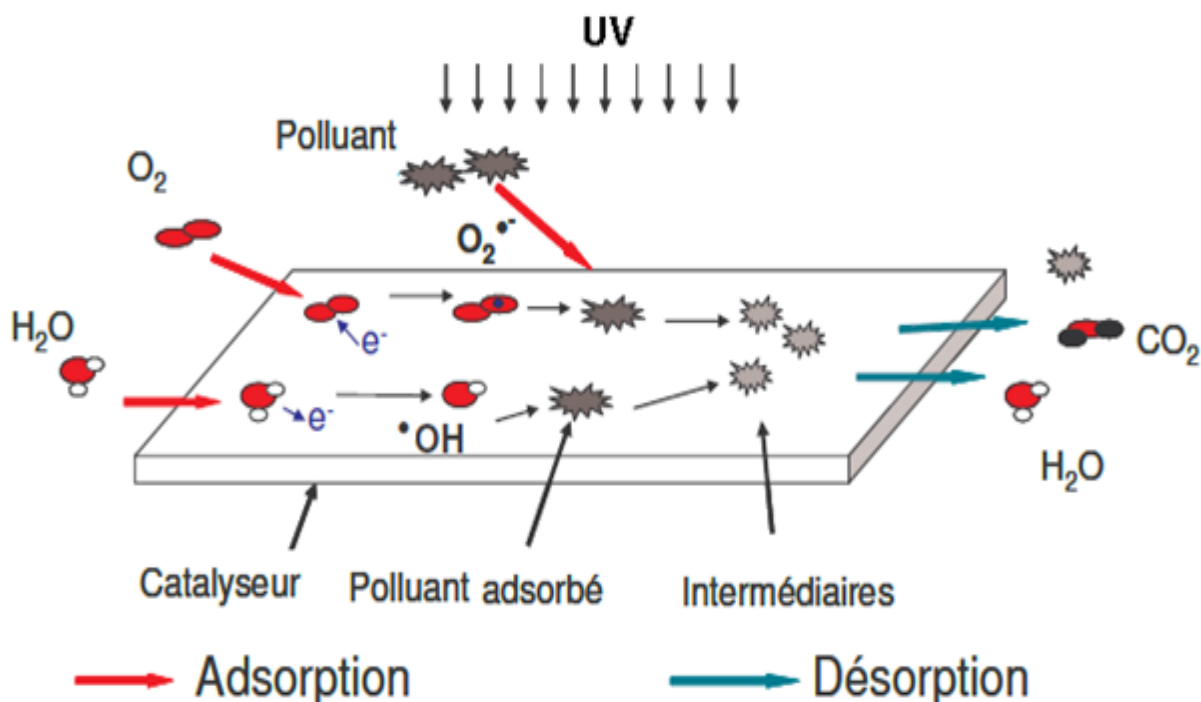


Figure II.2 : Schéma global représentant les étapes de la dégradation photocatalytique.

II.4 Paramètres influençant l'activité catalytique

L'efficacité du traitement photo-catalytique dépend de plusieurs facteurs qui régissent la cinétique de la photocatalyse, liée aux paramètres opératoires et les paramètres structuraux du ZnO ; La concentration en catalyseur, la concentration initiale du polluant, le flux lumineux, la structure cristalline, la taille des particules, la surface spécifique, la composition aqueuse, l'oxygène dissous, La température, le teneur en OH de la surface. Dans ce qui suit nous présentons brièvement les principaux effets de chaque paramètre sur les réactions photocatalytiques.

II.4.1 Influence d'accepteurs d'électrons

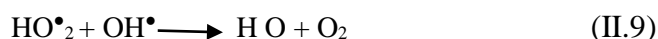
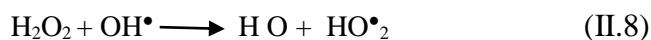
Le principal problème dans le processus photocatalytique est la recombinaison électron-trou. L'existence d'accepteur d'électrons en solution semble être un moyen pour éviter ce problème et le réduire par l'ajout d'accepteurs d'électrons comme H_2O_2 . Car il possède une énergie de réduction importante : 2.20eV . L'ajout d'accepteurs H_2O_2 améliore le taux de dégradation des polluants organiques de plusieurs façons:

- Par transfert de l'électron de la bande de conduction vers H_2O_2

- En induisant une augmentation de la concentration des radicaux hydroxyles en solution OH^\bullet et OH^\cdot .
- En générant d'autres espèces oxydantes afin d'accélérer l'oxydation des composés intermédiaires.

Des recherches dans ce cadre ont montré que l'ajout de H_2O_2 jusqu'à une concentration optimum de 15mmol augmente la décoloration du Reactif Orange 4 de 68 à 92% en 20 min et la dégradation de 70 à 95% en 80 min [36]. De même, une amélioration de la photodégradation du 3-aminophenol (3-AP) a été observée après l'ajout de H_2O_2 en solution.

L'effet du H_2O_2 , sur la cinétique de dégradation, n'est pas toujours positif, Pour de grandes concentrations en peroxyde d'hydrogène, les réactions suivantes se produisent :



A partir de ces deux réactions, on voit bien qu'une grande concentration en H_2O_2 a un effet négatif sur la cinétique de photodégradation. En effet, ces deux réactions consomment les radicaux hydroxyles et hydroperoxydes nécessaires à la photodégradation des molécules organiques.

II.4.2 Influence de la concentration du polluant : modèle de Langmuir-Hinshelwood

La concentration initial de polluant a un effet inverse sur la l'activité photo catalytique. Généralement, la cinétique de dégradation d'un composé suit le modèle de Langmuir- Hinshelwood confirmant le caractère hétérogène du système photocatalytique, ce modèle permet d'évaluer la vitesse de dégradation d'un polluant organique à différentes concentrations. Premièrement, ce modèle a été utilisé pour décrire les réactions gaz-solide et a été amélioré ensuite pour décrire les réactions solide-liquide. Ce modèle est basé sur le calcul de la vitesse de réaction en fonction de la fraction superficielle recouverte par le polluant (θ)[37, 38] :

$$r = - dC / dt = k \theta \quad (\text{II.10})$$

$$\theta = KC/(1+KC) \quad (\text{II.11})$$

$$r = - dC / dt = k \theta = \frac{kKC}{1+KC} \quad (\text{II.12})$$

Avec k est la constante de vitesse réelle et K est la constante d'équilibre d'adsorption L-H.

On peut alors intégrer l'équation (II.12) et on obtient :

$$\ln (C_0/C_t) + K (C_0-C_t) = kKt \quad (\text{II.13})$$

- Si la concentration C_0 (mol / l) est supérieure à $5 \cdot 10^{-3}$, le terme $KC \gg 1$ et Eq. (II.12) sera de zéro ordre et atteint un maximum:

$$(C_0-C_t) = kt \quad (\text{II.14})$$

- Dans le cas contraire, lorsque C_0 (mol / l) $< 10^{-3}$, $KC \ll 1$ est négligé et Eq. (II.12) est une équation de cinétique de pseudo-premier ordre :

$$\ln (C_0/C_t) = K_{app} t \quad (\text{II.15})$$

Avec K_{app} la constant de vitesse apparente.

Ainsi, si l'on trace $\ln (C_0/C_t)$ en fonction du temps, et si la dégradation suit un mécanisme de L-H, une droite est obtenue. La pente de cette droite permet alors de déterminer la constante de vitesse apparente k_{app} . Pour connaître k et K , il est nécessaire de dégrader le substrat à différentes concentrations C_0 . La figure II .3 présente la variation la vitesse de réaction en fonction de la concentration initial du polluant.

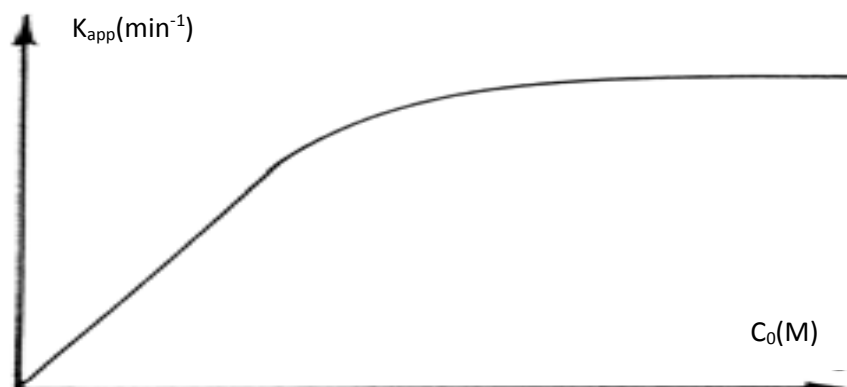


Figure II.3 : Variation de la vitesse de réaction en fonction de la concentration initiale du polluant.

II.4.3 Influence de la concentration du catalyseur

Dans le domaine des faibles concentrations la vitesse de dégradation photocatalytique est directement proportionnelle à la quantité du catalyseur, puis devient indépendante de la concentration du catalyseur [ZnO][35, 39, 40] figure (II.4). La concentration optimale en catalyseur dépend des conditions expérimentales et de la géométrie du photoréacteur. Elle correspond à la quantité optimale du catalyseur pour laquelle un maximum de particules est irradié. Pour des grandes concentrations en catalyseur, la solution devient opaque et un effet d'écran apparaît empêchant la pénétration de la lumière au centre du réacteur et par conséquent affecte le rendement photocatalytique de la réaction. Plusieurs études dans ce cadre [41, 42], malgré les différents résultats obtenus, on observe que la concentration optimale dépend fortement de la géométrie du photoréacteur, du flux photonique incident et également de son chemin optique. Plus la source lumineuse, n'est pas proche de la solution (distance entre la lampe et la solution), plus la concentration optimale augmente. Cela peut être expliqué par la diffraction de la lumière incidente par les particules des catalyseur les plus proches [43].

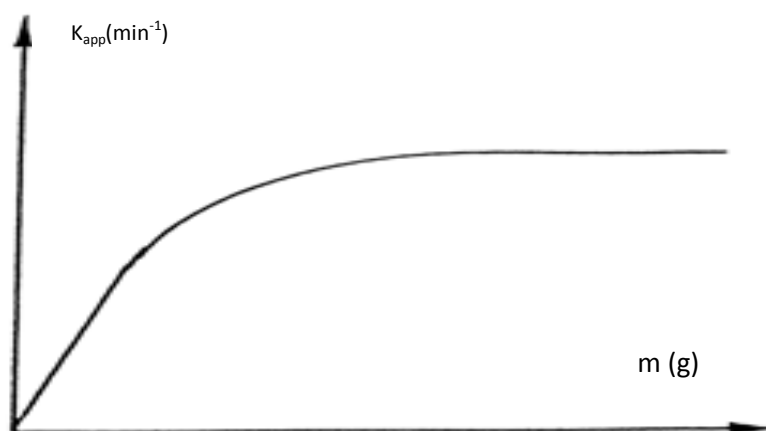


Figure II.4 : Variation de la vitesse de réaction en fonction de la quantité du catalyseur [35].

II.4.4 Influence de la surface spécifique et de la taille des particules

La taille des particules qui est inversement proportionnelle à sa surface spécifique (aire développée par unité de masse de solide photocatalytique) possède une importance primordiale dans le rendement photocatalytique. L'augmentation de la surface spécifique sans changer les propriétés de surface accélère la vitesse de réaction entre les e⁻ et les trous avec le substrat du fait du nombre plus important de molécules adsorbées entourant les paires (e et

trou). Plusieurs études [34, 44-46], montrent que la diminution de la taille des particules (une grande surface spécifique) est suggérée pour diminuer la probabilité de recombinaison des paires électrons trous (e^-/h^+), qui améliore à son tour l'activité photocatalytique.

II.4.5 Influence du flux lumineux

La vitesse de dégradation photocatalytique est proportionnelle au flux lumineux [35, 47] figure II.5. Ceci confirme la nature photo-induite de l'activation du procédé catalytique, avec la participation de charges électriques photo-induites (électrons et trous) au mécanisme réactionnel. En effet, pour un flux lumineux estimé à 20 mW/cm^2 en expériences de laboratoire, la vitesse de réaction est proportionnelle au flux lumineux (ordre 1) ($v = k \Phi$), puis varie en fonction de $\Phi^{1/2}$ ($v = k \Phi^{1/2}$), indiquant qu'une valeur trop élevée du flux lumineux entraîne une augmentation du taux de recombinaison des paires électron-trou.

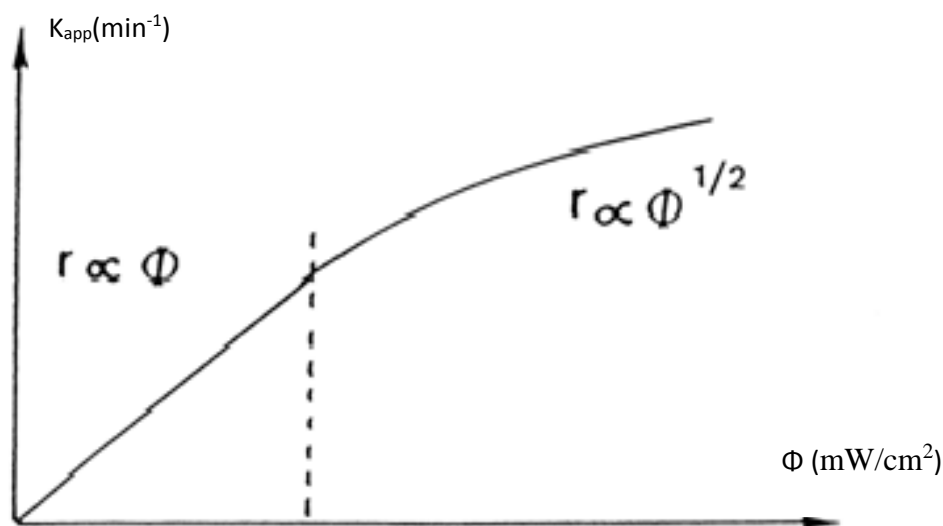


Figure II.5 : Influence du flux photonique sur la cinétique de dégradation Photocatalytique.

II.4.6 Influence de la structure

L'efficacité de photodégradation peut être améliorée grâce à l'évolution de la structure du ZnO. Récemment, les nanostructures de ZnO ont reçu un grand intérêt pour l'étude photocatalytique en raison de leurs caractéristiques prometteuses uniques. Le ZnO nanostructuré peut exister dans diverses morphologies comme, une dimension (1D) nanostructures (nanofils, nanotiges, nanotubes. ..), bidimensionnelles (2D) et trois dimensions (3D) (nanodisque, nanofleur comme, nanocube, Nanooursins) , où sont différentes des surfaces, des plans polaires ou des vacances d'oxygène [48].

Une étude comparative entre l'activité photocatalytique des nanoparticules et des nanofibres du ZnO a révélé que ces derniers ont une activité photocatalytique encore plus élevée que les nanoparticules en raison de leur cristallinité et du rapport surface / volume élevé [49]. Un rapport surface / volume élevé offre de meilleures propriétés physico-chimiques.

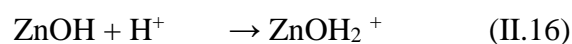
La performance photocatalytique de ZnO nanofleurs a été comparée avec celle de ZnO nanortiges, indiquent que les nanofleurs de ZnO ont une activité photocatalytique significativement plus élevée que les nanortiges de ZnO associées à leur teneur en vacances d'oxygène [50].

La morphologie ZnO nano-feuilles a été construite pour la photodégradation de Rhodamine B. Cette structure tridimensionnelle (3D) pelucheuse offre une grande surface avec des sites plus actifs pour la réaction par rapport à d'autres nanostructures [51].

II.4.7 Influence du pH

Le pH de la solution joue aussi un rôle vital sur l'activité photocatalytique. Le pH n'affecte pas seulement la charge superficielle des particules du catalyseur [52], mais influence également les positions des bandes de conduction et de valence dans un semiconducteur [28]. En outre, les eaux usées industrielles peuvent être évacuées à divers pH, ce qui rend le processus photocatalytique plus compliqué. Généralement, un composé organique est neutre lorsque le pH de la solution est inférieur à sa valeur pKa. Lorsque le pH de la solution est supérieur à la valeur du pKa, le composé est désionisé et existe sous la forme d'une charge négative. De plus, le pH de la solution a un impact sur l'interaction électrostatique entre une surface du catalyseur, les molécules du solvant, le substrat et les radicaux chargés formés pendant un processus de photodégradation. Récemment, Kosmulski (2006) [53] a rapporté une mise à jour des points de charge zéro (pzc) pour certains semiconducteurs. La protonation et la déprotonation des surfaces organiques et photocatalytiques pourraient se produire soit dans des conditions acides, soit dans des conditions alcalines, comme le montrent les réactions suivantes :

pH < pzc



pH > pzc



Par conséquent, la surface du semiconducteur est chargée positivement en dessous de sa valeur pzc et est chargée négativement lorsqu'elle a dépassé son pzc. Les trous photogénérés (h^+) sont les espèces oxydantes prédominantes à faible pH, tandis qu'à neutre ou alcalin, les radicaux hydroxyles jouent un rôle majeur dans l'oxydation des contaminants organiques [54]. Cependant, il faut également noter que les radicaux hydroxyles sont rapidement balayés à pH élevé en raison de l'abondance d'ions hydroxyles qui inhibe sa réaction avec le substrat polluant [55].

II.4.8 Influence de longueur d'onde

Pour l'irradiation UV, son spectre électromagnétique est divisé en 3 régions comme UVA, UVB et UVC, en fonction de sa longueur d'onde émettrice. La gamme UVA a ses longueurs d'onde lumineuses de 320nm à 400 nm (3.10eV à 3.94 eV), tandis que l'UVB a une plage de longueur d'onde de 280nm à 320 nm (3.94eV à 4.43 eV) et UVC germicide va de 100nm à 280 nm (4.43 à 12.4 eV).

En général, le rendement photocatalytique est plus élevé à un rayonnement de 254 nm dû à une plus courte capacité de pénétration du photon à énergie plus élevée, ce qui augmente le nombre de paires électron-trou générées pour la décomposition du polluant cible [56, 57].

II.5 Les efforts pour améliorer le rendement photocatalytique

Deux facteurs ont limité la large utilisation de ZnO dans le domaine de la photocatalyse :

- Sa bande interdite 3.30-3.60 eV (350- 380 nm), il utilise alors 3- 4 % de la lumière du spectre solaire [58].
- Les paires électrons-trous générées par irradiation UV, se recombinent facilement, ce qui les rend moins efficaces vis-à-vis de la photo-dégradation des polluants organiques.

Les efforts pour améliorer les propriétés du catalyseur se sont basées sur la séparation des charges on peut les résumer en deux mécanisme (SC/dopant et SC/SC).

II.5.1 Système semi conducteur / dopant

Le dopage des métaux pourrait contrer le problème de recombinaison en augmentant la séparation des charges entre les électrons et les trous. De plus, les dopants peuvent piéger

des électrons, ce qui réduit les chances de recombinaison électron-trou qui désactive le système photocatalytique [59]. De plus, la génération de radicaux hydroxyle et d'espèces réactives d'oxygène augmentera fortement du fait de l'amélioration de l'efficacité de séparation des charges.

La séparation de la charge se produit d'abord par photo-excitation, mais peut être prolongé en créant des hétéro-jonctions entre deux matériaux. Lorsqu'un métal noble est chargé sur l'oxyde de zinc dans un système ZnO-M, les électrons peuvent être excités par absorption des photons dans le ZnO [60-62], puis attirés par le métal à cause de la différence dans les niveaux d'énergie de Fermi entre le semi conducteur et le métal. La différence du niveau de Fermi et le niveau d'énergie du vide caractérise la fonction de travail pour chaque matériau, est équivalente à un potentiel électrique. Le contact M-SC crée une jonction, appelée la barrière de Schottky ou il existe une différence sensible de niveau d'énergie de Fermi et donc une différence entre les fonction de travail de sortie du métal et de sortie du semi-conducteur [63]. Cette différence crée un champ électrique efficace qui déplace les électrons vers le métal et les trous vers le SC créant un centre de piégeage et une séparation de charge efficace.

La concentration et la nature ionique du dopant, le procédé de synthèse et les conditions opératoires affectent de manière significative la photoactivité du semi-conducteur dopé par un métal. L'introduction de différents types de dopant métalliques dans un semiconducteur, à savoir le dopant anionique, le dopant cationique et le dopant des terres rares seront abordées dans la partie suivante.

II.5.1.1 Dopants anioniques

Comme indiqué dans le tableau II.5, le ZnO dopé par un anion présente une performance de dégradation photocatalytique élevée par rapport à celle du ZnO pur.

Tableau II.5 : Influence d'un dopage anionique sur l'activité photocatalytique de ZnO [64-66].

Dopant	Polluant	Efficacité photocatalytique (%)	
		ZnO pur	ZnO dopé
C (0.4g/l)	Méthyle bleu MB	13.9	42.3
C (1g/l)	Rhodamine B (RhB)	40.0	100
N (0.4g/l)	Méthyle Orange (MO)	20.0	100
N (0.33g/l)	Bisphenol A (BPA)	25.0	93
N (0.1g/l)	Rhodamine 6G (R6G)	05.1	81
S (2.5g/l)	Resorcinol (Rs)	55.0	100

Dans le cas du système N-ZnO, l'existence d'états de N 2p isolés au-dessus de la bande de valence du ZnO augmente sa capacité d'absorption de la lumière visible. Par conséquent, les paires électron-trou photo-générées existent entre les états d'impureté N 2p et la bande de conduction Zn 3d. En outre, la diminution de la bande interdite du système N-ZnO nécessite moins d'énergie pour photo-induire les porteurs de charge (e, h) [67]. De cette manière, les e^-_{CB} photo-générés peuvent être mis en réaction avec de l'oxygène adsorbé en surface pour produire des anions radicaux superoxydes qui sont ensuite convertis en radicaux hydroxyles. Pendant ce temps, les trous (h^+) réagissent avec l'anion hydroxyle adsorbé pour former des radicaux hydroxyles [68].

L'augmentation de l'activité photocatalytique du ZnO dopé au carbone comparativement au ZnO pur peut être due à plusieurs raisons. Tout d'abord, la présence du carbone sur la surface de C-ZnO a augmenté l'adsorption du polluant sur la surface du catalyseur. Deuxièmement, le C-ZnO a montré une absorption UV plus forte par rapport au ZnO pur. En troisième lieu, les lacunes superficielles d'oxygène dans la nanostructure du ZnO ont induit de nouveaux niveaux d'énergie sous la bande de conduction du ZnO [69], où les électrons photo-excités ont été balayés par ces nouveaux niveaux d'énergie et la recombinaison du trou électronique est évitée. Ceux-ci augmentent le nombre de porteurs de charge, ce qui améliore l'efficacité de photodégradation [70-72].

De même, le nombre de lacunes d'oxygène joue un rôle important sur la photoactivité du système ZnO dopé S. Pendant le processus photocatalytique, les lacunes et les défauts d'oxygène deviennent des centres pour piéger des électrons photogénérés. En conséquence, le processus de recombinaison électron-trou est entravé. Par conséquent, plus la quantité de lacune ou de défaut d'oxygène est élevée plus l'activité photocatalytique est améliorée [73].

La figure II.6, illustre le diagramme schématique du mécanisme photocatalytique par un dopant anionique sur la surface de ZnO.

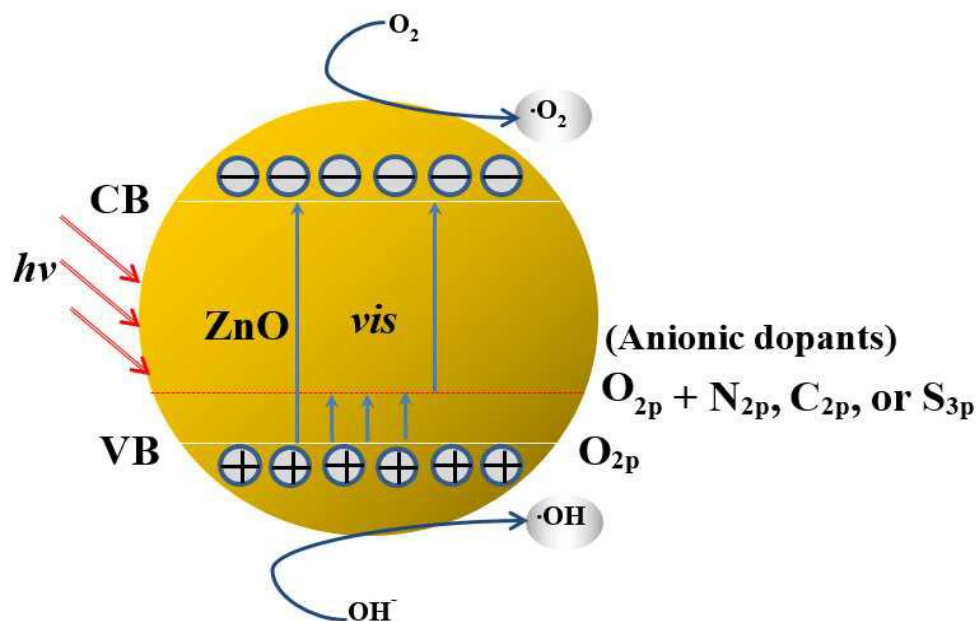


Figure II .6 : Mécanisme photocatalytique par un dopant anionique sur la surface de ZnO.

II.5.1.2 Dopants cationiques

Le ZnO dopé par des dopants cationiques possède une performance de photodégradation importante que le ZnO non dopé. Le dopage cationique est réalisé essentiellement par l'addition de métaux de transition, des éléments du groupe I et du groupe V. Ces dernières années, de nombreuses études photocatalytiques révèlent que le dopant cationique a fortement amélioré l'activité photocatalytique du ZnO, l'influence de divers dopants cationiques sur l'activité photocatalytique du ZnO est résumée dans le tableau II.6.

Tableau II.6 : Influence d'un dopage cationique sur l'activité photocatalytique du ZnO [74-79].

Dopant	polluant	Efficacité photocatalytique (%)	
		ZnO pur	ZnO dopé
Ag (6.7 mol %)	α -ethinylestradiol	53.0	100
Al (10 at. %)	Orange de méthylène (MO)	50.0	95.7
Bi (5.0 M %)	Orange de méthylène (MO)	26.0	46.2
Cd (5 at. %)	Rhodamine B (RhB)	70.0	98
Cu (3.0 wt. %)	Orange de méthylène (MO)	26.0	39
Co (12.0 at. %)	Orange de méthylène (MO)	60.0	70
Sn (1 M %)	Orange de méthylène (MO)	26.0	68
Fe (1.0 M %)	Rhodamine B (RhB)	67.0	94

Lorsqu'un dopant cationique est ajouté ZnO, l'efficacité de photodégradation du ZnO est encore améliorée. Plusieurs localisations sont possibles pour les dopants cationiques: la surface du ZnO, les sites Zn dans le réseau du cristal ZnO et les sites interstitiels du ZnO dans le réseau cristallin. Le dopage affecte le taux de transfert d'électrons interfaciaux et le taux de recombinaison des porteurs de charge, la présence des dopants pourrait également réduire l'énergie d'activation de l'activité photocatalytique, le ZnO dopé par le cation à une valeur d'énergie de gap inférieure par rapport au ZnO non dopé. Lorsque des dopants cationiques ont été introduits comme impuretés dans le réseau cristallin du ZnO, des niveaux d'énergie supplémentaires sont ajoutés au nouveau photocatalyseur. L'excitation des électrons est efficace même avec des photons d'énergie inférieure. De plus, les éléments incorporés agissent comme des pièges à électrons, qui suppriment la recombinaison des trous photogénérés et des électrons. Les dopants peuvent étendre la gamme d'absorption de la lumière et améliorer la photoréponse du ZnO chargé de cation dans la gamme de la lumière

visible. Le diagramme schématique du mécanisme photocatalytique par un dopant cationique sur la surface du ZnO est représenté dans la figure II.7.

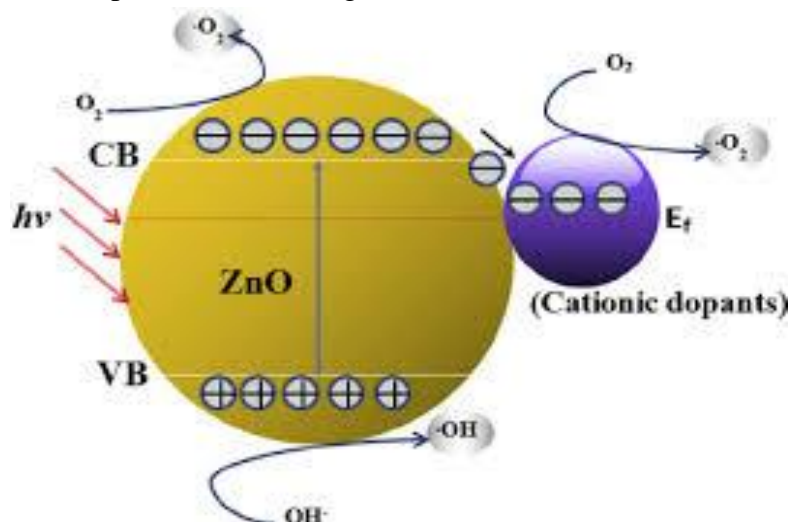


Figure II .7 : Mécanisme photocatalytique par un dopant cationique sur la surface du ZnO .

II.5.1.3 Dopants de terres rares

Les terres rares (RE), sont des dopants élégants pour la photodégradation des polluants organiques. Récemment, le photocatalyseur dopé par les terres rares a reçu beaucoup d'attention. Les propriétés photocatalytiques et redox uniques de RE sont importantes pour favoriser les propriétés de surface et l'activité de transfert d'électrons du photocatalyseur. Le ZnO dopé avec RE présente une meilleure activité photocatalytique par rapport au ZnO non dopé. Le tableau II.7 résume les littératures des études d'efficacité photocatalytique des ZnO non dopés et dopés avec RE.

Tableau II.7 : Influence d'un dopage terres rares sur l'activité photocatalytique du ZnO [80-84].

Dopant	polluant	Efficacité photocatalytique (%)	
		ZnO pur	ZnO dope
Ce (2 at. %)	Phenol	60	78
Er (4.8% M)	bleu de Méthylène MB	69.3	97.7
Eu (1 mol %)	Orange de méthylène	75.7	95.3
Gd (0.05 mol %)	Rhodamine B (RhB)	70	100
Nd (0.04 mol %)	Rhodamine B (RhB)	70	100
Sm (1 at. %)	2,4-dichlorophenol	72.2	98.8

Les ZnO dopés ont des valeurs d'énergie de gap inférieures par rapport à celle du ZnO non dopé dû au dopage (présence d'impureté dans le ZnO). Sous irradiation, plus d'électrons sont induits et transférés vers la bande de conduction. Ces électrons photogénérés réagissent avec des molécules d'oxygène pour former des anions superoxyde. RE sur les surfaces de ZnO a réduit la fonction de travail des interfaces d'oxygène adsorbées qui pourraient améliorer la capacité d'absorption de l'oxygène. Des espèces oxydantes plus fortes telles que les radicaux hydroxyles, peroxy et superoxy sont produites et augmentent donc la vitesse de photodégradation des contaminants organiques. L'intensité de luminescence du ZnO dopé de RE a également augmenté. Les RE ajoutés agissent comme des centres luminescents qui pourraient améliorer efficacement la propriété de luminescence du ZnO dopé. Les dopants RE jouent également le rôle de sites de piégeage pour les électrons et favorisent ainsi la séparation des électrons et des trous photogénérés, ce qui conduit à une efficacité photocatalytique élevée (figure II.8).

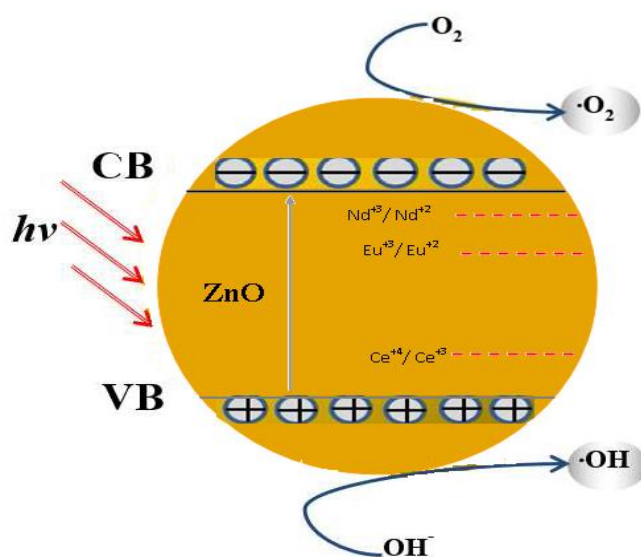


Figure II.8 : Mécanisme de dégradation photocatalytique par un photocatalyseur terre rare-ZnO.

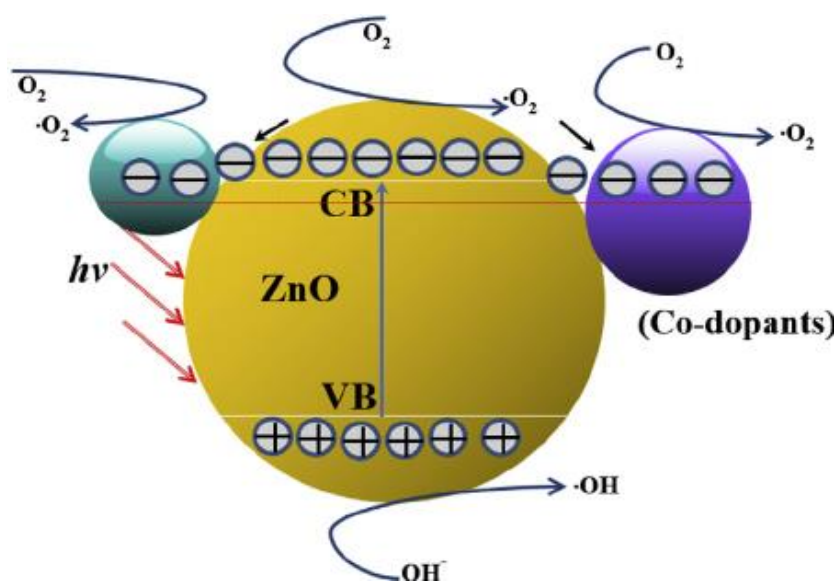
II.5.1.4 le Co-dopage

La recombinaison rapide des paires électron-trou peut aussi être contrée par la présence de co-dopants tableau II.8.

Tableau II.8 : Influence du co- dopage sur l'activité photocatalytique du ZnO [85-88].

Co dopage	polluant	Efficacité photocatalytique (%)			
		ZnO	M ₁	M ₂	M ₁ -M ₂ -ZnO
M₁-M₂-ZnO					
Ag-Au-ZnO	bleu de Méthylène MB	83.9	94.9	88.9	~100
Ce-Ag-ZnO	Napthol Blue Black	53.0	61.2	60.1	100
Ni-Th-ZnO	bleu de méthylène	55	79.0	65.0	93.0
Zr-Ag-ZnO	Reactive Red 120	71.1	71.1	70.6	~100
Zr-Ag-ZnO	Acid Black 1	43.8	59	63.9	100

Il est évident que l'efficacité de photodégradation des co-dopants-ZnO est supérieure au système ZnO dopant simple. Ceci est dû au fait que les co-dopants piègeront simultanément l'électron photogénéré de la bande de conduction du ZnO et réduiront ensuite la vitesse de recombinaison du trou d'électrons figure II.9. Par conséquent, la génération photo-induite de paires électron-trou continuera et produira une grande quantité d'anions radicaux superoxydes ($O_2^{\cdot -}$) hautement actifs et de radicaux hydroxyles (OH^{\cdot}), ce qui augmente l'efficacité de la photo-décomposition des polluant.

**Figure II.9** : Mécanisme de dégradation par système co-dopants-ZnO.

II.5.2 Système semi conducteur / semi conducteur

Outre le dopage métallique, le semiconducteur couplé a prouvé l'amélioration de la séparation des charges (électron-trou), ce qui augmente la durée de vie des porteurs de charge et réduit par conséquent leur recombinaison. Le tableau II.9 montre l'amélioration de l'efficacité de photodégradation par le système de couplage ZnO/semiconducteur. L'utilisation d'un système à deux semi-conducteurs exige que le second SC ait une fonction de travail plus élevée et ainsi un niveau d'énergie de Fermi plus bas que le premier SC, de sorte que chacun doit être choisi avec soin pour satisfaire à ces conditions [13]. Deux types de systèmes sont possibles : les radiations incidentes sont absorbées par un seul matériau ou par les deux matériaux à la fois.

- Dans le cas où les deux semi-conducteurs sont excités par une irradiation à < 390 nm, il y a création de charges au sein des deux semi-conducteurs. Tandis que l'électron de la bande de conduction du semi-conducteur ajouté est transféré au ZnO, le trou formé dans le ZnO est transféré dans la bande de valence de l'autre semi-conducteur. Ce système permet donc une séparation des charges efficace et l'augmentation de la durée de vie des charges photo-induites. L'excès de trous à la surface du semi-conducteur ajouté oxyde les composés adsorbés alors que les électrons présents à la surface du ZnO engendrent la formation d'espèces réactives oxydantes figure II.10.

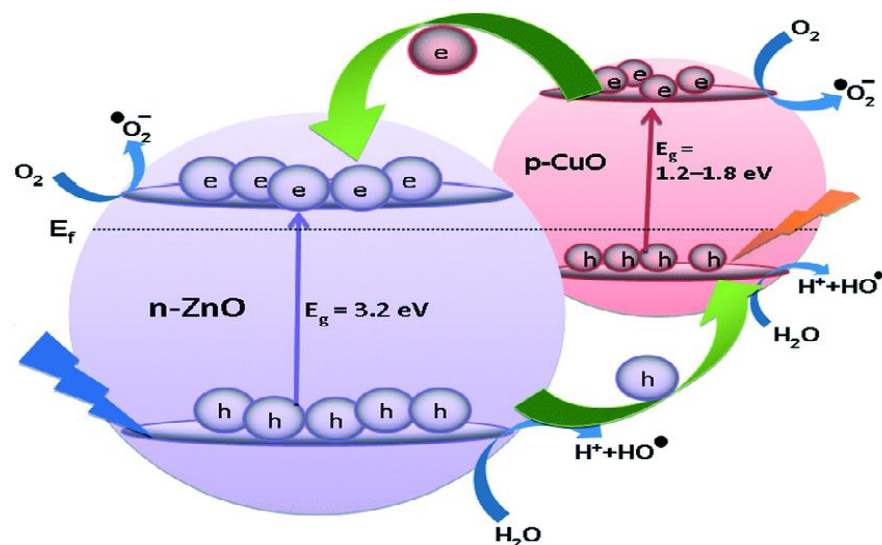


Figure II.10 : Excitation des deux semi conducteur [89, 90].

- Dans le cas où seulement le semi-conducteur à bande interdite la plus faible est irradié, le transfert d'électrons dans la bande de conduction du ZnO est possible à des longueurs d'onde supérieures à la longueur d'onde d'absorption maximale du ZnO figure II.11.

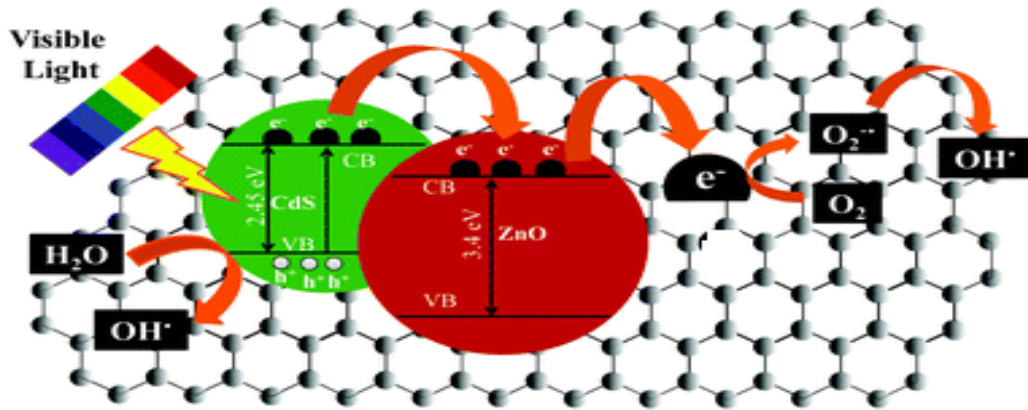


Figure II.11 : Excitation d'un matériau composite à base de ZnO par irradiation d'un seul semi-conducteur sous lumière visible [91].

Les semi-conducteurs doivent être judicieusement choisis en fonction de la valeur de la largeur de leur bande interdite mais aussi par rapport à la position énergétique de leurs bandes de conduction et de valence (cf chapitre 1). Plus précisément, le niveau d'énergie de Fermi du second matériau (métal ou semi-conducteur) doit être légèrement inférieur à celui du matériau primaire, de sorte qu'il existe une différence de fonction de travail à la jonction entre les deux matériaux pour créer un champ électrique efficace. Lorsque ceci est le cas, les électrons photo-excités dans la bande de conduction du premier matériau ont la capacité de se transférer à la bande de conduction du matériau secondaire (ou piégé par le métal dopant), cela tire les électrons loin du premier matériau, et conserve les trous photo-générés libres pour une longue période afin de continuer à dégrader les polluants et d'améliorer les performances photo-catalytique du matériau. Une séparation des charges efficace peut également être obtenue par l'intermédiaire du dopage au sein du ZnO.

Tableau II.9 : Influence de système SC/SC sur l'activité photocatalytique du ZnO
[71, 92-95].

SC/SC	polluant	ZnO	SC/SC
CdS / ZnO (1:3)	Rhodamine B (RhB)	45	100
CeO₂ / ZnO (1:5)	Rhodamine B (RhB)	82.3	98
ZrO₂/ZnO	Dimethyl phthalate	40.0	80.0
CuO/ZnO (1:2)	Rhodamine B (RhB)	37.0	100
SnO₂ / ZnO (1:2)	bleu de Méthylène MB	35.0	~ 60.0
TiO₂ / ZnO (80:20)	4-chlorophenol	75.0	100
TiO₂/ZnO = (0.8 g/L)	bleu de Méthylène MB	35.0	70.0
SiO₂/ZnO (5 wt.%)	Rhodamine B (RhB)	47.0	93.0

II.6. Conclusion

La photocatalyse hétérogène est un procédé chimique de dépollution très puissant qui permet une destruction totale de tout polluant organique. Ce procédé semble aussi bien adapté à l'utilisation à l'intérieur des lieux fermés, comme pour la désodorisation ou la désinfection que pour des applications extérieures.

Sur le plan pratique aussi bien à l'échelle du laboratoire ou industrielle concernant l'efficacité de la photocatalyse comme moyen de dépollution, la cinétique des dégradations dépend de cinq principaux facteurs qu'il faudrait optimiser.

- la géométrie du catalyseur mis en jeu lorsque ce dernier est sous forme de couches minces.
- la longueur d'onde du rayonnement lumineux ; la nature de la source d'irradiation.
- l'intensité du rayonnement lumineux.
- la matrice dans laquelle se trouve le polluant ainsi que sa concentration initiale.
- la géométrie et les dimensions du réacteur.

Bibliographie

- [1] F. Zaviska, P. Drogui, G. Mercier, J.-F. Blais, Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels: Application à la dégradation des polluants réfractaires, *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science*, 22 (2009) 535-564.
- [2] O. Legrini, E. Oliveros, A. Braun, Photochemical processes for water treatment, *Chemical reviews*, 93 (1993) 671-698.
- [3] G. Crini, P.-M. Badot, Traitement et épuration des eaux industrielles polluées: procédés membranaires, bioadsorption et oxydation chimique, Presses Univ. Franche-Comté, 2007.
- [4] G. Kenanakis, Z. Giannakoudakis, D. Vernardou, C. Savvakis, N. Katsarakis, Photocatalytic degradation of stearic acid by ZnO thin films and nanostructures deposited by different chemical routes, *Catalysis Today*, 151 (2010) 34-38.
- [5] U.I. Gaya, A.H. Abdullah, Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: a review of fundamentals, progress and problems, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 9 (2008) 1-12.
- [6] P. Kajitvichyanukul, J. Ananpattarachai, S. Pongpom, Sol-gel preparation and properties study of TiO₂ thin film for photocatalytic reduction of chromium (VI) in photocatalysis process, *Science and Technology of Advanced Materials*, 6 (2005) 352-358.
- [7] J. Lv, W. Gong, K. Huang, J. Zhu, F. Meng, X. Song, Z. Sun, Effect of annealing temperature on photocatalytic activity of ZnO thin films prepared by sol-gel method, *Superlattices and Microstructures*, 50 (2011) 98-106.
- [8] F. Lu, W. Cai, Y. Zhang, ZnO hierarchical micro/nanoarchitectures: solvothermal synthesis and structurally enhanced photocatalytic performance, *Advanced Functional Materials*, 18 (2008) 1047-1056.
- [9] S. Sakthivel, B. Neppolian, M. Shankar, B. Arabindoo, M. Palanichamy, V. Murugesan, Solar photocatalytic degradation of azo dye: comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and TiO₂, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 77 (2003) 65-82.
- [10] M. Bizarro, A. Sánchez-Arzate, I. Garduno-Wilches, J. Alonso, A. Ortiz, Synthesis and characterization of ZnO and ZnO: Al by spray pyrolysis with high photocatalytic properties, *Catalysis today*, 166 (2011) 129-134.
- [11] M.A. Malik, A. Ghaffar, S.A. Malik, Water purification by electrical discharges, *Plasma Sources Science and Technology*, 10 (2001) 82.

- [12] M. Haddou, Dégradation de dérivés de l'acide benzoïque par les procédés d'oxydation avancée en phase homogène et hétérogène: procédés Fenton, photo-Fenton et photocatalyse, in, Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier, 2010.
- [13] F. Bensouici, Caractérisation des couches minces d'oxyde de titane obtenues par le procédé sol-gel, in, 2014.
- [14] P.R. Gogate, A.B. Pandit, A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions, *Advances in Environmental Research*, 8 (2004) 501-551.
- [15] P.R. Gogate, A.B. Pandit, A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods, *Advances in Environmental Research*, 8 (2004) 553-597.
- [16] S. Helali, Application de la photocatalyse pour la dégradation des polluants chimiques et bactériologiques dans l'eau en utilisant des catalyseurs irradiés par des photons de lumière naturelle ou artificielle (UV-A/UV-B), in, Université Claude Bernard-Lyon I, 2012.
- [17] O. Lesage, Développement d'un procédé d'oxydation avancée pour le traitement d'effluents aqueux contaminés par des polluants réfractaires: étude d'un procédé de décharge plasma à pression atmosphérique couplé à un catalyseur supporté, in, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2014.
- [18] A. Fujishima, Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode, *Nature*, 238 (1972) 37-38.
- [19] J.H. Carey, J. Lawrence, H.M. Tosine, Photodechlorination of PCB's in the presence of titanium dioxide in aqueous suspensions, *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 16 (1976) 697-701.
- [20] Q. Huo, D.I. Margolese, U. Ciesla, D.G. Demuth, P. Feng, T.E. Gier, P. Sieger, A. Firouzi, B.F. Chmelka, Organization of organic molecules with inorganic molecular species into nanocomposite biphasic arrays, *Chemistry of Materials*, 6 (1994) 1176-1191.
- [21] N. Idrissi-Kandri, A. Ayral, M. Klotz, P.-A. Albouy, A. El Mansouri, A. Van der Lee, C. Guizard, Porous alumina thin layers using mesophase templating, *Materials Letters*, 50 (2001) 57-60.
- [22] S. Chatterjee, S. Sarkar, S. Bhattacharyya, Photodegradation of phenol by visible light in the presence of colloidal Fe₂O₃, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 81 (1994) 199-203.
- [23] S. Feng, J. Zhao, Z. Zhu, Kinetically restraining aggregation of ZnS nanocrystals and the effect on photocatalysis, *Materials Science and Engineering: B*, 150 (2008) 116-120.

- [24] M. Qamar, M. Gondal, Z. Yamani, Synthesis of highly active nanocrystalline WO₃ and its application in laser-induced photocatalytic removal of a dye from water, *Catalysis Communications*, 10 (2009) 1980-1984.
- [25] B. Neppolian, S. Sakthivel, B. Arabindoo, M. Palanichamy, V. Murugesan, Degradation of textile dye by solar light using TiO₂ and ZnO photocatalysts, *Journal of Environmental Science & Health Part A*, 34 (1999) 1829-1838.
- [26] J.M. Herrmann, C. Guillard, M. Arguello, A. Agüera, A. Tejedor, L. Piedra, A. Fernandez-Alba, Photocatalytic degradation of pesticide pirimiphos-methyl: Determination of the reaction pathway and identification of intermediate products by various analytical methods, *Catalysis Today*, 54 (1999) 353-367.
- [27] S.M. Rodríguez, P.S. de Almería, Solar Photocatalytic Decomposition of Pentachlorophenol Dissolved in Water, CIEMAT, 1999.
- [28] M.N. Chong, B. Jin, C.W. Chow, C. Saint, Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review, *Water research*, 44 (2010) 2997-3027.
- [29] A. SMARA, H. TISSAOUI, R. DJELLABI, S. HAZOURLI, R. DELIMI, Contribution à L'Élimination des Polluants Organiques et Minéraux des Effluents Industriels: Cas de l'enap (Souk Ahras), (2011).
- [30] N. Huang, J. Shu, Z. Wang, M. Chen, C. Ren, W. Zhang, One-step pyrolytic synthesis of ZnO nanorods with enhanced photocatalytic activity and high photostability under visible light and UV light irradiation, *Journal of Alloys and Compounds*, 648 (2015) 919-929.
- [31] M. Bizarro, High photocatalytic activity of ZnO and ZnO: Al nanostructured films deposited by spray pyrolysis, *Applied Catalysis B: Environmental*, 97 (2010) 198-203.
- [32] A. Babuponnusami, K. Muthukumar, Advanced oxidation of phenol: a comparison between Fenton, electro-Fenton, sono-electro-Fenton and photo-electro-Fenton processes, *Chemical Engineering Journal*, 183 (2012) 1-9.
- [33] Y. Inel, A.N. Ökte, Photocatalytic degradation of malonic acid in aqueous suspensions of titanium dioxide: an initial kinetic investigation of CO₂ photogeneration, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 96 (1996) 175-180.
- [34] G. Rothenberger, J. Moser, M. Graetzel, N. Serpone, D.K. Sharma, Charge carrier trapping and recombination dynamics in small semiconductor particles, *Journal of the American Chemical Society*, 107 (1985) 8054-8059.
- [35] J.-M. Herrmann, Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, *Catalysis today*, 53 (1999) 115-129.

- [36] M. Muruganandham, M. Swaminathan, Photocatalytic decolourisation and degradation of Reactive Orange 4 by TiO₂-UV process, *Dyes and pigments*, 68 (2006) 133-142.
- [37] P. Jongnavakit, P. Amornpitoksuk, S. Suwanboon, N. Ndiege, Preparation and photocatalytic activity of Cu-doped ZnO thin films prepared by the sol-gel method, *Applied Surface Science*, 258 (2012) 8192-8198.
- [38] J.P.S. Valente, P.M. Padilha, A.O. Florentino, Studies on the adsorption and kinetics of photodegradation of a model compound for heterogeneous photocatalysis onto TiO₂, *Chemosphere*, 64 (2006) 1128-1133.
- [39] D.D. Dionysiou, M.T. Suidan, E. Bekou, I. Baudin, J.-M. Laîné, Effect of ionic strength and hydrogen peroxide on the photocatalytic degradation of 4-chlorobenzoic acid in water, *Applied Catalysis B: Environmental*, 26 (2000) 153-171.
- [40] S. Parra, J. Olivero, C. Pulgarin, Relationships between physicochemical properties and photoreactivity of four biorecalcitrant phenylurea herbicides in aqueous TiO₂ suspension, *Applied Catalysis B: Environmental*, 36 (2002) 75-85.
- [41] A. Mills, R.H. Davies, D. Worsley, Water purification by semiconductor photocatalysis, *Chemical Society Reviews*, 22 (1993) 417-425.
- [42] V.K. Pareek, A.A. Adesina, Light intensity distribution in a photocatalytic reactor using finite volume, *AIChE journal*, 50 (2004) 1273-1288.
- [43] Z. Razika, Etude de la transformation photocatalytique de deux herbicides de la famille des phenylurees (linuron et monolinuron) en solution aqueuse couplage du procédé avec les ultrasons, (2016).
- [44] S.I. Shah, C. Huang, J. Chen, D. Doren, M. Barteau, Semiconductor metal oxide nanoparticles for visible light photocatalysis, in: *Proceedings of the NSF Nanoscale Science and Engineering Grantees Conference*, Arlington, VA, USA, 2003, pp. 16-18.
- [45] G. Cappelletti, C. Bianchi, S. Ardizzone, Nano-titania assisted photoreduction of Cr (VI): the role of the different TiO₂ polymorphs, *Applied Catalysis B: Environmental*, 78 (2008) 193-201.
- [46] A. Piscopo, Contribution à l'étude de la photocatalyse hétérogène pour le traitement de l'eau, in, Thèse, Metz, 2002.
- [47] D.F. Ollis, E. Pelizzetti, N. Serpone, Photocatalyzed destruction of water contaminants, *Environmental Science & Technology*, 25 (1991) 1522-1529.
- [48] L. Xu, Y.-L. Hu, C. Pelligra, C.-H. Chen, L. Jin, H. Huang, S. Sithambaram, M. Aindow, R. Joesten, S.L. Suib, ZnO with different morphologies synthesized by solvothermal methods for enhanced photocatalytic activity, *Chemistry of Materials*, 21 (2009) 2875-2885.

- [49] H. Zhou, S.S. Wong, A facile and mild synthesis of 1-D ZnO, CuO, and α -Fe₂O₃ nanostructures and nanostructured arrays, *Acs Nano*, 2 (2008) 944-958.
- [50] Y. Wang, X. Li, N. Wang, X. Quan, Y. Chen, Controllable synthesis of ZnO nanoflowers and their morphology-dependent photocatalytic activities, *Separation and Purification Technology*, 62 (2008) 727-732.
- [51] Y. Lai, M. Meng, Y. Yu, One-step synthesis, characterizations and mechanistic study of nanosheets-constructed fluffy ZnO and Ag/ZnO spheres used for Rhodamine B photodegradation, *Applied Catalysis B: Environmental*, 100 (2010) 491-501.
- [52] M.M. Haque, M. Muneer, D.W. Bahnemann, Semiconductor-mediated photocatalyzed degradation of a herbicide derivative, chlorotoluron, in aqueous suspensions, *Environmental science & technology*, 40 (2006) 4765-4770.
- [53] M. Kosmulski, pH-dependent surface charging and points of zero charge: III. Update, *Journal of Colloid and Interface Science*, 298 (2006) 730-741.
- [54] C. Shifu, C. Gengyu, Photocatalytic degradation of organophosphorus pesticides using floating photocatalyst TiO₂·SiO₂/beads by sunlight, *Solar Energy*, 79 (2005) 1-9.
- [55] A. Davis, C. Huang, Removal of phenols from water by a photocatalytic oxidation process, *Water Science and Technology*, 21 (1989) 455-464.
- [56] B. Bayarri, M. Abellán, J. Giménez, S. Esplugas, Study of the wavelength effect in the photolysis and heterogeneous photocatalysis, *Catalysis Today*, 129 (2007) 231-239.
- [57] I.J. Ochuma, R.P. Fishwick, J. Wood, J.M. Winterbottom, Optimisation of degradation conditions of 1, 8-diazabicyclo [5.4. 0] undec-7-ene in water and reaction kinetics analysis using a cocurrent downflow contactor photocatalytic reactor, *Applied Catalysis B: Environmental*, 73 (2007) 259-268.
- [58] A.L. Linsebigler, G. Lu, J.T. Yates Jr, Photocatalysis on TiO₂ surfaces: principles, mechanisms, and selected results, *Chemical reviews*, 95 (1995) 735-758.
- [59] E. Sanchez, T. Lopez, Effect of the preparation method on the band gap of titania and platinum-titania sol-gel materials, *Materials Letters*, 25 (1995) 271-275.
- [60] M. Bizarro, E. Martínez-Padilla, Visible light responsive photocatalytic ZnO: Al films decorated with Ag nanoparticles, *Thin Solid Films*, 553 (2014) 179-183.
- [61] M. Ahmad, S. Yingying, A. Nisar, H. Sun, W. Shen, M. Wei, J. Zhu, Synthesis of hierarchical flower-like ZnO nanostructures and their functionalization by Au nanoparticles for improved photocatalytic and high performance Li-ion battery anodes, *Journal of Materials Chemistry*, 21 (2011) 7723-7729.

- [62] P. Pawinrat, O. Mekasuwandumrong, J. Panpranot, Synthesis of Au–ZnO and Pt–ZnO nanocomposites by one-step flame spray pyrolysis and its application for photocatalytic degradation of dyes, *Catalysis Communications*, 10 (2009) 1380-1385.
- [63] National Environmental Policy Act of 1969, in: U.S.C., 1994, pp. 102-105.
- [64] O. Haibo, H.J. Feng, L. Cuiyan, C. Liyun, F. Jie, Synthesis of carbon doped ZnO with a porous structure and its solar-light photocatalytic properties, *Materials Letters*, 111 (2013) 217-220.
- [65] S. Sun, X. Chang, X. Li, Z. Li, Synthesis of N-doped ZnO nanoparticles with improved photocatalytic activity, *Ceramics International*, 39 (2013) 5197-5203.
- [66] A.B. Patil, K.R. Patil, S.K. Pardeshi, Ecofriendly synthesis and solar photocatalytic activity of S-doped ZnO, *Journal of Hazardous Materials*, 183 (2010) 315-323.
- [67] M. Batzill, E.H. Morales, U. Diebold, Influence of nitrogen doping on the defect formation and surface properties of TiO₂ rutile and anatase, *Physical review letters*, 96 (2006) 026103.
- [68] K. Nagaveni, M. Hegde, N. Ravishankar, G. Subbanna, G. Madras, Synthesis and structure of nanocrystalline TiO₂ with lower band gap showing high photocatalytic activity, *Langmuir*, 20 (2004) 2900-2907.
- [69] Y. Guo, H. Wang, C. He, L. Qiu, X. Cao, Uniform carbon-coated ZnO nanorods: microwave-assisted preparation, cytotoxicity, and photocatalytic activity, *Langmuir*, 25 (2009) 4678-4684.
- [70] Y. Lai, M. Meng, Y. Yu, X. Wang, T. Ding, Photoluminescence and photocatalysis of the flower-like nano-ZnO photocatalysts prepared by a facile hydrothermal method with or without ultrasonic assistance, *Applied Catalysis B: Environmental*, 105 (2011) 335-345.
- [71] C. Li, R. Chen, X. Zhang, S. Shu, J. Xiong, Y. Zheng, W. Dong, Electrospinning of CeO₂–ZnO composite nanofibers and their photocatalytic property, *Materials Letters*, 65 (2011) 1327-1330.
- [72] U.N. Maiti, S. Maiti, K.K. Chattopadhyay, An ambient condition, one pot route for large scale production of ultrafine (< 15 nm) ZnO nanowires from commercial zinc exhibiting excellent recyclable catalytic performance: Approach extendable to CuO nanostructures, *CrystEngComm*, 14 (2012) 640-647.
- [73] L.-C. Chen, Y.-J. Tu, Y.-S. Wang, R.-S. Kan, C.-M. Huang, Characterization and photoreactivity of N-, S-, and C-doped ZnO under UV and visible light illumination, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 199 (2008) 170-178.

- [74] S. Yi, J. Cui, S. Li, L. Zhang, D. Wang, Y. Lin, Enhanced visible-light photocatalytic activity of Fe/ZnO for rhodamine B degradation and its photogenerated charge transfer properties, *Applied Surface Science*, 319 (2014) 230-236.
- [75] W. Xiaoliang, D. Shihua, P. Yong, X. Qin, L. Yun, Study of the photocatalytic activity of Na and Al-doped ZnO powders, *Ferroelectrics*, 455 (2013) 90-96.
- [76] Y. Zhai, J. Li, X. Fang, X. Chen, F. Fang, X. Chu, Z. Wei, X. Wang, Preparation of cadmium-doped zinc oxide nanoflowers with enhanced photocatalytic activity, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 26 (2014) 225-230.
- [77] J. bo Zhong, J. zhang Li, Y. Lu, X. yang He, J. Zeng, W. Hu, Y. cheng Shen, Fabrication of Bi³⁺-doped ZnO with enhanced photocatalytic performance, *Applied Surface Science*, 258 (2012) 4929-4933.
- [78] Y. Li, Y. Wang, L. Liu, D. Wang, W. Zhang, Ag/ZnO hollow sphere composites: reusable photocatalyst for photocatalytic degradation of 17 α -ethinylestradiol, *Environmental Science and Pollution Research*, 21 (2014) 5177-5186.
- [79] M. Ahmad, E. Ahmed, Z. Hong, X. Jiao, T. Abbas, N. Khalid, Enhancement in visible light-responsive photocatalytic activity by embedding Cu-doped ZnO nanoparticles on multi-walled carbon nanotubes, *Applied Surface Science*, 285 (2013) 702-712.
- [80] O. Yayapao, T. Thongtem, A. Phuruangrat, S. Thongtem, Ultrasonic-assisted synthesis of Nd-doped ZnO for photocatalysis, *Materials Letters*, 90 (2013) 83-86.
- [81] Y. Zong, Z. Li, X. Wang, J. Ma, Y. Men, Synthesis and high photocatalytic activity of Eu-doped ZnO nanoparticles, *Ceramics International*, 40 (2014) 10375-10382.
- [82] J.-C. Sin, S.-M. Lam, K.-T. Lee, A.R. Mohamed, Preparation of rare earth-doped ZnO hierarchical micro/nanospheres and their enhanced photocatalytic activity under visible light irradiation, *Ceramics International*, 40 (2014) 5431-5440.
- [83] J.-C. Sin, S.-M. Lam, K.-T. Lee, A.R. Mohamed, Photocatalytic performance of novel samarium-doped spherical-like ZnO hierarchical nanostructures under visible light irradiation for 2, 4-dichlorophenol degradation, *Journal of colloid and interface science*, 401 (2013) 40-49.
- [84] S. Kumar, P. Sahare, Gd³⁺ incorporated ZnO nanoparticles: a versatile material, *Materials research bulletin*, 51 (2014) 217-223.
- [85] B. Subash, B. Krishnakumar, M. Swaminathan, M. Shanthi, Highly efficient, solar active, and reusable photocatalyst: Zr-loaded Ag-ZnO for reactive red 120 dye degradation with synergistic effect and dye-sensitized mechanism, *Langmuir*, 29 (2013) 939-949.

- [86] B. Subash, B. Krishnakumar, R. Velmurugan, M. Swaminathan, M. Shanthi, Synthesis of Ce co-doped Ag–ZnO photocatalyst with excellent performance for NBB dye degradation under natural sunlight illumination, *Catalysis Science & Technology*, 2 (2012) 2319-2326.
- [87] K. Vignesh, M. Rajarajan, A. Suganthi, Visible light assisted photocatalytic performance of Ni and Th co-doped ZnO nanoparticles for the degradation of methylene blue dye, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20 (2014) 3826-3833.
- [88] A. Senthilraja, B. Subash, B. Krishnakumar, D. Rajamanickam, M. Swaminathan, M. Shanthi, Synthesis, characterization and catalytic activity of co-doped Ag–Au–ZnO for MB dye degradation under UV-A light, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 22 (2014) 83-91.
- [89] S. Kuriakose, D. Avasthi, S. Mohapatra, Effects of swift heavy ion irradiation on structural, optical and photocatalytic properties of ZnO–CuO nanocomposites prepared by carbothermal evaporation method, *Beilstein journal of nanotechnology*, 6 (2015) 928-937.
- [90] S. Chabri, A. Dhara, B. Show, D. Adak, A. Sinha, N. Mukherjee, Mesoporous CuO–ZnO p–n heterojunction based nanocomposites with high specific surface area for enhanced photocatalysis and electrochemical sensing, *Catalysis Science & Technology*, 6 (2016) 3238-3252.
- [91] Z. Khan, T.R. Chetia, A.K. Vardhaman, D. Barpuzary, C.V. Sastri, M. Qureshi, Visible light assisted photocatalytic hydrogen generation and organic dye degradation by CdS–metal oxide hybrids in presence of graphene oxide, *RSC Advances*, 2 (2012) 12122-12128.
- [92] B. Li, Y. Wang, Synthesis, microstructure, and photocatalysis of ZnO/CdS nano-heterostructure, *Journal of physics and chemistry of solids*, 72 (2011) 1165-1169.
- [93] W. Liao, T. Zheng, P. Wang, S. Tu, W. Pan, Efficient microwave-assisted photocatalytic degradation of endocrine disruptor dimethyl phthalate over composite catalyst ZrO_x/ZnO, *Journal of Environmental Sciences*, 22 (2010) 1800-1806.
- [94] H.R. Pant, C.H. Park, B. Pant, L.D. Tijing, H.Y. Kim, C.S. Kim, Synthesis, characterization, and photocatalytic properties of ZnO nano-flower containing TiO₂ NPs, *Ceramics International*, 38 (2012) 2943-2950.
- [95] P. Sathishkumar, R. Sweena, J.J. Wu, S. Anandan, Synthesis of CuO–ZnO nanophotocatalyst for visible light assisted degradation of a textile dye in aqueous solution, *Chemical engineering journal*, 171 (2011) 136-140.

II.1 Introduction

L'augmentation de la population et le développement humain ainsi que les activités agroindustrielles, provoquent une pression grandissante sur les réserves en eau, qui est aujourd'hui une préoccupation majeure. Devant cette pénurie croissante de l'eau, le traitement des eaux usées pour leur réutilisation semble une alternative encourageante. Parmi ces stratégies se trouve l'application des procédés d'oxydation avancée (POA) ayant lieu à température et pression ambiantes. Il s'agit de procédés de traitement oxydatif qui peuvent être regroupés en quatre catégories :

1. Procédés d'oxydation chimique en phase homogène ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ et $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$).
2. Procédés photo-catalytiques en phase homogène et/ou hétérogène ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, O_3/UV , $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ et TiO_2/UV).
3. Procédés d'oxydation sonochimique.
4. Procédés d'oxydation électrochimique.

Ces technologies sont toutes basées sur la production d'entités radicalaires, notamment, les radicaux hydroxyles (OH^\cdot) [1-3]. Le traitement photocatalytique se présente donc comme une technologie de choix pour la dépollution et l'intégration de ces eaux usées, car il s'agit d'un système performant, simple et économique (c'est une technique verte par excellence), utilisant dans certains cas la lumière naturelle pour la dégradation des polluants.

La photo-catalyse hétérogène par irradiation d'une surface semi-conductrice avec lumière UV et lumière visible a attiré plus d'attention en raison de son faible coût, en plus de leur traitement efficace pour la dégradation des contaminants organiques dans les eaux usées, la désinfection de l'eau [4, 5]. De nombreuses études ont utilisé avec succès le ZnO et le TiO_2 comme photo-catalyseurs [6, 7].

Les films mince de ZnO possèdent divers avantages par rapport à d'autres matériaux, y compris le non toxicité, le faible coût, la stabilité chimique et un excellent rendement dans les réactions de dégradation photo-catalytiques des composés organique, dans certains cas, le ZnO a une activité photo-catalytique plus élevée que TiO_2 [8-10].

Dans ce chapitre, nous présenterons les principes de la photocatalyse, les paramètres influençant le rendement photocatalytique, ainsi que les applications actuellement développées avec l'oxyde de Zinc (ZnO).

II.2 Procédés d'Oxydation Avancée

Les procédés d'oxydation avancée (*Advanced Oxidation Processes*) ont été définis par Glaze, dès 1987, comme les procédés de traitement d'eau fonctionnant à température et pression proches des conditions ambiantes et qui impliquent la production d'un oxydant secondaire plus puissant à partir d'un oxydant primaire. Ils ont pour objectif d'obtenir des rendements d'oxydation poussés pour les polluants difficiles basés sur la production d'entités radicalaires, notamment, les radicaux hydroxyles ($\text{OH}\cdot$) dont le pouvoir oxydant est plus important 2.80 V que celui des oxydants classiques [11], tableau II.1.

Tableau II.1 : Potentiel standard de réduction de quelques oxydants en milieu acide [12, 13]

Oxydant	E° (V)
Fluor (F/HF)	3.29
Radical hydrolyse	2.80
Oxygène atomique (O)	2.42
Ozone (O_3)	2.07
Peroxyde d'hydrogène (H_2O_2)	1.77
Permanganante ($\text{MnO}_4^- / \text{MnO}_2$)	1.67
Dioxyde de chlore (ClO_2)	1.50
Chlore gazeux (Cl_2)	1.36

Il existe différents types de production de radicaux [14, 15]. Ce radical hydroxyl peut être produit par des procédés photochimiques et non Photochimiques tableau II.2 [16].

Tableau II .2 : Classification des procédés d'oxydation avancés.

Procédés non-photochimiques	Procédés photochimiques
Oxydation électrochimique	Photolyse de l'eau (UV / H_2O)
Electro-Fenton	Photolyse du peroxyde d'hydrogène (UV / H_2O_2)
Sonolyse	Photolyse de l'ozone (UV / O_3)
Radiolyse UV	UV / $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{O}_3$
Peroxonation ($\text{O}_3 / \text{H}_2\text{O}_2$)	Photocatalyse hétérogène
Procédé de Fenton ($\text{Fe}^{2+} / \text{H}_2\text{O}_2$)	Photo-Fenton ($\text{Fe}^{2+} / \text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV}$)

Le tableau II.3 ci-dessous reprend le mécanisme de formation des radicaux HO[•] dans différents POA existants.

Tableau II .3: Mécanisme de formation des radicaux dans différents POA[17].

POV	mécanisme de production des radicaux HO [•]
Procédé Fenton	$H_2O_2 + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{2+} + HO^{\bullet} + HO^{-}$
H ₂ O ₂ / UV	$H_2O_2 \rightarrow 2HO^{\bullet}$
O ₃ / UV	$H_2O + O_3 \rightarrow H_2O_2 + O_2 \rightarrow 2HO^{\bullet} + O_2$
O ₃ + catalyseur	$2HO^{-} + 2O_3 \rightarrow 2HO^{\bullet} + 2O_2 + O_2^{-}$
Décharge plasma (en oxygène)	$O_2 + e^{-} \rightarrow 2O^{\bullet} + O_2 \rightarrow O_3$ $H_2O + e^{-} \rightarrow H^{\bullet} + HO^{\bullet} + e^{-}$ $H^{\bullet} + O_2 \rightarrow HO_2^{\bullet} \rightarrow H_2O_2 + O_2 \rightarrow 2HO^{\bullet} + O_2$

Les POA présentent plusieurs avantages :

- Ils permettent de transformer des polluants réfractaires en produits biodégradables qui peuvent être traités par la suite par des méthodes de traitements biologiques moins coûteuses.
- Ils assurent une minéralisation complète de la majorité des polluants en CO₂ et H₂O.
- Ils consomment moins d'énergie que d'autres méthodes telle que l'incinération.
- Ils évitent l'emploi de désinfectants et d'oxydants comme le chlore dont les résidus peuvent avoir des effets néfastes sur la santé.

II.3 La photocatalyse

La photocatalyse s'impose désormais comme une technique innovante pour le traitement de la pollution gazeuse des ambiances intérieures, et notamment l'élimination des odeurs. La photocatalyse est une technologie d'oxydation avancée émergente. Cette technique compte parmi les procédés les plus étudiés ces vingt dernières années. En 1972, Fujishima et Honda ont démontré la décomposition de l'eau par photocatalyse à la surface d'électrode de TiO₂ [18]. Quatre ans plus tard, Carey et al. Réalisèrent la dégradation du biphenyle et du chlorobiphenyle en présence de TiO₂ [19]. Depuis, de nombreux travaux de recherche ont été menés dans le domaine de la photocatalyse, elle est également utilisée pour l'élimination des bactéries, des virus et des champignons.

La photocatalyse repose sur le principe d'activation d'un semi-conducteur à l'aide de l'énergie apportée par la lumière [20, 21]. Le semi-conducteur est considéré comme un catalyseur. Son principe est proche de la catalyse hétérogène où la réaction d'oxydoréduction se passe à la surface du catalyseur. Plusieurs semi-conducteurs ont été testés dans la photocatalyse comme ZnO, ZnS, WO₃, GaP, Fe₂O₃ et CdS [22-26]. Les semi-conducteurs CdS et GaP ont l'avantage d'absorber par rapport au TiO₂ une fraction plus importante du spectre solaire, mais malheureusement ces semi-conducteurs sont instables durant l'oxydation photocatalytique.

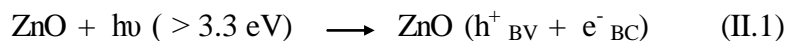
Le tableau III.4 ; présente quelques semi-conducteurs ainsi que leur bande d'énergie interdite et la longueur d'onde maximale requise pour leur activation photocatalytique [27].

Tableau II.4 : Energie de bande interdite et longueur d'onde d'activation des différents semi-conducteurs.

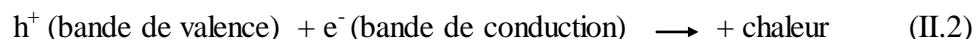
Semi-conducteurs	Eg (eV)	Longueur d'onde (nm)
CdS	2.50	497
GaP	2.30	540
TiO ₂	3.20	390
WO ₃	2.80	443
ZnO	3.30	390
ZnS	3.70	336
Fe ₂ O ₃	2.20	565

II.3.1 Principe de la photocatalyse hétérogène

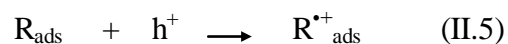
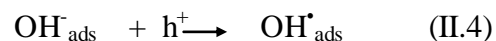
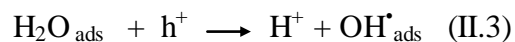
La photocatalyse hétérogène est un processus catalytique qui repose sur l'excitation d'un semi-conducteur (ZnO pour notre cas) par un rayonnement lumineux de longueur d'onde inférieure à 390 nm correspondant à une énergie supérieure ou égale à la largeur de la bande interdite de 3.30 eV, conduisant à l'accélération de la photoréaction en faisant intervenir des réactions entre les paires électron/trou et les produits organiques et inorganiques adsorbés sur la surface du semi-conducteur. De cette absorption résulte une activation du semi-conducteur (ZnO). Sous excitation lumineuse, les électrons (e⁻) de la bande de valence (BV) du ZnO passent vers la bande de conduction (BC), laissant une charge positive ou trou (noté h⁺) dans la BV selon la réaction II.1.

Excitation (réaction II.1)

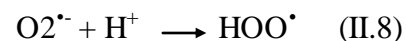
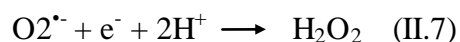
Ces paires (électron/trou) peuvent se recombiner en quelques nanosecondes [28, 29] en libérant de la chaleur (réaction II.2).

Recombinaison (réaction II.2)

Ou réagir séparément avec des espaces adsorbés à la surface du semi-conducteur. En présence d'eau, les trous (h^+) peuvent réagir avec des donneurs d'électrons tels que H_2O , les anions OH^- et les produits organiques R adsorbés à la surface du semi-conducteur pour produire des espèces oxydantes comme les radicaux hydroxyles OH^\bullet (potentiel d'oxydation 2,8V) et R^\bullet selon les réactions suivantes [30-32]:



Les (e^-) réagissent avec des accepteurs d' e^- tels que le O_2 pour former des radicaux superoxydes $\text{O}_2^{\bullet-}$ et par la suite H_2O_2 figure II.1.



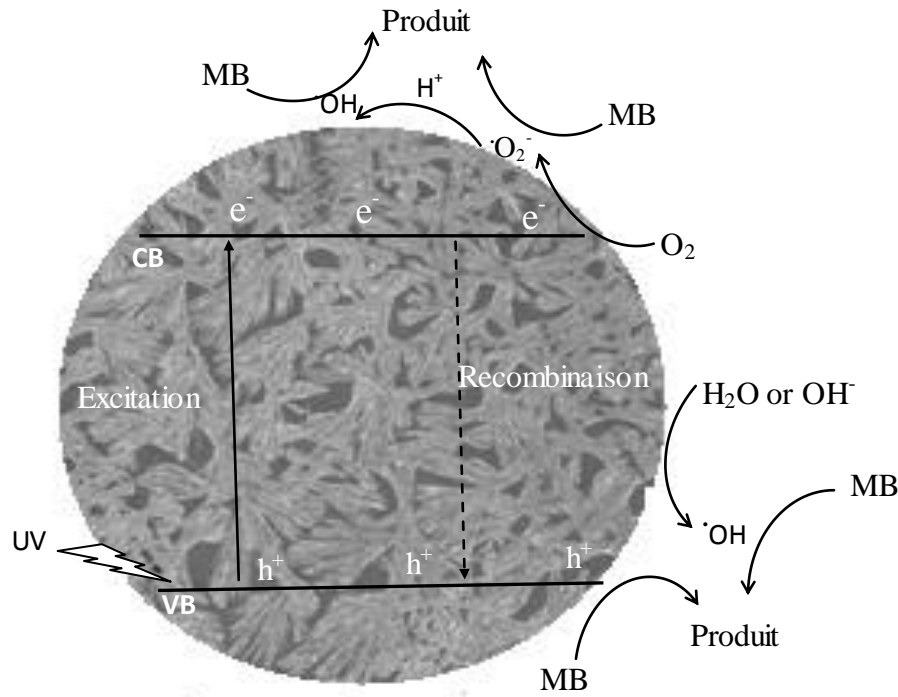


Figure II. 1: Représentation schématique du mécanisme de dégradation photocatalytique.

Ces réactions montrent l'importance de l'eau et de l'oxygène dans le processus photocatalytique [33]. La recombinaison trou/électron est donc le facteur qui limite l'efficacité de cette méthode car il a été montré que la probabilité de recombinaison est d'environ 99.9% [34]. Les radicaux formés réagissent ($\text{OH}\cdot$, H_2O_2 , $\text{HO}\cdot_2$) avec la molécule de polluant qui conduit à sa décomposition complète.

Ces espèces très réactives enclenchent alors les mécanismes chimiques conduisant à la minéralisation des composés organiques c'est-à-dire leur transformation en dioxyde de carbone (CO_2) et vapeur d'eau (H_2O). En résumé, le processus de la photocatalyse hétérogène peut se décomposer en 5 étapes indépendantes comme tout procédé de catalyse hétérogène [35].

- Transfert des réactifs de la phase fluide vers la surface du catalyseur.
- Adsorption en surface ZnO .
- Réactions en phase adsorbée.
- Désorption des produits intermédiaires et/ou finaux.
- Transfert de ces produits de la région de surface dans la phase fluide.

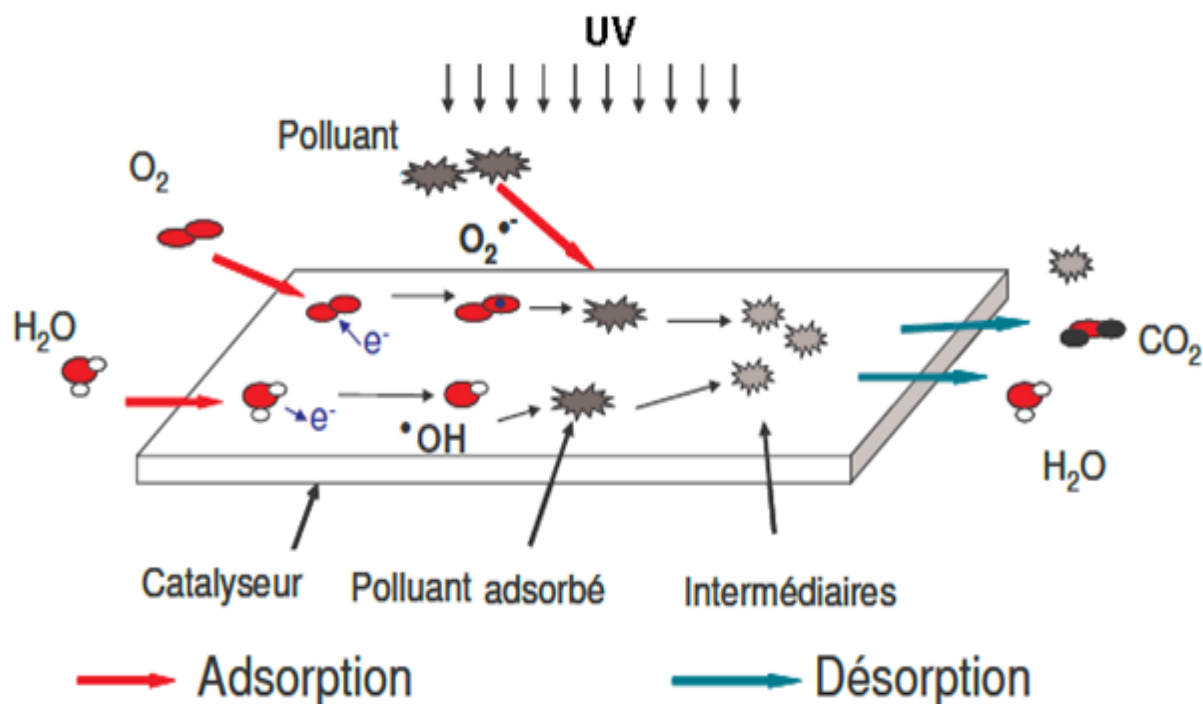


Figure II.2 : Schéma global représentant les étapes de la dégradation photocatalytique.

II.4 Paramètres influençant l'activité catalytique

L'efficacité du traitement photo-catalytique dépend de plusieurs facteurs qui régissent la cinétique de la photocatalyse, liée aux paramètres opératoires et les paramètres structuraux du ZnO ; La concentration en catalyseur, la concentration initiale du polluant, le flux lumineux, la structure cristalline, la taille des particules, la surface spécifique, la composition aqueuse, l'oxygène dissous, La température, le teneur en OH de la surface. Dans ce qui suit nous présentons brièvement les principaux effets de chaque paramètre sur les réactions photocatalytiques.

II.4.1 Influence d'accepteurs d'électrons

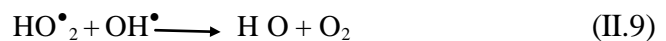
Le principal problème dans le processus photocatalytique est la recombinaison électron-trou. L'existence d'accepteur d'électrons en solution semble être un moyen pour éviter ce problème et le réduire par l'ajout d'accepteurs d'électrons comme H_2O_2 . Car il possède une énergie de réduction importante : 2.20eV. L'ajout d'accepteurs H_2O_2 améliore le taux de dégradation des polluants organiques de plusieurs façons:

- Par transfert de l'électron de la bande de conduction vers H_2O_2

- En induisant une augmentation de la concentration des radicaux hydroxyles en solution OH^\bullet et OH^\cdot .
- En générant d'autres espèces oxydantes afin d'accélérer l'oxydation des composés intermédiaires.

Des recherches dans ce cadre ont montré que l'ajout de H_2O_2 jusqu'à une concentration optimum de 15mmol augmente la décoloration du Reactif Orange 4 de 68 à 92% en 20 min et la dégradation de 70 à 95% en 80 min [36]. De même, une amélioration de la photodégradation du 3-aminophenol (3-AP) a été observée après l'ajout de H_2O_2 en solution.

L'effet du H_2O_2 , sur la cinétique de dégradation, n'est pas toujours positif, Pour de grandes concentrations en peroxyde d'hydrogène, les réactions suivantes se produisent :



A partir de ces deux réactions, on voit bien qu'une grande concentration en H_2O_2 a un effet négatif sur la cinétique de photodégradation. En effet, ces deux réactions consomment les radicaux hydroxyles et hydroperoxydes nécessaires à la photodégradation des molécules organiques.

II.4.2 Influence de la concentration du polluant : modèle de Langmuir-Hinshelwood

La concentration initial de polluant a un effet inverse sur la l'activité photo catalytique. Généralement, la cinétique de dégradation d'un composé suit le modèle de Langmuir- Hinshelwood confirmant le caractère hétérogène du système photocatalytique, ce modèle permet d'évaluer la vitesse de dégradation d'un polluant organique à différentes concentrations. Premièrement, ce modèle a été utilisé pour décrire les réactions gaz-solide et a été amélioré ensuite pour décrire les réactions solide-liquide. Ce modèle est basé sur le calcul de la vitesse de réaction en fonction de la fraction superficielle recouverte par le polluant (θ) [37, 38] :

$$r = - dC / dt = k \theta \quad (\text{II.10})$$

$$\theta = KC / (1 + KC) \quad (\text{II.11})$$

$$r = - dC / dt = k \theta = kKC / (1 + KC) \quad (\text{II.12})$$

Avec k est la constante de vitesse réelle et K est la constante d'équilibre d'adsorption L-H.

On peut alors intégrer l'équation (II.12) et on obtient :

$$\text{Ln} (C_0/C_t) + K (C_0 - C_t) = kKt \quad (\text{II.13})$$

- Si la concentration C_0 (mol / l) est supérieure à $5 \cdot 10^{-3}$, le terme $KC \gg 1$ et Eq. (II.12) sera de zéro ordre et atteint un maximum:

$$(C_0 - C_t) = kt \quad (\text{II.14})$$

- Dans le cas contraire, lorsque C_0 (mol / l) $< 10^{-3}$, $KC \ll 1$ est négligé et Eq. (II.12) est une équation de cinétique de pseudo-premier ordre :

$$\ln (C_0/C_t) = K_{app} t \quad (\text{II.15})$$

Avec K_{app} la constant de vitesse apparente.

Ainsi, si l'on trace $\ln (C_0/C_t)$ en fonction du temps, et si la dégradation suit un mécanisme de L-H, une droite est obtenue. La pente de cette droite permet alors de déterminer la constante de vitesse apparente k_{app} . Pour connaître k et K , il est nécessaire de dégrader le substrat à différentes concentrations C_0 . La figure II.3 présente la variation la vitesse de réaction en fonction de la concentration initial du polluant.

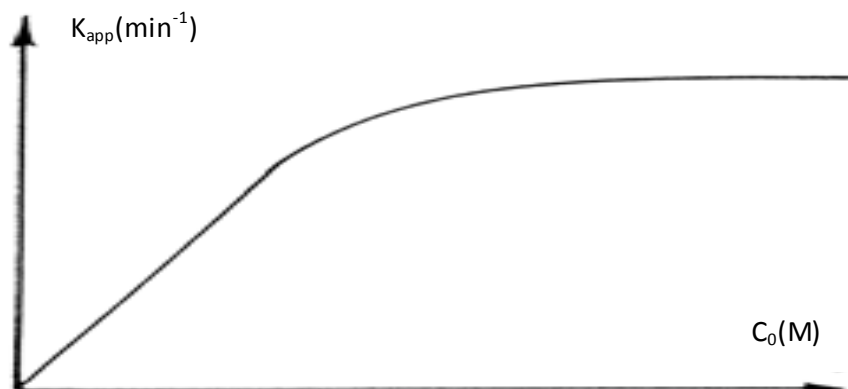


Figure II.3 : Variation de la vitesse de réaction en fonction de la concentration initiale du polluant.

II.4.3 Influence de la concentration du catalyseur

Dans le domaine des faibles concentrations la vitesse de dégradation photocatalytique est directement proportionnelle à la quantité du catalyseur, puis devient indépendante de la concentration du catalyseur [ZnO][35, 39, 40] figure (II.4). La concentration optimale en catalyseur dépend des conditions expérimentales et de la géométrie du photoréacteur. Elle correspond à la quantité optimale du catalyseur pour laquelle un maximum de particules est irradié. Pour des grandes concentrations en catalyseur, la solution devient opaque et un effet d'écran apparaît empêchant la pénétration de la lumière au centre du réacteur et par conséquent affecte le rendement photocatalytique de la réaction. Plusieurs études dans ce cadre [41, 42], malgré les différents résultats obtenus, on observe que la concentration optimale dépend fortement de la géométrie du photoréacteur, du flux photonique incident et également de son chemin optique. Plus la source lumineuse, n'est pas proche de la solution (distance entre la lampe et la solution), plus la concentration optimale augmente. Cela peut être expliqué par la diffraction de la lumière incidente par les particules des catalyseur les plus proches [43].

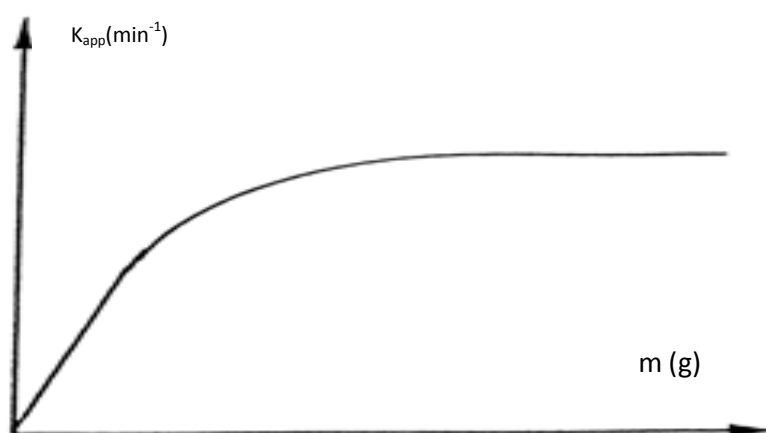


Figure II.4 : Variation de la vitesse de réaction en fonction de la quantité du catalyseur [35].

II.4.4 Influence de la surface spécifique et de la taille des particules

La taille des particules qui est inversement proportionnelle à sa surface spécifique (aire développée par unité de masse de solide photocatalytique) possède une importance primordiale dans le rendement photocatalytique. L'augmentation de la surface spécifique sans changer les propriétés de surface accélère la vitesse de réaction entre les e⁻ et les trous avec le substrat du fait du nombre plus important de molécules adsorbées entourant les paires (e et

trou). Plusieurs études [34, 44-46], montrent que la diminution de la taille des particules (une grande surface spécifique) est suggérée pour diminuer la probabilité de recombinaison des paires électrons trous (e^-/h^+), qui améliore à son tour l'activité photocatalytique.

II.4.5 Influence du flux lumineux

La vitesse de dégradation photocatalytique est proportionnelle au flux lumineux [35, 47] figure II.5. Ceci confirme la nature photo-induite de l'activation du procédé catalytique, avec la participation de charges électriques photo-induites (électrons et trous) au mécanisme réactionnel. En effet, pour un flux lumineux estimé à 20 mW/cm^2 en expériences de laboratoire, la vitesse de réaction est proportionnelle au flux lumineux (ordre 1) ($v = k \Phi$), puis varie en fonction de $\Phi^{1/2}$ ($v = k \Phi^{1/2}$), indiquant qu'une valeur trop élevée du flux lumineux entraîne une augmentation du taux de recombinaison des paires électron-trou.

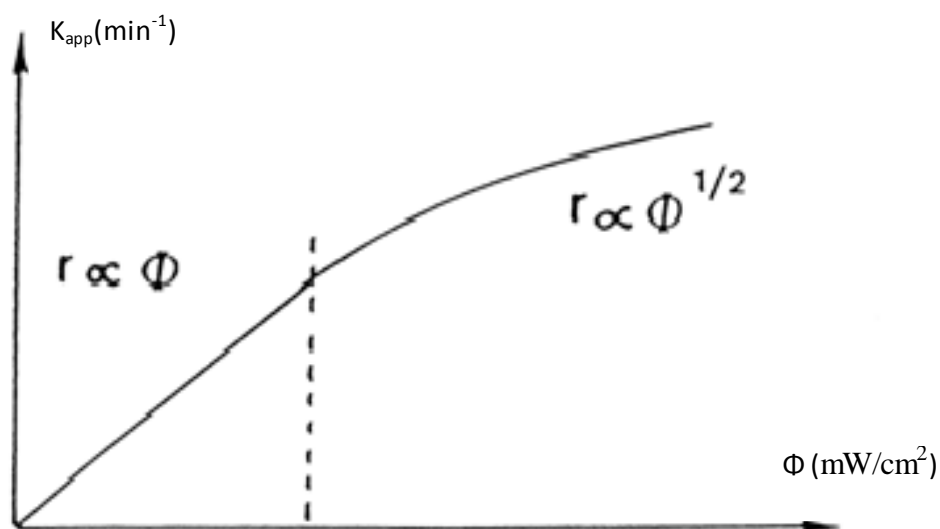


Figure II.5 : Influence du flux photonique sur la cinétique de dégradation Photocatalytique.

II.4.6 Influence de la structure

L'efficacité de photodégradation peut être améliorée grâce à l'évolution de la structure du ZnO. Récemment, les nanostructures de ZnO ont reçu un grand intérêt pour l'étude photocatalytique en raison de leurs caractéristiques prometteuses uniques. Le ZnO nanostructuré peut exister dans diverses morphologies comme, une dimension (1D) nanostructures (nanofils, nanotiges, nanotubes. ..), bidimensionnelles (2D) et trois dimensions (3D) (nanodisque, nanofleur comme, nanocube, Nanooursins) , où sont différentes des surfaces, des plans polaires ou des vacances d'oxygène [48].

Une étude comparative entre l'activité photocatalytique des nanoparticules et des nanofibres du ZnO a révélé que ces derniers ont une activité photocatalytique encore plus élevée que les nanoparticules en raison de leur cristallinité et du rapport surface / volume élevé [49]. Un rapport surface / volume élevé offre de meilleures propriétés physico-chimiques.

La performance photocatalytique de ZnO nanofleurs a été comparée avec celle de ZnO nanortiges, indiquent que les nanofleurs de ZnO ont une activité photocatalytique significativement plus élevée que les nanortiges de ZnO associées à leur teneur en vacances d'oxygène [50].

La morphologie ZnO nano-feuilles a été construite pour la photodégradation de Rhodamine B. Cette structure tridimensionnelle (3D) pelucheuse offre une grande surface avec des sites plus actifs pour la réaction par rapport à d'autres nanostructures [51].

II.4.7 Influence du pH

Le pH de la solution joue aussi un rôle vital sur l'activité photocatalytique. Le pH n'affecte pas seulement la charge superficielle des particules du catalyseur [52], mais influence également les positions des bandes de conduction et de valence dans un semiconducteur [28]. En outre, les eaux usées industrielles peuvent être évacuées à divers pH, ce qui rend le processus photocatalytique plus compliqué. Généralement, un composé organique est neutre lorsque le pH de la solution est inférieur à sa valeur pKa. Lorsque le pH de la solution est supérieur à la valeur du pKa, le composé est désionisé et existe sous la forme d'une charge négative. De plus, le pH de la solution a un impact sur l'interaction électrostatique entre une surface du catalyseur, les molécules du solvant, le substrat et les radicaux chargés formés pendant un processus de photodégradation. Récemment, Kosmulski (2006) [53] a rapporté une mise à jour des points de charge zéro (pzc) pour certains semiconducteurs. La protonation et la déprotonation des surfaces organiques et photocatalytiques pourraient se produire soit dans des conditions acides, soit dans des conditions alcalines, comme le montrent les réactions suivantes :

pH < pzc



pH > pzc



Par conséquent, la surface du semiconducteur est chargée positivement en dessous de sa valeur pzc et est chargée négativement lorsqu'elle a dépassé son pzc. Les trous photogénérés (h^+) sont les espèces oxydantes prédominantes à faible pH, tandis qu'à neutre ou alcalin, les radicaux hydroxyles jouent un rôle majeur dans l'oxydation des contaminants organiques [54]. Cependant, il faut également noter que les radicaux hydroxyles sont rapidement balayés à pH élevé en raison de l'abondance d'ions hydroxyles qui inhibe sa réaction avec le substrat polluant [55].

II.4.8 Influence de longueur d'onde

Pour l'irradiation UV, son spectre électromagnétique est divisé en 3 régions comme UVA, UVB et UVC, en fonction de sa longueur d'onde émettrice. La gamme UVA a ses longueurs d'onde lumineuses de 320nm à 400 nm (3.10eV à 3.94 eV), tandis que l'UVB a une plage de longueur d'onde de 280nm à 320 nm (3.94eV à 4.43 eV) et UVC germicide va de 100nm à 280 nm (4.43 à 12.4 eV).

En général, le rendement photocatalytique est plus élevé à un rayonnement de 254 nm dû à une plus courte capacité de pénétration du photon à énergie plus élevée, ce qui augmente le nombre de paires électron-trou générées pour la décomposition du polluant cible [56, 57].

II.5 Les efforts pour améliorer le rendement photocatalytique

Deux facteurs ont limité la large utilisation de ZnO dans le domaine de la photocatalyse :

- Sa bande interdite 3.30-3.60 eV (350- 380 nm), il utilise alors 3- 4 % de la lumière du spectre solaire [58].
- Les paires électrons-trous générées par irradiation UV, se recombinent facilement, ce qui les rend moins efficaces vis-à-vis de la photo-dégradation des polluants organiques.

Les efforts pour améliorer les propriétés du catalyseur se sont basées sur la séparation des charges on peut les résumer en deux mécanisme (SC/dopant et SC/SC).

II.5.1 Système semi conducteur / dopant

Le dopage des métaux pourrait contrer le problème de recombinaison en augmentant la séparation des charges entre les électrons et les trous. De plus, les dopants peuvent piéger

des électrons, ce qui réduit les chances de recombinaison électron-trou qui désactive le système photocatalytique [59]. De plus, la génération de radicaux hydroxyle et d'espèces réactives d'oxygène augmentera fortement du fait de l'amélioration de l'efficacité de séparation des charges.

La séparation de la charge se produit d'abord par photo-excitation, mais peut être prolongé en créant des hétéro-jonctions entre deux matériaux. Lorsqu'un métal noble est chargé sur l'oxyde de zinc dans un système ZnO-M, les électrons peuvent être excités par absorption des photons dans le ZnO [60-62], puis attirés par le métal à cause de la différence dans les niveaux d'énergie de Fermi entre le semi conducteur et le métal. La différence du niveau de Fermi et le niveau d'énergie du vide caractérise la fonction de travail pour chaque matériau, est équivalente à un potentiel électrique. Le contact M-SC crée une jonction, appelée la barrière de Schottky ou il existe une différence sensible de niveau d'énergie de Fermi et donc une différence entre les fonction de travail de sortie du métal et de sortie du semi-conducteur [63]. Cette différence crée un champ électrique efficace qui déplace les électrons vers le métal et les trous vers le SC créant un centre de piégeage et une séparation de charge efficace.

La concentration et la nature ionique du dopant, le procédé de synthèse et les conditions opératoires affectent de manière significative la photoactivité du semi-conducteur dopé par un métal. L'introduction de différents types de dopant métalliques dans un semiconducteur, à savoir le dopant anionique, le dopant cationique et le dopant des terres rares seront abordées dans la partie suivante.

II.5.1.1 Dopants anioniques

Comme indiqué dans le tableau II.5, le ZnO dopé par un anion présente une performance de dégradation photocatalytique élevée par rapport à celle du ZnO pur.

Tableau II.5 : Influence d'un dopage anionique sur l'activité photocatalytique de ZnO [64-66].

Dopant	Polluant	Efficacité photocatalytique (%)	
		ZnO pur	ZnO dopé
C (0.4g/l)	Méthyle bleu MB	13.9	42.3
C (1g/l)	Rhodamine B (RhB)	40.0	100
N (0.4g/l)	Méthyle Orange (MO)	20.0	100
N (0.33g/l)	Bisphénol A (BPA)	25.0	93
N (0.1g/l)	Rhodamine 6G (R6G)	05.1	81
S (2.5g/l)	Resorcinol (Rs)	55.0	100

Dans le cas du système N-ZnO, l'existence d'états de N 2p isolés au-dessus de la bande de valence du ZnO augmente sa capacité d'absorption de la lumière visible. Par conséquent, les paires électron-trou photo-générées existent entre les états d'impureté N 2p et la bande de conduction Zn 3d. En outre, la diminution de la bande interdite du système N-ZnO nécessite moins d'énergie pour photo-induire les porteurs de charge (e, h) [67]. De cette manière, les e^-_{CB} photo-générés peuvent être mis en réaction avec de l'oxygène adsorbé en surface pour produire des anions radicaux superoxydes qui sont ensuite convertis en radicaux hydroxyles. Pendant ce temps, les trous (h^+) réagissent avec l'anion hydroxyle adsorbé pour former des radicaux hydroxyles [68].

L'augmentation de l'activité photocatalytique du ZnO dopé au carbone comparativement au ZnO pur peut être due à plusieurs raisons. Tout d'abord, la présence du carbone sur la surface de C-ZnO a augmenté l'adsorption du polluant sur la surface du catalyseur. Deuxièmement, le C-ZnO a montré une absorption UV plus forte par rapport au ZnO pur. En troisième lieu, les lacunes superficielles d'oxygène dans la nanostructure du ZnO ont induit de nouveaux niveaux d'énergie sous la bande de conduction du ZnO [69], où les électrons photo-excités ont été balayés par ces nouveaux niveaux d'énergie et la recombinaison du trou électronique est évitée. Ceux-ci augmentent le nombre de porteurs de charge, ce qui améliore l'efficacité de photodégradation [70-72].

De même, le nombre de lacunes d'oxygène joue un rôle important sur la photoactivité du système ZnO dopé S. Pendant le processus photocatalytique, les lacunes et les défauts d'oxygène deviennent des centres pour piéger des électrons photogénérés. En conséquence, le processus de recombinaison électron-trou est entravé. Par conséquent, plus la quantité de lacune ou de défaut d'oxygène est élevée plus l'activité photocatalytique est améliorée [73].

La figure II.6, illustre le diagramme schématique du mécanisme photocatalytique par un dopant anionique sur la surface de ZnO.

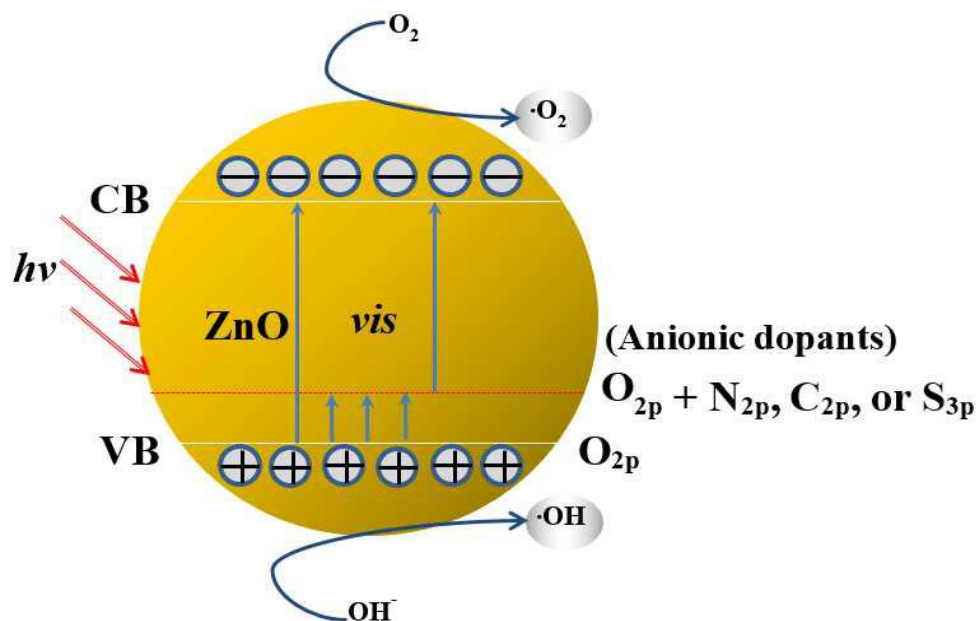


Figure II .6 : Mécanisme photocatalytique par un dopant anionique sur la surface de ZnO.

II.5.1.2 Dopants cationiques

Le ZnO dopé par des dopants cationiques possède une performance de photodégradation importante que le ZnO non dopé. Le dopage cationique est réalisé essentiellement par l'addition de métaux de transition, des éléments du groupe I et du groupe V. Ces dernières années, de nombreuses études photocatalytiques révèlent que le dopant cationique a fortement amélioré l'activité photocatalytique du ZnO, l'influence de divers dopants cationiques sur l'activité photocatalytique du ZnO est résumée dans le tableau II.6.

Tableau II.6 : Influence d'un dopage cationique sur l'activité photocatalytique du ZnO [74-79].

Dopant	polluant	Efficacité photocatalytique (%)	
		ZnO pur	ZnO dopé
Ag (6.7 mol %)	α -ethinylestradiol	53.0	100
Al (10 at. %)	Orange de méthylène (MO)	50.0	95.7
Bi (5.0 M %)	Orange de méthylène (MO)	26.0	46.2
Cd (5 at. %)	Rhodamine B (RhB)	70.0	98
Cu (3.0 wt. %)	Orange de méthylène (MO)	26.0	39
Co (12.0 at. %)	Orange de méthylène (MO)	60.0	70
Sn (1 M %)	Orange de méthylène (MO)	26.0	68
Fe (1.0 M %)	Rhodamine B (RhB)	67.0	94

Lorsqu'un dopant cationique est ajouté ZnO, l'efficacité de photodégradation du ZnO est encore améliorée. Plusieurs localisations sont possibles pour les dopants cationiques: la surface du ZnO, les sites Zn dans le réseau du cristal ZnO et les sites interstitiels du ZnO dans le réseau cristallin. Le dopage affecte le taux de transfert d'électrons interfaciaux et le taux de recombinaison des porteurs de charge, la présence des dopants pourrait également réduire l'énergie d'activation de l'activité photocatalytique, le ZnO dopé par le cation à une valeur d'énergie de gap inférieure par rapport au ZnO non dopé. Lorsque des dopants cationiques ont été introduits comme impuretés dans le réseau cristallin du ZnO, des niveaux d'énergie supplémentaires sont ajoutés au nouveau photocatalyseur. L'excitation des électrons est efficace même avec des photons d'énergie inférieure. De plus, les éléments incorporés agissent comme des pièges à électrons, qui suppriment la recombinaison des trous photogénérés et des électrons. Les dopants peuvent étendre la gamme d'absorption de la lumière et améliorer la photoréponse du ZnO chargé de cation dans la gamme de la lumière

visible. Le diagramme schématique du mécanisme photocatalytique par un dopant cationique sur la surface du ZnO est représenté dans la figure II.7.

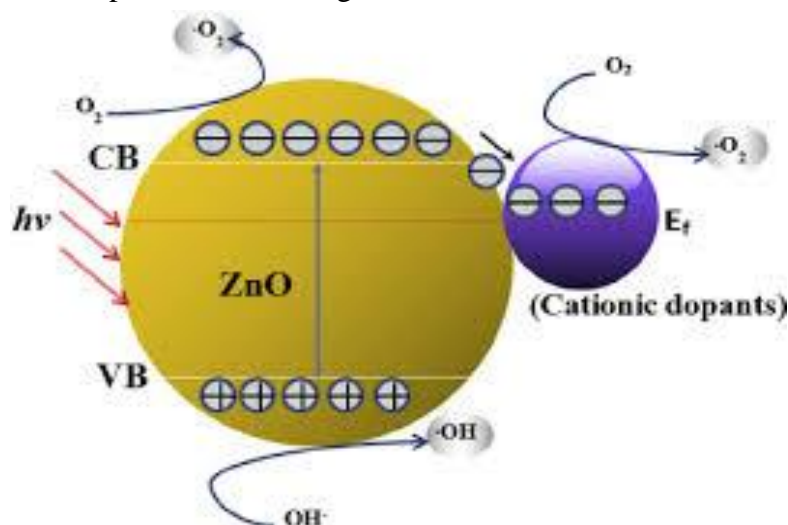


Figure II .7 : Mécanisme photocatalytique par un dopant cationique sur la surface du ZnO .

II.5.1.3 Dopants de terres rares

Les terres rares (RE), sont des dopants élégants pour la photodégradation des polluants organiques. Récemment, le photocatalyseur dopé par les terres rares a reçu beaucoup d'attention. Les propriétés photocatalytiques et redox uniques de RE sont importantes pour favoriser les propriétés de surface et l'activité de transfert d'électrons du photocatalyseur. Le ZnO dopé avec RE présente une meilleure activité photocatalytique par rapport au ZnO non dopé. Le tableau II.7 résume les littératures des études d'efficacité photocatalytique des ZnO non dopés et dopés avec RE.

Tableau II.7 : Influence d'un dopage terres rares sur l'activité photocatalytique du ZnO [80-84].

Dopant	polluant	Efficacité photocatalytique (%)	
		ZnO pur	ZnO dope
Ce (2 at. %)	Phenol	60	78
Er (4.8% M)	bleu de Méthylène MB	69.3	97.7
Eu (1 mol %)	Orange de méthylène	75.7	95.3
Gd (0.05 mol %)	Rhodamine B (RhB)	70	100
Nd (0.04 mol %)	Rhodamine B (RhB)	70	100
Sm (1 at. %)	2,4-dichlorophenol	72.2	98.8

Les ZnO dopés ont des valeurs d'énergie de gap inférieures par rapport à celle du ZnO non dopé dû au dopage (présence d'impureté dans le ZnO). Sous irradiation, plus d'électrons sont induits et transférés vers la bande de conduction. Ces électrons photogénérés réagissent avec des molécules d'oxygène pour former des anions superoxyde. RE sur les surfaces de ZnO a réduit la fonction de travail des interfaces d'oxygène adsorbées qui pourraient améliorer la capacité d'absorption de l'oxygène. Des espèces oxydantes plus fortes telles que les radicaux hydroxyles, peroxy et superoxy sont produites et augmentent donc la vitesse de photodégradation des contaminants organiques. L'intensité de luminescence du ZnO dopé de RE a également augmenté. Les RE ajoutés agissent comme des centres luminescents qui pourraient améliorer efficacement la propriété de luminescence du ZnO dopé. Les dopants RE jouent également le rôle de sites de piégeage pour les électrons et favorisent ainsi la séparation des électrons et des trous photogénérés, ce qui conduit à une efficacité photocatalytique élevée (figure II.8).

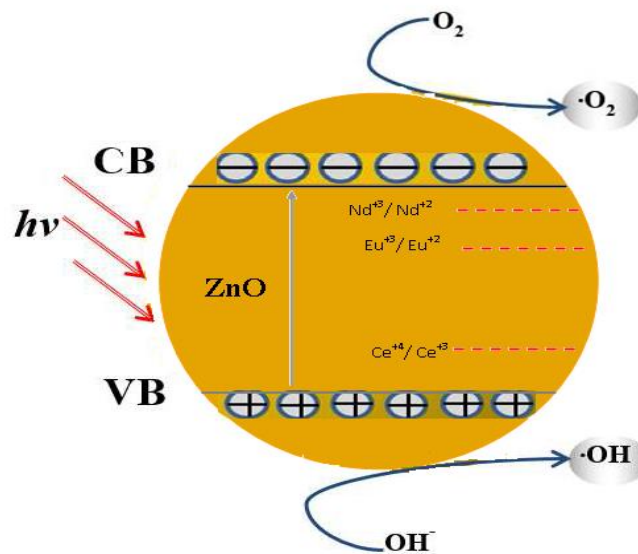


Figure II.8 : Mécanisme de dégradation photocatalytique par un photocatalyseur terre rare-ZnO.

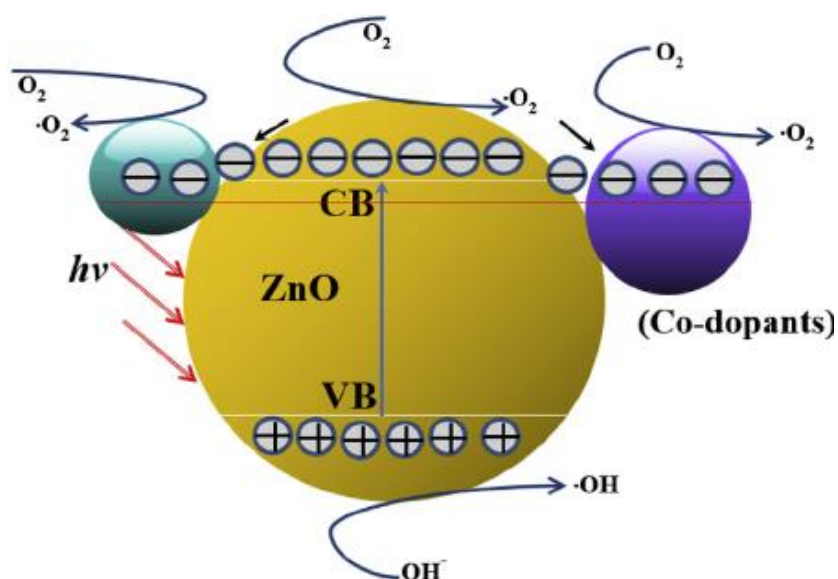
II.5.1.4 le Co-dopage

La recombinaison rapide des paires électron-trou peut aussi être contrée par la présence de co-dopants tableau II.8.

Tableau II.8 : Influence du co- dopage sur l'activité photocatalytique du ZnO [85-88].

Co dopage	polluant	Efficacité photocatalytique (%)			
		ZnO	M1	M2	M1-M2-ZnO
M1-M2-ZnO					
Ag-Au-ZnO	bleu de Méthylène MB	83.9	94.9	88.9	~100
Ce-Ag-ZnO	Napthol Blue Black	53.0	61.2	60.1	100
Ni-Th-ZnO	bleu de méthylène	55	79.0	65.0	93.0
Zr-Ag-ZnO	Reactive Red 120	71.1	71.1	70.6	~100
Zr-Ag-ZnO	Acid Black 1	43.8	59	63.9	100

Il est évident que l'efficacité de photodégradation des co-dopants-ZnO est supérieure au système ZnO dopant simple. Ceci est dû au fait que les co-dopants piègeront simultanément l'électron photogénéré de la bande de conduction du ZnO et réduiront ensuite la vitesse de recombinaison du trou d'électrons figure II.9. Par conséquent, la génération photo-induite de paires électron-trou continuera et produira une grande quantité d'anions radicaux superoxydes ($O_2^{\cdot -}$) hautement actifs et de radicaux hydroxyles (OH^{\cdot}), ce qui augmente l'efficacité de la photo-décomposition des polluant.

**Figure II.9** : Mécanisme de dégradation par système co-dopants-ZnO.

II.5.2 Système semi conducteur / semi conducteur

Outre le dopage métallique, le semiconducteur couplé a prouvé l'amélioration de la séparation des charges (électron-trou), ce qui augmente la durée de vie des porteurs de charge et réduit par conséquent leur recombinaison. Le tableau II.9 montre l'amélioration de l'efficacité de photodégradation par le système de couplage ZnO/semiconducteur. L'utilisation d'un système à deux semi-conducteurs exige que le second SC ait une fonction de travail plus élevée et ainsi un niveau d'énergie de Fermi plus bas que le premier SC, de sorte que chacun doit être choisi avec soin pour satisfaire à ces conditions [13]. Deux types de systèmes sont possibles : les radiations incidentes sont absorbées par un seul matériau ou par les deux matériaux à la fois.

- Dans le cas où les deux semi-conducteurs sont excités par une irradiation à < 390 nm, il y a création de charges au sein des deux semi-conducteurs. Tandis que l'électron de la bande de conduction du semi-conducteur ajouté est transféré au ZnO, le trou formé dans le ZnO est transféré dans la bande de valence de l'autre semi-conducteur. Ce système permet donc une séparation des charges efficace et l'augmentation de la durée de vie des charges photo-induites. L'excès de trous à la surface du semi-conducteur ajouté oxyde les composés adsorbés alors que les électrons présents à la surface du ZnO engendrent la formation d'espèces réactives oxydantes figure II.10.

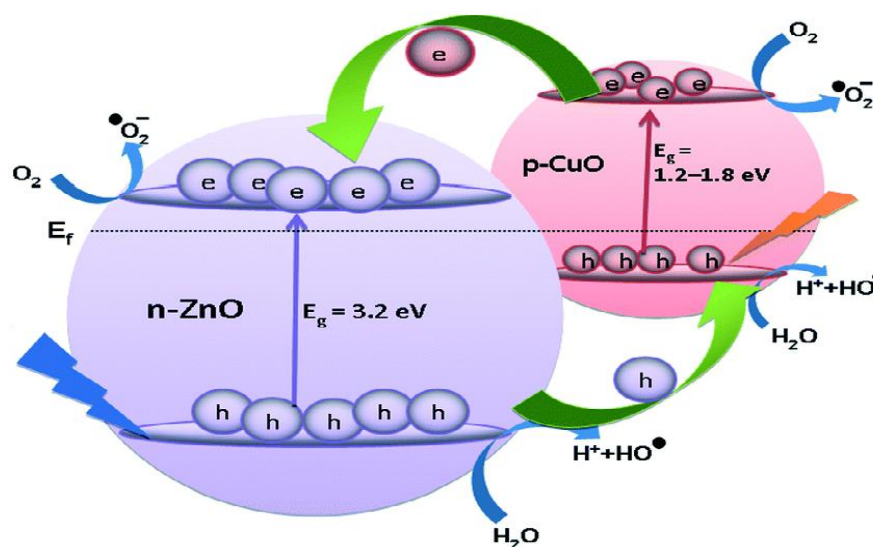


Figure II.10 : Excitation des deux semi conducteur [89, 90].

- Dans le cas où seulement le semi-conducteur à bande interdite la plus faible est irradié, le transfert d'électrons dans la bande de conduction du ZnO est possible à des longueurs d'onde supérieures à la longueur d'onde d'absorption maximale du ZnO figure II.11.

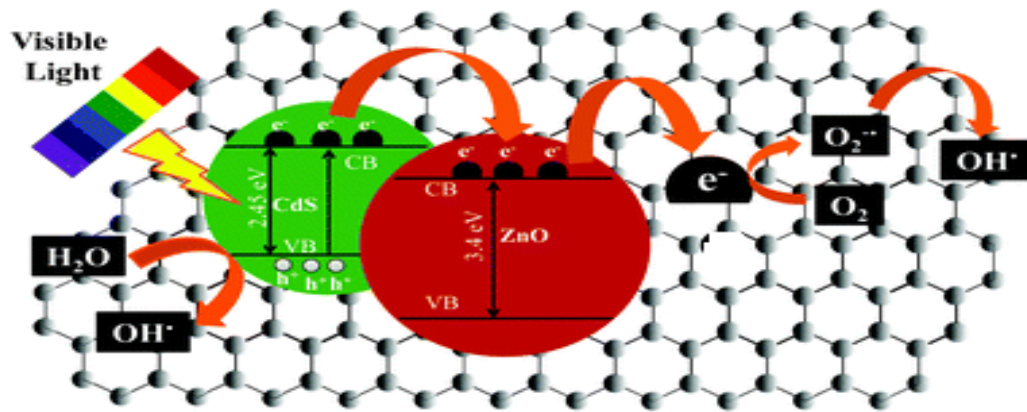


Figure II.11 : Excitation d'un matériau composite à base de ZnO par irradiation d'un seul semi-conducteur sous lumière visible [91].

Les semi-conducteurs doivent être judicieusement choisis en fonction de la valeur de la largeur de leur bande interdite mais aussi par rapport à la position énergétique de leurs bandes de conduction et de valence (cf chapitre 1). Plus précisément, le niveau d'énergie de Fermi du second matériau (métal ou semi-conducteur) doit être légèrement inférieur à celui du matériau primaire, de sorte qu'il existe une différence de fonction de travail à la jonction entre les deux matériaux pour créer un champ électrique efficace. Lorsque ceci est le cas, les électrons photo-excités dans la bande de conduction du premier matériau ont la capacité de se transférer à la bande de conduction du matériau secondaire (ou piégé par le métal dopant), cela tire les électrons loin du premier matériau, et conserve les trous photo-générés libres pour une longue période afin de continuer à dégrader les polluants et d'améliorer les performances photo-catalytique du matériau. Une séparation des charges efficace peut également être obtenue par l'intermédiaire du dopage au sein du ZnO.

Tableau II.9 : Influence de système SC/SC sur l'activité photocatalytique du ZnO
[71, 92-95].

SC/SC	polluant	ZnO	SC/SC
CdS / ZnO (1:3)	Rhodamine B (RhB)	45	100
CeO ₂ / ZnO (1:5)	Rhodamine B (RhB)	82.3	98
ZrO ₂ /ZnO	Dimethyl phthalate	40.0	80.0
CuO/ZnO (1:2)	Rhodamine B (RhB)	37.0	100
SnO ₂ / ZnO (1:2)	bleu de Méthylène MB	35.0	~ 60.0
TiO ₂ / ZnO (80:20)	4-chlorophenol	75.0	100
TiO ₂ /ZnO = (0.8 g/L)	bleu de Méthylène MB	35.0	70.0
SiO ₂ /ZnO (5 wt.%)	Rhodamine B (RhB)	47.0	93.0

II.6. Conclusion

La photocatalyse hétérogène est un procédé chimique de dépollution très puissant qui permet une destruction totale de tout polluant organique. Ce procédé semble aussi bien adapté à l'utilisation à l'intérieur des lieux fermés, comme pour la désodorisation ou la désinfection que pour des applications extérieures.

Sur le plan pratique aussi bien à l'échelle du laboratoire ou industrielle concernant l'efficacité de la photocatalyse comme moyen de dépollution, la cinétique des dégradations dépend de cinq principaux facteurs qu'il faudrait optimiser.

- la géométrie du catalyseur mis en jeu lorsque ce dernier est sous forme de couches minces.
- la longueur d'onde du rayonnement lumineux ; la nature de la source d'irradiation.
- l'intensité du rayonnement lumineux.
- la matrice dans laquelle se trouve le polluant ainsi que sa concentration initiale.
- la géométrie et les dimensions du réacteur.

Bibliographie

- [1] F. Zaviska, P. Drogui, G. Mercier, J.-F. Blais, Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels: Application à la dégradation des polluants réfractaires, *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science*, 22 (2009) 535-564.
- [2] O. Legrini, E. Oliveros, A. Braun, Photochemical processes for water treatment, *Chemical reviews*, 93 (1993) 671-698.
- [3] G. Crini, P.-M. Badot, Traitement et épuration des eaux industrielles polluées: procédés membranaires, bioadsorption et oxydation chimique, Presses Univ. Franche-Comté, 2007.
- [4] G. Kenanakis, Z. Giannakoudakis, D. Vernardou, C. Savvakis, N. Katsarakis, Photocatalytic degradation of stearic acid by ZnO thin films and nanostructures deposited by different chemical routes, *Catalysis Today*, 151 (2010) 34-38.
- [5] U.I. Gaya, A.H. Abdullah, Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: a review of fundamentals, progress and problems, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 9 (2008) 1-12.
- [6] P. Kajitvichyanukul, J. Ananpattarachai, S. Pongpom, Sol-gel preparation and properties study of TiO₂ thin film for photocatalytic reduction of chromium (VI) in photocatalysis process, *Science and Technology of Advanced Materials*, 6 (2005) 352-358.
- [7] J. Lv, W. Gong, K. Huang, J. Zhu, F. Meng, X. Song, Z. Sun, Effect of annealing temperature on photocatalytic activity of ZnO thin films prepared by sol-gel method, *Superlattices and Microstructures*, 50 (2011) 98-106.
- [8] F. Lu, W. Cai, Y. Zhang, ZnO hierarchical micro/nanoarchitectures: solvothermal synthesis and structurally enhanced photocatalytic performance, *Advanced Functional Materials*, 18 (2008) 1047-1056.
- [9] S. Sakthivel, B. Neppolian, M. Shankar, B. Arabindoo, M. Palanichamy, V. Murugesan, Solar photocatalytic degradation of azo dye: comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and TiO₂, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 77 (2003) 65-82.
- [10] M. Bizarro, A. Sánchez-Arzate, I. Garduno-Wilches, J. Alonso, A. Ortiz, Synthesis and characterization of ZnO and ZnO: Al by spray pyrolysis with high photocatalytic properties, *Catalysis today*, 166 (2011) 129-134.
- [11] M.A. Malik, A. Ghaffar, S.A. Malik, Water purification by electrical discharges, *Plasma Sources Science and Technology*, 10 (2001) 82.

- [12] M. Haddou, Dégradation de dérivés de l'acide benzoïque par les procédés d'oxydation avancée en phase homogène et hétérogène: procédés Fenton, photo-Fenton et photocatalyse, in, Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier, 2010.
- [13] F. Bensouici, Caractérisation des couches minces d'oxyde de titane obtenues par le procédé sol-gel, in, 2014.
- [14] P.R. Gogate, A.B. Pandit, A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions, *Advances in Environmental Research*, 8 (2004) 501-551.
- [15] P.R. Gogate, A.B. Pandit, A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods, *Advances in Environmental Research*, 8 (2004) 553-597.
- [16] S. Helali, Application de la photocatalyse pour la dégradation des polluants chimiques et bactériologiques dans l'eau en utilisant des catalyseurs irradiés par des photons de lumière naturelle ou artificielle (UV-A/UV-B), in, Université Claude Bernard-Lyon I, 2012.
- [17] O. Lesage, Développement d'un procédé d'oxydation avancée pour le traitement d'effluents aqueux contaminés par des polluants réfractaires: étude d'un procédé de décharge plasma à pression atmosphérique couplé à un catalyseur supporté, in, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2014.
- [18] A. Fujishima, Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode, *Nature*, 238 (1972) 37-38.
- [19] J.H. Carey, J. Lawrence, H.M. Tosine, Photodechlorination of PCB's in the presence of titanium dioxide in aqueous suspensions, *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 16 (1976) 697-701.
- [20] Q. Huo, D.I. Margolese, U. Ciesla, D.G. Demuth, P. Feng, T.E. Gier, P. Sieger, A. Firouzi, B.F. Chmelka, Organization of organic molecules with inorganic molecular species into nanocomposite biphasic arrays, *Chemistry of Materials*, 6 (1994) 1176-1191.
- [21] N. Idrissi-Kandri, A. Ayrat, M. Klotz, P.-A. Albouy, A. El Mansouri, A. Van der Lee, C. Guizard, Porous alumina thin layers using mesophase templating, *Materials Letters*, 50 (2001) 57-60.
- [22] S. Chatterjee, S. Sarkar, S. Bhattacharyya, Photodegradation of phenol by visible light in the presence of colloidal Fe₂O₃, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 81 (1994) 199-203.
- [23] S. Feng, J. Zhao, Z. Zhu, Kinetically restraining aggregation of ZnS nanocrystals and the effect on photocatalysis, *Materials Science and Engineering: B*, 150 (2008) 116-120.

- [24] M. Qamar, M. Gondal, Z. Yamani, Synthesis of highly active nanocrystalline WO₃ and its application in laser-induced photocatalytic removal of a dye from water, *Catalysis Communications*, 10 (2009) 1980-1984.
- [25] B. Neppolian, S. Sakthivel, B. Arabindoo, M. Palanichamy, V. Murugesan, Degradation of textile dye by solar light using TiO₂ and ZnO photocatalysts, *Journal of Environmental Science & Health Part A*, 34 (1999) 1829-1838.
- [26] J.M. Herrmann, C. Guillard, M. Arguello, A. Agüera, A. Tejedor, L. Piedra, A. Fernandez-Alba, Photocatalytic degradation of pesticide pirimiphos-methyl: Determination of the reaction pathway and identification of intermediate products by various analytical methods, *Catalysis Today*, 54 (1999) 353-367.
- [27] S.M. Rodríguez, P.S. de Almería, Solar Photocatalytic Decomposition of Pentachlorophenol Dissolved in Water, CIEMAT, 1999.
- [28] M.N. Chong, B. Jin, C.W. Chow, C. Saint, Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review, *Water research*, 44 (2010) 2997-3027.
- [29] A. SMARA, H. TISSAOUI, R. DJELLABI, S. HAZOURLI, R. DELIMI, Contribution à L'Élimination des Polluants Organiques et Minéraux des Effluents Industriels: Cas de l'enap (Souk Ahras), (2011).
- [30] N. Huang, J. Shu, Z. Wang, M. Chen, C. Ren, W. Zhang, One-step pyrolytic synthesis of ZnO nanorods with enhanced photocatalytic activity and high photostability under visible light and UV light irradiation, *Journal of Alloys and Compounds*, 648 (2015) 919-929.
- [31] M. Bizarro, High photocatalytic activity of ZnO and ZnO: Al nanostructured films deposited by spray pyrolysis, *Applied Catalysis B: Environmental*, 97 (2010) 198-203.
- [32] A. Babuponnusami, K. Muthukumar, Advanced oxidation of phenol: a comparison between Fenton, electro-Fenton, sono-electro-Fenton and photo-electro-Fenton processes, *Chemical Engineering Journal*, 183 (2012) 1-9.
- [33] Y. Inel, A.N. Ökte, Photocatalytic degradation of malonic acid in aqueous suspensions of titanium dioxide: an initial kinetic investigation of CO₂ photogeneration, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 96 (1996) 175-180.
- [34] G. Rothenberger, J. Moser, M. Graetzel, N. Serpone, D.K. Sharma, Charge carrier trapping and recombination dynamics in small semiconductor particles, *Journal of the American Chemical Society*, 107 (1985) 8054-8059.
- [35] J.-M. Herrmann, Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, *Catalysis today*, 53 (1999) 115-129.

- [36] M. Muruganandham, M. Swaminathan, Photocatalytic decolourisation and degradation of Reactive Orange 4 by TiO₂-UV process, *Dyes and pigments*, 68 (2006) 133-142.
- [37] P. Jongnavakit, P. Amornpitoksuk, S. Suwanboon, N. Ndiege, Preparation and photocatalytic activity of Cu-doped ZnO thin films prepared by the sol-gel method, *Applied Surface Science*, 258 (2012) 8192-8198.
- [38] J.P.S. Valente, P.M. Padilha, A.O. Florentino, Studies on the adsorption and kinetics of photodegradation of a model compound for heterogeneous photocatalysis onto TiO₂, *Chemosphere*, 64 (2006) 1128-1133.
- [39] D.D. Dionysiou, M.T. Suidan, E. Bekou, I. Baudin, J.-M. L  n  , Effect of ionic strength and hydrogen peroxide on the photocatalytic degradation of 4-chlorobenzoic acid in water, *Applied Catalysis B: Environmental*, 26 (2000) 153-171.
- [40] S. Parra, J. Olivero, C. Pulgarin, Relationships between physicochemical properties and photoreactivity of four biorecalcitrant phenylurea herbicides in aqueous TiO₂ suspension, *Applied Catalysis B: Environmental*, 36 (2002) 75-85.
- [41] A. Mills, R.H. Davies, D. Worsley, Water purification by semiconductor photocatalysis, *Chemical Society Reviews*, 22 (1993) 417-425.
- [42] V.K. Pareek, A.A. Adesina, Light intensity distribution in a photocatalytic reactor using finite volume, *AIChE journal*, 50 (2004) 1273-1288.
- [43] Z. Razika, Etude de la transformation photocatalytique de deux herbicides de la famille des phenylurees (linuron et monolinuron) en solution aqueusecouplage du proc  de avec les ultrasons, (2016).
- [44] S.I. Shah, C. Huang, J. Chen, D. Doren, M. Barteau, Semiconductor metal oxide nanoparticles for visible light photocatalysis, in: *Proceedings of the NSF Nanoscale Science and Engineering Grantees Conference*, Arlington, VA, USA, 2003, pp. 16-18.
- [45] G. Cappelletti, C. Bianchi, S. Ardizzone, Nano-titania assisted photoreduction of Cr (VI): the role of the different TiO₂ polymorphs, *Applied Catalysis B: Environmental*, 78 (2008) 193-201.
- [46] A. Piscopo, Contribution    l'étude de la photocatalyse hétérogène pour le traitement de l'eau, in, *Thèse*, Metz, 2002.
- [47] D.F. Ollis, E. Pelizzetti, N. Serpone, Photocatalyzed destruction of water contaminants, *Environmental Science & Technology*, 25 (1991) 1522-1529.
- [48] L. Xu, Y.-L. Hu, C. Pelligra, C.-H. Chen, L. Jin, H. Huang, S. Sithambaram, M. Aindow, R. Joesten, S.L. Suib, ZnO with different morphologies synthesized by solvothermal methods for enhanced photocatalytic activity, *Chemistry of Materials*, 21 (2009) 2875-2885.

- [49] H. Zhou, S.S. Wong, A facile and mild synthesis of 1-D ZnO, CuO, and α -Fe₂O₃ nanostructures and nanostructured arrays, *Acs Nano*, 2 (2008) 944-958.
- [50] Y. Wang, X. Li, N. Wang, X. Quan, Y. Chen, Controllable synthesis of ZnO nanoflowers and their morphology-dependent photocatalytic activities, *Separation and Purification Technology*, 62 (2008) 727-732.
- [51] Y. Lai, M. Meng, Y. Yu, One-step synthesis, characterizations and mechanistic study of nanosheets-constructed fluffy ZnO and Ag/ZnO spheres used for Rhodamine B photodegradation, *Applied Catalysis B: Environmental*, 100 (2010) 491-501.
- [52] M.M. Haque, M. Muneer, D.W. Bahnemann, Semiconductor-mediated photocatalyzed degradation of a herbicide derivative, chlorotoluron, in aqueous suspensions, *Environmental science & technology*, 40 (2006) 4765-4770.
- [53] M. Kosmulski, pH-dependent surface charging and points of zero charge: III. Update, *Journal of Colloid and Interface Science*, 298 (2006) 730-741.
- [54] C. Shifu, C. Gengyu, Photocatalytic degradation of organophosphorus pesticides using floating photocatalyst TiO₂·SiO₂/beads by sunlight, *Solar Energy*, 79 (2005) 1-9.
- [55] A. Davis, C. Huang, Removal of phenols from water by a photocatalytic oxidation process, *Water Science and Technology*, 21 (1989) 455-464.
- [56] B. Bayarri, M. Abellán, J. Giménez, S. Esplugas, Study of the wavelength effect in the photolysis and heterogeneous photocatalysis, *Catalysis Today*, 129 (2007) 231-239.
- [57] I.J. Ochuma, R.P. Fishwick, J. Wood, J.M. Winterbottom, Optimisation of degradation conditions of 1, 8-diazabicyclo [5.4. 0] undec-7-ene in water and reaction kinetics analysis using a cocurrent downflow contactor photocatalytic reactor, *Applied Catalysis B: Environmental*, 73 (2007) 259-268.
- [58] A.L. Linsebigler, G. Lu, J.T. Yates Jr, Photocatalysis on TiO₂ surfaces: principles, mechanisms, and selected results, *Chemical reviews*, 95 (1995) 735-758.
- [59] E. Sanchez, T. Lopez, Effect of the preparation method on the band gap of titania and platinum-titania sol-gel materials, *Materials Letters*, 25 (1995) 271-275.
- [60] M. Bizarro, E. Martínez-Padilla, Visible light responsive photocatalytic ZnO: Al films decorated with Ag nanoparticles, *Thin Solid Films*, 553 (2014) 179-183.
- [61] M. Ahmad, S. Yingying, A. Nisar, H. Sun, W. Shen, M. Wei, J. Zhu, Synthesis of hierarchical flower-like ZnO nanostructures and their functionalization by Au nanoparticles for improved photocatalytic and high performance Li-ion battery anodes, *Journal of Materials Chemistry*, 21 (2011) 7723-7729.

- [62] P. Pawinrat, O. Mekasuwandumrong, J. Panpranot, Synthesis of Au–ZnO and Pt–ZnO nanocomposites by one-step flame spray pyrolysis and its application for photocatalytic degradation of dyes, *Catalysis Communications*, 10 (2009) 1380-1385.
- [63] National Environmental Policy Act of 1969, in: U.S.C., 1994, pp. 102-105.
- [64] O. Haibo, H.J. Feng, L. Cuiyan, C. Liyun, F. Jie, Synthesis of carbon doped ZnO with a porous structure and its solar-light photocatalytic properties, *Materials Letters*, 111 (2013) 217-220.
- [65] S. Sun, X. Chang, X. Li, Z. Li, Synthesis of N-doped ZnO nanoparticles with improved photocatalytic activity, *Ceramics International*, 39 (2013) 5197-5203.
- [66] A.B. Patil, K.R. Patil, S.K. Pardeshi, Ecofriendly synthesis and solar photocatalytic activity of S-doped ZnO, *Journal of Hazardous Materials*, 183 (2010) 315-323.
- [67] M. Batzill, E.H. Morales, U. Diebold, Influence of nitrogen doping on the defect formation and surface properties of TiO₂ rutile and anatase, *Physical review letters*, 96 (2006) 026103.
- [68] K. Nagaveni, M. Hegde, N. Ravishankar, G. Subbanna, G. Madras, Synthesis and structure of nanocrystalline TiO₂ with lower band gap showing high photocatalytic activity, *Langmuir*, 20 (2004) 2900-2907.
- [69] Y. Guo, H. Wang, C. He, L. Qiu, X. Cao, Uniform carbon-coated ZnO nanorods: microwave-assisted preparation, cytotoxicity, and photocatalytic activity, *Langmuir*, 25 (2009) 4678-4684.
- [70] Y. Lai, M. Meng, Y. Yu, X. Wang, T. Ding, Photoluminescence and photocatalysis of the flower-like nano-ZnO photocatalysts prepared by a facile hydrothermal method with or without ultrasonic assistance, *Applied Catalysis B: Environmental*, 105 (2011) 335-345.
- [71] C. Li, R. Chen, X. Zhang, S. Shu, J. Xiong, Y. Zheng, W. Dong, Electrospinning of CeO₂–ZnO composite nanofibers and their photocatalytic property, *Materials Letters*, 65 (2011) 1327-1330.
- [72] U.N. Maiti, S. Maiti, K.K. Chattopadhyay, An ambient condition, one pot route for large scale production of ultrafine (< 15 nm) ZnO nanowires from commercial zinc exhibiting excellent recyclable catalytic performance: Approach extendable to CuO nanostructures, *CrystEngComm*, 14 (2012) 640-647.
- [73] L.-C. Chen, Y.-J. Tu, Y.-S. Wang, R.-S. Kan, C.-M. Huang, Characterization and photoreactivity of N-, S-, and C-doped ZnO under UV and visible light illumination, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 199 (2008) 170-178.

- [74] S. Yi, J. Cui, S. Li, L. Zhang, D. Wang, Y. Lin, Enhanced visible-light photocatalytic activity of Fe/ZnO for rhodamine B degradation and its photogenerated charge transfer properties, *Applied Surface Science*, 319 (2014) 230-236.
- [75] W. Xiaoliang, D. Shihua, P. Yong, X. Qin, L. Yun, Study of the photocatalytic activity of Na and Al-doped ZnO powders, *Ferroelectrics*, 455 (2013) 90-96.
- [76] Y. Zhai, J. Li, X. Fang, X. Chen, F. Fang, X. Chu, Z. Wei, X. Wang, Preparation of cadmium-doped zinc oxide nanoflowers with enhanced photocatalytic activity, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 26 (2014) 225-230.
- [77] J. bo Zhong, J. zhang Li, Y. Lu, X. yang He, J. Zeng, W. Hu, Y. cheng Shen, Fabrication of Bi ³⁺-doped ZnO with enhanced photocatalytic performance, *Applied Surface Science*, 258 (2012) 4929-4933.
- [78] Y. Li, Y. Wang, L. Liu, D. Wang, W. Zhang, Ag/ZnO hollow sphere composites: reusable photocatalyst for photocatalytic degradation of 17 α -ethinylestradiol, *Environmental Science and Pollution Research*, 21 (2014) 5177-5186.
- [79] M. Ahmad, E. Ahmed, Z. Hong, X. Jiao, T. Abbas, N. Khalid, Enhancement in visible light-responsive photocatalytic activity by embedding Cu-doped ZnO nanoparticles on multi-walled carbon nanotubes, *Applied Surface Science*, 285 (2013) 702-712.
- [80] O. Yayapao, T. Thongtem, A. Phuruangrat, S. Thongtem, Ultrasonic-assisted synthesis of Nd-doped ZnO for photocatalysis, *Materials Letters*, 90 (2013) 83-86.
- [81] Y. Zong, Z. Li, X. Wang, J. Ma, Y. Men, Synthesis and high photocatalytic activity of Eu-doped ZnO nanoparticles, *Ceramics International*, 40 (2014) 10375-10382.
- [82] J.-C. Sin, S.-M. Lam, K.-T. Lee, A.R. Mohamed, Preparation of rare earth-doped ZnO hierarchical micro/nanospheres and their enhanced photocatalytic activity under visible light irradiation, *Ceramics International*, 40 (2014) 5431-5440.
- [83] J.-C. Sin, S.-M. Lam, K.-T. Lee, A.R. Mohamed, Photocatalytic performance of novel samarium-doped spherical-like ZnO hierarchical nanostructures under visible light irradiation for 2, 4-dichlorophenol degradation, *Journal of colloid and interface science*, 401 (2013) 40-49.
- [84] S. Kumar, P. Sahare, Gd ³⁺ incorporated ZnO nanoparticles: a versatile material, *Materials research bulletin*, 51 (2014) 217-223.
- [85] B. Subash, B. Krishnakumar, M. Swaminathan, M. Shanthi, Highly efficient, solar active, and reusable photocatalyst: Zr-loaded Ag-ZnO for reactive red 120 dye degradation with synergistic effect and dye-sensitized mechanism, *Langmuir*, 29 (2013) 939-949.

- [86] B. Subash, B. Krishnakumar, R. Velmurugan, M. Swaminathan, M. Shanthi, Synthesis of Ce co-doped Ag–ZnO photocatalyst with excellent performance for NBB dye degradation under natural sunlight illumination, *Catalysis Science & Technology*, 2 (2012) 2319-2326.
- [87] K. Vignesh, M. Rajarajan, A. Suganthi, Visible light assisted photocatalytic performance of Ni and Th co-doped ZnO nanoparticles for the degradation of methylene blue dye, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20 (2014) 3826-3833.
- [88] A. Senthilraja, B. Subash, B. Krishnakumar, D. Rajamanickam, M. Swaminathan, M. Shanthi, Synthesis, characterization and catalytic activity of co-doped Ag–Au–ZnO for MB dye degradation under UV-A light, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 22 (2014) 83-91.
- [89] S. Kuriakose, D. Avasthi, S. Mohapatra, Effects of swift heavy ion irradiation on structural, optical and photocatalytic properties of ZnO–CuO nanocomposites prepared by carbothermal evaporation method, *Beilstein journal of nanotechnology*, 6 (2015) 928-937.
- [90] S. Chabri, A. Dhara, B. Show, D. Adak, A. Sinha, N. Mukherjee, Mesoporous CuO–ZnO p–n heterojunction based nanocomposites with high specific surface area for enhanced photocatalysis and electrochemical sensing, *Catalysis Science & Technology*, 6 (2016) 3238-3252.
- [91] Z. Khan, T.R. Chetia, A.K. Vardhaman, D. Barpuzary, C.V. Sastri, M. Qureshi, Visible light assisted photocatalytic hydrogen generation and organic dye degradation by CdS–metal oxide hybrids in presence of graphene oxide, *RSC Advances*, 2 (2012) 12122-12128.
- [92] B. Li, Y. Wang, Synthesis, microstructure, and photocatalysis of ZnO/CdS nano-heterostructure, *Journal of physics and chemistry of solids*, 72 (2011) 1165-1169.
- [93] W. Liao, T. Zheng, P. Wang, S. Tu, W. Pan, Efficient microwave-assisted photocatalytic degradation of endocrine disruptor dimethyl phthalate over composite catalyst ZrO_x/ZnO, *Journal of Environmental Sciences*, 22 (2010) 1800-1806.
- [94] H.R. Pant, C.H. Park, B. Pant, L.D. Tijing, H.Y. Kim, C.S. Kim, Synthesis, characterization, and photocatalytic properties of ZnO nano-flower containing TiO₂ NPs, *Ceramics International*, 38 (2012) 2943-2950.
- [95] P. Sathishkumar, R. Sweena, J.J. Wu, S. Anandan, Synthesis of CuO–ZnO nanophotocatalyst for visible light assisted degradation of a textile dye in aqueous solution, *Chemical engineering journal*, 171 (2011) 136-140.

IV.1. Introduction

La concentration de la solution en ions (Zn^{2+}) est parmi les paramètres les plus importants qui peuvent influencer les propriétés des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) ainsi que leur activité photocatalytique. Certains résultats rapportés dans la littérature ont montré une forte dépendance entre la concentration de la solution et l'activité photocatalytique (PA)[1, 2].

L'efficacité photo-catalytique dépend de plusieurs facteurs qui régissent la cinétique de la photocatalyse, liée aux paramètres opératoires et les paramètres structuraux du ZnO. La concentration en catalyseur, la concentration initiale du polluant, le flux lumineux, la structure cristalline, la taille des particules, la surface spécifique, la composition aqueuse, l'oxygène dissous... Le principal problème dans le processus photocatalytique est d'éviter la recombinaison électron-trou. Plusieurs études montrent que la vitesse de dégradation photocatalytique est directement proportionnelle à la quantité du catalyseur, puis devient indépendante de la concentration du catalyseur [3-5].

Afin d'améliorer la performance photocatalytique des couches nous avons préparé une série d'échantillons à partir de différentes concentrations du sol 0.2M, 0.3M, 0.4M et 0.5 M. Tous les films ont subi un recuit à 450° pendant 1 h et le même nombre de trempages = 10. La stabilité des couches après plusieurs tests photocatalytiques et l'influence de la concentration initiale des colorants ont été étudiés.

IV.2. Propriétés structurales

Les spectres de diffraction de rayons X (XRD) des films minces de ZnO déposés à partir de diverses concentrations de Zn^{2+} (0.2M, 0.3M, 0.4M et 0.5 M), vieillis pendant 48 h et recuits à 450 ° C pendant 1 h sont illustrés sur la figure IV.1.

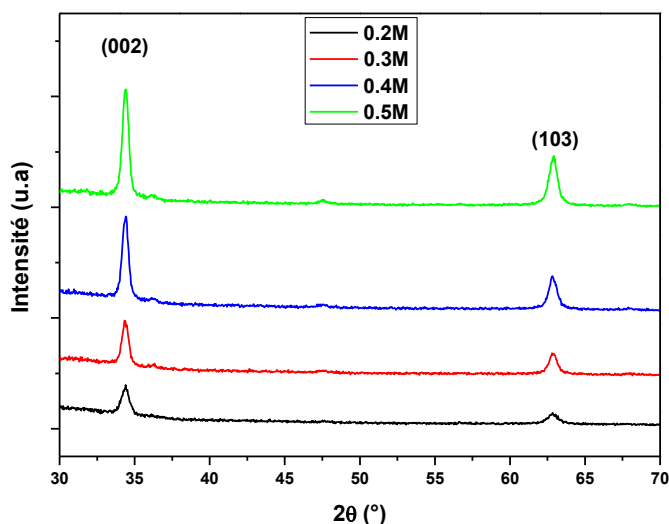


Figure IV.1 : Spectres DRX des films ZnO de différentes concentrations en Zn^{2+} .

On observe que tous les films cristallisent dans une structure de type Zincite en accord avec la carte JCPDS n ° 01-073-8765. En outre, tous les spectres présentent principalement deux pics intenses, à savoir (002) et (103). Le pic (002) a l'intensité la plus forte, indiquant que les films ont une orientation préférée le long de l'axe c perpendiculaire au substrat.

Il ressort clairement d'après la figure IV.1, que l'intensité du pic (002) augmente avec la concentration de Zn^{2+} , ce qui indique l'amélioration de la cristallisation. Ceci est en bon accord avec les résultats reporté par C.Amutha et al [2] et L.Xu et al [1]. Ces auteurs ont trouvé qu'une concentration de Zn^{2+} inférieure à 0.5 M était favorable pour obtenir une orientation selon l'axe c avec une excellente cristallinité. Mazabalo et al [6], ont aussi trouvé des résultats similaires pour les concentrations de Zn^{2+} 0.05, 0.10 et 0.20 M. Cependant, K. Thong Suriwong et al. [7] ont indiqué que pour des concentrations de Zn^{2+} entre 0.10 et 0.30 M, les films minces de ZnO sont polycristallins sans orientation préférentielle. Le tableau IV.1 rapporte les deux paramètres de maille et les raffinements de Rietveld des diagrammes de diffraction des rayons X enregistrés des films minces ZnO déposés à partir de différentes concentration Zn^{2+} .

Tableau IV.1 : Paramètres de maille et raffinements de Rietveld.

Zn^{2+} (M)	Paramètres de maille a,c (Å)		Rwp(%)	Facteurs de raffinement			χ^2
	a	c		Rp(%)	Re(%)	S	
0.2	3.252(1)	5.219(1)	9.83	7.79	6.51	1.51	2.27
0.3	3.246(2)	5.205(3)	10.92	7.73	6.48	1.68	2.83
0.4	3.245(2)	5.205(2)	9.59	6.20	6.06	1.58	2.50
0.5	3.244(1)	5.200(2)	13.48	8.01	6.39	2.11	4.44

Il apparait que les paramètres de maille a et c sont influencés par la concentration de Zn^{2+} , nous remarquons leur diminution avec l'augmentation de la concentration de Zn^{2+} . La figure IV.2 présente l'évolution du facteur d'orientation préféré (POF), de la taille des cristallites et de la microdéformation avec les concentrations de Zn^{+2} .

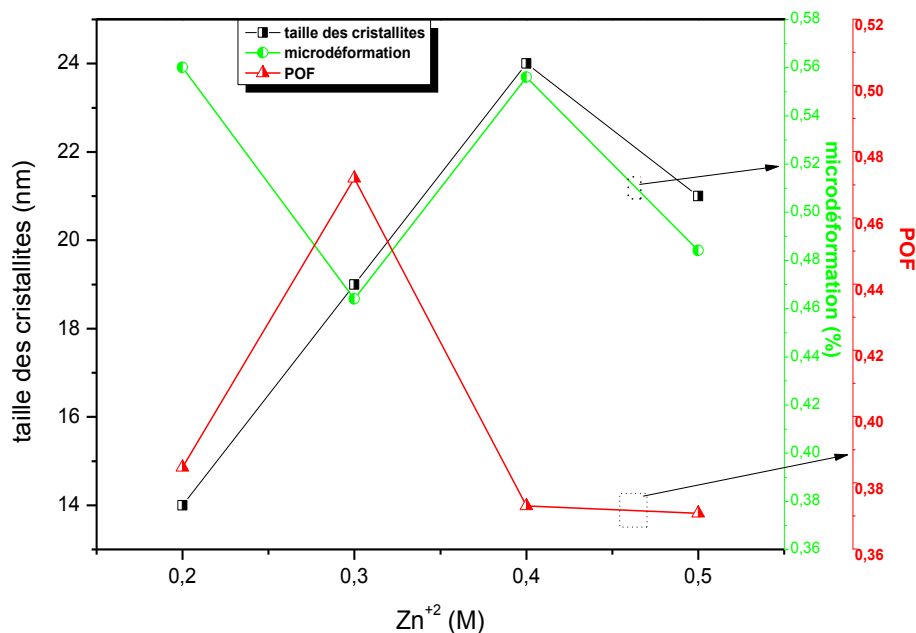


Figure IV.2 : Taille des cristallites, microdéformation et POF des films ZnO déposés sur substrat de verre pour différentes concentrations de Zn^{2+} .

La valeur positive de la microdéformation indique que les films sont soumis à une microdéformation de traction, probablement causée par une incompatibilité thermique au cours du dépôt et / ou par décalage entre les paramètres de réseau du film de ZnO et le substrat de verre [8]. On peut voir que le facteur d'orientation préférentielle (POF) augmente

suivant l'ordre de concentrations de Zn^{2+} : 0.5 M, 0.4 M, 0.2 M, puis 0.3 M respectivement. Cela suggère que la concentration de 0.3 M peut être considérée comme la valeur optimale pour la fabrication de films minces piézoélectriques [1].

IV.3. Caractérisation morphologique

La morphologie de surface des films minces de ZnO déposés sur des substrats de verre à partir de différentes concentrations de Zn^{2+} est représentée sur la figure IV.3 (a-d). Les films ont une morphologie nanofibreuse des films avec des surfaces lisses confirmées par l'analyse AFM.

A faible concentration de Zn^{2+} , on observe des nanofibres discontinues, courtes et orientées de manière aléatoire figure IV.3 a. à forte concentration, la densité des nanofibres augmente, et les nanofibres se rassemblent pour former une morphologie de type de nanofleur (figure IV. 3d). Ceci indique que la morphologie de surface et la densité des nanofibres ainsi que le diamètre des nanofibres sont fortement affectés par la concentration de Zn^{2+} avec une distribution de diamètres non uniforme.

L'analyse EDX représentée sur la figure IV. 4 confirme la pureté des films de ZnO déposés. Nous remarquons que la composition chimique est riche en oxygène en raison de la contribution du substrat de verre. De plus, on peut voir aussi d'autres éléments tels que (Si et Na) correspondant à la composition des substrats de verre.

La présence de ces éléments constituant le substrat dans la composition des couches est dû à la faible épaisseur de nos films de ZnO de l'ordre de 100 nm, c'est ce qui permet la pénétration du faisceau d'électrons jusqu'au substrat de verre où les films de ZnO sont déposés. La profondeur de pénétration des électrons est d'environ 1 micron correspond à la tension appliquée 10-15keV.

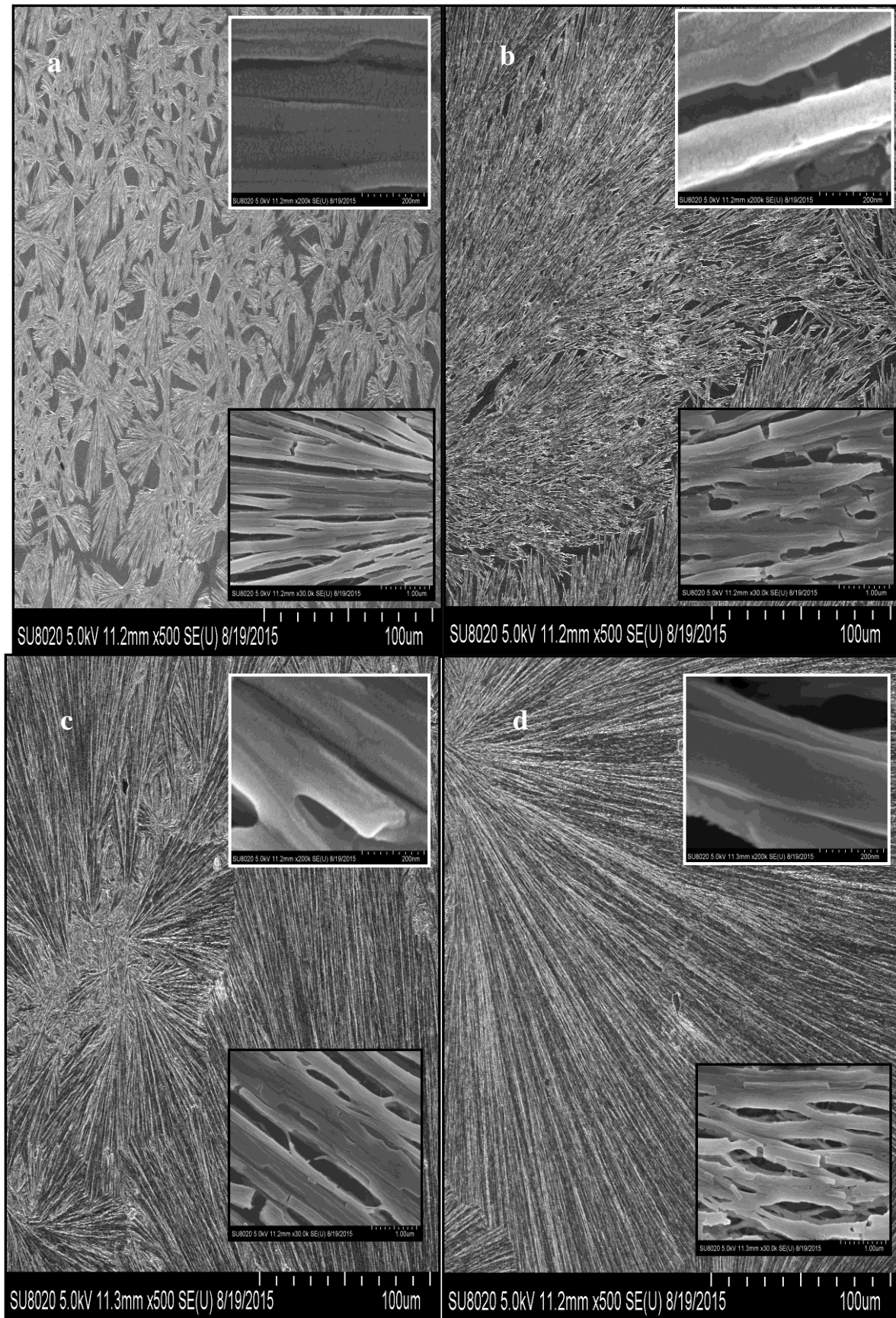


Figure IV.3 : Les images MEB des films minces de ZnO déposés à partir de différentes concentrations de sol a) 0.2 M b) 0.3 M, c) 0.4 M et d) 0.5 M.

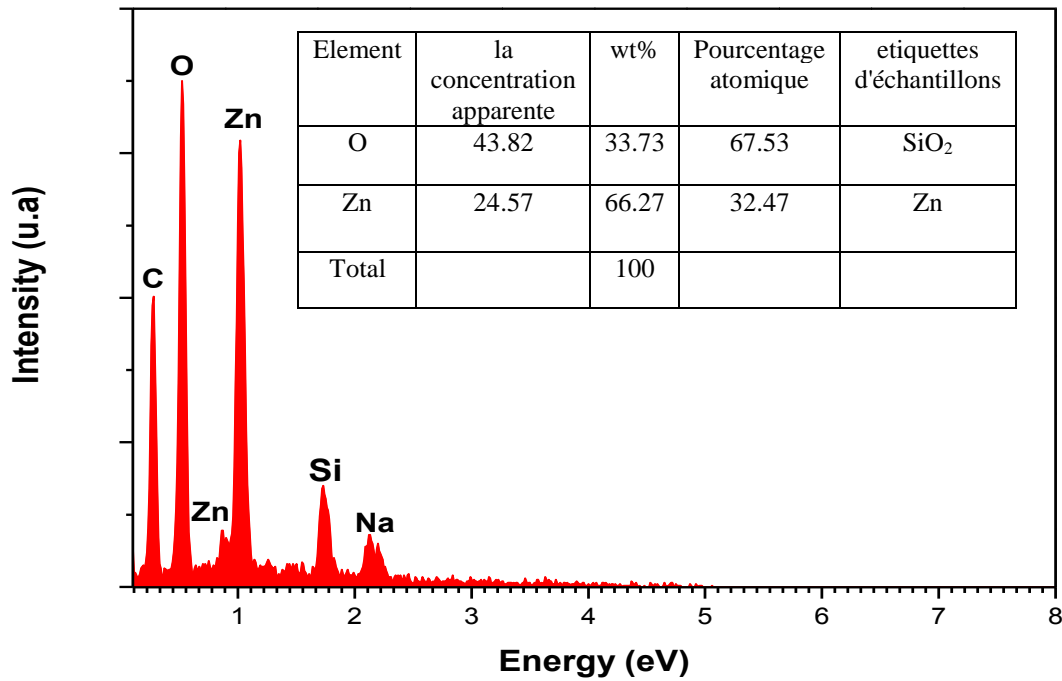


Figure IV.4 : Spectre EDX de film ZnO.

IV.4. Exploitation du microscope à force atomique AFM

Nos films d'oxyde de zinc sont soumis à des analyses par AFM. Les images AFM sont obtenues en mode tapping (voir chapitre 3). La figure. IV.5 (a-d) représente des balayages de topographie AFM de surfaces de film mince de $4\mu\text{m} \times 4\mu\text{m}$. À première vue, les nanofibres de ZnO semblent être constituées de nanoparticules. La taille de ces nanoparticules a été révélée à partir d'images AFM de grossissement élevé (figure non représentée) pour une couche mince de 0.5 M et était d'environ 30 nm en accord avec l'analyse XRD de la taille des cristallites.

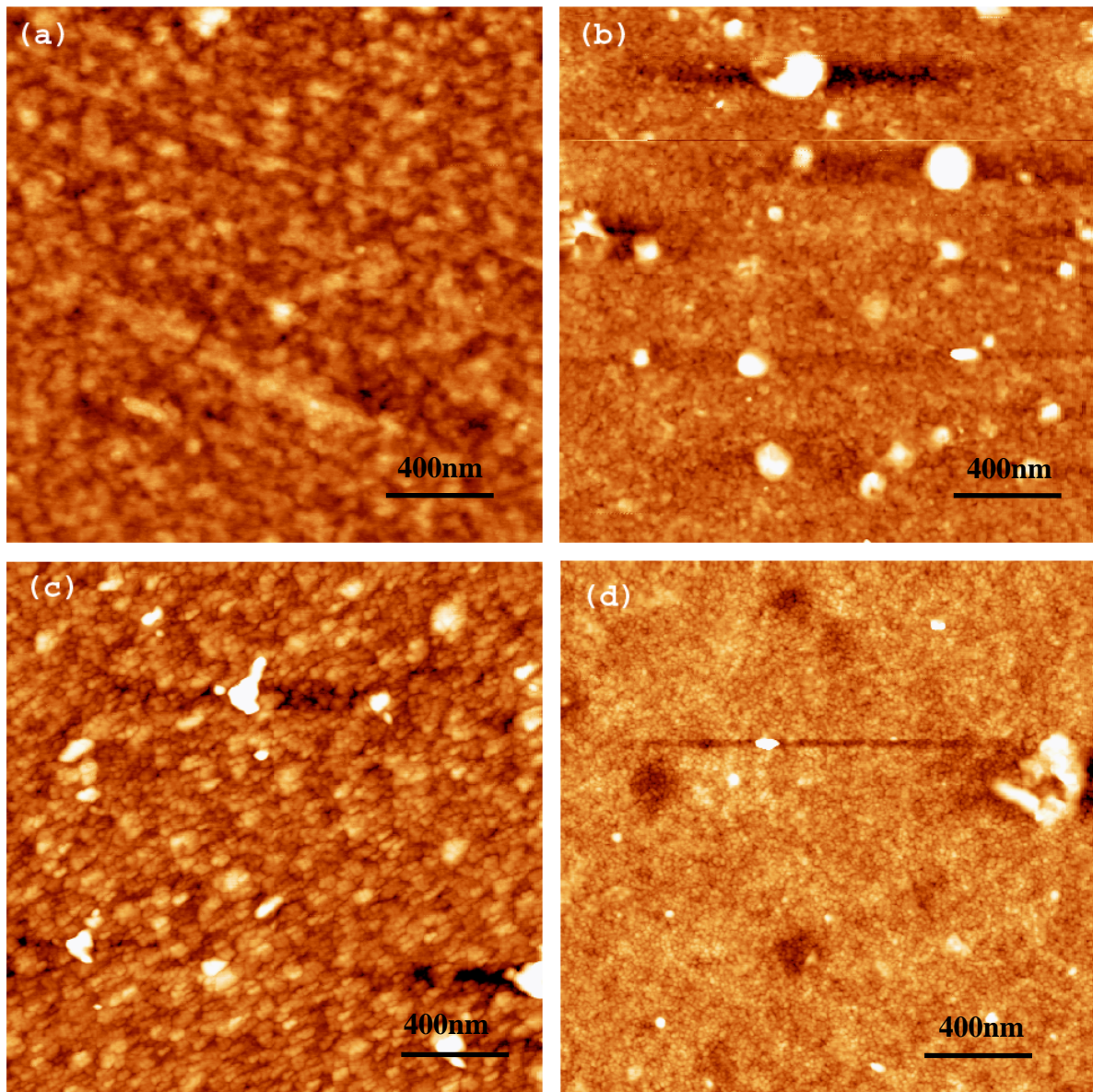


Figure IV.5 : Images AFM pour diverses concentrations de Zn^{2+} a) 0.2 M, b) 0.3 M, c) 0.4 M et d) 0.5 M.

Une analyse minutieuse des paramètres de rugosité, telle que la rugosité moyenne (R_a) et de la rugosité RMS (R_q), révèle que la rugosité semble diminuer de façon monotone avec l'augmentation de la concentration de Zn^{2+} tableau IV.2. Le RMS, par exemple, varie de 6.4 nm pour l'échantillon préparé à partir de 0.2 M, à 4.3 nm pour celui préparé à partir de 0.5 M

Tableau IV.2 : Paramètres de rugosité.

Zn^{2+} (M)	0.2	0.3	0.4	0.5
R_a (nm)	7.9	7.8	6.7	5.5
R_q (nm)	6.4	5.8	5.2	4.3
λ (nm)	450	830	470	550
β	4.3	3.6	4.5	4.2

Les valeurs RMS ont été extraites de l'ajustement gaussien des profils hauteur / profondeur AFM. La figure IV.6a montre l'histogramme de hauteur qui a été équipé de la fonction gaussienne pour déduire la rugosité RMS par rapport à l'écart type. L'évolution de la morphologie à grande échelle a été sondée par l'analyse bidimensionnelle de la densité spectrale de puissance (PSD) [9, 10]. La fonction PSD fournit une représentation de l'amplitude de la rugosité de surface en fonction de la fréquence spatiale. Comme le montre la Figure IV.b, toutes les fonctions (PSD) ont une réponse relativement plate aux basses fréquences, et une loi de puissance supprime la partie des fréquences supérieures du spectre. La partie à basse fréquences de la courbe a été équipée d'une loi de puissance inverse $K f^{-\beta}$ [11].

où β et K sont l'indice spectral et la force du spectre respectivement.

A partir de la pente β de la courbe PSD (figure IV.6b), on peut mesurer l'exposant de rugosité en utilisant l'équation $\alpha = (\beta-d) / 2$ où la dimension de balayage de ligne d est 2 pour la courbe de densité spectrale 2D. L'exposant de rugosité se situe entre 1.10 et 1.25 pour tous les échantillons, mais des valeurs inférieures de 0.80 ont été mesurées pour un échantillon de 0.3 M.

On a trouvé que la longueur de corrélation (λ) à l'intersection entre les basses fréquences et hautes fréquences se situait entre 450 et 550 nm, mais une valeur plus élevée de 830 nm était estimée pour un échantillon de 0.3 M suggérant une surface à plus longue périodicité. Il est intéressant de noter qu'une augmentation de l'intensité PSD par un facteur 10 est remarquée pour un échantillon de 0.3 M pour des fréquences spatiales comprises entre 10 et $50 \mu m^{-1}$ (c'est-à-dire la zone entourée par un rectangle dans la figure IV.6b).

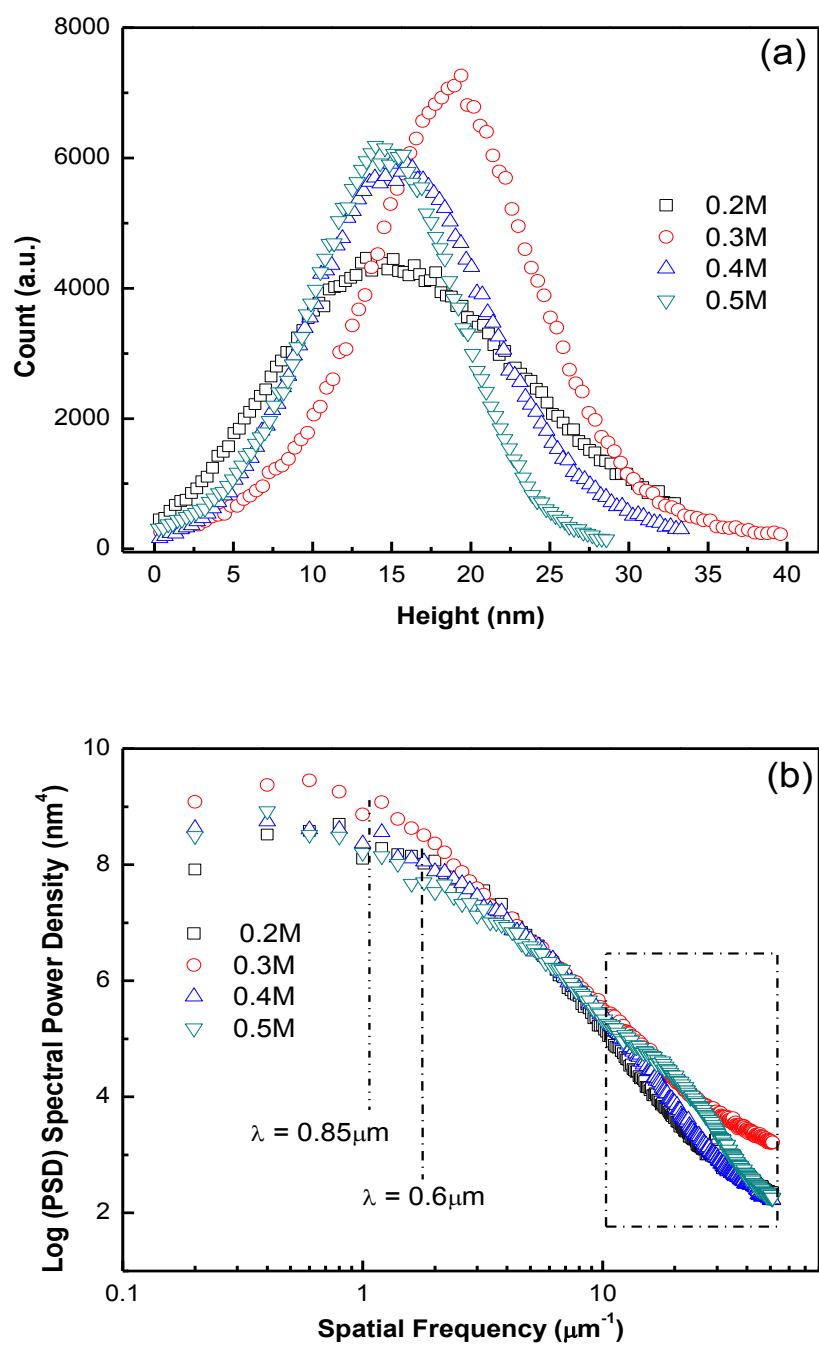


Figure IV.6 : Histogramme de hauteur et densité spectrale de puissance de la surface de films minces calculés à partir d'images AFM.

IV.5. Propriétés optiques

Les propriétés optiques des films minces de ZnO sont déterminées en utilisant des mesures de spectroscopie UV dans la plage de 300 à 1700 nm. Sur la figure IV.7 sont regroupés les spectres de transmission obtenus pour une température de recuit 450° pour les films élaborés à partir de différentes concentrations Zn^{2+} .

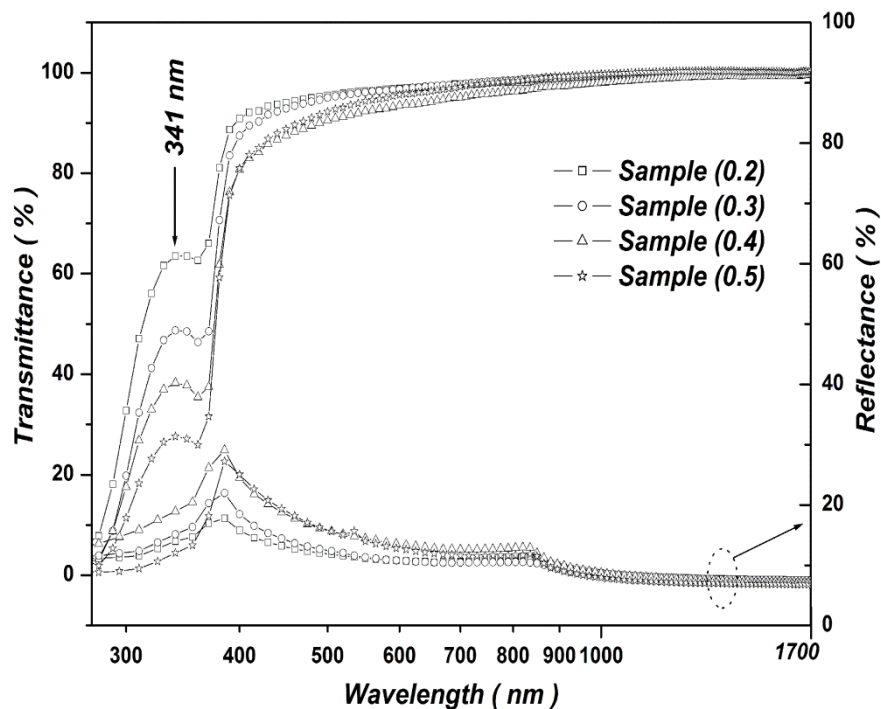


Figure IV.7 : Transmission optique $T(\lambda)$ et spectre de réflectance $R(\lambda)$ pour différentes concentrations de Zn^{2+} .

Nous remarquons que l'allure générale des spectres est presque identique, ils sont composés de deux régions :

- Une région caractérisée par une forte absorption située à $\lambda < 380\text{nm}$, cette absorption est due à la transition électronique inter-bande, ce qui justifie son utilisation pour la détermination du gap optique des films.

- Une région d'une grande transmission supérieure à 96% sur une large gamme de longueur d'onde de 380 à 1700nm. Cette valeur diminue légèrement avec l'augmentation de la concentration en Zn^{2+} .

Cette transparence élevée indique que les films minces de ZnO peuvent être utilisés avec succès comme fenêtre transparente dans de nombreux dispositifs optoélectroniques [12]. Cette légère diminution de la transmission est probablement causée par l'augmentation de la densité des nanofibres (diminution de la porosité des films) vu que la rugosité de surface diminue avec l'augmentation de la concentration de Zn^{2+} (tableau IV.2).

Il faut aussi noter la présence des franges d'interférences dans la région de forte transparence, dues aux réflexions multiples aux niveaux des interfaces film/substrat et film/air. La présence de ces franges indique que les films sont suffisamment épais d'une part et présentent un aspect plus lisse à la surface libre d'autre part. en plus du fait que les films déposés sont homogènes. Si la surface des films est rugueuse, à l'interface film/air les rayonnements subissent une diffusion dans plusieurs directions au lieu d'une réflexion [13].

L'absence de ces franges pour nos courbes de transmission indique que les films d'oxyde de zinc (ZnO) ont une faible épaisseur, qui a été confirmée par l'analyse MEB autour de 100nm pour 10 couches. Le coefficient d'absorption spectral $\alpha(\lambda)$ est calculé en utilisant l'équation suivante [14]:

$$A(\lambda) = (1/d) \ln \left[\frac{1-R(\lambda)}{T(\lambda)} \right] \quad (IV.1.)$$

Où d est l'épaisseur du film, T (λ) est la transmittance et λ est la longueur d'onde.

La band interdite E_g est estimée selon de la relation Tauc [15].

$$(\alpha h\nu)^2 = A (h\nu - E_g) \quad (IV.2)$$

Où A est une constante.

Le gap optique direct E_g est estimé par extrapolation de la portion linéaire à l'axe de l'énergie à $\alpha h\nu = 0$ (tracé de Tauc) comme le montre la figure IV. 8.

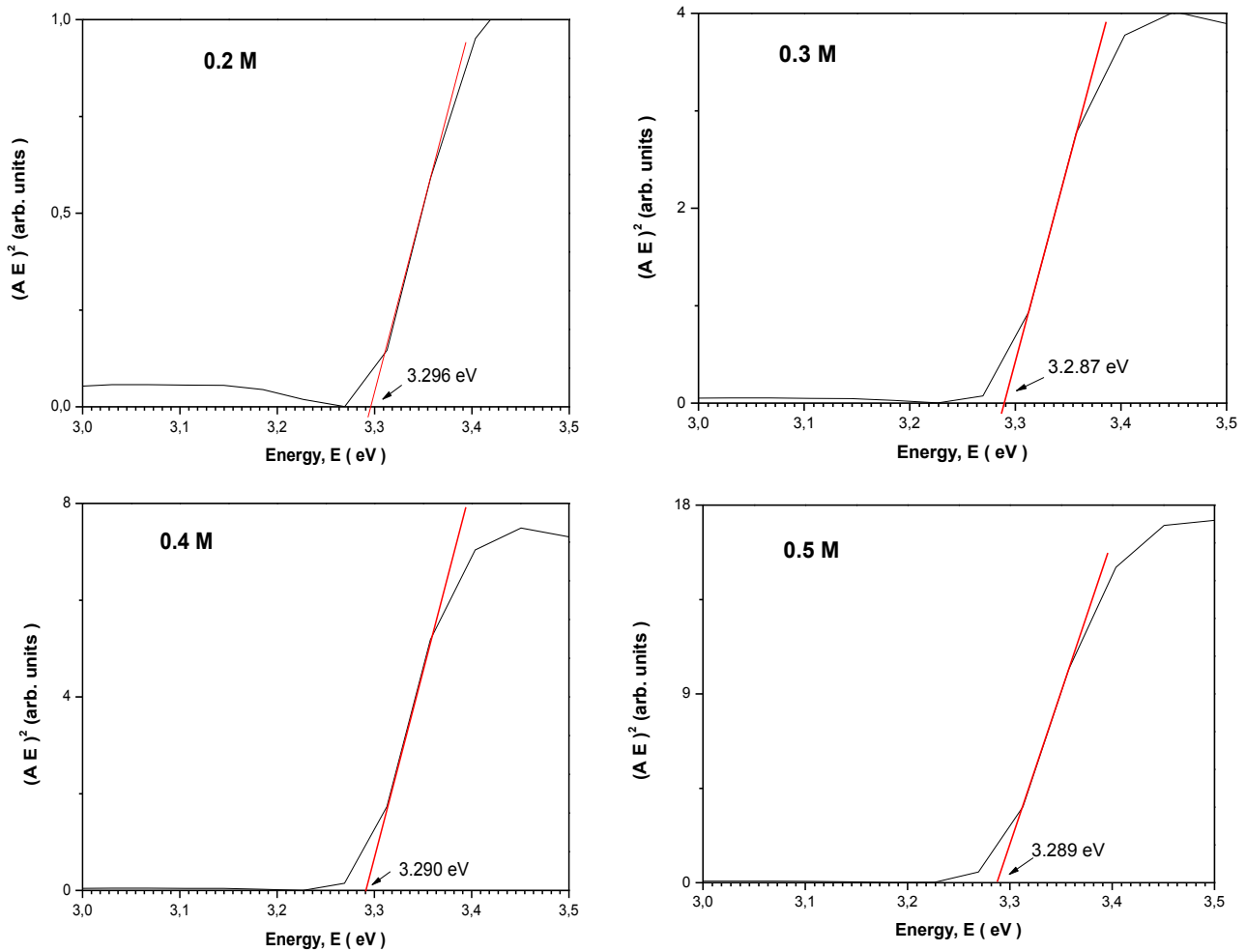


Figure IV.8 : Le tracé de $(\alpha E)^2$ vs E .

Les valeurs obtenues de l'énergie de gap E_g sont résumés dans (tableau IV.3). D'après ce tableau, nous remarquons que l'énergie de gap varie légèrement seulement de 10 meV d'une manière non monotone avec la variation de la concentration de Zn^{2+} . La variation de E_g est très faible et probablement négligeable.

Tableau IV.3 : Variation de l'énergie de gap (E_g), ε et σ avec la concentration de Zn^{2+} .

Zn^{2+} (M)	0.2	0.3	0.4	0.5
E_g (eV)	3.296	3.287	3.290	3.289
ε (%)	0.560	0.464	0.556	0.484
σ (GPa)	-1.30	-1.08	-1.29	-1.13

Cependant, d'après la littérature il existe une corrélation entre la variation de l'énergie de gap et les propriétés structurales du film, la microdéformation du réseau en direction c (ε et donc une contrainte interne σ) [1, 16-18]. D'après ces références, les auteurs ont constaté que la réduction de la valeur de E_g peut être due à l'augmentation de la contrainte interne σ . De plus, certaines études ont montré que la microdéformation de traction provoque des changements dans l'espacement interatomique des semiconducteurs, ce qui affecte l'écart d'énergie [19]. La contrainte (σ) peut être calculée suivant l'équation [20]:

$$\sigma = - 233 \varepsilon_{zz} \text{ (GPa)} \quad (\text{IV.3})$$

Où ε_{zz} est la microdéformation moyenne du réseau selon de l'axe c .

D'autres recherches ont montré que l'énergie de gap optique augmente avec l'augmentation de la déformation de compression le long de l'axe c mais diminue avec l'augmentation de la déformation de traction [17, 21].

IV.6. Activité photocatalytique

IV.6.1. Effet de la concentration de catalyseur

La photodégradation de la solution aqueuse de bleu méthylène (MB) avec $2.5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ sous irradiation par la lumière UV en utilisant des films minces de ZnO déposés avec des concentrations de Zn^{2+} différente a été étudiée.

La figure IV. 9 présentes les spectres d'absorption optique du MB après irradiation aux UV à différents temps d'exposition pour tous les films ZnO déposés à partir de différentes concentrations sol et enregistrés dans l'intervalle de 500 à 750 nm.

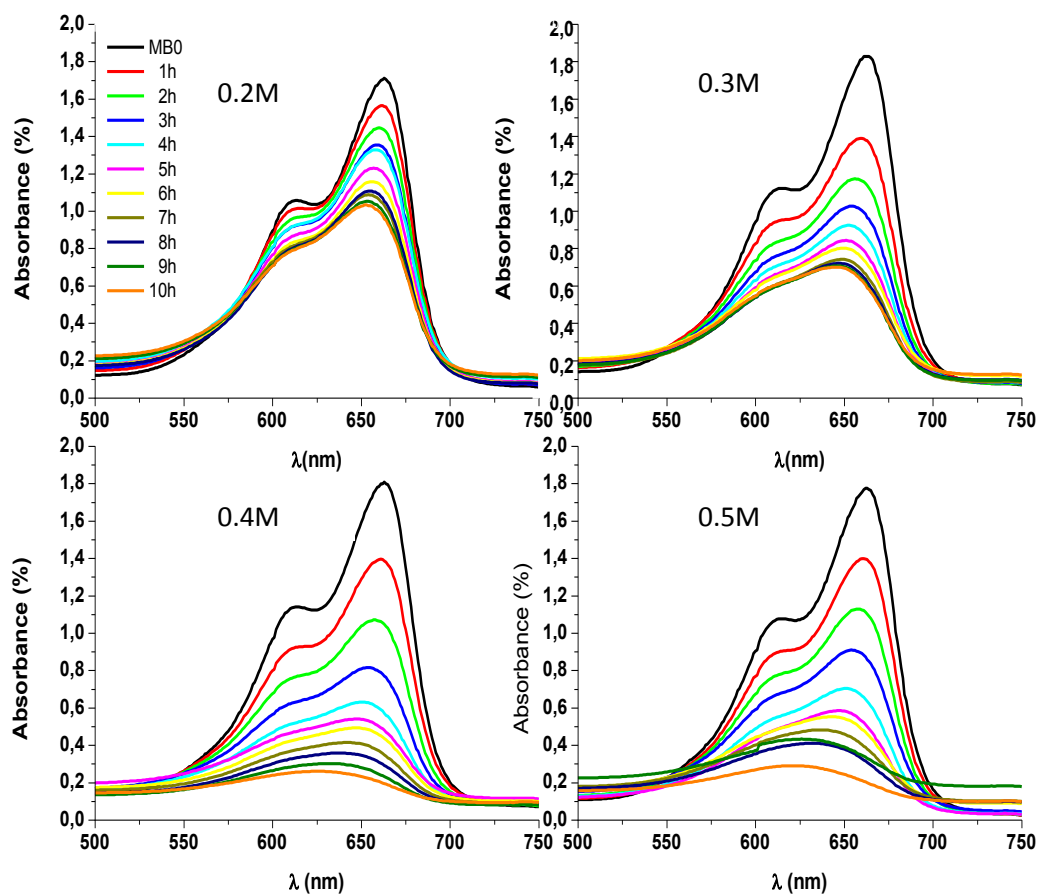


Figure IV. 9: Variation de l'absorbance de MB en fonction du temps d'irradiation.

La diminution de l'absorbance maximale observée à 663 nm en fonction du temps peut être utilisée pour quantifier le pourcentage de dégradation D (%) du MB figure IV.10.

$$D (\%) = [(1 - (C_t/C_0))] \times 100 \quad (\text{IV.4})$$

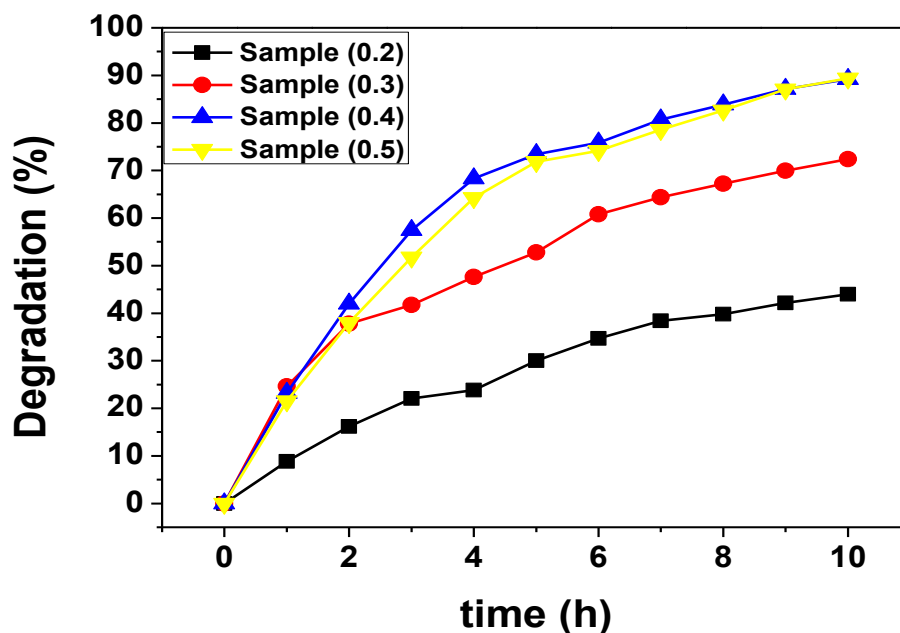


Figure IV .10 : Taux de dégradation du MB en fonction du temps d'irradiation pour différentes concentrations.

On observe une dégradation de grande amplitude, autour de 90%, obtenue pour le film préparé à partir de 0.5 M de concentration. Cependant la couche mince préparée à partir de 0.2M de concentration présente une faible activité de dégradation autour de 40%. L'efficacité photocatalytique des films augmente avec la concentration de Zn^{2+} , mais nous remarquons qu'à partir de 0.5 M commence à se stabiliser. Nous concluons donc que la concentration optimale pour du catalyseur est de 0.5M (voir chapitre 2).

Rappelons que, habituellement, le modèle Langmuir - Hinshelwood (L - H) est le plus utilisé pour décrire la réaction de photodégradation de la cinétique des colorants pour les faibles concentrations. La constante de la vitesse de réaction photocatalytique K_{app} a été calculée en représentant le rapport de la photodégradation de la figure IV. 11 en fonction de l'équation de pseudo premier ordre suivante [22].

$$\ln (C_0/C_t) = K_{app} t \quad (IV.6)$$

Ou C_0 est la concentration initiale de la solution de colorant MB et C_t est la concentration de colorant MB après un temps d'irradiation UV. Comme le montre la figure IV.11, les valeurs de $R^2 = 0.993$, $R^2 = 0.984$, $R^2 = 0.972$, $R^2 = 0.974$ pour des concentrations 0.5, 0.4, 0.3 et 0.2 M respectivement indique que la réaction photocatalytique pour tous les films est une réaction de premier ordre.

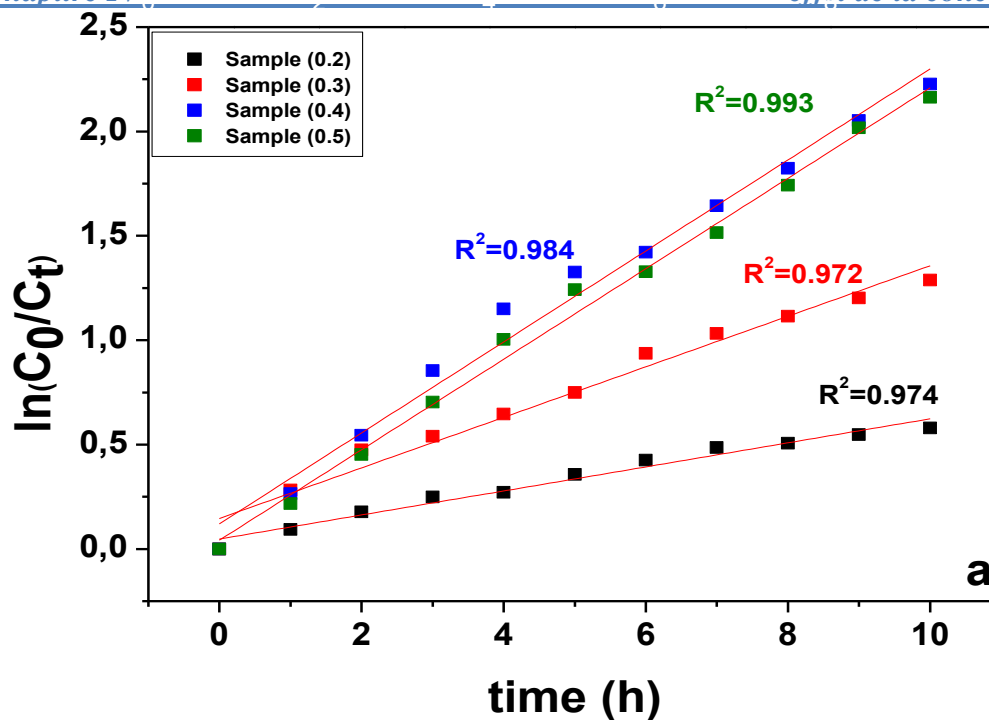


Figure IV.11 : Graphes correspondants à la constante de la vitesse de réaction pour différents concentrations de Zn^{2+} .

La figure IV.12 montre que la valeur de la constante de réaction K_{app} est également améliorée par l'augmentation de la concentration de Zn^{2+} . La valeur maximale est obtenue pour les films déposés à partir de 0.5M. Cette vitesse est 1.1, 2.0 et 4 fois que les films préparés à partir de 0.4 M, 0.3 M et 0.2 M respectivement.

La concentration en catalyseur joue un rôle important sur la cinétique de dégradation. Une augmentation de la concentration favorise l'adsorption du polluant à la surface, ce qui entraîne une augmentation de la cinétique de dégradation.

Plusieurs recherches ont étudié l'effet du catalyseur sur l'efficacité photo-catalytique [23-27]. Ces résultats indiquent que la vitesse de photo-dégradation augmente avec l'augmentation de la quantité du catalyseur jusqu'à ce qu'elle atteigne une concentration optimale. Ce phénomène est basé sur le fait qu'une augmentation du catalyseur améliorera la surface active totale et le nombre de sites de réaction sur la surface du catalyseur. En conséquence, le nombre de radicaux hydroxyle et superoxyde augmente aussi, ce qui facilite la dégradation des polluants organiques. L'efficacité photocatalytique des films augmente avec l'augmentation de la concentration de Zn^{2+} . Mais nous remarquons qu'à partir de 0.5 M commence à se stabiliser. On conclut donc que la concentration optimale du catalyseur est de 0.5M (voir le chapitre 2). Cependant, une trop grande concentration en catalyseur affecte la diffusion de la lumière dans la solution à traiter impliquant une diminution de la cinétique de dégradation [28].

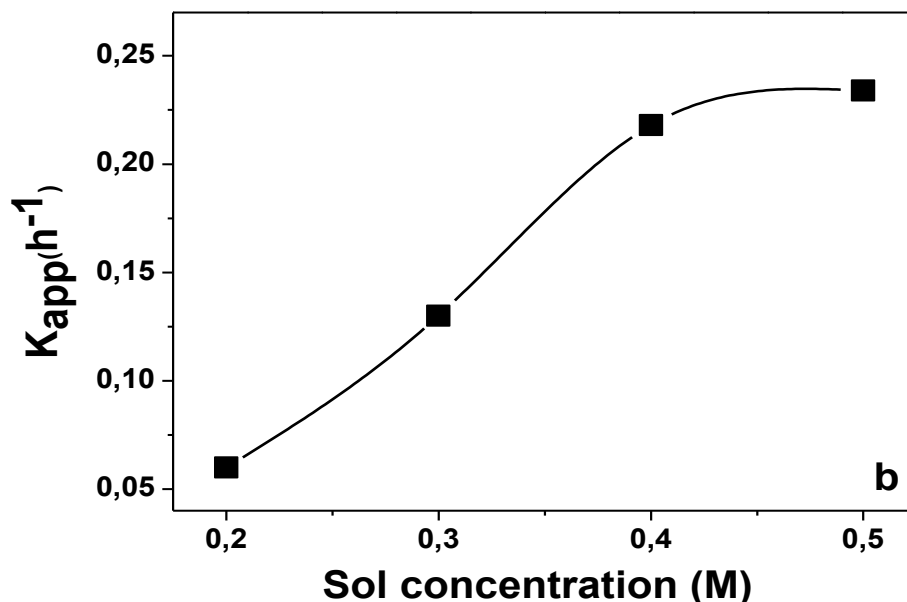


Figure IV.12 : Variation de K_{app} en fonction de la concentration de Zn^{2+} .

La stabilité de l'activité photocatalytique des films a été étudiée pour trois cycles de dégradation. La figure IV.13 présente la décomposition du MB en solution aqueuse par des films ZnO à différentes concentrations pour trois cycles de dégradation.

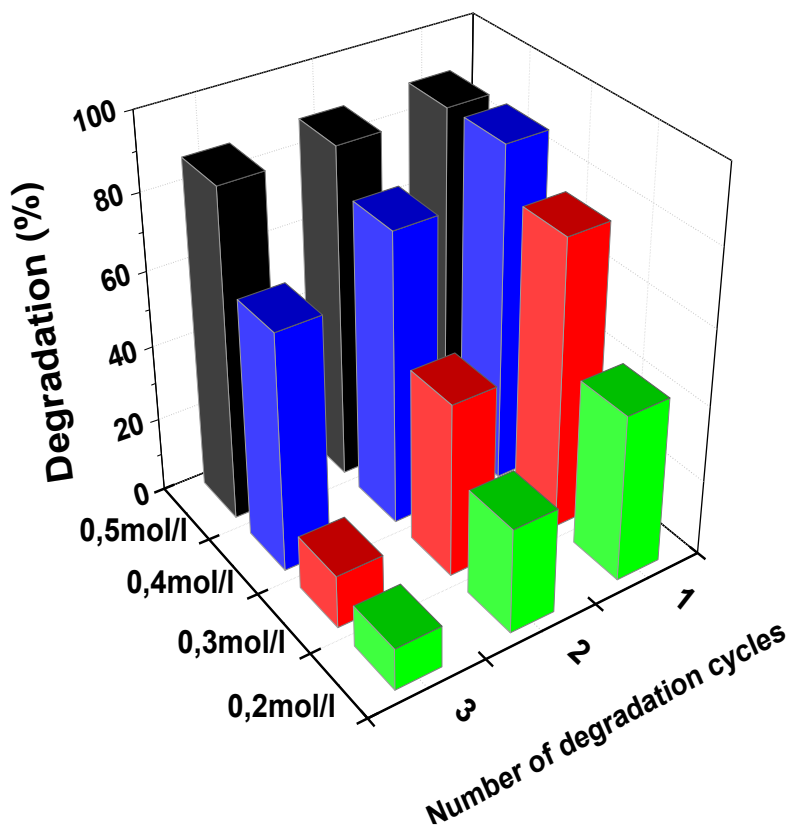


Figure IV.13 : Taux de dégradation du MB en fonction du temps d'irradiation pour différentes concentrations après trois cycles de dégradation.

Comme on le voit d'après la figure IV.14, la concentration de Zn^{2+} a une grande influence sur la stabilité des films d'oxyde de zinc préparés à partir de 0.2, 0.3 et 0.4 M. D'autre part, les films préparés à partir 0.5M de concentration ne semblent pas être influencés, nous remarquons une légère diminution du taux de dégradation autour de 0.011% et donc leur performance photocatalytique reste stable.

La figure IV.14 illustre la variation de la vitesse de réaction après trois cycles de dégradation des films préparés à partir de différentes concentration de Zn^{2+} .

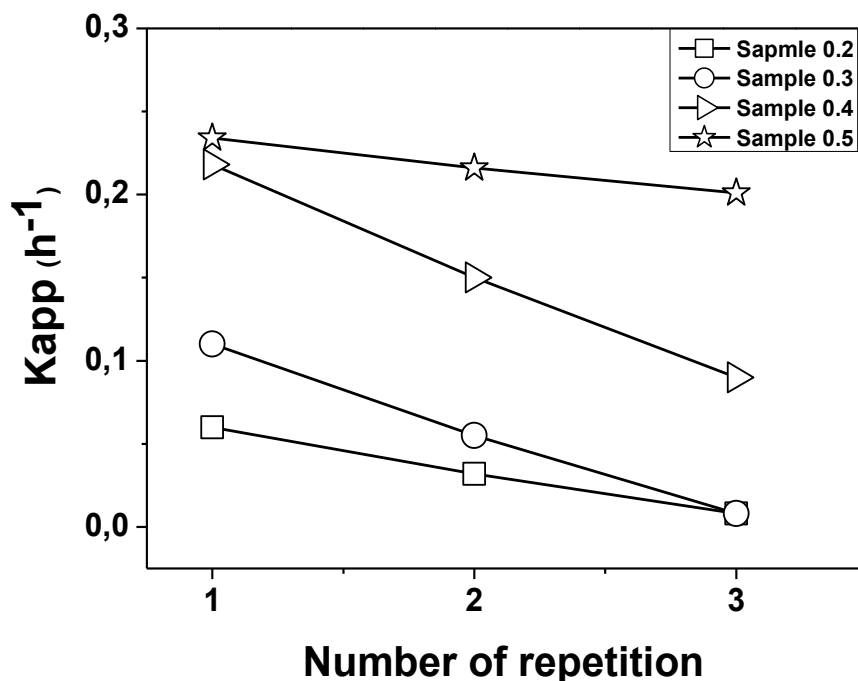


Figure IV.14 : Variation de la vitesse de réaction après trois cycles de dégradation des films préparés à partir de différents Zn^{2+} concentration.

Il a été rapporté que la performance photocatalytique du photocatalyseur ZnO dépend fortement de sa morphologie, de la quantité du catalyseur, de la rugosité de surface, du défaut de surface, du plan cristallin et ainsi de suite [29, 30]. Plusieurs études montrent la corrélation entre la rugosité de surface et l'activité photocatalytique. L'activité photocatalytique des films minces de ZnO préparés à partir de diverses concentrations de Zn^{2+} (0.1 M, 0.2 M et 0.3 M) montre que les films préparés à partir du Zn^{2+} 0.1 M ont le plus haut rendement photocatalytique en raison de leur plus grande rugosité de surface malgré l'augmentation de la concentration du catalyseur (Zn)[7], des résultats similaires ont été rapportés par J.L. Yang et al [31]. Pour nos résultats, les changements de performance photocatalytique semblent être fortement affectés par la concentration de la solution (teneur en catalyseur) et la morphologie et la densité des nanofibres donnant plus de sites actifs. Les nanostructures unidimensionnelles comme les nanofibres offrent un rapport surface / volume

plus élevé par rapport aux nanoparticules à dimension zéro, ce qui augmente la photocatalyse par adsorption accrue des molécules organiques cibles sur la surface de la nanostructure. Comme on peut le voir d'après les résultats de l'AFM, les paramètres de rugosité n'ont qu'un effet secondaire sur les propriétés photocatalytiques. Pour cette raison, l'activité photocatalytique supérieure est donnée par des films minces de ZnO préparés à partir de 0.5 M en raison des quantités les plus élevées en catalyseur Zn^{2+} , malgré leur faible rugosité.

IV.6.2.Effet de la concentration du MB

Les résultats intéressants obtenus jusqu'à présent pour le film préparé avec 0.5 M nous encouragent à étudier l'effet d'un autre paramètre sur la performance photocatalytique de ces films qui est la concentration initiale de la solution aqueuse du MB dans un intervalle de 14.3-25.0 μ M. La figure VI.15 montre la dégradation photocatalytique du colorant MB sous irradiation UV en fonction de sa concentration initiale C_0 .

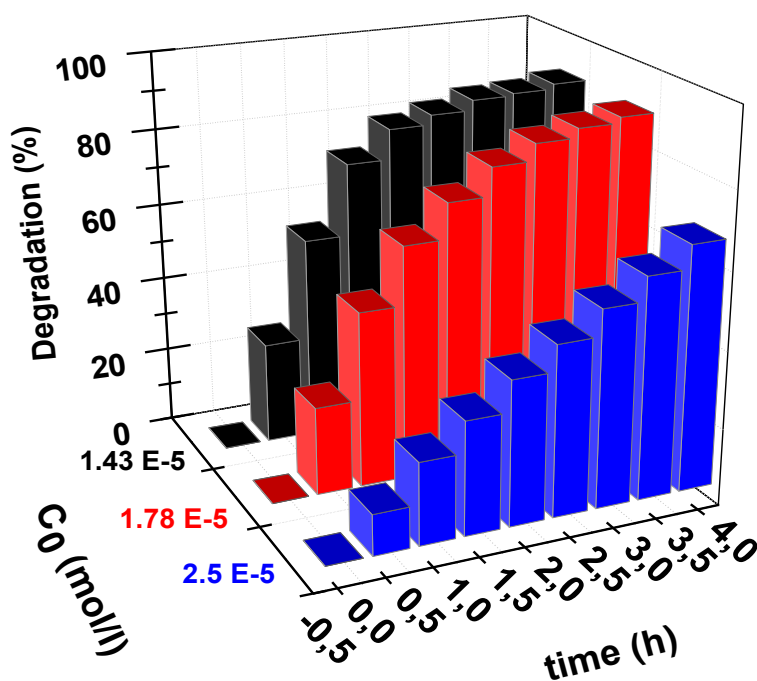


Figure IV.15 : Décomposition du MB par des films ZnO en fonction de la concentration initiale du MB.

Il est clair d'après la figure IV.16 que la dégradation photocatalytique du MB diminue avec l'augmentation de la concentration du colorant. Alors que la réaction de vitesse apparente K_{app} illustrée dans la figure IV.16 augmente avec la diminution de la concentration initiale du MB.

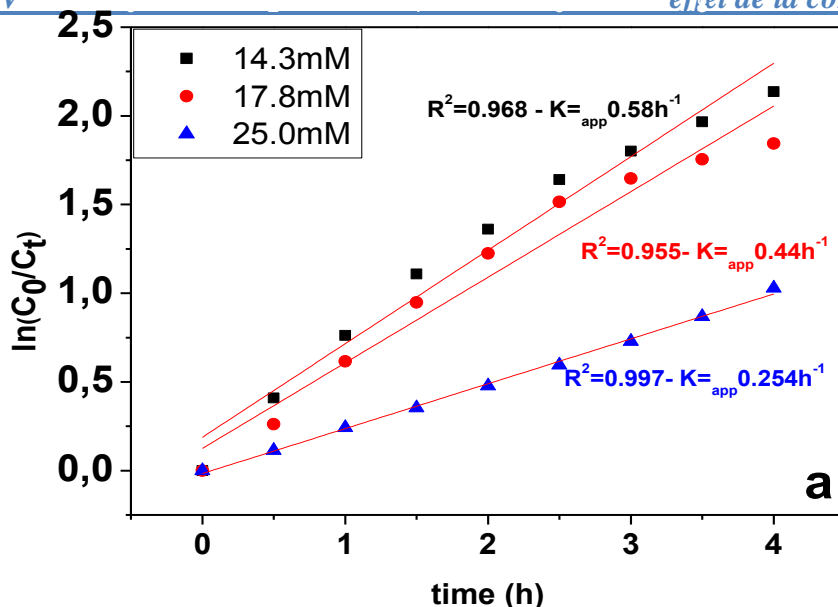


Figure IV.16 : Constante de la vitesse de réaction pour différentes concentrations initiales du MB.

Le modèle de Langmuir-Hinshelwood est utilisé pour confirmer que la dégradation du MB dans ce travail provient principalement du processus photocatalytique [6,32, 33].

$$1/K_{app} = (1/kK) + (C_0/k) \quad (IV.7)$$

La figure IV.17 montre la variation de $1/K_{app}$ en fonction de la concentration initiale C_0 de la solution aqueuse du MB.

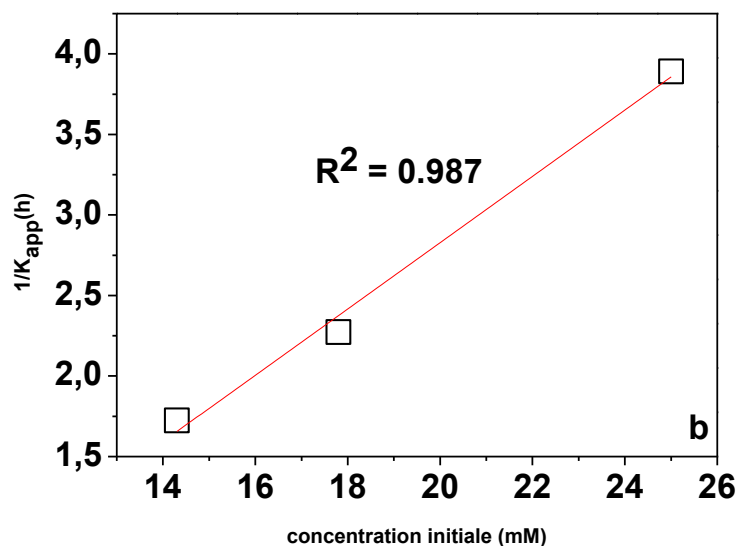


Figure IV.17 : Variation de $1/K_{app}$ en fonction de la concentration initiale C_0 de la solution aqueuse du MB.

La pente et l'intersection représentent (k^{-1}) et $(kK)^{-1}$ de la figure IV.17 respectivement. La valeur $R^2 = 0,987$ qui fournit la relation linéaire entre $1 / K_{app}$ et C_0 , confirme que la dégradation photocatalytique de MB suit le modèle de Langmuir-Hinshelwood, avec $k = 5\mu Mh^{-1}$ et $K = 0.15M\mu$

VI.7.Conclusion

Des films minces de ZnO ont été déposés sur des substrats en verre par un procédé sol-gel de trempage tirage. L'influence de la concentration des précurseurs sur les propriétés du film de ZnO et la performance photocatalytique a été étudiée.

Tous les films déposés sont une monophasé de structure Zincite avec une orientation préférée d'axe c (002), et présentent une transparence élevée. On peut en conclure que la surface des films et l'activité photocatalytique sont fortement affectées par les concentrations de Zn^{2+} . Les images MEB montrent une morphologie nanofibreuse. Pour une faible concentration de Zn^{2+} des nanofibres discontinues, courtes et orientées de manière aléatoire ont été observés. Lorsque la concentration augmente, la densité et la longueur des nanofibres augmente, et se rassemblent pour former une morphologie de type de nanofleur. Le film déposé à 0.5 M présente la dégradation du colorant MB la plus élevée avec une bonne stabilité après trois cycles de dégradation, en raison de la plus grande quantité de catalyseur. En utilisant un film mince de ZnO à 0.5 M comme catalyseur, la dégradation photocatalytique de la solution de MB est en bon accord avec le modèle de Langmuir-Hinshelwood. La constante d'équilibre d'adsorption (K) est beaucoup plus faible que la constante de vitesse de réaction (k).

Bibliographie

- [1] L. Xu, G. Zheng, J. Miao, F. Xian, Dependence of structural and optical properties of sol-gel derived ZnO thin films on sol concentration, *Applied Surface Science*, 258 (2012) 7760-7765.
- [2] C. Amutha, A. Dhanalakshmi, B. Lawrence, K. Kulathuraan, V. Ramadas, B. Natarajan, Influence of concentration on structural and optical characteristics of nanocrystalline ZnO thin films synthesized by sol-gel dip coating method, *Progress in Nanotechnology and Nanomaterials*, 3 (2014) 13-18.
- [3] J.-M. Herrmann, Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, *Catalysis today*, 53 (1999) 115-129.
- [4] D.D. Dionysiou, M.T. Suidan, E. Bekou, I. Baudin, J.-M. L  n  , Effect of ionic strength and hydrogen peroxide on the photocatalytic degradation of 4-chlorobenzoic acid in water, *Applied Catalysis B: Environmental*, 26 (2000) 153-171.
- [5] S. Parra, J. Olivero, C. Pulgarin, Relationships between physicochemical properties and photoreactivity of four biorecalcitrant phenylurea herbicides in aqueous TiO₂ suspension, *Applied Catalysis B: Environmental*, 36 (2002) 75-85.
- [6] J.-L. Shie, C.-H. Lee, C.-S. Chiou, C.-T. Chang, C.-C. Chang, C.-Y. Chang, Photodegradation kinetics of formaldehyde using light sources of UVA, UVC and UVLED in the presence of composed silver titanium oxide photocatalyst, *Journal of Hazardous Materials*, 155 (2008) 164-172.
- [7] K. Thongsuriwong, P. Amornpitoksuk, S. Suwanboon, Structure, morphology, photocatalytic and antibacterial activities of ZnO thin films prepared by sol-gel dip-coating method, *Advanced Powder Technology*, 24 (2013) 275-280.
- [8] C.-Y. Tsay, K.-S. Fan, S.-H. Chen, C.-H. Tsai, Preparation and characterization of ZnO transparent semiconductor thin films by sol-gel method, *Journal of Alloys and Compounds*, 495 (2010) 126-130.
- [9] R. Gavrila, A. Dinescu, D. Mardare, A power spectral density study of thin films morphology based on AFM profiling, *Raman J Inf Sci Technol*, 10 (2007) 291-300.
- [10] M. Senthilkumar, N. Sahoo, S. Thakur, R. Tokas, Characterization of microroughness parameters in gadolinium oxide thin films: A study based on extended power spectral density analyses, *Applied Surface Science*, 252 (2005) 1608-1619.

- [11] T. Itoh, N. Yamauchi, Surface morphology characterization of pentacene thin film and its substrate with under-layers by power spectral density using fast Fourier transform algorithms, *Applied Surface Science*, 253 (2007) 6196-6202.
- [12] J.C. Lee, K.H. Kang, S.K. Kim, K.H. Yoon, I.J. Park, J. Song, RF sputter deposition of the high-quality intrinsic and n-type ZnO window layers for Cu (In, Ga) Se 2-based solar cell applications, *Solar energy materials and solar cells*, 64 (2000) 185-195.
- [13] D.J. Kim, S.H. Hahn, S.H. Oh, E.J. Kim, Influence of calcination temperature on structural and optical properties of TiO₂ thin films prepared by sol-gel dip coating, *Materials Letters*, 57 (2002) 355-360.
- [14] W.Q. Hong, Extraction of extinction coefficient of weak absorbing thin films from special absorption, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 22 (1989) 1384.
- [15] F. Ran, L. Miao, S. Tanemura, M. Tanemura, Y. Cao, S. Tanaka, N. Shibata, Effect of annealing temperature on optical properties of Er-doped ZnO films prepared by sol-gel method, *Materials Science and Engineering: B*, 148 (2008) 35-39.
- [16] M. Dutta, S. Mridha, D. Basak, Effect of sol concentration on the properties of ZnO thin films prepared by sol-gel technique, *Applied Surface Science*, 254 (2008) 2743-2747.
- [17] R. Ghosh, D. Basak, S. Fujihara, Effect of substrate-induced strain on the structural, electrical, and optical properties of polycrystalline ZnO thin films, *Journal of Applied Physics*, 96 (2004) 2689-2692.
- [18] Y. Ping, L. Pei, Z. Li-Qiang, W. Xiao-Liang, W. Huan, S. Xi-Fu, X. Fang-Wei, Uniaxial stress influence on lattice, band gap and optical properties of n-type ZnO: first-principles calculations, *Chinese Physics B*, 21 (2012) 016803.
- [19] J.I. Pankove, *Optical processes in semiconductors*, Courier Corporation, 2012.
- [20] M. Malek, M. Mamat, M. Musa, Z. Khusaimi, M. Sahdan, A. Suriani, A. Ishak, I. Saurdi, S. Rahman, M. Rusop, Thermal annealing-induced formation of ZnO nanoparticles: Minimum strain and stress ameliorate preferred c-axis orientation and crystal-growth properties, *Journal of Alloys and Compounds*, 610 (2014) 575-588.
- [21] V. Srikant, D. Clarke, Optical absorption edge of ZnO thin films: the effect of substrate, *Journal of applied physics*, 81 (1997) 6357-6364.
- [22] H.S. Fogler, P.H. PTR, *Elements of Chemical Reaction Engineering (Prentice Hall International Series in the Physical and Chemical Engineering Sciences)(Hardcover)*, (2005).
- [23] M. Mrowetz, E. Selli, Photocatalytic degradation of formic and benzoic acids and hydrogen peroxide evolution in TiO₂ and ZnO water suspensions, *Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry*, 180 (2006) 15-22.

- [24] M. Kositzi, I. Poulios, K. Samara, E. Tsatsaroni, E. Darakas, Photocatalytic oxidation of cibacron yellow LS-R, *Journal of hazardous materials*, 146 (2007) 680-685.
- [25] A. Chatzitakis, C. Berberidou, I. Paspaltsis, G. Kyriakou, T. Sklaviadis, I. Poulios, Photocatalytic degradation and drug activity reduction of chloramphenicol, *Water Research*, 42 (2008) 386-394.
- [26] C. Lu, Y. Wu, F. Mai, W. Chung, C. Wu, W. Lin, C. Chen, Degradation efficiencies and mechanisms of the ZnO-mediated photocatalytic degradation of Basic Blue 11 under visible light irradiation, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 310 (2009) 159-165.
- [27] K. Hayat, M. Gondal, M.M. Khaled, S. Ahmed, A.M. Shemsi, Nano ZnO synthesis by modified sol gel method and its application in heterogeneous photocatalytic removal of phenol from water, *Applied Catalysis A: General*, 393 (2011) 122-129.
- [28] K.M. Lee, C.W. Lai, K.S. Ngai, J.C. Juan, Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: a review, *Water research*, 88 (2016) 428-448.
- [29] A. Umar, M. Chauhan, S. Chauhan, R. Kumar, G. Kumar, S. Al-Sayari, S. Hwang, A. Al-Hajry, Large-scale synthesis of ZnO balls made of fluffy thin nanosheets by simple solution process: structural, optical and photocatalytic properties, *Journal of colloid and interface science*, 363 (2011) 521-528.
- [30] N. Huang, J. Shu, Z. Wang, M. Chen, C. Ren, W. Zhang, One-step pyrolytic synthesis of ZnO nanorods with enhanced photocatalytic activity and high photostability under visible light and UV light irradiation, *Journal of Alloys and Compounds*, 648 (2015) 919-929.
- [31] J.L. Yang, S.J. An, W.I. Park, G.C. Yi, W. Choi, Photocatalysis using ZnO thin films and nanoneedles grown by metal-organic chemical vapor deposition, *Advanced materials*, 16 (2004) 1661-1664.
- [32] J.P.S. Valente, P.M. Padilha, A.O. Florentino, Studies on the adsorption and kinetics of photodegradation of a model compound for heterogeneous photocatalysis onto TiO₂, *Chemosphere*, 64 (2006) 1128-1133.
- [33] H. Pouretedal, A. Kadkhodaie, Synthetic CeO₂ nanoparticle catalysis of methylene blue photodegradation: kinetics and mechanism, *Chinese Journal of Catalysis*, 31 (2010) 1328-1334.

V.1. Introduction

La réaction photocatalytique est fondamentalement une réaction qui se manifeste en surface. La dépendance de la photocatalyse à l'épaisseur du film a été observée dans plusieurs matériaux, y compris le ZnO [1-4] mais également le TiO₂, l'oxyde d'étain-indium etc [5-7]. Dans la plupart des cas, l'activité est proportionnelle à l'épaisseur.

La dépendance à l'épaisseur du film mince a été attribuée à des hauts potentiels de barrière de Schottky, ce qui empêche la recombinaison des porteurs de charge formés par la lumière d'excitation et aide au déplacement des trous en direction de la surface du film qui la rend active dans la photocatalyse. La profondeur de pénétration de la lumière a été proposée comme une raison majeure de la dépendance de l'épaisseur à l'activité photocatalytique.

Notre objectif dans cette partie consiste à évaluer l'effet du nombre de couches déposées sur les différentes propriétés de couches mince ZnO. Nous avons fixé pour ce but trois dépôts : 2 couches, 5 couches et 10 couches. Pour l'ensemble des échantillons la concentration de la solution est fixée à 0.4M et subi un séchage à 100°C pendant 10 min et un recuit à 450°C pendant 1h.

Nous terminons cette partie par l'étude de l'effet de ce paramètre (nombre de couches) sur l'activité photocatalytique.

V.2. L'analyse thermique DSC /ATG

Un traitement thermique à été effectué sur un xérogel d'oxyde de zinc en utilisant l'analyse thermique différentielle ATG /DSC. Pour cela ce dernier a été chauffé à une vitesse de 10°C/min sur un intervalle de température allant de 25°C à 800°C, figure V.1.

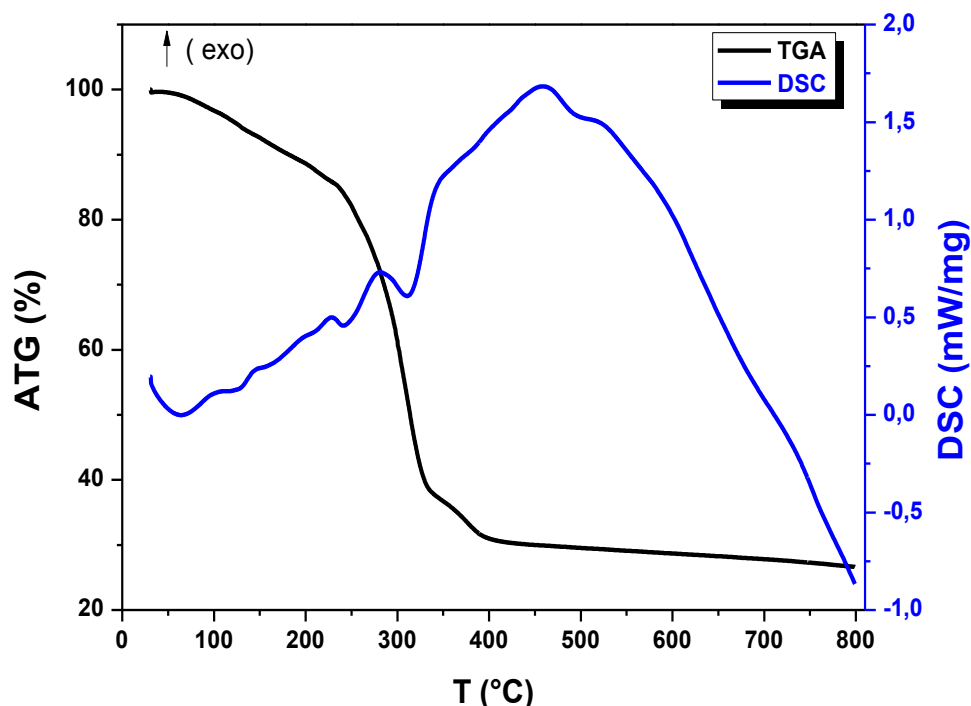


Figure V.1 : Courbe ATG/DSC d'un xérogel ZnO.

Nous remarquons la présence de deux singularités :

- Trois pics endothermiques à 120° C, 241 ° C et 310 ° C accompagnés d'une perte de masse de 31,72%, 47,83% et 11,42% respectivement. La première perte correspond à l'évaporation de l'eau et de l'éthanol, tandis que les deux derniers pics sont liés à la décomposition du DEA (diéthanolamine) et des résidus organiques. la structure complexe de diéthanolamine peut expliquer la présence du pic endothermique à 310°C [8]. En plus on constate qu'il n'y a aucune perte de masse à plus de 310°C, comme DEA reste stable jusqu'à environ 400°C. La température de séchage doit être sélectionnée aux environs de cette température [9].
- Un pic exothermique est observé à 450°C, il correspond à la formation de ZnO.

V.3 L'analyse par DRX

La figure V.2 présente la diffraction des rayons X des couches minces d'oxyde de zinc déposée par la méthode dip-coating à partir d'une solution de concentration 0.4M, pour différents nombres de couches 2, 5 et 10. L'ensemble des échantillons ont subi une température de séchage de 100°C pendant 10min, et un recuit de 450°C pendant 1h.

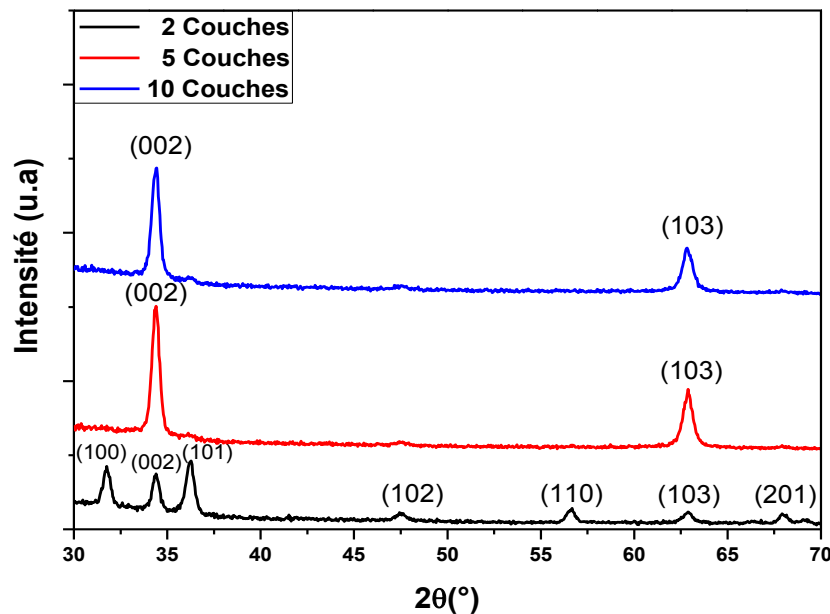


Figure V.2 : Spectre DRX des films ZnO à 2, 5 et 10 couches.

Les spectres montrent que tous les films sont polycristallins et conservent une structure hexagonale type Zincite en accord avec (JCPDS No. 01-073-8765). Il ressort clairement que la cristallinité des films est influencée par le nombre de couches déposées. Sa qualité est améliorée avec l'augmentation de nombre de couches. On observe également que tous les films préfèrent s'orienter perpendiculairement au substrat selon l'axe c [002].

Le raffinement Rietveld (figure V.3) a été utilisé pour déterminer les paramètres structuraux des films ; taille de cristallites, paramètres de maille, microdéformation, facteur d'orientation préférentielle (POF). Tous ces paramètres en plus de la qualité d'ajustement sont résumés dans tableau V.1.

Tableau V.1 : Paramètres de la microstructure de couches minces ZnO obtenues à partir de raffinement Rietveld.

Nombre de couches	taille de cristallites (nm)	ε (%)	paramètres de maille (Å)		R_{wp} (%)	Raffinement de Rietveld				
			a	c		R_p (%)	R_e (%)	S	χ^2	POF (002)
2	16	0.171	3.251(1)	5.210(2)	7.19	5.39	6.39	1.12	1.26	0.962
5	14	0.340	3.246(1)	5.205(2)	10.50	6.86	6.26	1.68	2.81	0.419
10	24	0.556	3.245(2)	5.205(2)	9.59	6.20	6.06	1.58	2.50	0.378

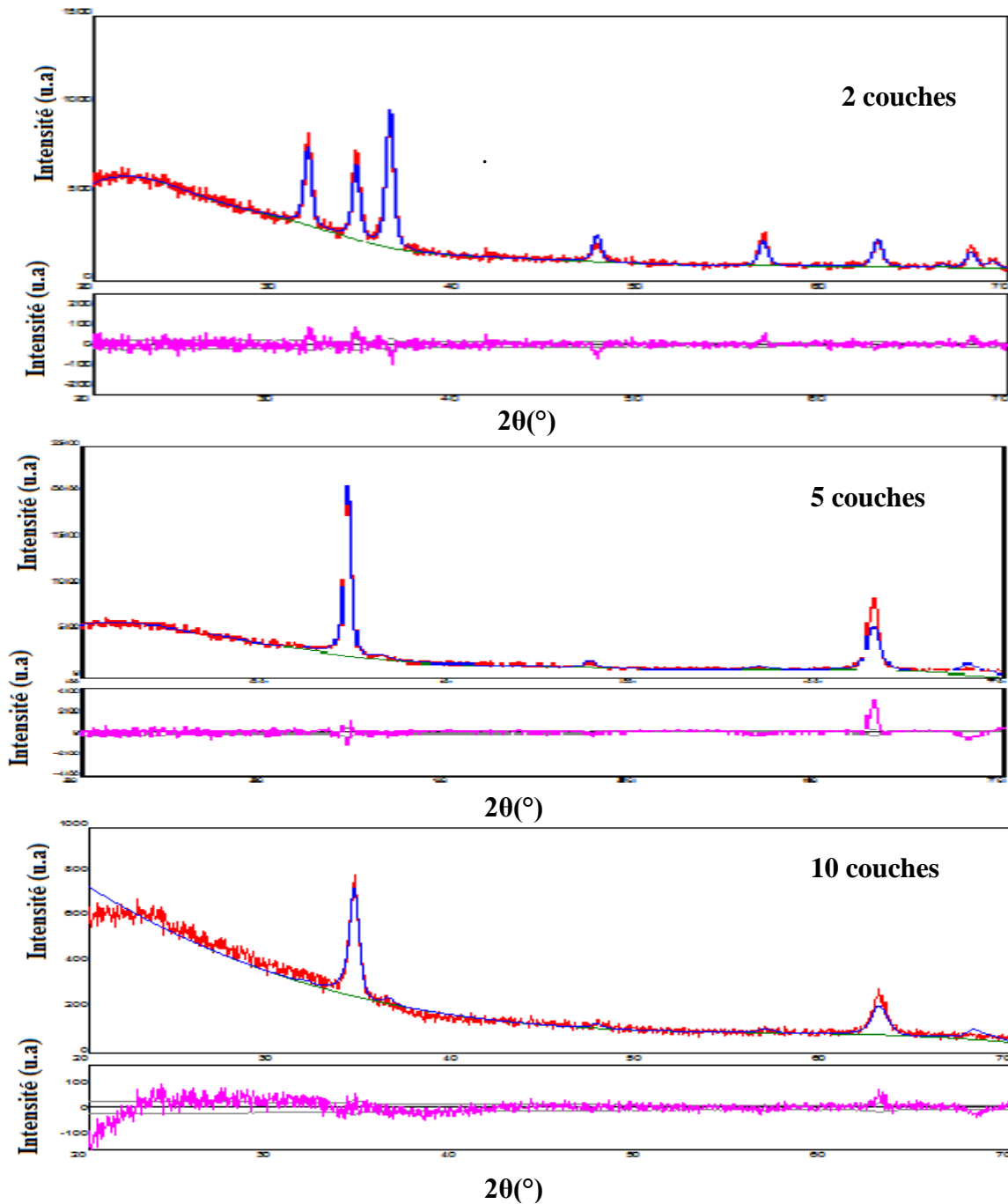


Figure V.3 : Spectres DRX avec raffinement Rietveld.

La valeur positive de la microdéformation indique une contrainte de traction, probablement causée par un décalage thermique pendant le dépôt et / ou le décalage entre la maille du film ZnO et du substrat de verre [10].

Il est clair que le facteur d'orientation préféré (POF) diminue avec l'augmentation du nombre de couches. Cette diminution est probablement due à l'augmentation de la microdéformation (tableau V.1).

Plusieurs auteurs ont étudié l'effet de l'épaisseur (nombre de couches déposées) sur l'orientation préférée, Xu et al [11] ont étudié les couches ZnO déposées par la méthode dip-coating en variant le nombre de couches de 3 jusqu'à 12 couches et subi un séchage à 350°C. Leurs résultats montrent que l'orientation préférée selon l'axe (002) est plus significative lorsque le nombre de couches est plus élevé alors que la microdéformation diminue. Des résultats similaires ont été reportés par Drong et al [12]. En outre, les études réalisées par Mrindha et al [13], a révélé une diminution de la microdéformation le long de (002) pour une épaisseur de film de 300 nm. En outre, des études expérimentales montrent que la qualité de la formation et l'orientation de la croissance de la couche dépend de deux facteurs majeurs les conditions de dépôt et les traitements thermiques. Il se trouve que le bon traitement thermique diminue la microdéformation du film et améliore sa cristallisation, ainsi que l'orientation préférée selon l'axe c [11, 14]. La température de préchauffage de 100 ° C peut être attribuée à la différence avec nos résultats.

Deux mécanismes de croissance des films minces ZnO selon l'axe c déposés par méthode sol gel ont été proposés jusqu'à présent :

- **un processus d'auto-assemblage (self-assembly process);** induite par une interaction dipôle-dipôle entre les nanograins polaires [15]. A basse température les films du ZnO ont une mauvaise cristallisation ou / (amorphe), et la croissance des nanograins commence avec une orientation initiale aléatoire. Lorsque la température de frittage est supérieure à 350° C (proche de la température de cristallisation), l'interaction dipôle-dipôle entre les grains peut devenir active et induit des nanograins pour s'orienter le long de l'axe c.
- **un processus d'auto-modèle (self-template process) ;** ce processus explique la croissance des films multicouches, en prenant la première couche comme modèle de cristallisation pour la deuxième couche. Lorsque la première couche

subit un séchage rapide (à haute température proche de la température de cristallisation du ZnO), les noyaux formés sont croissent graduellement en cristaux. Comme le substrat de verre est amorphe, les noyaux formés sont orientés de façon aléatoire. Puisque le plan (002) a l'énergie de surface libre minimale [16], la plupart des cristaux poussent le long de cette direction [002]. Les nouveaux cristaux formés après cette couche utilisent la première couche en tant que modèle de croissance. Avec l'augmentation du nombre de couches les grains commencent à se regrouper et se développent le long de la direction [002].

Il est probable que nos films ZnO préchauffés à température autour de 100°C pendant 10 min aient une mauvaise cristallisation ou / sont amorphe au début du processus de la croissance. Alors la première couche n'est pas un modèle de cristallisation de la deuxième couche, de sorte que le processus de croissance et la cristallisation de notre couche s'effectuent, pendant le recuit de (450 °C). Ceci peut expliquer la diminution du facteur d'orientation préférentielle en fonction du nombre de couches. Et selon d'autres études, l'utilisation de diéthanolamine (DEA) et du triéthanolamine (TEA) en tant que stabilisateurs réduit l'orientation préférentielle le long de l'axe c [11]. Ceci est probablement dû à la structure des complexes alcanolamine- acétate de zinc formé [15, 17].

V.4. Analyse MEB / EDX

Les échantillons obtenus ont été observés par microscopie électronique à balayage (MEB) afin d'étudier leurs aspects de surface. Il est évident que, le nombre de couche a influencé la morphologie des couches ZnO figure V.4. L'image de MEB (figure V.4.a) avec une haute résolution pour un dépôt de 2 couches (voir l'image inséré a.1) montre que la croissance des couches commence par des nanoparticules, ensuite par l'agglomération de ces derniers formant ainsi des fines nano-tiges épée (sword-like nanorods) de différentes longueurs (figure V.4 a.2). Avec l'augmentation de nombre de couches jusqu'à 5 couches figure.V.4.b, les nano-tiges s'orientent vers le centre et forment une morphologie semblable à des nano- fleurs (nano-flowers). De plus, quand la longueur des nanotiges devient petite leurs orientations apparaissent plus aléatoires. Finalement lorsqu'on atteint un nombre de 10 couches, la longueur des nano-tiges augmente jusqu'à 100µm (figure V.4.c).

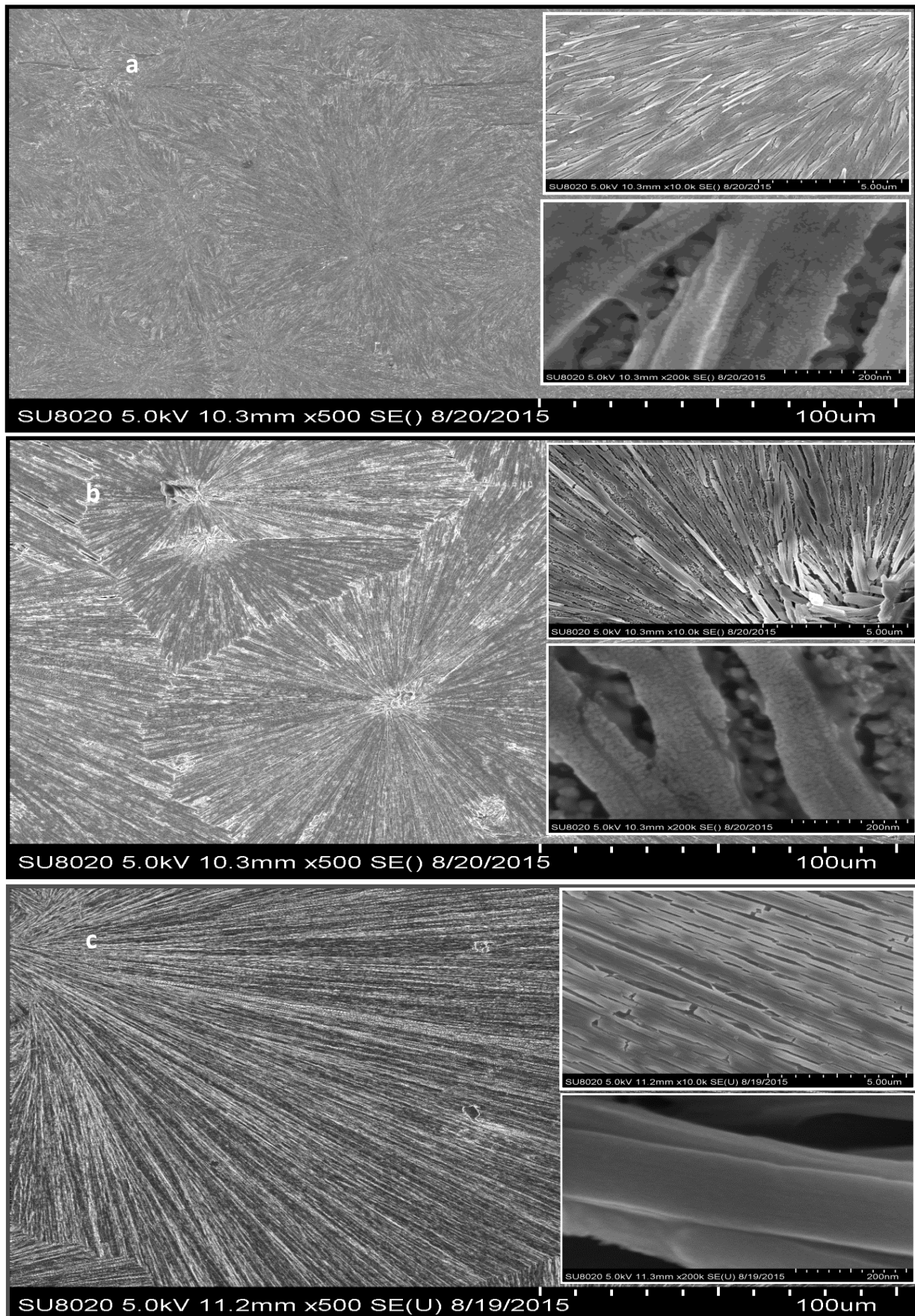


Figure V.4: Images MEB des couches ZnO déposées sur des substrats de verre à différents nombre de couches ;a) 2 couches, b) 5couches, c) 10couches.

L'analyse quantitative des composants des couches d'oxyde de zinc (ZnO) font l'objet de la figure V.7.

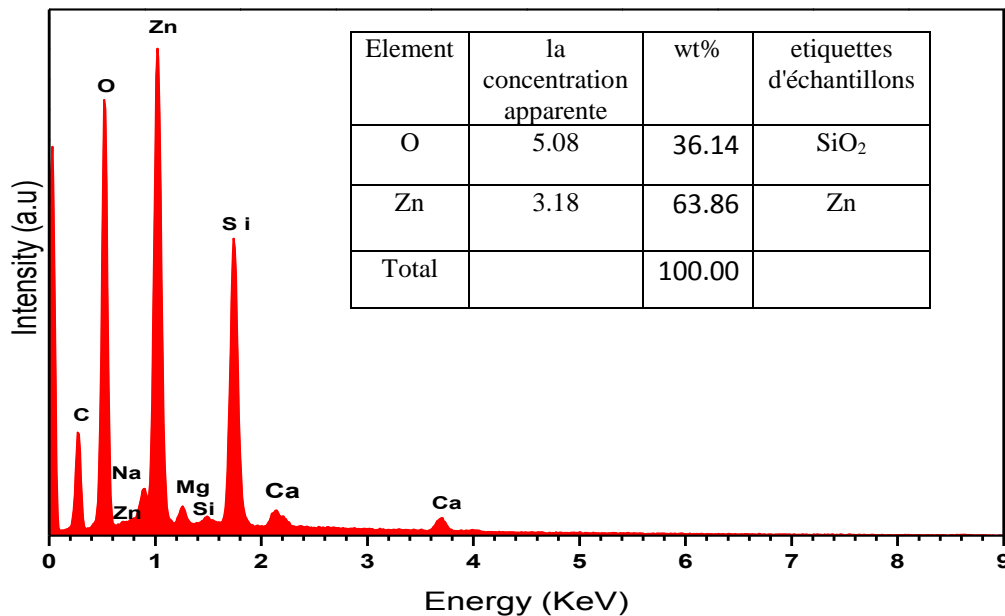


Figure V.5 : Spectres EDX des couches minces ZnO.

Le spectre EDX avec l'analyse chimique représentée dans (Figure. V.5) confirme la pureté des couches ZnO. Nous observons, selon l'analyse chimique que le rapport entre Zn et l'O n'est pas proche de la stoechiométrie en raison de l'excès de O, provenant de la contribution du substrat de verre. En outre, nous remarquons d'autres éléments tels que (Si, Na, Ca et Mg) correspondant à des éléments du substrats en verre.

V.5. Analyse AFM

En Plus de l'analyse par MEB, nos échantillons ont été soumis à des analyses par microscope à force atomique pour étudier leur topographie ainsi que la rugosité de la surface. Les images sont obtenues en mode tapping (chapitre 3), cette méthode est utilisée afin d'annuler les forces de friction entre la pointe et les échantillons en préservant l'apex de la pointe. La résolution latérale de l'imagerie AFM est alors améliorée par quelques nanomètres [18-20]. La figure V.6 représente les images AFM des couches. Les images indiquent clairement une morphologie à nanoparticules qui composent les nano-tiges en accord avec l'imagerie MEB, avec changement de taille en fonction de l'épaisseur.

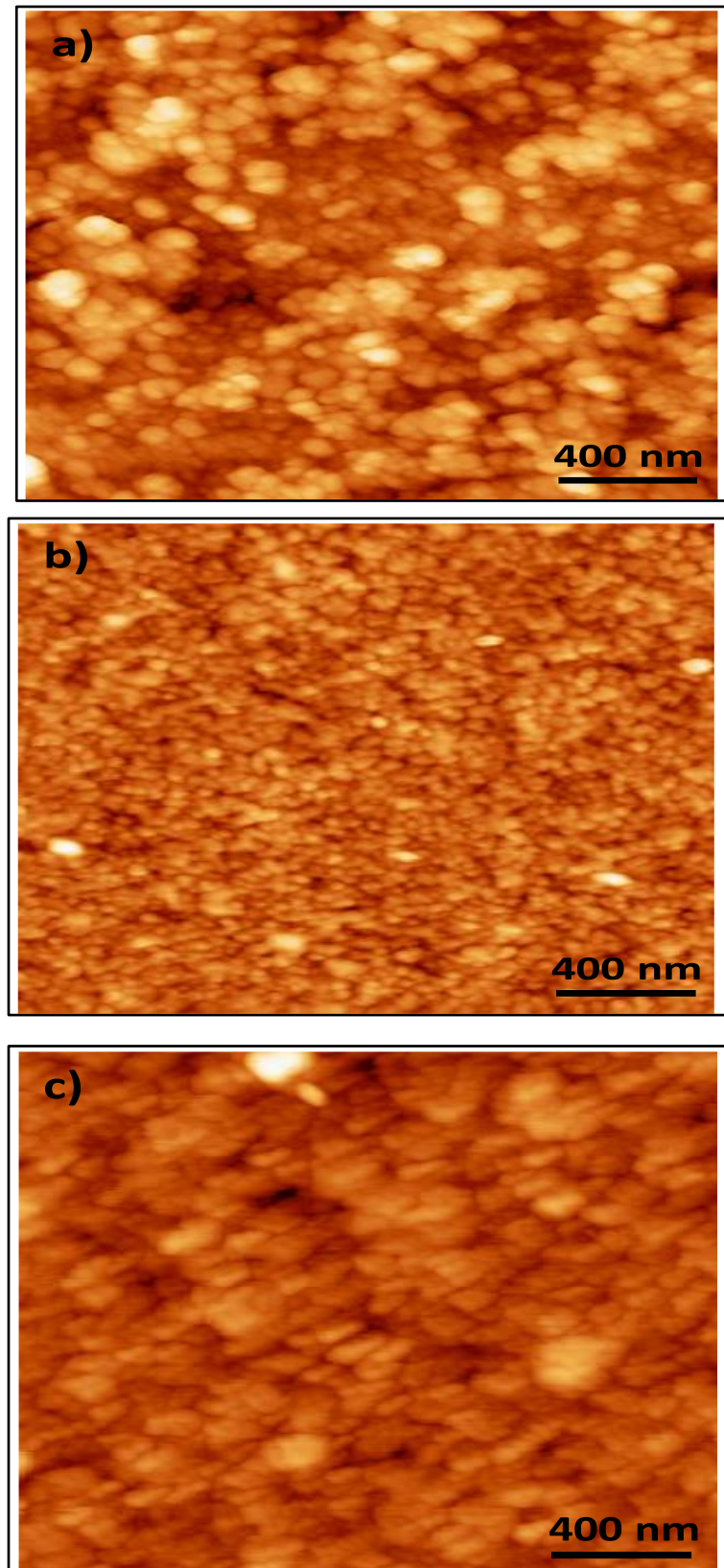


Figure V.6 : Images AFM de couches ZnO pour différents nombres de couches a) 2 couches, b) 5 couches, c) 10 couches.

Toutes les couches élaborées montrent une transmission supérieure à 90% dans la région visible pour $\lambda > 380\text{nm}$. Les deux échantillons correspondant à un dépôt à 2 et à 5 couches ont un effet négligeable sur la transparence des films. Cependant, la transmission est légèrement diminuée pour le dépôt de 10 couches.

La transparence du film ZnO dépend généralement de l'épaisseur et ou de la densité des joints de grain. Le film mince qui a l'épaisseur la plus faible montre une transmission plus élevée, tandis que le film avec petites tailles de grain et donc (densité du joint de grains élevée) offre une diffusion optique élevée qui produit une diminution de la transmission [11, 14, 21, 22].

Pour notre travail, la diminution de la transmission est donc probablement due à l'augmentation de l'épaisseur, vu que la taille des grains augmente de 16nm jusqu'à 24nm(donc moins de joints de grains et moins de diffusion) .

Les de transmission dans le domaine ultraviolet révèlent que l'épaisseur n'a presque aucun effet sur l'absorption.

Pour la transition directe, le coefficient d'absorption optique peut être exprimé par la relation de Tauc [6, 18, 23];

$$\alpha h\nu = A (h\nu - E_g)^{1/2} \quad (\text{V.1})$$

où **A** est une constante, **E_g** est la largeur de la bande interdite, **hν** est l'énergie du photon et **α** est le coefficient d'absorption estimé selon la relation suivante [4, 24] :

$$\alpha = - \frac{1}{d} \ln(T) \quad (\text{V.2})$$

Avec **d** l'épaisseur de la couche et T sa transmission.

L'extrapolation de la pente de $(\alpha h\nu)$ vs l'énergie de photon $h\nu$ donne l'énergie de gap E_g . La variation de l'énergie de gap en fonction du nombre de couches est représentée dans la figure V.9.

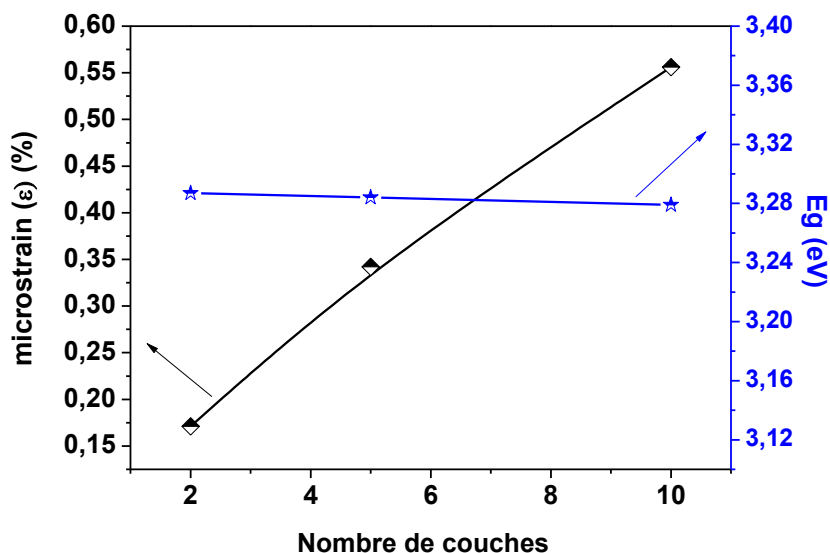


Figure V.9 : Variation de l'énergie de gap et la microdéformation ε en fonction du nombre de couches.

Nous remarquons que, l'épaisseur a un effet négligeable sur la variation de l'énergie de gap avec une légère diminution a été observé E_g ; 3.287 eV à 3.284 eV et 3.279 eV pour 2, 5 et 10 couches, respectivement. La diminution de l'énergie de gap peut être associée à l'augmentation de la microdéformation (voir le tableau V. 1).

Les recherches reportée par V. Fathollahi et al [22], montrant que la microdéformation peut induire des changements de l'espacement interatomique dans les semi-conducteurs, ce qui affecte à son tour la valeur de l'énergie de gap. D'autres chercheurs ont constaté que l'énergie de gap augmente avec l'augmentation de la contrainte de compression le long de l'axe c [002], et diminue avec l'augmentation de la contrainte de traction [25, 26] ceci est en bon accord avec nos résultats. En outre, les travaux rapportés par Rao et al [27], montrent que l'énergie de gap E_g ne dépend pas de manière significative de l'épaisseur et de la rugosité de la couche.

V.7. L'effet du nombre de couches sur les propriétés photocatalytiques

Nous étudions dans cette partie, la Photo-dégradation par irradiation UV d'une solution aqueuse de bleu de méthylène (MB) de concentration $2.5 \cdot 10^{-5}$ M en utilisant des films minces déposés ZnO avec différents nombres de couches. Les spectres d'absorption optique de MB après irradiation UV à différents temps d'exposition pour tous les films de

ZnO fabriqués par différents nombre de couches et enregistrés dans l'intervalle de 500 - 750nm, sont présentés dans la figure V.10.

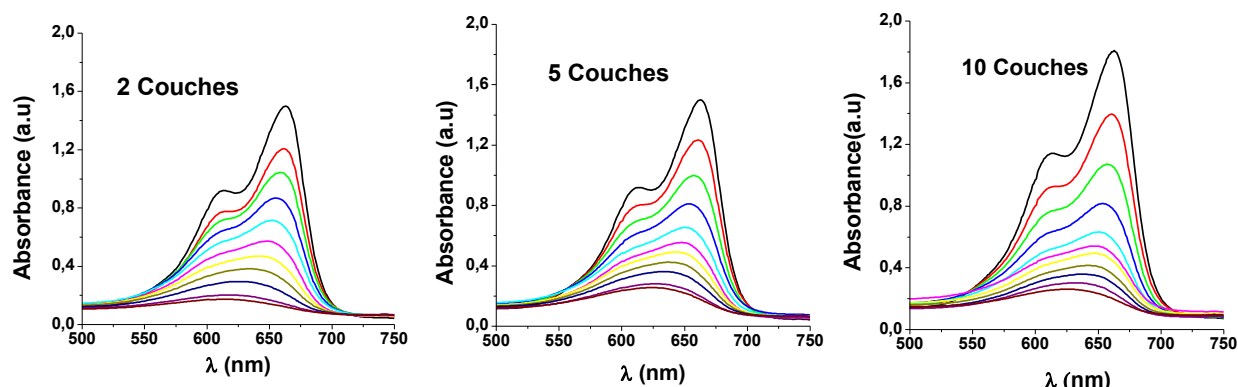


Figure V.10 : Variation de l'absorbance de MB en fonction du temps d'irradiation.

La diminution de l'absorbance maximale observée à 663 nm, est utilisée pour quantifier le pourcentage de la dégradation D (%) de MB qui suit la loi de Beer-Lambert [28] :

$$D (\%) = [(C_0 - C_t) / C_0] * 100 \quad (V.3)$$

Où C_t et C_0 sont la concentration de la solution de MB à 663 nm après irradiation pendant et avant irradiation, respectivement. La figure V.11 représente le taux de dégradation du bleu de méthylène en fonction du temps d'irradiation des films ZnO pour différentes nombre de couches. Tous les films présentent une dégradation de 90% du MB après 10h d'irradiation.

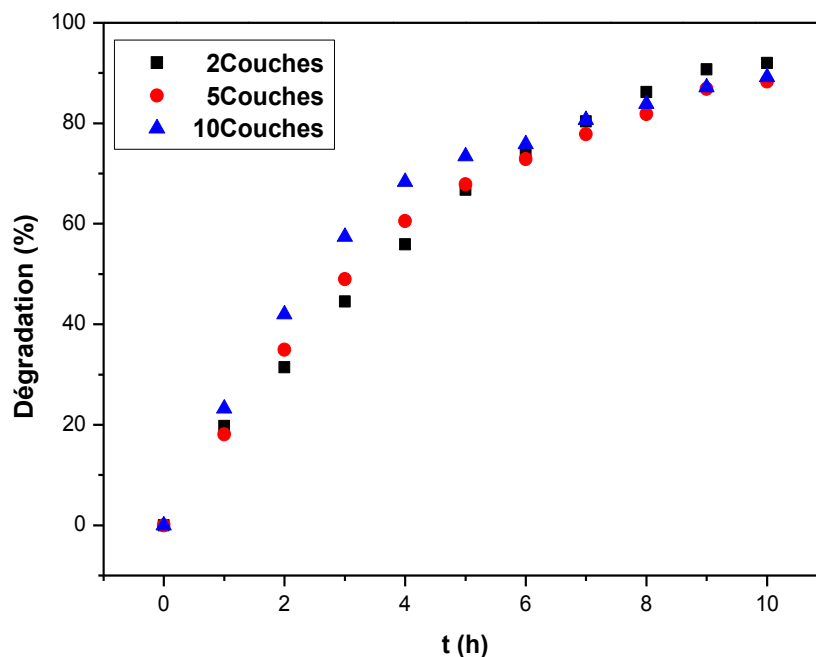


Figure V.11 : Taux de dégradation du MB en fonction du nombre de couches.

En outre, Le mécanisme de Langmuir-Hinshelwood est utilisé pour décrire la dégradation photocatalytique hétérogène qui est basée sur la production des électrons / trous par le catalyseur par la photo-excitation [29, 30].

$$1/r = 1/K_r + 1/(K_r K_a C) \quad (V.4)$$

Où r est la vitesse de réaction pour l'oxydation du réactif (mg /L min), k_r est la vitesse de réaction constante spécifique pour la réactive oxydation (mg / l min), k_a est la constante du réactif d'équilibre (L / mg) et C est la concentration de colorant.

Si la concentration initiale de colorant $C_0 < 10^{-3}$ M l'équation précédente peut être simplifiée en pseudo –premier ordre suivante [30, 31]:

$$\ln(C_0/C_t) = k K t = K_{app} t \quad \text{ou} \quad C = C_0 \exp(-K_{app}t) \quad (V.5)$$

K_{app} est le taux de pseudo-premier ordre. La Cinétique réaction photo-dégradation est obtenue la variation de $\ln(C_0 / C_t)$ en fonction du temps d'irradiation, ou la pente représente K_{app} .

La cinétique de dégradation de MB par les films d'oxyde de zinc pour différente nombre de couches est dans la figure V.12.

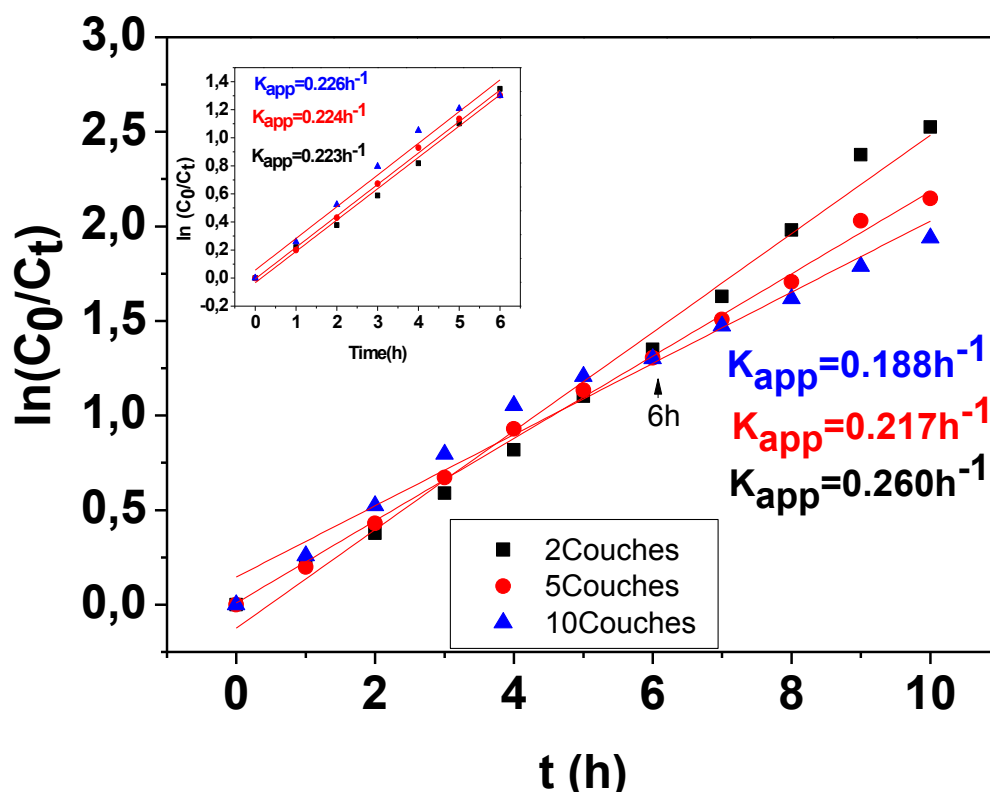


Figure V.12 : $\ln(C_0/C_t)$ en fonction du temps d'irradiation.

Les lignes droites sont obtenues avec un degré d'ajustement linéaire (linear fitting degree) R^2 ; 0.987, 0.997 et 0.975 pour 2, 5 et 10 couches respectivement. Cela indique que la réaction photo-catalytique pour tous les films est du premier ordre. D'après la figure insérée dans la figure V.12, les valeurs de K_{app} augmente avec l'augmentation du nombre de couches après 6h d'irradiation ; 0.223, 0.224 and $0.226h^{-1}$ pour 2,5 et 10 couches respectivement. Au delà de 6h d'irradiation, il diminue jusqu'à 10 heur d'irradiation;0.226,0.217 et $0.118 h^{-1}$ pour 2, 5 et 10 couches respectivement.

Pour les premiers 6 h d'irradiation, la vitesse de dégradation photo-catalytique augmente avec l'augmentation de l'épaisseur (nombre de couches). Ceci peut être expliqué par :

- l'efficacité d'absorption de la lumière UV est améliorée en augmentant le nombre de couches ce qui accroît la production des paires (électrons/trous) [32].
- L'augmentation de l'épaisseur du film conduit à l'augmentation de quantité de catalyseur) ce qui intensifie le processus d'adsorption.
- Il est important de noter que le taux de dégradation K_{app} a une limite lorsque le nombre de couches augmente. Ce qui n'améliore pas l'efficacité de couches [32]. Vu que K_{app} augmente jusqu'à 10 couches montrent que l'épaisseur des 10 couches est toujours inférieur à la profondeur de pénétration de la lumière UV. C'est ce qui donne le plus haut pouvoir photo-catalytique activité pour le film à 10 couches [33, 34].
- En outre, les nano-tiges orientées de façon aléatoire forment des canaux de transfert de charge efficaces de la solution vers le substrat par rapport à la croissance des nanoparticules [35].

Il est à noter que la vitesse de réaction k_{app} des films de ZnO pour 5 et 10 couches diminue après 6h d'irradiation. Ceci est supposé résulter de la photo-instabilité des films sous irradiation UV liée à l'effet de la photo-corrosion.

V.8 Conclusion

Les films minces avec différentes épaisseurs (mesurées en nombre de couches) sont fabriqués de façon fiable par un procédé sol gel associé au trempage tirage.

Les films déposés sont monophasés unique avec une structure hexagonale compacte Zincite et une orientation préférée d'axe c [002], ils présentent une transparence élevée.

La morphologie des films est fortement influencée par le nombre de couches, la croissance des couches commence par des nanoparticules. L'agglomération de ces derniers forme des nano-tiges (nanorods). La longueur et l'orientation des nanotiges sont fortement corrélées au nombre de couches (épaisseur).

L'activité photocatalytique élevée a été vérifiée pour l'ensemble de films avec un effet négligeable d'épaisseur. Les résultats permettent l'approfondissement de la compréhension de l'effet de l'épaisseur du film ZnO sur ses propriétés ainsi que son activité photocatalytique.

Bibliographie

- [1] S.D. Burnside, V. Shklover, C. Barbé, P. Comte, F. Arendse, K. Brooks, M. Grätzel, Self-organization of TiO₂ nanoparticles in thin films, *Chemistry of materials*, 10 (1998) 2419-2425.
- [2] W.F. Smith, *Principles of materials science and engineering*, (1986).
- [3] R.M. Almeida, E.E. Christensen, Crystallization behavior of SiO₂-TiO₂ sol-gel thin films, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 8 (1997) 409-413.
- [4] S. Lemlikchi, S. Abdelli-Messaci, S. Lafane, T. Kerdja, A. Guittoum, M. Saad, Study of structural and optical properties of ZnO films grown by pulsed laser deposition, *Applied Surface Science*, 256 (2010) 5650-5655.
- [5] P. Patil, P. Chigare, S. Sadale, T. Seth, D. Amalnerkar, R. Kawar, Thickness-dependent properties of sprayed iridium oxide thin films, *Materials chemistry and physics*, 80 (2003) 667-675.
- [6] W.Q. Hong, Extraction of extinction coefficient of weak absorbing thin films from special absorption, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 22 (1989) 1384.
- [7] S. Sen, S. Mahanty, S. Roy, O. Heintz, S. Bourgeois, D. Chaumont, Investigation on sol-gel synthesized Ag-doped TiO₂ cermet thin films, *Thin solid films*, 474 (2005) 245-249.
- [8] M. Wang, J. Wang, W. Chen, Y. Cui, L. Wang, Effect of preheating and annealing temperatures on quality characteristics of ZnO thin film prepared by sol-gel method, *Materials Chemistry and Physics*, 97 (2006) 219-225.
- [9] S. Ilican, Y. Caglar, M. Caglar, Preparation and characterization of ZnO thin films deposited by sol-gel spin coating method, *Journal of optoelectronics and advanced materials*, 10 (2008) 2578-2583.
- [10] C.-Y. Tsay, K.-S. Fan, S.-H. Chen, C.-H. Tsai, Preparation and characterization of ZnO transparent semiconductor thin films by sol-gel method, *Journal of Alloys and Compounds*, 495 (2010) 126-130.
- [11] L. Xu, X. Li, Y. Chen, F. Xu, Structural and optical properties of ZnO thin films prepared by sol-gel method with different thickness, *Applied surface science*, 257 (2011) 4031-4037.
- [12] B.-Z. Dong, G.-J. Fang, J.-F. Wang, W.-J. Guan, X.-Z. Zhao, Effect of thickness on structural, electrical, and optical properties of ZnO: Al films deposited by pulsed laser deposition, *Journal of Applied Physics*, 101 (2007) 033713.

- [13] S. Mridha, D. Basak, Effect of thickness on the structural, electrical and optical properties of ZnO films, *Materials Research Bulletin*, 42 (2007) 875-882.
- [14] M. Malek, M. Mamat, M. Musa, Z. Khusaimi, M. Sahdan, A. Suriani, A. Ishak, I. Saurdi, S. Rahman, M. Rusop, Thermal annealing-induced formation of ZnO nanoparticles: Minimum strain and stress ameliorate preferred c-axis orientation and crystal-growth properties, *Journal of Alloys and Compounds*, 610 (2014) 575-588.
- [15] J. Wang, Y. Qi, Z. Zhi, J. Guo, M. Li, Y. Zhang, A self-assembly mechanism for sol-gel derived ZnO thin films, *Smart Materials and Structures*, 16 (2007) 2673.
- [16] N. Fujimura, T. Nishihara, S. Goto, J. Xu, T. Ito, Control of preferred orientation for ZnOx films: control of self-texture, *Journal of Crystal Growth*, 130 (1993) 269-279.
- [17] N. Talebian, M.R. Nilforoushan, N. Maleki, Ultraviolet to visible-light range photocatalytic activity of ZnO films prepared using sol-gel method: The influence of solvent, *Thin Solid Films*, 527 (2013) 50-58.
- [18] National Environmental Policy Act of 1969, in: U.S.C., 1994, pp. 102-105.
- [19] S. Santos, L. Guang, T. Souier, K. Gadelrab, M. Chiesa, N.H. Thomson, A method to provide rapid in situ determination of tip radius in dynamic atomic force microscopy, *Review of Scientific Instruments*, 83 (2012) 043707.
- [20] F. Bensouici, T. Souier, A. Iratni, A. Dakhel, R. Tala-Ighil, M. Bououdina, Effect of acid nature in the starting solution on surface and photocatalytic properties of TiO₂ thin films, *Surface and Coatings Technology*, 251 (2014) 170-176.
- [21] Y. Zhang, W. Fa, F. Yang, Z. Zheng, P. Zhang, Effect of annealing temperature on the structural and optical properties of ZnO thin films prepared by sol-gel method, *Ionics*, 16 (2010) 815-820.
- [22] V. Fathollahi, M.M. Amini, Sol-gel preparation of highly oriented gallium-doped zinc oxide thin films, *Materials Letters*, 50 (2001) 235-239.
- [23] F. Ran, L. Miao, S. Tanemura, M. Tanemura, Y. Cao, S. Tanaka, N. Shibata, Effect of annealing temperature on optical properties of Er-doped ZnO films prepared by sol-gel method, *Materials Science and Engineering: B*, 148 (2008) 35-39.
- [24] J. Tauc, F. Abeles, *Optical properties of solids*, North-Holland, Amsterdam, 1972.
- [25] R. Ghosh, D. Basak, S. Fujihara, Effect of substrate-induced strain on the structural, electrical, and optical properties of polycrystalline ZnO thin films, *Journal of Applied Physics*, 96 (2004) 2689-2692.
- [26] V. Srikant, D. Clarke, Optical absorption edge of ZnO thin films: the effect of substrate, *Journal of applied physics*, 81 (1997) 6357-6364.

- [27] T.P. Rao, M. Santhoshkumar, Effect of thickness on structural, optical and electrical properties of nanostructured ZnO thin films by spray pyrolysis, *Applied Surface Science*, 255 (2009) 4579-4584.
- [28] W. Smith, H. Fakhouri, J. Pulpytel, F. Arefi-Khonsari, Control of the optical and crystalline properties of TiO₂ in visible-light active TiO₂/TiN bi-layer thin-film stacks, *Journal of Applied Physics*, 111 (2012) 024301.
- [29] M. Rauf, S.S. Ashraf, Fundamental principles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution, *Chemical engineering journal*, 151 (2009) 10-18.
- [30] J.P.S. Valente, P.M. Padilha, A.O. Florentino, Studies on the adsorption and kinetics of photodegradation of a model compound for heterogeneous photocatalysis onto TiO₂, *Chemosphere*, 64 (2006) 1128-1133.
- [31] H.S. Fogler, *Elements of chemical reaction engineering*, (1999).
- [32] A. Danion, Développement d'un réacteur à base de fibres optiques photocatalytiquement actives pour la dépollution de l'eau, in, 2004.
- [33] C.-Y. Wu, Y.-L. Lee, Y.-S. Lo, C.-J. Lin, C.-H. Wu, Thickness-dependent photocatalytic performance of nanocrystalline TiO₂ thin films prepared by sol-gel spin coating, *Applied Surface Science*, 280 (2013) 737-744.
- [34] W. Zhang, J. Zhang, Z. Chen, T. Wang, Photocatalytic degradation of methylene blue by ZnGa₂O₄ thin films, *Catalysis Communications*, 10 (2009) 1781-1785.
- [35] Y.L. Pang, S. Lim, H.C. Ong, W.T. Chong, A critical review on the recent progress of synthesizing techniques and fabrication of TiO₂-based nanotubes photocatalysts, *Applied Catalysis A: General*, 481 (2014) 127-142.

VI.1. Introduction

L'effet du vieillissement de la solution de départ sur la performance photocatalytique est le paramètre le moins étudié dans la littérature. L'objectif de cette partie est d'examiner l'influence du temps de vieillissement de la solution de départ sur les différentes propriétés de couches d'oxyde de zinc (ZnO) ; structurales, morphologiques, optiques et photo-catalytiques.

Pour ce but trois solutions de départ ont été préparées S₁, S₂ et S₃ avec une concentration 0.4M, les solutions sont vieilles pendant 2jours, 10 jours et 30 jours respectivement. Les échantillons sont tous de la même épaisseur qui est contrôlée par le nombre de couches (10 couches). Les échantillons ont subi un traitement thermique : un séchage à 100°C pendant 10 min et un recuit à 450°C pendant 1h.

L'activité photo-catalytique des couches est quantifiée en étudiant la dégradation photocatalytique du MB après 10h sous irradiation UV.

VI.2. Caractérisation structurale

Cette étude a pour but de préciser la structure des couches, de mesurer les paramètres de maille et la taille des cristallites ainsi que d'examiner l'état de contrainte lors du dépôt. Le spectre de rayons X pour l'ensemble des échantillons préparés à partir de trois solutions vieillies à différents temps est représenté dans la figure VI.1.

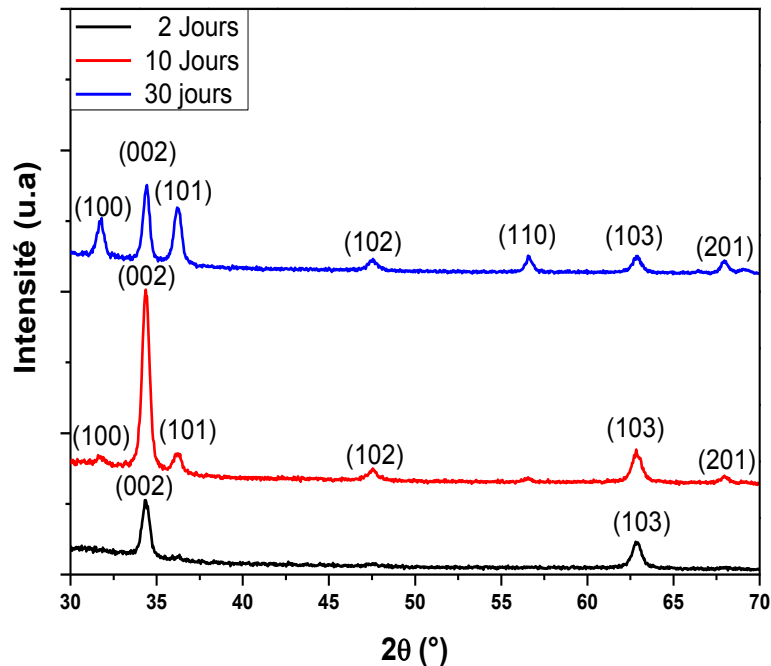


Figure VI.1 : Spectres DRX de couches minces d'oxyde de zinc déposées après différents temps de vieillissement de la solution.

On observe que tous les films sont de structure Zincite en accord avec JCPDS carte n° 01-073-8765 et sont préférentiellement orientés selon le plan (002). D'après la figure VI.1, on constate que la qualité de cristallisation des films est influencée par le temps de vieillissement; avec l'augmentation du temps de vieillissement on observe plus de pic:

- Seuls deux pics (002) et (103) pour 2 jours.
- Six pics (100), (002), (101), (102), (103) et (201) pour 10 jours.
- Puis sept pics (100), (002), (101), (102), (110), (103) et (201) pour 30 jours.

Il est à remarquer que l'intensité du pic (002) augmente avec le temps de vieillissement de moins de 30 jours.

La figure VI.2 montre les spectres de diffraction avec raffinement Rietveld des couches déposées à partir de différents temps de vieillissement.

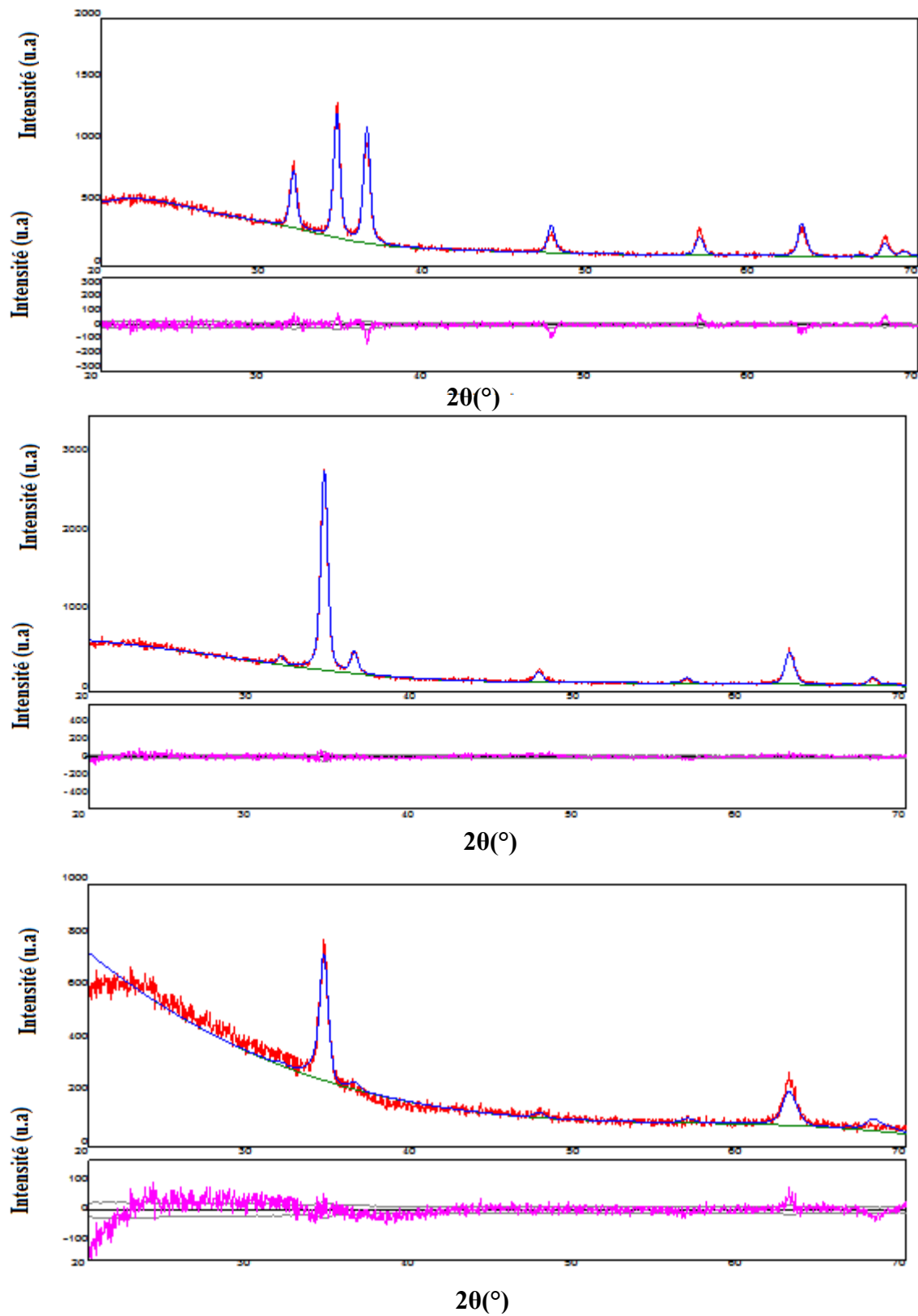


Figure VI.2 : Spectres DRX avec raffinement Rietveld.

Le facteur d'orientation préféré (POF), la taille moyenne des grains, les paramètres de maille, microdéformation et raffinements de Rietveld sont résumés dans le tableau VI.1.

Tableau VI.1 : Paramètres de la microstructure des couches minces ZnO pour différents temps de vieillissement.

temps (jours)	Taille de grains (nm)	ε (%)	Parameters de maille (Å)	POF (002)	Raffinement de Rietveld			S
					Rwp (%) χ^2	Rp (%)	Re (%)	
2	24	0.556	3.245(2) 5.205(2)	0.378	9.59	6.20 2.50	6.06	1.58
10	18	0.320	3.250(2) 5.206(1)	0.471	7.72	5.65 1.64	6.02	1.28
30	18	0.229	3.255(2) 5.214(2)	0.799	7.70	5.62 1.45	6.38	1.21

Nous remarquons que les valeurs du facteur R sont légèrement élevées dû aux faibles intensités de diffraction par rapport au bruit de fond [1]. Cependant, la valeur faible de χ^2 , justifie la bonne qualité des raffinements.

D'après les valeurs positives de la microdéformation ε , on peut déduire que la formation du film de ZnO pendant la croissance sur les substrats de verre est soumis à une microdéformation de traction [2], ce qui diminue avec un temps plus long de vieillissement. On observe aussi qu'avec l'augmentation du temps de vieillissement que la taille des cristallites diminue légèrement (24-18 nm).

Le facteur d'orientation préférentielle POF augmente progressivement avec l'augmentation du temps de vieillissement. Ces résultats confirment ce qu'été déjà trouvé par Li et al [3] qui ont constaté que, les films ZnO ont une orientation préférentielle le long de l'axe c, qui est améliorée avec le temps de vieillissement. La croissance le long du plan (002) peut être provoquée par la condensation de groupes actifs et l'agrégation des espèces Zn dans la solution [4]. Contrairement, d'autres résultats montrent que les films ZnO préparés à partir d'une solution vieillie d'un jour ont une orientation préférée le long de l'axe c, cependant au delà d'un jour, l'orientation préférée devient selon (100)[5].

VI.3. Caractérisation morphologique

Les micrographies MEB de la surface des couches déposées à partir de différentes solutions de départ sont représentées dans la figure VI.3. Ces dernières relèvent que la croissance des films est de type nanotiges (nanorods).

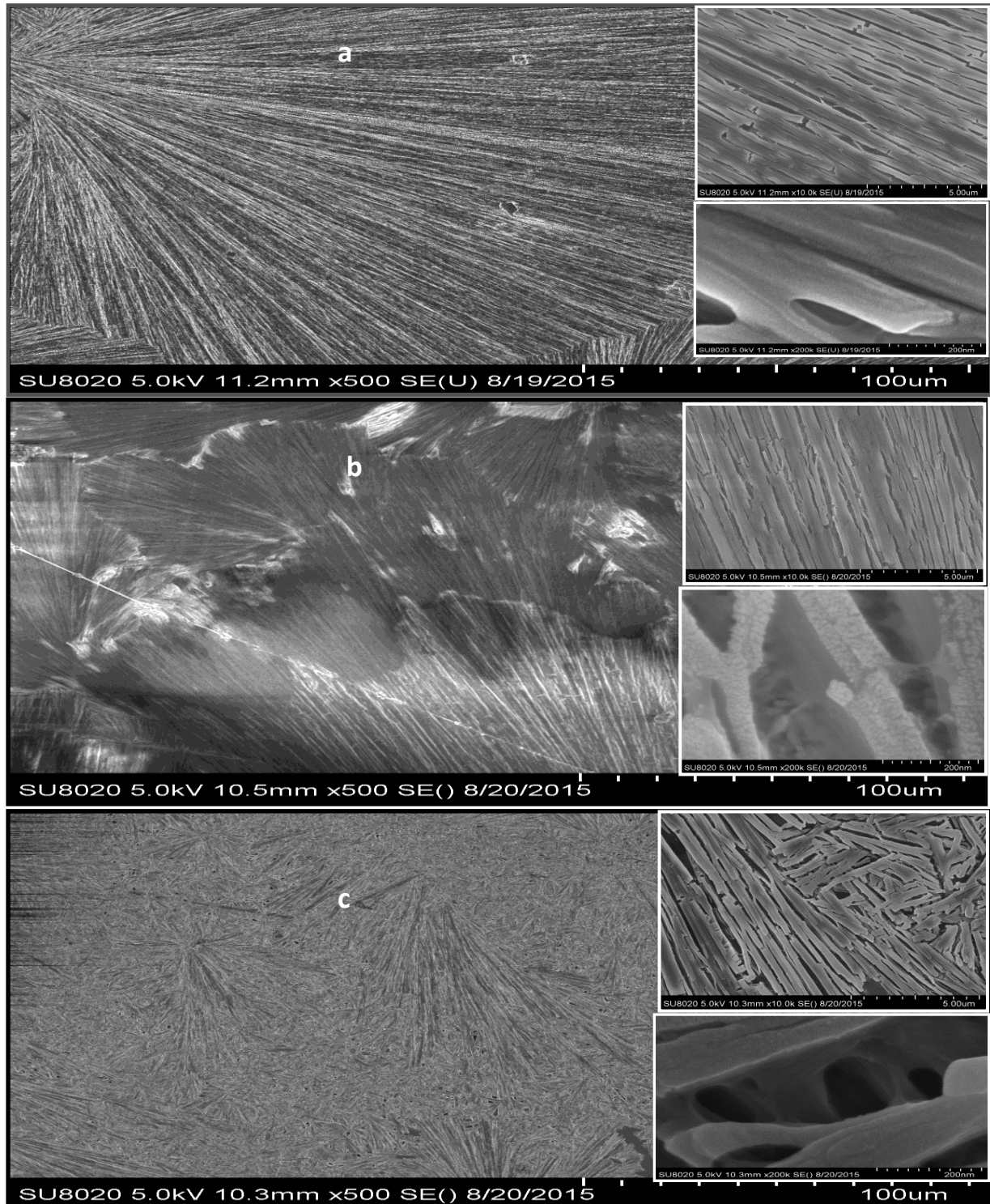


Figure VI.3 : Image MEB de films ZnO pour différents temps de vieillissement ;a)2 jours, b)10 jours et c)30 jours .

D'après ces images, il est clair que le temps de vieillissement affecte la morphologie de la surface, un long temps de vieillissement conduit à de petites nano-tiges avec une orientation aléatoire. L'image MEB à haut résolution dans la figure VI.2 .b, montre que les nano-tiges sont composées de nanoparticules.

VI.4. Exploitation du microscope à force atomique AFM

Comme nous avons signalé dans le chapitre précédent, nous avons utilisé le microscope à force atomique en mode tapping pour étudier la topographie des couches. Additionnellement aux images de MEB, la topographie de la surface par microscope à force atomique AFM obtenu à haute résolution (figure VI.4), montre clairement les nanoparticules qui composent les nanotiges, avec leur changement de taille en fonction de temps du vieillissement, mais toujours en quelques dizaines de nanomètres.

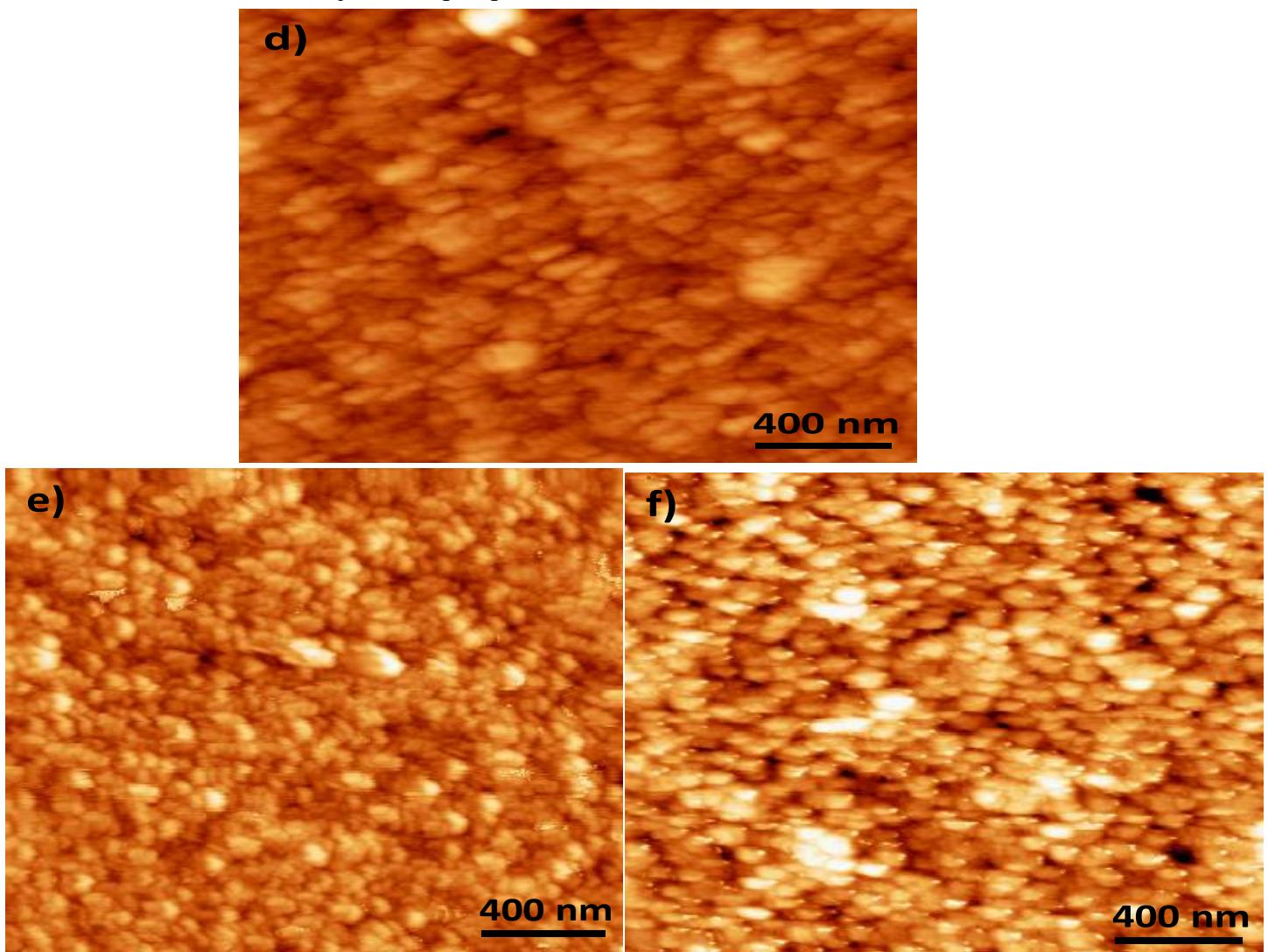


Figure VI.4 : Images AFM de films ZnO pour différents temps de vieillissement ;a)2 jours, b) 10 jours et c)30 jours.

Une analyse statistique par le logiciel WSxM été utilisée pour déterminer la rugosité de surface des trois films. Avec l'augmentation du temps de vieillissement, la rugosité RMS semble diminuer de 6 nm pour 2 jours jusqu'à 2 nm pour 30 jours de vieillissement.

VI.5. Mesures optiques

Les spectres de transmission et réflexion des trois couches sont présentés dans la figure VI.5.

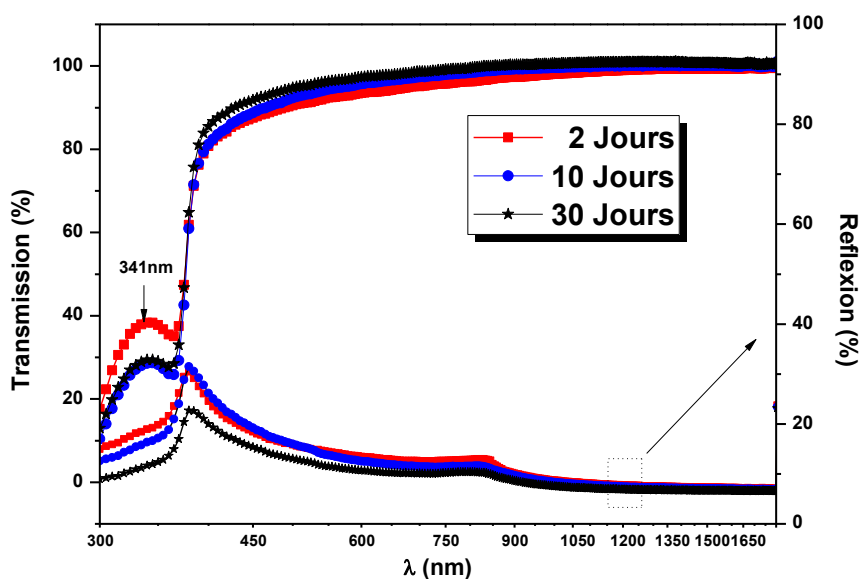


Figure VI.5 : Spectres de transmission et réflexion de films ZnO pour différents temps.

La transparence des films est légèrement améliorée avec l'augmentation du temps de vieillissement de la solution de départ, tous les films ont une transmission élevée autour de 95% dans la région visible. Cette transparence élevée donne aux films ZnO le privilège d'être utilisés en tant que matériau transparent dans les dispositifs optoélectroniques [6].

D'après l'analyse AFM, la rugosité de surface est diminuée légèrement avec le temps de vieillissement ce qui améliore donc la transmission. Ceci est en bon accord avec les résultats de Li et al [3] qui confirme que la transparence du film est améliorée tandis que la rugosité de surface est diminuée. De plus, les résultats rapportés par Ibrahim et al [7] indiquent que la transparence du film diminue avec l'augmentation du temps de vieillissement (1-7 jours) en raison de l'épaississement des films et de l'augmentation de la rugosité. Pour les films déposés par une solution vieillie à 11 jours, ont une transparence plus élevée est

observée par rapport à ceux qui sont déposés à partir de sols âgés de 1 et 7 jours, malgré que l'épaisseur le plus élevée. Ceci peut être attribué à leur faible rugosité de surface.

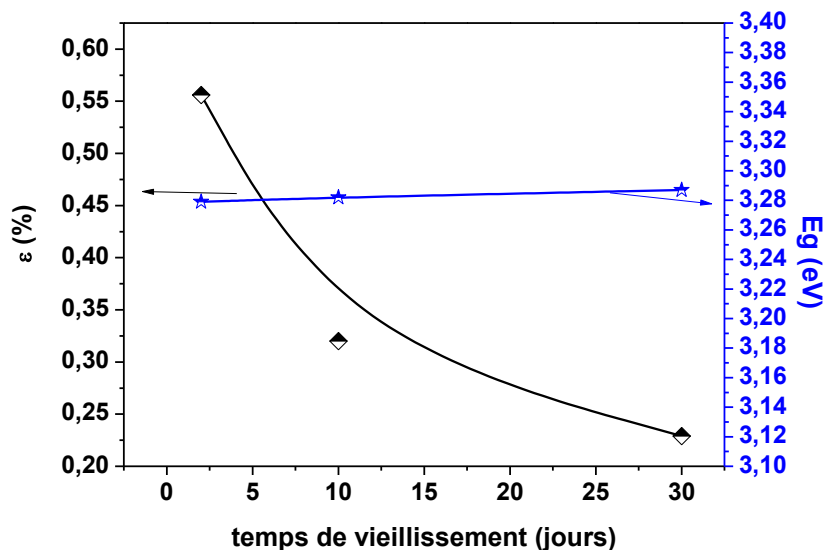


Figure VI.6 : Variation de l'énergie de gap E_g et ε en fonction du temps de temps de vieillissement.

La figure VI.5 présente la variation de l'énergie de gap en fonction du temps de vieillissement, nous observons une légère augmentation de l'énergie de gap E_g ; 3.279 eV, 3.282 eV et 3.288 eV pour les films déposés à partir de solution vieilli 2, 10, 30 jours respectivement. Rappelons que l'énergie de gap dépend de la variation de la microdéformation ε [8] (voir le chapitre précédent). L'augmentation de l'énergie de gap des films est probablement associée à la réduction de ε de traction.

VI.6. Activité photocatalytique

Dans ce qui suit nous allons étudier l'effet du temps de vieillissement sur la dégradation photocatalytique du bleu de méthylène ainsi que la stabilité des films après plusieurs utilisations.

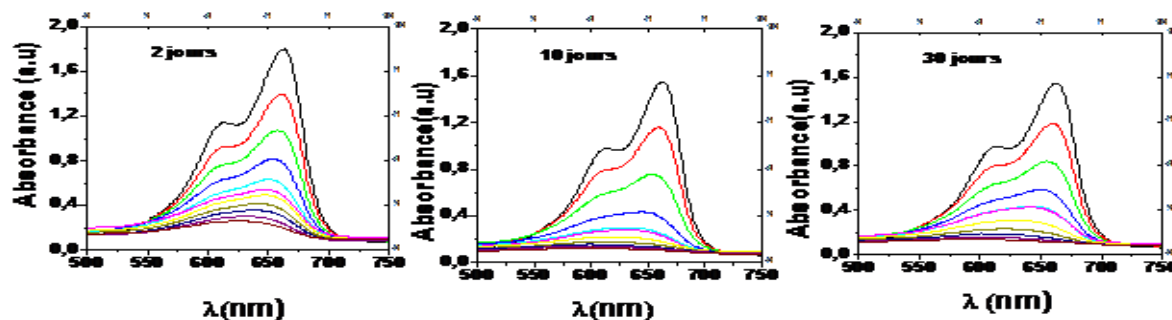


Figure VI.7 : Variation de l'absorbance de MB en fonction du temps d'irradiation.

La figure VI.7 montre les spectres d'absorption optique de MB après irradiation par la lumière UV dans un intervalle de 500 - 750nm. La dégradation photocatalytique est calculée suivant la loi de Beer-Lambert. Le taux de dégradation est déterminé à partir de l'équation suivante [9, 10]:

$$D (\%) = [(1-(C_t/C_0))] \times 100 \quad (\text{VI.I})$$

La figure VI.8, illustre la décomposition photocatalytique de MB en fonction du temps d'irradiation utilisant des films ZnO déposés à partir des solutions vieilles de 2,10 et 30 jours.

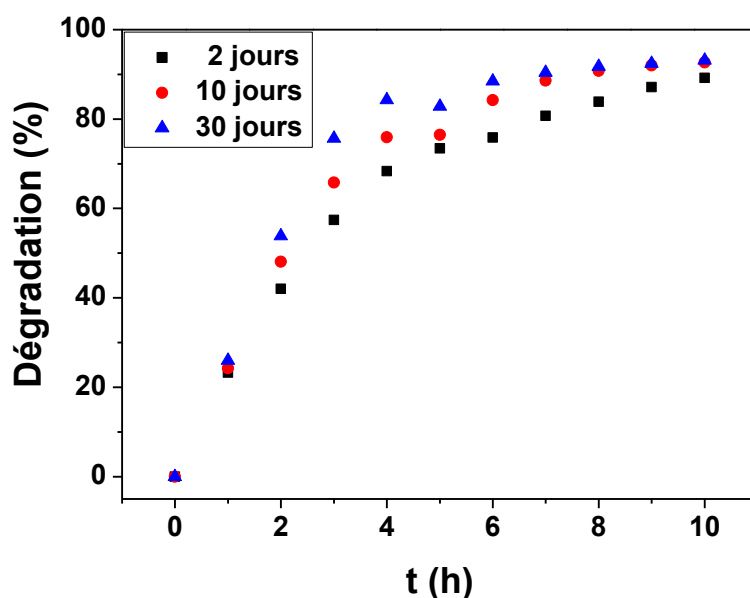


Figure VI.8 : Décomposition de MB par des films ZnO en fonction du temps.

Comme cela apparaît à partir de la figure VI.8, la décomposition du MB augmente avec l'augmentation du temps de vieillissement et atteint 89.21%, 92.63% et 93.15% pour 2, 10 et 30 jours de vieillissement respectivement. La constante de vitesse de réaction photocatalytique (K_{app}) a été déterminée à partir des pentes de la figure VI.8 en utilisant le modèle de Langmuir-Hinshelwood suivant l'équation de pseudo premier ordre [11]:

$$\ln(C_0/C_t) = K_{app}t \quad (VI.2)$$

Où

- C_0 est la concentration initiale du colorant.
- C_t la concentration de colorant à différents temps d'irradiation.

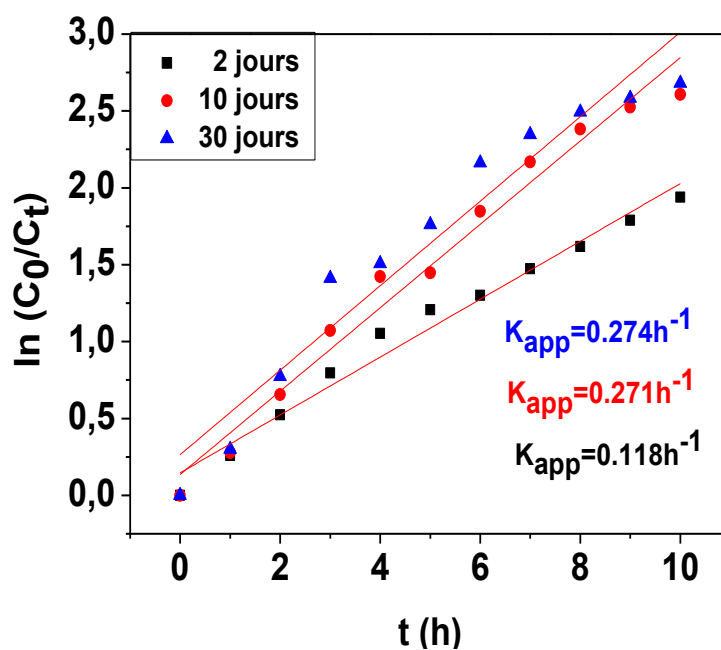


Figure VI.9 : $\ln(C_0/C_t)$ en fonction du temps d'irradiation.

Les pentes sont obtenues avec le degré d'adaptation linéaire (a linear fitting degree) R^2 ; 0.976, 0.975 et 0.940 pour un temps de vieillissement 2, 10 et 30 jours respectivement montrant que la réaction photocatalytique pour tous les films est du premier ordre. Les valeurs de K_{app} figurant dans la figure VI.9 augmentent avec l'augmentation du temps de vieillissement. D'après la figure VI.9, le taux le plus élevé est obtenu pour les films préparés à

partir du temps de vieillissement de 30 jours. Des résultats similaires ont été rapportés par Kaneva et al [6]

Il est important de noter que l'efficacité photocatalytique dépend de la morphologie de surface des films ZnO. La principale explication de la performance de K_{app} avec le temps de vieillissement est comme suit [12, 13] :

- La porosité de la surface augmente la surface des sites actifs, ce qui, à son tour améliore l'activité photocatalytique.
- Une forte rugosité de surface produit une meilleure dégradation du colorant par rapport à une surface lisse.

Par conséquent, il est possible que le taux de dégradation le plus élevé pour les deux films préparés avec les solutions vieilles 30 et 10 jours et ayant la plus faible rugosité de surface ; provienne probablement de la croissance et de l'orientation aléatoire des nanotiges, ce qui améliore l'efficacité photocatalytique grâce à sa structure superficielle poreuse.

Pour étudier la stabilité de l'activité photocatalytique des films, des expériences cycliques ont été effectuées après trois cycles de dégradation figure VI.10.

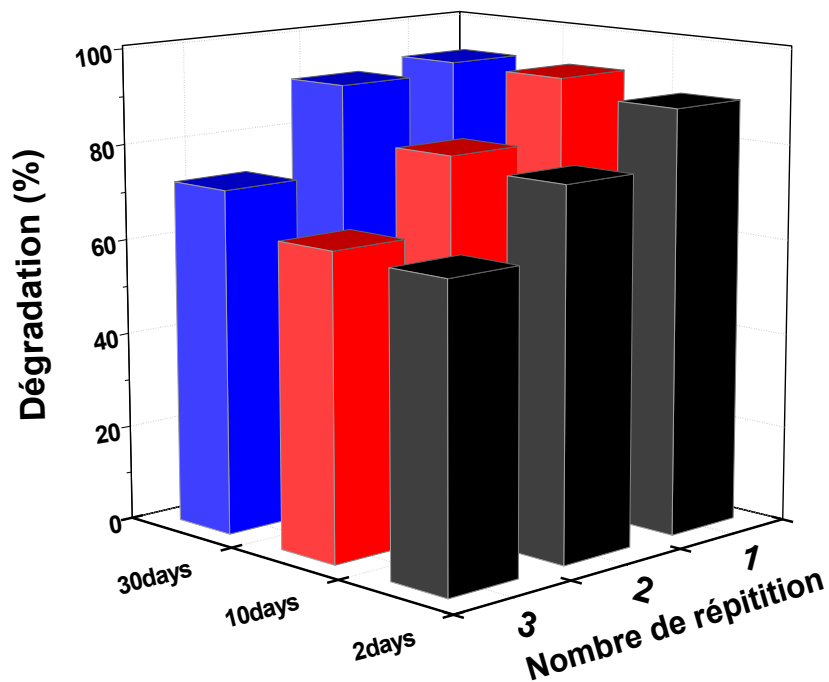


Figure VI.10 : Stabilité photocatalytique des couches minces ZnO pour différents temps de vieillissement après 3 cycles de dégradation.

La vitesse de réaction K_{app} de films ZnO préparés à partir de différents temps de vieillissement de la solution de départ est présentée sur la figure VI.11.

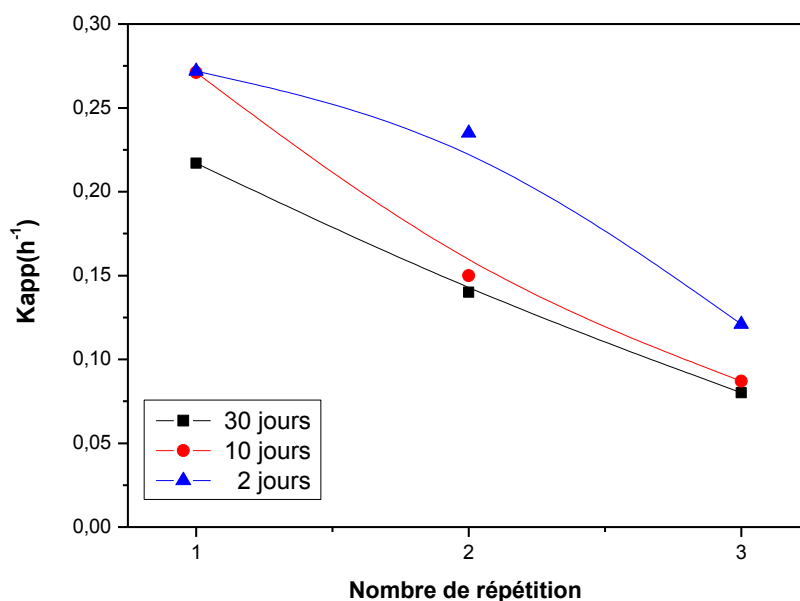


Figure VI.11 : Variation de la vitesse de réaction K_{app} après trois cycles de dégradations.

Le rapport de la vitesse de réaction après trois cycles de dégradation est 2.24, 3.11 et 2.71 pour les films ZnO préparés à partir des solutions vieilles 30,10 et 2 jours respectivement. Il est clair à partir de ces résultats que la vitesse de réaction K_{app} subit une certaine diminution après le deuxième et le troisième recyclage. Conduisant ainsi à une instabilité des films. Il se trouve aussi que, bien que le temps de vieillissement ait amélioré la dégradation photocatalytique, malheureusement, aucune amélioration de la photostabilité des films de ZnO n'a été observée.

VI.7 Conclusion

Les nanotiges d'oxyde de zinc ZnO ont été synthétisées par la technique sol-gel associée au dip coating. On a constaté que les propriétés structurales, optiques, en plus l'efficacité photocatalytique, ont été directement affectées par le temps de vieillissement. La morphologie de la surface du film ZnO est affectée par le temps de vieillissement sol. La longueur des nanotiges ZnO diminue avec le temps de vieillissement tout en adoptant une orientation aléatoire. Tous les films ont montré une haute transparence et une bonne cristallinité, améliorée par le temps de vieillissement de la solution de départ. Les films de ZnO déposés comme photocatalyseurs sont hautement efficaces.

Bibliographie

- [1] V. Kumar, S. Kumari, P. Kumar, M. Kar, L. Kumar, Structural analysis by rietveld method and its correlation with optical properties of nanocrystalline zinc oxide, *Adv. Mater. Lett.*, 6 (2015) 139-147.
- [2] C.-Y. Tsay, K.-S. Fan, S.-H. Chen, C.-H. Tsai, Preparation and characterization of ZnO transparent semiconductor thin films by sol-gel method, *Journal of Alloys and Compounds*, 495 (2010) 126-130.
- [3] Y. Li, L. Xu, X. Li, X. Shen, A. Wang, Effect of aging time of ZnO sol on the structural and optical properties of ZnO thin films prepared by sol-gel method, *Applied Surface Science*, 256 (2010) 4543-4547.
- [4] V. Fathollahi, M.M. Amini, Sol-gel preparation of highly oriented gallium-doped zinc oxide thin films, *Materials Letters*, 50 (2001) 235-239.
- [5] S. Tirado-Guerra, M.d.l.L. Olvera, A. Maldonado, L. Castaneda, Chemically sprayed ZnO: F thin films deposited from diluted solutions: Effect of the time of aging on physical characteristics, *Solar energy materials and solar cells*, 90 (2006) 2346-2355.
- [6] J.C. Lee, K.H. Kang, S.K. Kim, K.H. Yoon, I.J. Park, J. Song, RF sputter deposition of the high-quality intrinsic and n-type ZnO window layers for Cu (In, Ga) Se 2-based solar cell applications, *Solar energy materials and solar cells*, 64 (2000) 185-195.
- [7] N. Ibrahim, S. Al-Shomar, S.H. Ahmad, Effect of aging time on the optical, structural and photoluminescence properties of nanocrystalline ZnO films prepared by a sol-gel method, *Applied Surface Science*, 283 (2013) 599-602.
- [8] J. Pankove, Optical processes in semiconducting thin films, *Thin Solid Films*, 90 (1982) 172.
- [9] W. Smith, H. Fakhouri, J. Pulpytel, F. Arefi-Khonsari, Control of the optical and crystalline properties of TiO₂ in visible-light active TiO₂/TiN bi-layer thin-film stacks, *Journal of Applied Physics*, 111 (2012) 024301.
- [10] N. Sobana, K. Selvam, M. Swaminathan, Optimization of photocatalytic degradation conditions of Direct Red 23 using nano-Ag doped TiO₂, *Separation and Purification Technology*, 62 (2008) 648-653.
- [11] H.S. Fogler, *Elements of Chemical Reaction Engineering (Prentice Hall International Series in the Physical and Chemical Engineering Sciences)(Hardcover)*, (2005).

[12] S. Baruah, R.F. Rafique, J. Dutta, Visible light photocatalysis by tailoring crystal defects in zinc oxide nanostructures, *Nano*, 3 (2008) 399-407.

[13] S. Baruah, M.A. Mahmood, M.T.Z. Myint, T. Bora, J. Dutta, Enhanced visible light photocatalysis through fast crystallization of zinc oxide nanorods, *Beilstein journal of nanotechnology*, 1 (2010) 14-20.

Conclusion générale

Le traitement photocatalytique se présente comme une technologie de choix pour la dépollution de l'air, les eaux usées et les sols, car il s'agit d'un système performant, simple et économique. Elle fait son entrée dans de nombreux secteurs et applications industrielles, du bâtiment à l'automobile en passant par l'électroménager, l'éclairage et le sanitaire...

L'objectif de ce travail concernait l'élaboration par voie sol-gel associée au dip coating des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) afin d'étudier leurs propriétés optiques, structurales, morphologique et photocatalytiques.

Dans ce cadre nous avons élaboré trois séries de couches minces tout en mettant en évidence l'influence du nombre de couches déposées, le temps de vieillissement de la solution de départ et la concentration initiale Zn^{2+} sur les propriétés optiques, structurales, morphologique et photo-catalytiques de nos couches.

L'analyse thermique DSC-TGA a établi qu'un recuit à une température égale à 450 °C serait largement suffisant pour former l'oxyde de zinc.

La caractérisation par DRX a montré que les couches obtenues se cristallisent dans la structure zincite avec une orientation préférée d'axe c perpendiculaire au substrat (002).

La caractérisation optique sur une gamme de 200 à 1700 nm montre que les couches minces ZnO sont transparentes avec une transmission de l'ordre de 96%. Nous avons observé également l'absence des franges d'interférences dans la région de forte transparence indiquant ainsi que les couches sont fines (autour de 100nm) et non homogènes.

Les observations morphologiques par MEB montrent une morphologie remarquable des couches ZnO influencées par les différents paramètres: nombre de couches, temps de vieillissement et la concentration de Zn^{2+} . La croissance des films commence par des nanoparticules qui s'agglomèrent en nano-tiges orientées vers le centre formant une nano-fleur. Comme la longueur des nanotiges est petite, leurs orientations apparaissent plus aléatoires. Ce dernier augmente avec l'augmentation du nombre de couches jusqu'à atteindre 200µm. Évidemment, le temps de vieillissement du sol affecte aussi la morphologie des films de ZnO, un vieillissement plus long conduit à de petits nanotiges avec une orientation aléatoire prononcée. Les couches déposées à partir de différents sol concentration ont montré une morphologie nano-fibreuse, la densité des nanofibres augmente avec l'augmentation de la concentration.

La topographie des surfaces des couches soutient les observations par MEB et l'hypothèse que les nanotiges grandissent à partir de nanoparticules, avec une taille qui change en fonction de l'épaisseur, du temps de vieillissement et de la concentration de sol, ainsi que la rugosité de surface.

Les caractéristiques photocatalytiques des couches minces ZnO montrent que leur rendement catalytique est également affecté par les différents paramètres qui sont l'épaisseur, le temps de vieillissement et la concentration de sol. La vitesse de réaction apparente (K_{app}) obtenue par Langmuir-Hinshelwood modèle augmente avec l'augmentation du temps de vieillissement, cependant une petite variation de K_{app} a été enregistrée lors de la variation du nombre de couches. Aussi, l'augmentation de la concentration de Zn^{+2} a amélioré la performance photocatalytique.

L'ensemble de ces résultats, montrent que l'application des couches minces comme photocatalyse hétérogène est une technique efficace pour la dégradation des polluants organiques présents dans les eaux.

De nouvelles perspectives sont envisageables pour améliorer la performance photocatalytique des couches mince ZnO. Comme prolongement à ce travail, il serait intéressant d'étudier l'influence d'autres paramètres tel que :

- Le dopage par des nanoparticules métalliques et terre rare.
- Le co-dopage par des nanoparticules métalliques.
- Couches minces mixtes ZnO/TiO₂, ZnO/SnO₂, ZnO/CuO.
- Une autre source d'irradiation comme la lumière visible.
- Dépôt par spray pyrolyse afin d'obtenir des couches épaisses.
- Activité antibactérienne des couches minces ZnO.

Les résultats obtenus ouvrent les portes d'application de ces couches minces comme une technologie verte dans le domaine catalytique et environnementale surtout avec le taux de la pollution qui augmente de façon considérable.

