



HAL
open science

Étude des nanostructures de ZnO pour leur application dans l'environnement : détection de gaz et dépollution de l'eau

Yamina Ghozlane Habba

► **To cite this version:**

Yamina Ghozlane Habba. Étude des nanostructures de ZnO pour leur application dans l'environnement : détection de gaz et dépollution de l'eau. Matériaux. Université Paris-Est, 2017. Français. NNT : 2017PESC1094 . tel-01619767v1

HAL Id: tel-01619767

<https://theses.hal.science/tel-01619767v1>

Submitted on 19 Oct 2017 (v1), last revised 19 Oct 2017 (v3)

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

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

**Thèse pour obtenir le grade de
Docteur de l'Université Paris-Est**

Spécialité

Science des matériaux

Auteur

Yamina Ghozlane HABBA

TITRE

**Étude des nanostructures de ZnO pour leur application dans
l'environnement : détection de gaz et dépollution de l'eau**

Thèse soutenue le 11 Mai 2017

Jury :

M. Andrei KANAEV (Rapporteur)

Directeur de recherche CNRS – LSPM, Université Paris 13

M. Vincent CONSONNI (Rapporteur)

Chargé de recherche HDR – LMGP, Institut Polytechnique de Grenoble

M. Tarik BOUROUINA (Examineur & Président du jury)

Professeur – ESYCOM, ESIEE, Professeur - Université Paris-Est

Mme Martine CAPOCHICHI-GNAMBODOE (Co-encadrant de thèse)

Ingénieur de recherche – ESYCOM, UPEM, Université Paris-Est

Mme Yamin LEPRINCE-WANG (Directrice de thèse)

Professeur – ESYCOM, UPEM, Université Paris-Est

M. Vincent SALLET (Examineur)

Chargé de recherche – GEMaC, Université de Versailles (UVSQ)

À mes parents qui m'ont tout donné dans ma vie

Remerciements

Les travaux de recherche de cette thèse ont été initiés en 2013 au Laboratoire de Physique des Matériaux Divisés et Interfaces (LPMDI – EA 7264) au sein de l'équipe de Nanomatériaux qui est intégrée depuis janvier 2015 à l'équipe Micro Capteurs et Nanomatériaux (MCN) du laboratoire «Electronique, Systèmes de Communications et Microsystèmes » (ESYCOM - EA 5225).

Au terme de la présente thèse, je voudrais exprimer ma profonde gratitude et mes vifs remerciements à ma directrice de thèse, Madame le Professeur Yamin LEPRINCE-WANG, et à Madame le Docteur Martine CAPO-CHICHI GNAMBODOE, Ingénieure de Recherche, pour m'avoir dirigée, orientée, soutenue, pour la confiance qu'elles m'ont accordée et, surtout, pour leur patience pendant toute la durée de ce travail.

Je tiens à remercier aussi le Professeur Jean-Marc LAHEURTE, directeur du laboratoire d'ESYCOM pour m'avoir accueillie dans sa structure scientifique.

Comme je tiens à exprimer mes remerciements à Monsieur Hubert SIZUN, responsable du pôle de conception mécanique du laboratoire, pour la conception des différents dispositifs indispensables à la réalisation des travaux de ma recherche.

J'adresse mes remerciements à Monsieur Bruno MERCIER, responsable de la salle blanche à l'ESIEE Paris, pour m'avoir formée et permis d'effectuer des caractérisations au microscope à balayage électronique (MEB).

Comme j'adresse ma reconnaissance à Monsieur Andrei KANAIEV, Directeur de Recherche au CNRS, du LSPM à l'Université Paris 13 et à Monsieur Vincent CONSONNI, Chargé de Recherche HDR du CNRS au LMGP à l'Institut Polytechnique de Grenoble, pour avoir accepté d'être les rapporteurs de cette thèse. Je les remercie aussi pour leurs conseils avisés sur la thèse.

Je voudrais également remercier Monsieur Tarik BOUROUINA, Professeur de l'ESIEE Paris, d'avoir accepté de présider le jury de ma thèse et Monsieur Vincent SALLET, Chargé de Recherche au CNRS du laboratoire GEMaC à l'Université de Versailles (UVSQ) d'avoir accepté d'être examinateur du jury de ma thèse.

Je remercie aussi tous les membres du Laboratoire ESYCOM, particulièrement les thésards et stagiaires. Qu'ils trouvent tous ici l'expression de mes amitiés.

Table des matières

Introduction générale	1
Chapitre I. Généralités sur le ZnO	
I.1. Les propriétés et les nanostructures du ZnO	5
I.1.1. Propriétés structurales	5
I.1.2. Propriétés optoélectroniques	7
I.1.3. Propriétés mécaniques	8
I.1.4. Propriétés piézoélectriques	9
I.1.5. Propriétés photocatalytiques	9
I.1.6. Nanostructures de ZnO	10
I.2. Applications des nanostructures de ZnO	17
I.2.1. Cellules photovoltaïques	17
I.2.2. Diodes électroluminescentes	18
I.2.3. Générateurs piézoélectriques	19
I.2.4. Détection d'espèces chimiques / biologiques	21
I.2.5. Photocatalyseurs	21
I.3. Techniques de synthèse des nanofils de ZnO	23
I.3.1. Dépôt physique en phase vapeur (PVD)	23
I.3.2. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)	25
I.3.3. Croissance en solution	29
I.4. Conclusion	34
I.5. Références bibliographiques	35
Chapitre II. Synthèses et caractérisations des nanostructures de ZnO	
II.1. Synthèse des nanofils de ZnO	42
II.1.1. Préparation de couche tampon	42
II.1.2. Croissance des nanofils par voie hydrothermale	43
II.1.3. Caractérisation des nanofils de ZnO	45
II.1.3.1. Analyse par microscopie électronique à balayage	45
II.1.3.2. Analyse par diffraction des rayons X	48
II.2. Synthèse des structures hiérarchiques de ZnO : nanofils / nanofibres	50
II.2.1. Principe de fonctionnement de l'électrospinning	50

II.2.2. Préparation de la solution tampon à base du PVP	52
II.2.3. Croissance des nanofils par voie hydrothermale	53
II.2.4. Optimisation des différents paramètres des nanofibres de ZnO	54
II.2.5. Caractérisation structurale et morphologique des nanostructures hiérarchiques de ZnO	58
II.2.5.1. Analyse par microscopie électronique à balayage	58
II.2.5.2. Analyse par diffraction des rayons X	60
II.3. Caractérisation optique : Analyse par spectroscopie de photoluminescence	61
II.4. Conclusion	69
II.5. Références	71

Chapitre III. Détection de gaz par les nanostructures de ZnO

III.1. Définition d'un capteur de gaz à semi-conducteurs	73
III.2. Principales caractéristiques de capteurs de gaz	75
III.3. Principe de détection de gaz	77
III.3.1. L'adsorption chimique (chimisorption)	78
III.3.2. L'adsorption physique (physisorption)	80
III.3.3. Désorption	81
III.4. Les principaux paramètres d'influence sur les capteurs de gaz à base d'oxyde semi-conducteur	82
III.4.1. Présence des atomes d'oxygène	82
III.4.2. Effet de la température et de l'humidité	85
III.5. Adsorption de différents gaz réducteurs	86
III.5.1. Adsorption de l'éthanol	86
III.5.2. Adsorption de l'acétone	88
III.5.3. Adsorption de l'ammoniac	89
III.6. Dispositif et méthodes expérimentaux	91
III.7. Caractérisation de détection des gaz par spectroscopie UV pour les différentes structures de ZnO	92
III.8. Caractérisation de détection des gaz par photoluminescence (PL) pour les différentes structures de ZnO	98
III.9. Conclusion	101
III.10. Références bibliographiques	103

Chapitre IV. Dépollution de l'eau par effet photocatalytique des nanofils de ZnO	
IV.1. Principe de la photocatalyse	108
IV.2. Étude photocatalytique des nanostructures de ZnO en mode statique	111
IV.2.1. Étude de l'efficacité photocatalytique des nanofils de ZnO synthétisés par voie hydrothermale	112
IV.2.2 Étude de la stabilité du photocatalyseur de ZnO	118
IV.3. Étude photocatalytique des nanofils de ZnO en système de microfluidique	120
IV.4. Dopage des nanofils de ZnO	126
IV.4.1. Synthèse des nanofils de ZnO:Fe	129
IV.4.2. Analyse photocatalytique de ZnO:Fe	130
IV.5. Conclusion	134
IV.6. Références bibliographiques	136
Conclusion générale et perspectives	139
Annexes	145

Introduction générale

La protection de notre environnement est devenue une préoccupation majeure des gouvernements depuis ces dix dernières années. En effet, du fait de l'accroissement et du développement de l'activité humaine dans divers secteurs (industriel, agricole, urbain, automobile, etc.), d'énormes quantités de déchets chimiques et organiques sont rejetés dans l'environnement (air ambiant, milieux aquatiques, etc.). La pollution engendrée par ces actions impacte de manière directe ou indirecte non seulement l'être humain et son environnement, mais aussi la faune et la flore. En France, par exemple, selon des études du conseil supérieur de la pêche, seulement 15 % des rivières françaises seraient non polluées ; et environ 25 à 30 % de la population française développe des maladies allergiques liées à la pollution telles que l'asthme, la rhinite, la conjonctivite, etc.

Notons également que le changement climatique a des conséquences très préoccupantes sur l'homme et l'environnement à cause de la perturbation, voire la destruction, de certains écosystèmes et l'extinction d'organismes vivants. De ce fait, la détection et l'élimination de ces espèces potentiellement nocives, présentent un enjeu majeur dans la dépollution de l'environnement.

L'enjeu pour la recherche est de développer des matériaux sensibles, respectueux de l'environnement, ayant de bonne performance de détection de gaz et une capacité élevée de purification des milieux gazeux et aquatiques. C'est un défi à relever pour les scientifiques dans la mission du développement durable.

Les oxydes métalliques semi-conducteurs se sont révélés être de bons candidats en matière de matériaux sensibles pour la détection des gaz, mais aussi comme photocatalyseurs dans des réactions d'élimination de molécules polluantes.

Parmi les nombreux oxydes métalliques étudiés au cours de ces dix dernières années, l'oxyde de zinc (ZnO) a suscité un engouement particulier en raison de ses nombreuses propriétés qui lui sont connues. En effet, le ZnO est non toxique et biocompatible,

piézoélectrique, relativement simple à synthétiser à de faibles coûts ; il est physiquement et chimiquement stable, bénéficiant d'une large bande interdite et d'une grande énergie de liaison d'exciton. Il possède aussi une bonne sensibilité aux variations des conditions environnementales auxquelles il est soumis. Ces différentes propriétés font de lui un semi-conducteur de choix dans une large gamme d'applications telles que les cellules photovoltaïques, les diodes électroluminescentes, des électrodes de surface, les générateurs ou récupérateurs d'énergie, les capteurs de gaz, les réacteurs photocatalytiques pour la dépollution de l'air et de l'eau, etc.

Dans cette thèse, nous nous sommes principalement concentrés sur l'élaboration de deux types de nanostructures de ZnO en utilisant les techniques hydrothermale et d'électrospinning et leur intégration dans des applications de capteur de gaz et de dépollution photocatalytique de l'eau.

Les grands axes de ce travail de recherche se présentent comme suit:

Le premier chapitre présente quelques généralités du ZnO. Nous y avons décrit les différentes propriétés et nanostructures du semi-conducteur, et mis en évidence ses différents domaines d'applications. Les principales méthodes de synthèse des nanofils de ZnO y sont également exposées.

Le deuxième chapitre expose en détail les différentes étapes de croissances des nanostructures de ZnO, via deux procédés de synthèse à basse température et à faible coût. La première méthode, l'hydrothermale, nous permet d'obtenir des réseaux verticaux des nanofils de ZnO (dite nanostructure classique). Une contribution majeure a été apportée dans cette thèse par rapport aux travaux menés dans l'équipe de recherche : amélioration de la couche tampon, ce qui nous a permis d'obtenir des réseaux de nanofils ayant une excellente homogénéité sur une large surface. Afin d'augmenter davantage le rapport surface / volume, une deuxième méthode combinant deux procédés, l'électrospinning et l'hydrothermale, a été développée. Cette méthode conduit à l'obtention des nanofils de ZnO sur des nanofibres contenant des nanocristallites de ZnO (dite nanostructure hiérarchique).

Introduction générale

Une étude systématique d'optimisation des conditions de paramètres d'électrospinning a été effectuée, afin d'obtenir des nanofibres ayant des propriétés structurales et morphologiques appropriées, et qui serviront comme couche tampon pour la croissance des nanofils de ZnO par méthode hydrothermale. Les propriétés structurales, morphologiques et optiques ont été systématiquement étudiées en cohérence avec les conditions de synthèse et/ou les post-traitements, afin de caractériser les différentes nanostructures de ZnO qui seront utilisées dans les différents dispositifs mis en œuvre dans les applications.

Le troisième chapitre présente tout d'abord l'état de l'art dans le domaine des capteurs de gaz à base de semi-conducteurs, ainsi que les principales caractéristiques d'un capteur de gaz et le principe de détection. Ensuite, nous montrerons une comparaison des propriétés de détection des trois gaz réducteurs étudiés (éthanol, acétone et ammoniac) réalisées avec différents capteurs mis en œuvre à base des nanostructures de ZnO (classique & hiérarchique). La procédure de détection a été suivie par des mesures spectroscopiques UV-Visible. Afin de mieux comprendre le mécanisme de détection des gaz réducteurs par le semi-conducteur de type *n*, une analyse de photoluminescence a été menée sur les nanostructures de ZnO avant et après leur exposition au gaz.

Le quatrième chapitre est dédié aux propriétés photocatalytiques de ZnO dans le milieu aqueux. Après une présentation du mécanisme photocatalytique à base de semi-conducteurs, une étude de dégradation de trois colorants organiques (MB, MO et AR14) a été effectuée en explorant le pouvoir photocatalytique de nanofils de ZnO en régime statique. En tant que photocatalyseur, nos nanofils de ZnO sur un substrat présentent un double avantage : primo, cette structure présente une large surface spécifique par rapport au volume du matériau, ce qui donne une meilleure efficacité photocatalytique par rapport à la structure en couche mince ; secundo, l'utilisation des nanofils de ZnO accrochés sur un substrat permet d'éviter le processus gênant de recyclage/filtrage du catalyseur dispersé dans la solution à traiter, tel est le cas si l'on emploie les micro-poudres et/ou les nanoparticules de ZnO.

Introduction générale

Afin d'améliorer la performance photocatalytique du semi-conducteur, deux nouvelles méthodes ont été adoptées par rapport à notre précédent travail. La première consiste à mettre en œuvre un système micro-fluidique en intégrant la nanostructure classique de ZnO. Les chambres de micro-réacteurs ont été développées durant ce travail de thèse, et le réacteur microfluidique a permis une réduction remarquable du temps de dépollution des colorants. La deuxième méthode consiste en un dopage par le Fe de la nanostructure de ZnO. Il a été démontré que le dopage d'un semi-conducteur de ZnO par un métal de transition, permet au semi-conducteur d'élargir son domaine spectral de photo-excitation (UV + Visible) lors de création des paires électrons-trous, ce qui le conduit à améliorer considérablement son pouvoir photocatalytique.

La thèse se termine par une conclusion générale qui résume les principaux résultats obtenus au cours de ce travail de thèse, et par une présentation de quelques perspectives recherche.

Des informations complémentaires concernant les méthodes expérimentales et techniques sont présentées en annexes.

Chapitre I.

Généralités sur le ZnO

L'oxyde de zinc (ZnO) est un semi-conducteur de type II-VI, qui possède des propriétés remarquables. C'est un matériau très prometteur, dans le développement des nouveaux matériaux pour l'énergie renouvelable et pour l'environnement. Nous allons consacrer ce premier chapitre à la description des différentes propriétés et structures du ZnO, puis nous mettrons en évidence leurs différents domaines d'application. Nous aborderons enfin les principales méthodes de synthèse des nanofils de ZnO, car cette structure présente l'avantage d'être unidimensionnelle aux faibles dimensions et confère une large surface spécifique par rapport au volume du matériau.

I.1. Les propriétés et les nanostructures du ZnO

I.1.1. Propriétés structurales

Composé binaire inorganique, l'oxyde de zinc existe sous deux formes cristallines : la structure cubique (Blende) qui apparaît sous des pressions élevées et qui est instable ; et la structure hexagonale (de type Würtzite) qui est thermodynamiquement la plus stable. Dans des conditions normales de température et de pression, les paramètres de maille sont donnés par $a = 0,325$ nm et $c = 0,5206$ nm [1]. Le ZnO a aussi la propriété, dans certaines conditions, de posséder des atomes interstitiels, engendrés par l'espace vide entre les atomes de zinc et d'oxygène qui ne remplissent que 40% de l'espace cristallin.

Ne contenant pas de centre de symétrie, la structure compacte de type Würtzite contient deux sous-systèmes de structure hexagonale, l'un de Zn^{2+} et l'autre de O^{2-} , décalés parallèlement à la direction [0001] définie par l'axe c (Figure I.1), selon laquelle la vitesse de croissance est plus élevée. Cette absence de symétrie lui confère la propriété de piézoélectricité et l'incorporation des défauts qui dépendent de la croissance anisotrope du ZnO le long de l'axe c . La superposition des plans de Zn et O alternés, forment des

tétraèdres dont chacun peut se partager soit avec un sommet, un bord ou une face d'un autre tétraèdre.

Cristallisée sous la forme de Würtzite, ce matériau a la propriété d'être polaire suivant l'axe c . Par convention, la direction $+c$ est définie par la face de l'atome de Zn, alors que la face O est notée par $-c$. Le ZnO possède ainsi une polarisation spontanée non nulle selon l'axe c , appelée polarisation spontanée, de valeur de $-0,05 \text{ C/m}^2$ [2].

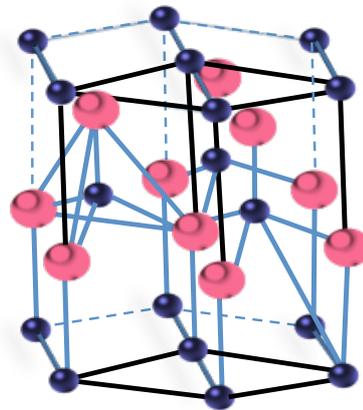


Figure I.1. Maille primitive de la structure Würtzite.

La figure I.2 présente les différents plans atomiques denses dans la structure hexagonale compacte, les plans (0001) sont appelés les plans de base, les plans c ou encore les plans polaires ; alors que les plans non polaires sont appelés les plans prismatiques, définis par les plans $(11\bar{2}0)$ et $(1\bar{1}00)$ qui représentent les plans prismatiques de second ordre (plan a) et de premier ordre (plan m) respectivement.

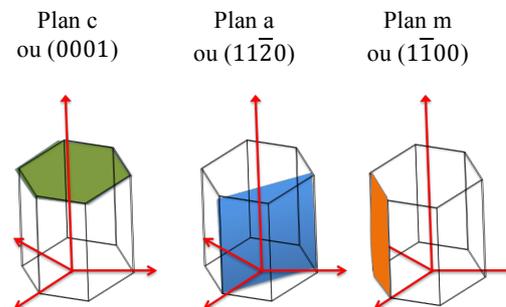


Figure I.2. Les différents plans atomiques denses dans la structure hexagonale compacte.

I.1.2. Propriétés optoélectroniques

Le ZnO est un matériau transparent, ayant un indice de réfraction égal à 2,0 sous sa forme massive [3]. Étant un semi-conducteur de type II-VI, il possède une grande énergie de liaison d'exciton de 60 meV. Le ZnO dispose d'une large bande interdite directe de 3,37 eV à température ambiante. Cette énergie également nommée le « Gap », correspond à celle qui fait passer un électron de la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC) (Figure I.3 (a)). Toutes ces propriétés lui permettent d'être un concurrent direct du nitrure de gallium (GaN), connu comme un matériau très utilisé dans de nombreuses applications de micro et optoélectronique, et qui possède de nombreuses propriétés structurales et optoélectroniques similaires à celles du ZnO.

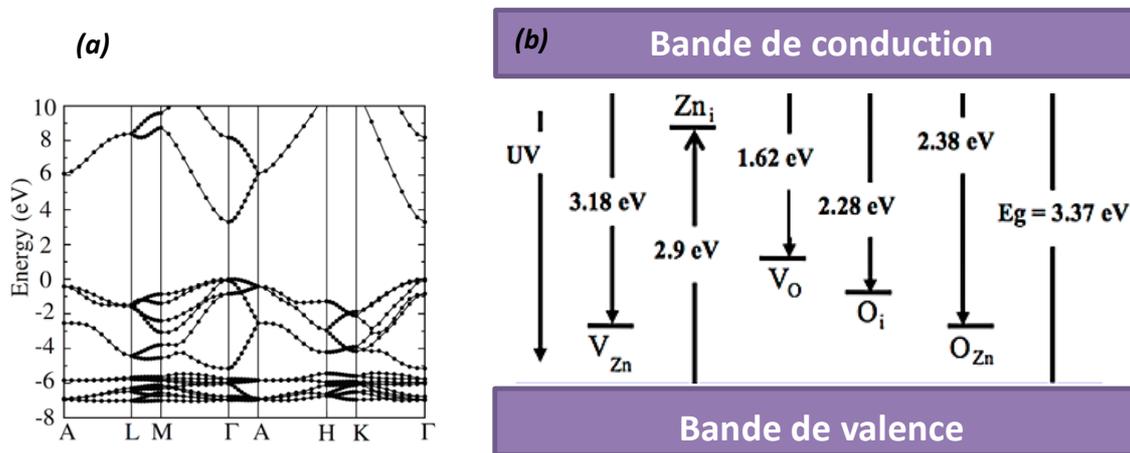


Figure I.3. (a) Structure de bande du diagramme en énergie de ZnO, (b) Diagramme de bande d'énergie du ZnO et niveaux d'énergie des défauts.

Durant la synthèse du ZnO, plusieurs paramètres dont le contrôle est difficile, entrent en jeu. Ce qui engendre l'apparition de certains défauts et impuretés dans le matériau. Ces défauts peuvent rajouter dans la bande interdite des niveaux d'énergie discrets (Figure I.3 (b)), ayant la capacité d'être sous différentes formes. Ils sont classés en trois catégories :

- **Les lacunes** : c'est l'éjection de l'atome de son site cristallin, créant ainsi une vacance. On peut citer des lacunes d'oxygène et de zinc.

- **Les interstitiels** : l'interstitiel d'oxygène et de zinc ; ces défauts sont définis par la présence d'un atome hors du réseau.
- **Les antisites** : c'est l'occupation d'un atome d'oxygène sur l'emplacement de zinc ou inversement.

Le ZnO présente une conductivité électrique naturelle de type n dont la conduction est assurée par les électrons ; ceci est dû à la présence des atomes de zinc interstitiels [4]. Grâce à ses valeurs élevées de l'énergie de bande interdite et de l'énergie de liaison de l'exciton, ZnO acquiert un intérêt considérable pour les applications dans le domaine de l'optoélectronique.

La propriété optoélectronique est fortement liée à l'indice de réfraction qui est un paramètre important pour la caractérisation du matériau. Cet indice permet de décrire le comportement de la lumière dans le matériau. Selon l'orientation du cristal, on distingue deux types d'indices : l'indice de réfraction ordinaire n_0 , lorsque le rayon est propagé dans une direction ayant une polarisation parallèle à l'axe optique (axe c) ; et l'indice de réfraction extraordinaire n_e , qui est défini par une polarisation perpendiculaire à l'axe c du cristal [5].

I.1.3. Propriétés mécaniques

L'oxyde de zinc est un matériau partiellement mou. Avec une profondeur de pénétration plastique de 300 nm, le ZnO présente une dureté d'environ 5 GPa [6]. L'équipe de recherche Bradby *et al.* [7] a prouvé que ce semi-conducteur présente un mécanisme primaire de déformation équivalent à celui par glissement selon des plans basaux et pyramidaux. Cette étude a mis en évidence que les dommages occasionnés sur le semi-conducteur de ZnO provoquent une propagation importante des défauts.

Coleman *et al.* [8] ont montré que les plans perpendiculaires à la surface étaient plus aptes au glissement pour le ZnO orienté suivant l'axe a , ce qui rendait sa dureté inférieure au ZnO orienté suivant l'axe c . Cela signifie que l'orientation des plans de l'oxyde de zinc a un rôle essentiel sur les propriétés mécaniques du matériau.

I.1.4. Propriétés piézoélectriques

L'effet piézoélectrique est directement lié à la nature de sa structure cristalline. L'oxyde de zinc est constitué d'atomes de zinc et d'oxygène formant un tétraèdre non centrosymétrique ; ce qui conduit à un décalage du centre de charge lors d'une application d'une force externe, avec apparition d'un moment dipolaire. Cette polarisation implique une différence de potentiel entre les faces. Cette propriété permet au matériau de générer une déformation mécanique lors de l'application d'un champ électrique qui provoque un transfert d'ions des mailles élémentaires.

Le ZnO présente une constante diélectrique relative de 8,75 [9], ce qui lui confère un effet piézoélectrique élevé parmi les semi-conducteurs. Ayant la propriété d'être matériau anisotrope, le ZnO est caractérisé par un tenseur à trois constantes indépendantes : e_{15} , e_{31} , e_{33} , ayant des valeurs théoriques de modules de -0,46, -0,55 et 1,19 Cm^{-2} respectivement [10].

I.1.5. Propriétés photocatalytiques

L'oxyde de zinc possède également des propriétés photocatalytiques. Sous l'effet d'une excitation lumineuse, le ZnO permet d'accélérer la réaction chimique en augmentant considérablement sa vitesse d'avancement. De ce fait, le semi conducteur aura pour but de conduire à une minéralisation complète du polluant organique via les réactions d'oxydation rapide [11-13], tels les pesticides, les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), les solvants chlorés, les colorants, les composés pharmaceutiques, les antibiotiques, les

Chapitre I. Généralités sur le ZnO

composés organiques volatiles (COVs), les inorganiques (cyanures, nitrites), ou encore les composés microbiologiques (bactéries, virus, champignons, etc.).

L'efficacité photocatalytique du ZnO est principalement liée aux procédés de synthèse. Elle dépend essentiellement du degré de perfection du réseau cristallin (lacunes, atomes en positions interstitielles, ...). Les procédés utilisés pour l'étude de cette propriété font appel à des dopages et seront plus détaillés dans le chapitre IV de ce manuscrit.

En général, la concentration des défauts de type donneur est plus élevée par rapport à celle des défauts de type accepteur, ce qui permet au ZnO d'être un semi-conducteur de type n . Le dopage du ZnO peut être effectué en introduisant une quantité minime d'impuretés, telles que les éléments du groupe III (In, Al, et Ga) [14-16] qui sont les éléments substitutionnels pour le Zn ou par les éléments du groupe VII (Cl et I) [17,18] qui sont les éléments substitutionnels pour le O. Par contre, le dopage de type p est difficile à obtenir à cause de la compensation, causée par la présence des donneurs d'hydrogène ou par des processus de formation de défauts communs aux semi-conducteurs qui peuvent engendrer son instabilité [19]. Ce dopage peut être effectué en substituant par n'importe quels éléments du groupe I (Li, Na et K), agissant en tant qu'accepteurs superficiels dans des emplacements de Zn ; ou bien par les éléments du groupe V (N, P et As), agissant en tant qu'accepteurs profonds sur les emplacements de O.

I.1.6. Nanostructures de ZnO

A l'heure actuelle, il existe une grande variété de nanostructures de ZnO, ayant chacune une application bien spécifique. Elles peuvent être d'origine naturelle, produites par plusieurs phénomènes naturels comme les éruptions volcaniques, la condensation de gaz et les marées, etc. L'oxyde de zinc peut aussi être produit artificiellement via différents procédés physiques et/ou chimiques.

En utilisant des procédés de croissance adéquats et en contrôlant la cinétique de croissance, la température de croissance locale et la composition chimique des précurseurs

de départ, nous pouvons synthétiser une large gamme de nanostructures de ZnO de morphologies différentes.

a. Nanofils

Connus pour être des nanostructures longilignes, dont le diamètre est bien plus petit que la longueur, les nanofils ont des dimensions qui peuvent varier de quelques nanomètres jusqu'à une centaine de nanomètres pour le diamètre et de centaines de nanomètres à plusieurs micromètres pour la longueur. Cette structure est devenue l'objet de forte intensité de recherche, en raison de leur géométrie unique, car ils ont l'avantage d'avoir une structure unidimensionnelle qui leur confère une large surface spécifique par rapport au volume du matériau. Les nanofils aux faibles dimensions présentent différentes formes de section transversale (Figure I.4) circulaire, carré, triangulaire et hexagonale. En plus de ses bonnes propriétés structurales, le ZnO possède aussi des propriétés optiques très intéressantes.

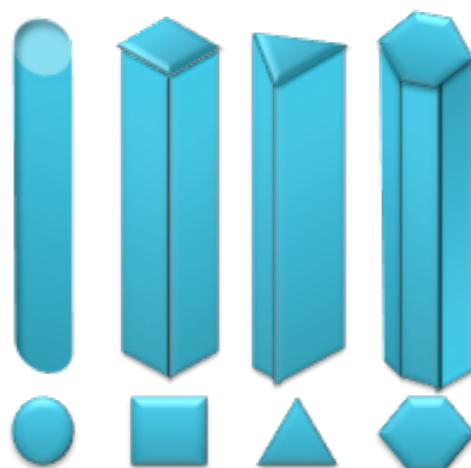


Figure I.4. Classification des nanofils.

Quelques travaux de recherche ont montré que le contrôle des dimensions a un rôle important dans l'amélioration des propriétés du ZnO et/ou la performance du dispositif. Le groupe de Yang [20] a souligné qu'une augmentation du facteur de rugosité d'un réseau de nanofils de ZnO peut améliorer le rendement d'une cellule solaire. Liao *et al.* [21] ont

montré que l'augmentation de la surface spécifique améliore la performance de détection du capteur de gaz [22].

b. Nanofibres

Utilisées dans une large gamme d'application, les nanofibres sont des fibres ultrafines avec de très petits diamètres, allant de quelques nanomètres à plus d'une centaine de nanomètres (Figure I.5). Ces structures sont particulièrement intéressantes en raison de leur grand rapport axial dû à leur importante longueur, qui a un impact direct sur les caractéristiques physico-chimiques du matériau. Les nanofibres de ZnO possèdent plusieurs propriétés. L'électrospinning est le procédé le plus utilisé pour l'obtention des nanofibres, cette technique est simple et polyvalente pour la fabrication de nanomatériaux 1-D [23,24]. L'avantage de cette technique est qu'elle peut donner différentes formes de fibre (fibres individuelles, films multicouches...). Ce procédé sera détaillé au chapitre II.

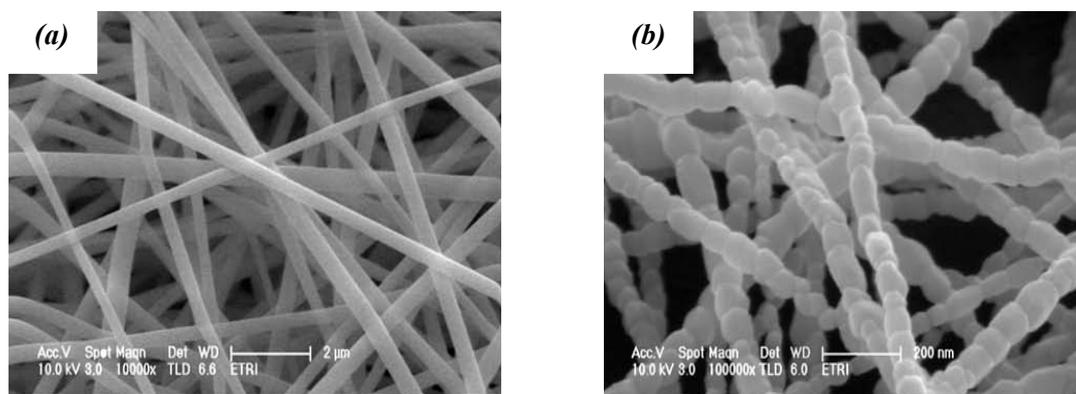


Figure I.5. Images MEB : (a) fibres d'acétate de PVA / composites de zinc, (b) fibres après calcination à 700°C [23].

c. Nanotubes

Depuis quelques années les nanotubes présentent un intérêt certain en raison de leur structure tubulaire, ainsi que de leurs propriétés optoélectroniques intéressantes similaires à celle des nanofils. Par contre, les rapports de surface-sur-volume et le facteur de rugosité (F_R) de nanotubes sont plus élevés que ceux des nanofils, d'où l'intérêt de leur utilisation

dans certaines applications [25]. La rugosité est un paramètre lié aux défauts micro-géométriques de la surface réelle.

Dans la littérature, il existe différentes méthodes de synthèse des nanotubes de ZnO. Li *et al.* [26] ont abordé le procédé de croissance des nanotubes de ZnO par voie hydrothermale, en donnant l'explication de la formation du creux de nanotube qui est due à la dissolution des composés organométalliques à base de zinc aux centres des nanofils ; ce qui signifie que la dissolution s'effectue au niveau des surfaces polaires (0001) et (000 $\bar{1}$). Afin de dissoudre le cœur du nanofil, l'échantillon doit être maintenu pendant une durée de 24 heures dans la solution ; ce qui limite leur application au niveau industriel.

She *et al.* [27,28] ont pu obtenir une dissolution du centre du nanofils en 1 heure, en utilisant des solutions acides ou basiques. L'inconvénient de cette méthode est que la dissolution n'est pas limitée aux cœurs de nanofils, mais touche également d'autres couches ; ce qui signifie que l'épaisseur des parois devient difficilement contrôlable. La figure I.6 illustre les images MEB et TEM de nanotubes de ZnO.

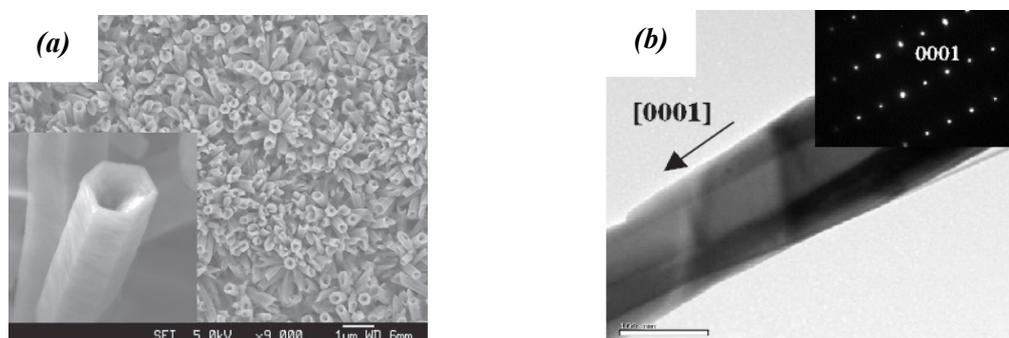


Figure I.6. (a) Image MEB de nanotubes de ZnO, avec un agrandissement d'un nanotube, (b) Image TEM de nanotube avec un cliché de diffraction électronique [29].

d. Nano-hélices

Les nano-hélices de ZnO peuvent être synthétisées par un procédé d'évaporation thermique, en présence des particules de catalyseur d'étain (Sn), obtenues par la décomposition du SnO₂ à haute température [30] (Figure I.7). La croissance des nano-hélices de ZnO se déroule en deux séquences : la première comprend une croissance rapide du

nanofils de ZnO suivant l'axe $[0001]$ (Figure I.8 (a)) ; la deuxième étape est la nucléation et la croissance épitaxiale de forme de nano-lames hexagonales, à la suite de l'arrivée de minuscules gouttelettes de Sn sur les faces $\pm(2\bar{1}10)$, $\pm(211\bar{2})$, $\pm(1\bar{2}10)$ des nanofils de ZnO (Figure I.8 (b)). Cette dernière étape est beaucoup plus lente que la première. La longueur des tiges est assez homogène, mais elles sont beaucoup plus courtes que les nanofils. Les nano-lames croissent aussi transversalement le long de la surface $(01\bar{1}0)$, alors que la croissance se poursuit le long de la surface $(2\bar{1}\bar{1}0)$; ce qui entraîne des étapes de croissance vers la pointe (Figure I.8 (c)).

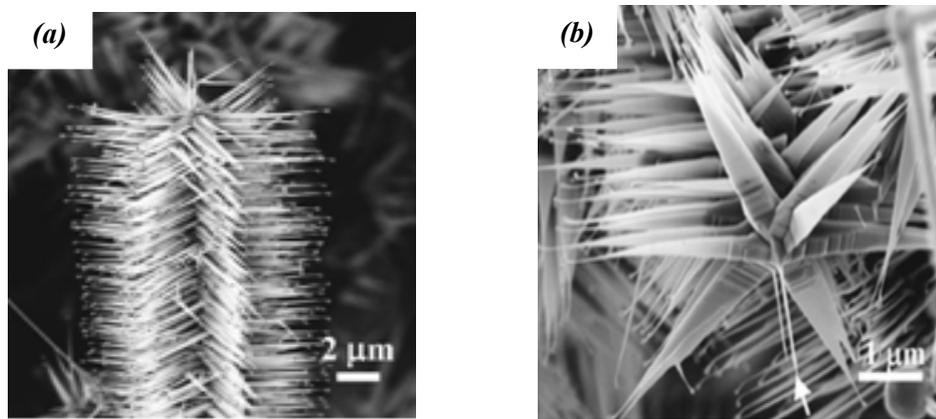


Figure I.7. Images MEB de nano-hélices [30].

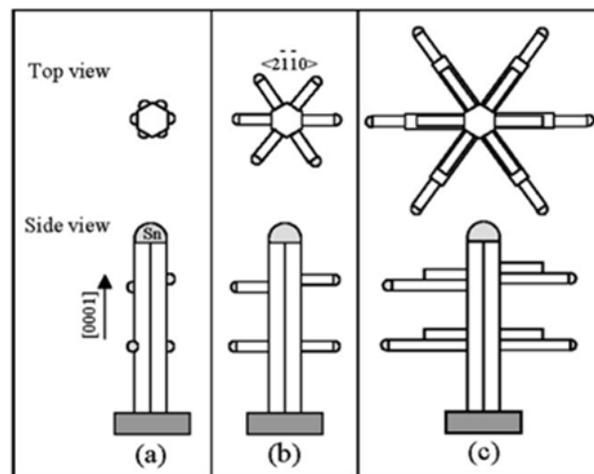


Figure I.8. Mécanisme de croissance des nano-hélices [30].

e. Nano-anneaux / nano-spirales / nano-ressorts

Il existe aussi d'autres variétés de nanostructures de ZnO, telles que les nano-anneaux, nano-spirales ou encore nano-ressorts. La croissance de ces nanostructures se base sur les surfaces polaires. Ces dernières représentent le bloc de construction de ces structures qui croissent le long du plan $(10\bar{1}0)$, fermées par des surfaces latérales de $\pm(1\bar{2}10)$; le sommet et le bas de la structure suivent les plans $\pm(0001)$ [31].

Ces structures sont obtenues par des nano-ceintures chargées en surface (figure I.9 (a)), qui ont une flexibilité et une tenue mécanique extrêmement élevées. Si les charges ne sont pas compensées pendant la croissance, le matériau a tendance à se replier afin de réduire l'énergie électrostatique, et peut donner par la suite les différentes formes telles que : un anneau fermé formant une nano-bague (figure I.9 (b)), une nano-spirale (figure I.9 (c)), ou un nano-ressort (figure I.9 (d)) [32].

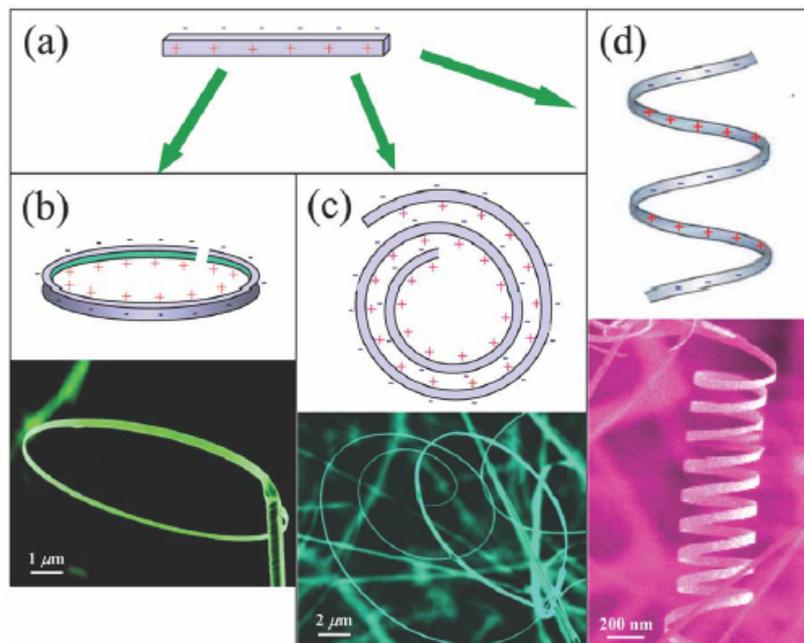


Figure I.9. (a) nano-ceinture polaire, (b) nano-bagues, (c) nano-spirales et (d) nano-ressort de ZnO [32].

f. Cage polyédrique

Synthétisées par procédé de dépôt solide-vapeur, ces structures méso-poreuses ont une forme de tambour polyédrique structurée sous forme de cage sphérique et leurs coquilles texturées sont obtenues par un auto-assemblage de nanocristaux de ZnO suivant un processus d'oxydation de surface épitaxiale (Figure I.11).

L'équipe de Gao [33] a proposé un mécanisme de croissance qui décrit le processus de solidification des gouttelettes de Zn, l'oxydation de surface, suivi par une sublimation. Cette équipe de recherche a pu obtenir différentes formes de structures. Une croissance à une haute température provoque l'effondrement d'une surface de la coquille et forme par la suite une cage. La figure I.10 décrit les différentes étapes du mécanisme proposé par ces chercheurs.

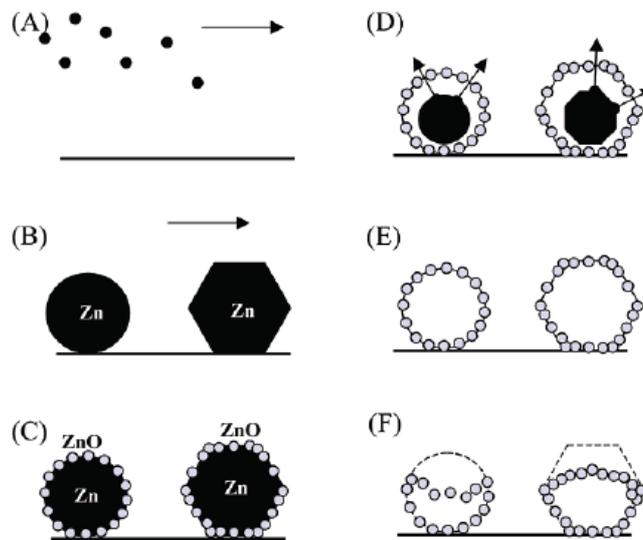


Figure I.10. Mécanisme de croissance proposé pour la formation des cages et des coquilles composées de nanocristaux de ZnO. (A) dépôt de la phase vapeur de Zn porté par le gaz d'Ar, (B) Dépôt des gouttelettes de Zn sous différentes formes de cristaux (Sphérique ou hexagonale), (C) Oxydation de surface et production des nano-cristaux de ZnO sur la surface de Zn, (D-E) Étape d'évaporation et sublimation et formation des structures de ZnO, (F) Effondrement de la cage en coquille en raison de frittage causé par une haute température. [33].

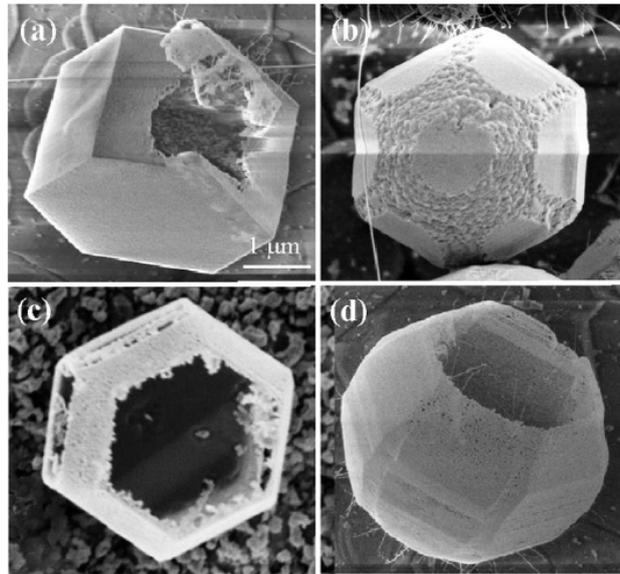


Figure I.11. Images MEB : (a, b) coquilles et (c, d) cages polyédriques de ZnO monocristallin [33].

I.2. Applications des nanostructures de ZnO

Depuis ces dernières années, les applications des nanostructures de ZnO ont reçu beaucoup d'attention en raison de ses multiples propriétés intéressantes (structurales, optiques, électriques, etc...); ce qui en fait un matériau très prometteur pour une large gamme de dispositifs dont nous en citons quelques-unes ci-après.

I.2.1. Cellules photovoltaïques

L'effet photovoltaïque est la capacité de certains matériaux à capter l'énergie de photon pour exciter un électron de la bande de valence à la bande de conduction, en laissant derrière lui une lacune appelée trou. Afin de limiter la recombinaison de la paire « électron-trou », un dispositif constitué de deux semi-conducteurs, l'un de type n qui a la propriété d'être chargé en électrons, et l'autre de type p ayant un excès en trous positifs, est nécessaire (Figure I.12 (a)). La jonction entre ces deux semi-conducteurs $p-n$ va provoquer un champ électrique au niveau de la zone de déplétion. Ce champ électrique aura pour but

d'entraîner les charges négatives d'un côté et les charges positives de l'autre côté du système ; ce qui limite la recombinaison des paires électron-trou [34].

L'oxyde de zinc a été largement étudié pour les cellules solaires nanostructurées (Figure I.12 (b)). En effet, certains auteurs ont montré que l'utilisation de l'oxyde de zinc sous certaines conditions peut améliorer la performance de la cellule photovoltaïque. Doyoung *et al.* [35] ont démontré que la lumière a une meilleure diffusion avec une surface plus rugueuse, composée des nanofils de ZnO. Cette dernière augmente le trajet du photon et améliore également l'absorption de la lumière par la réduction de la réflexion.

L'utilisation des nanofils de ZnO a permis aussi l'intégration de colorant dans les cellules solaires, l'incorporation de colorant dans les cellules solaires conduit à l'élargissement du spectre d'absorption du rayonnement solaire entraînant ainsi l'augmentation du rendement énergétique de la cellule photovoltaïque [36].

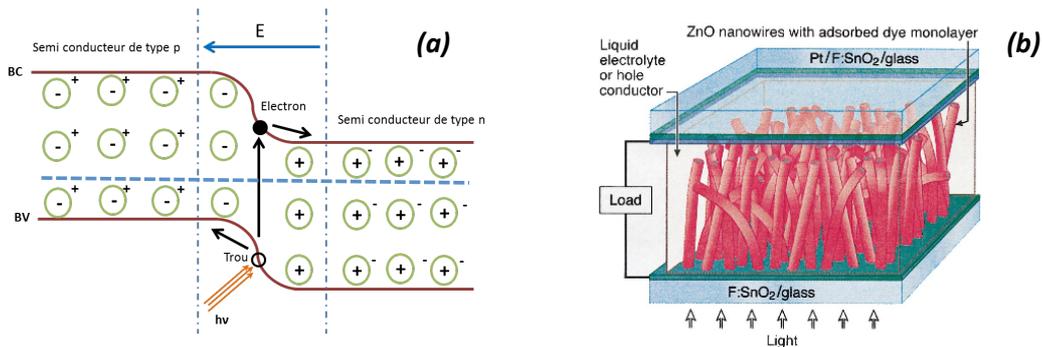


Figure I.12. (a) Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque avec une hétérojonction p-n, (b) Schéma d'une cellule solaire sensibilisée au colorant à base de nanofils [37].

I.2.2. Diodes électroluminescentes

La diode électroluminescente a pour rôle de convertir une énergie électrique en irradiation lumineuse (Figure I.13 (a)). Le procédé repose sur l'émission d'un photon produit grâce à la recombinaison d'un électron et d'un trou dans un semi-conducteur.

L'oxyde de zinc a aussi été utilisé dans la fabrication des diodes électroluminescentes, et cela grâce à sa large bande interdite et sa grande énergie de liaison de l'exciton qui lui

permettent d'avoir, à température ambiante, la capacité d'émission lumineuse [38]. Cependant, l'obtention de la couche p pour le ZnO rencontre encore des difficultés [39]. Certains chercheurs ont alors développé une autre approche, pour obtenir des diodes électroluminescentes, via une hétérojonction de ZnO (type n) avec un autre semi-conducteur de type p (par exemple, CuGaS_2 [40] ou Cu_2O [41]). Pour les multiples similitudes entre l'oxyde de zinc et le nitrure de gallium, beaucoup de chercheurs ont tenté de réaliser une diode avec une hétérojonction $n\text{-ZnO} / p\text{-GaN}$ [42-43]. Lee *et al.* [45] ont aussi mis en évidence l'importance du recuit sur la structure avec pour conclusion : aucune émission de la lumière ne peut être observée sans un post-traitement thermique. Par contre, un recuit sous air ambiant provoque une émission d'une lumière jaune (Figure I.13 (b)), tandis que celle provoquée par un recuit sous une atmosphère d'azote est bleue.

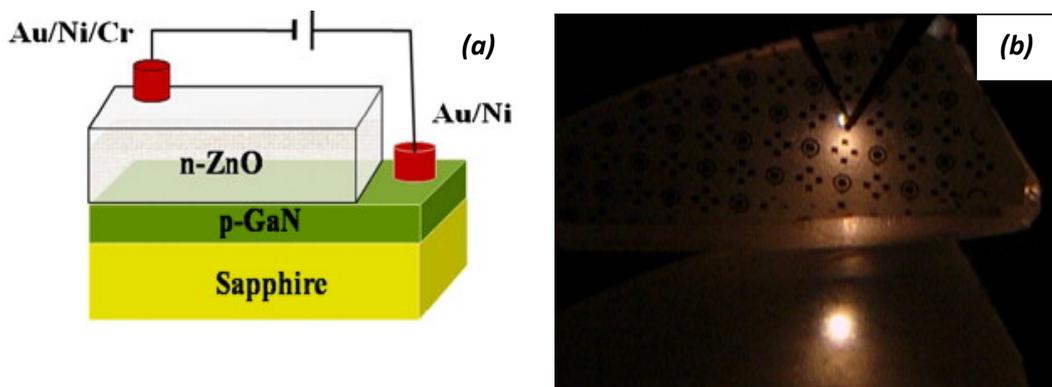


Figure I.13. (a) Schéma d'une cellule de LED basée sur une couche de ZnO, (b) Émission de lumière par une LED de $n\text{-ZnO} / p\text{-GaN}$ sous air ambiant [45].

I.2.3. Générateurs piézoélectriques

L'effet piézoélectrique est caractérisé par le couplage entre la mécanique et l'électrique. Cela signifie que certains matériaux ont la capacité de se polariser électriquement à la suite d'une contrainte mécanique ; et inversement, ils peuvent être déformés mécaniquement par l'action d'un champ électrique (Figure I.14 (a)). Ce phénomène a été mis en évidence en 1880 par les frères Curie qui ont observé que les charges positives et négatives

apparaissent sur les différentes surfaces d'un cristal en quartz, lorsqu'ils ont appliqué une contrainte mécanique [46].

L'équipe de recherche de Wang [47] a pu transformer, pour la première fois, l'énergie mécanique à l'échelle nanométrique en énergie électrique, via un réseau piézoélectrique de nanofils de ZnO. Ces derniers sont déformés avec une pointe de microscope à force atomique conductrice, conduisant ainsi la création d'un champ électrique. Ce dispositif permet de générer une efficacité de 17 à 30%.

Lin *et al.* [48] ont mis en œuvre un nano-générateur flexible transparent, en employant un substrat flexible polydiméthylsiloxane (PDMS), sur lequel la croissance de nanofils de ZnO a été réalisée. Le nano-générateur entièrement emballé a montré une bonne transparence, avec une transmittance de 50-60% dans le domaine visible. La tension et le courant de sortie sont de 8 V et 0,6 mA, respectivement, ce qui correspond à une densité de puissance de sortie de $5,3 \text{ mW/cm}^3$. Lin *et al.* [49] ont travaillé sur un nano-générateur flexible de ZnO qui est susceptible de capter l'énergie provenant de la respiration humaine. Ce dispositif a pu générer environ 0,6 V et 0,5 μA pour un faible débit d'air de 2,0 m/s, et atteint environ 1,3 V et 0,8 μA pour un débit de 5,0 m/s de flux d'air (Figure I.14 (b)).

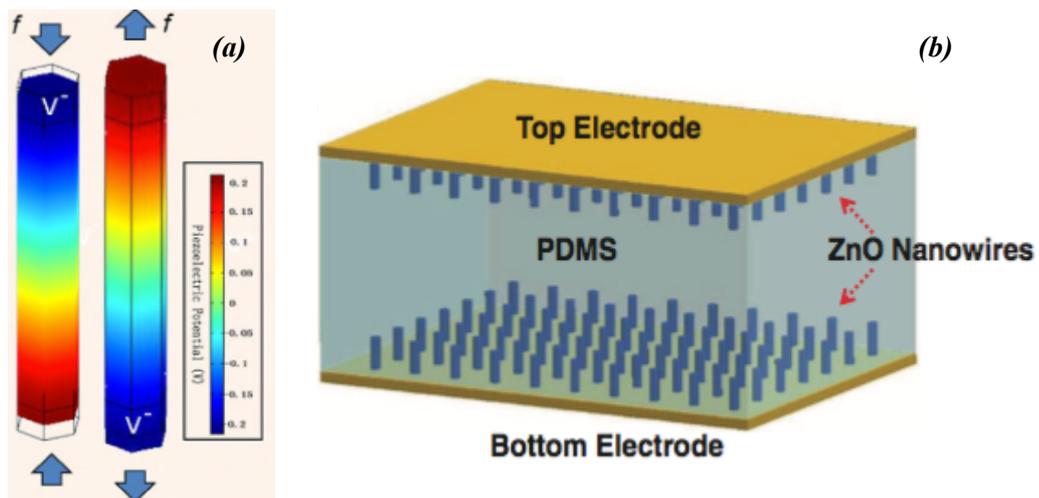


Figure I.14. (a) Distribution du potentiel pour un nanofil de ZnO ($\varnothing \sim 50 \text{ nm}$; $L \sim 600 \text{ nm}$) sous une contrainte latérale de 80 nN [50], (b) Schéma d'un nano-générateur à base d'oxyde de zinc [49].

I.2.4. Détection d'espèces chimiques / biologiques

Un capteur chimique à base d'un semi-conducteur présente un faible coût de fabrication, une haute sensibilité et une réelle simplicité de fonctionnement. Il est défini comme un dispositif ayant la capacité de traduire une information chimique, telle que la concentration d'un gaz en un signal électrique ou optique. En effet, la conductivité de l'oxyde de zinc dépend fortement de la nature du gaz environnant, elle augmente avec la présence d'un gaz réducteur et inversement avec la présence d'un gaz oxydant. Le principe consiste à mettre le gaz étudié en contact du semi-conducteur qui va s'adsorber sur la surface et entrer en interaction avec le matériau ; ce qui va provoquer un déplacement de charge de l'adsorbant, ou de l'adsorbat, et engendrer par la suite un changement de la résistance du semi-conducteur.

Étant donné leur réponse favorable aux différents gaz et également leur stabilité chimique, les différentes structures de ZnO ont été largement étudiées pour le capteur de gaz [51,52]. Eriksson *et al.*[51], ont montré qu'il était possible d'utiliser des nanoparticules de ZnO en tant que couches de détection pour des capteurs chimiques de gaz, et qu'elles présentaient une meilleure sensibilité de détection par rapport aux capteurs à base d'une couche mince de ZnO polycristallin. Mais le post recuit à haute température peut provoquer une augmentation de la taille des nanoparticules et diminuer considérablement la sensibilité du capteur [53].

Considérant leur grande surface spécifique, d'autres auteurs se sont penchés sur les nanofils et les nanotubes. Grâce à leur rapport de forme élevé, ils possèdent une bonne sensibilité pour la détection des gaz [54,55].

I.2.5. Photocatalyseurs

En 1972, Fujishima [56] a mis en évidence les propriétés photocatalytiques de TiO₂ ayant la capacité de produire des radicaux d'hydroxyles sous irradiation d'une source UV. Ces radicaux auront pour rôle de minéraliser les polluants tels que les colorants, les

hydrocarbures, les pesticides, les acides carboxyliques, etc ... pour les transformer en produits moins nocifs pour l'environnement tels que le CO_2 , H_2O et N_2 , etc.

En tant que semi-conducteur à large gap, comme le TiO_2 , le ZnO a été largement utilisé en tant que catalyseur pour le traitement de l'eau [57], grâce à son fort pouvoir oxydant. Xu et al. [58] ont pu comparer la capacité de dégradation du naphthalène entre les nanofils de ZnO et une poudre commerciale constituée de nanoparticules de ZnO (taille $< 1 \mu\text{m}$) soumis à une irradiation UV. La figure I.15 (b) montre que la concentration du produit résiduel est fortement réduite grâce à la grande surface spécifique des nanofils du ZnO (figure I.15).

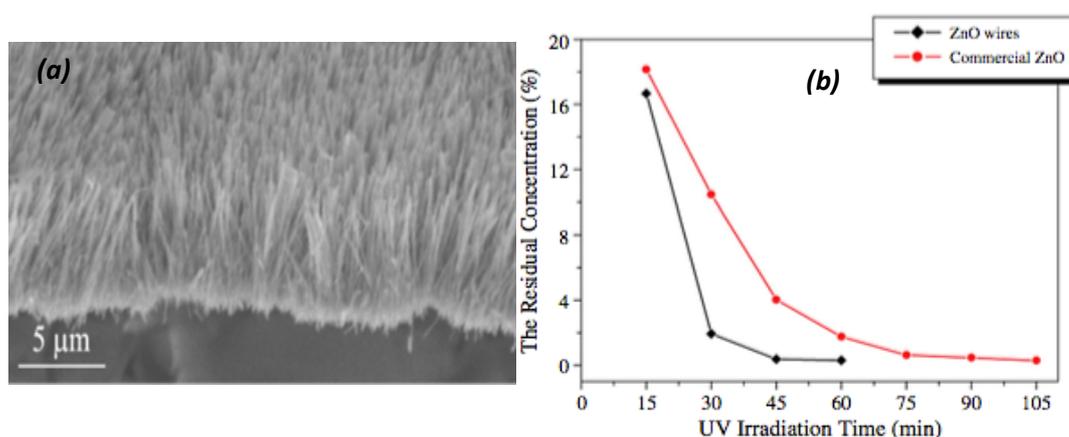


Figure I.15. (a) Image MEB de nanofils de ZnO en vue transversale utilisé en tant que photocatalyseur, (b) Courbes de concentration de naphthalène résiduel avec différents temps d'irradiation d'UV sur les nanofils de ZnO, et les poudres commerciales de ZnO [58].

L'efficacité de la dépollution du ZnO dépend non seulement de la surface spécifique des nanostructures, mais aussi de leurs propriétés structurales telles que déterminées par le degré de perfection du réseau cristallin et la concentration des lacunes et les atomes en positions interstitiels, etc [59].

I.3. Techniques de synthèse des nanofils de ZnO

Afin de contrôler la croissance des nanofils de ZnO, le procédé est généralement composé de deux étapes. La première étape a pour rôle de générer des germes nanométriques monocristallins ; cette couche tampon peut être déposée par différentes techniques. Le choix de la méthode se rattache à l'épaisseur de la couche souhaitée, à la nature du substrat et aux conditions de croissance telles que la température. La seconde étape consiste à la croissance des nanofils sur la couche tampon réalisée précédemment. Pour leurs diverses applications, les nanostructures de ZnO à une dimension (1-D) peuvent être obtenues en utilisant une grande variété de techniques.

I.3.1. Dépôt physique en phase vapeur (PVD)

Cette méthode est largement utilisée pour la synthèse de nanostructures de ZnO. Cette technique a pour principe de former sur le substrat un agrégat, ce dernier peut être obtenu par différents procédés décrit dans ce qui suit :

➤ Ablation laser (PLD)

Le dépôt assisté par un faisceau laser pulsé est une technique qui permet d'obtenir des nanofils avec de très bonnes propriétés optiques et structurales. Elle consiste à utiliser sous vide un rayonnement ayant une haute énergie, qui va provoquer la formation d'un plasma, l'apparition d'un champ électrique dans la direction perpendiculaire à la surface de la cible, et produire par la suite des particules qui vont se déposer sur la surface du substrat placé en face de la cible (Figure I.16). Tien *et al.* [60] ont rapporté que la température est un paramètre important dans le procédé PLD. En effet, une croissance des nanofils de ZnO élaborés à une pression d'oxygène de 500 mTorr, à des températures allant de 550 à 800°C, a montré que le diamètre des nanofils diminue avec l'augmentation de la température. Le diamètre passe de 500nm à 500°C, jusqu'à 100nm pour une température de 800°C.

Zhang *et al.* [61] ont trouvé que la pression partielle d'oxygène dans le milieu de croissance peut influencer la qualité morphologique des nanofils de ZnO (Figure I.17). Ainsi,

lorsque la pression partielle d'oxygène est élevée, la morphologie présente des imperfections notables.

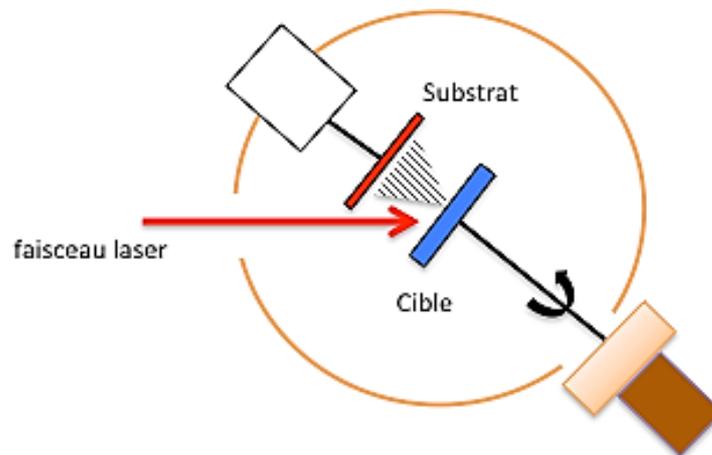


Figure I. 16. Principe de fonctionnement de l'ablation laser PLD.

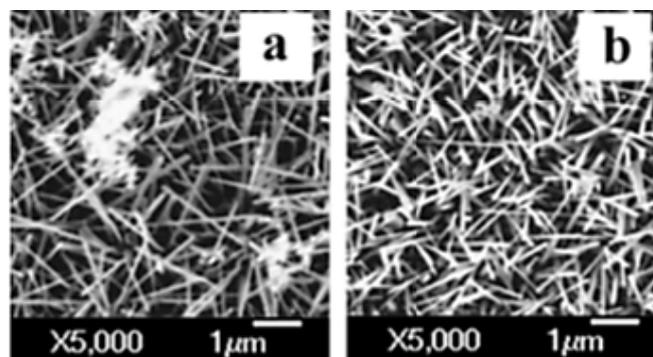


Figure I.17. Image MEB de nanofils de ZnO obtenus par PLD, sous différentes pressions partielles d'oxygène de 2 Torr (a) et de 0,2 Torr (b) [61].

➤ Pulvérisation cathodique

La création d'un plasma par l'application d'un gaz ambiant, sous l'effet d'un champ électrique, permet la production d'ions qui auront pour rôle de bombarder la surface de la cible et, par effet de transfert cinétique, les atomes délogés de la cible vont se condenser sur le substrat mis à proximité.

En général, cette technique a été limitée à l'élaboration des couches minces. Cependant, Chiou *et al.* [62] ont mis en évidence l'utilisation de cette technique pour la croissance des nanofils de ZnO, sous une atmosphère d'argon. Ils ont pu obtenir des nanofils de diamètre de 55 nm (Figure I.18).



Figure I.18. Image MEB d'une vue transversale d'une croissance de nanofils de ZnO par procédé de pulvérisation cathodique [62].

I.3.2. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

La technique CVD peut produire des matériaux solides de propriété très performante et d'une grande pureté ; ce qui fait d'elle une méthode efficace pour la croissance des nanofils de ZnO.

Ce procédé consiste à mettre le substrat en contact avec un ou plusieurs précurseurs en phase gazeuse, sous vide et dans une atmosphère contrôlée. Les précurseurs auront la capacité de réagir et/ou se décomposent à la surface du substrat pour produire le dépôt voulu. Les sous-produits en phase gazeuse générés par les réactions chimiques seront évacués par le flux gazeux présent dans le réacteur. Parmi les méthodes utilisées pour la formation des nanofils de ZnO en CVD, nous pouvons décrire celles qui suivent :

➤ Dépôt par mécanisme Vapeur Liquide Solide (VLS)

La méthode VLS permet de contrôler avec précision les sites de nucléation des nanofils. Les nanostructures ZnO sont synthétisées en présence de catalyseur métallique comme l'or, le fer ou l'étain, qui doit être sous forme de gouttelettes. Ces dernières sont mises en contact avec le précurseur qui est en état gazeux (vapeur), permettant ainsi, sous des conditions de pression et de température bien précises, la croissance des nanofils suivants en trois étapes :

- L'incorporation sélective des espèces à faire croître depuis la phase vapeur dans la goutte métallique.
- La diffusion de ces espèces à travers et sur la surface de la goutte jusqu'à sursaturation.
- La condensation / cristallisation à l'interface entre la goutte et le substrat conduisant à la croissance des nanofils.

La figure I.19 regroupe les différentes étapes du dépôt par mécanisme vapeur liquide solide (VLS).

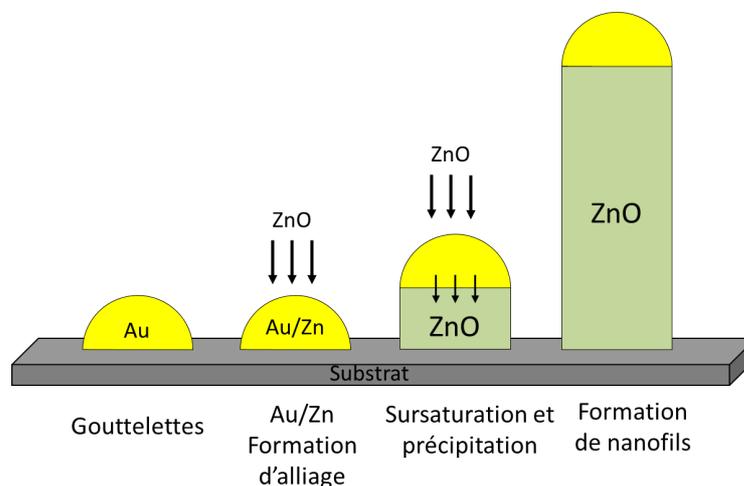


Figure I.19. Schéma représentatif du mécanisme VLS.

Il est important de noter que la pression partielle des précurseurs et la pression de la chambre sont les deux paramètres importants qui influent sur le mécanisme de croissance et

la structure des nanomatériaux obtenus. Huang *et al.* [63] ont démontré la possibilité de faire croître les nanofils verticaux de ZnO à haut rapport de forme selon un motif prédéfini (Figure I.20).

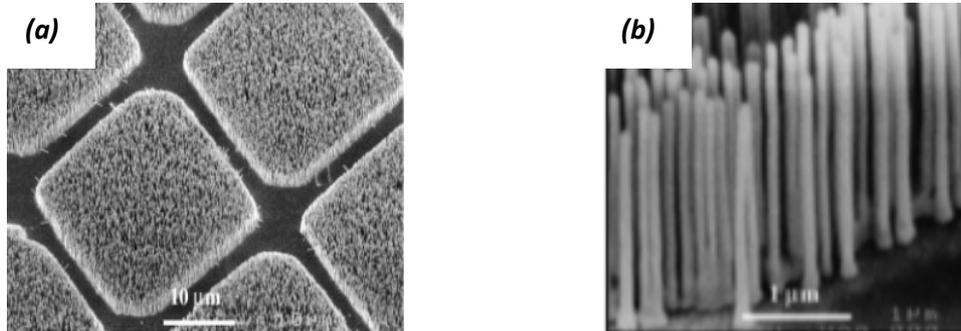


Figure I.20. Images MEB d'un réseau de nanofils de ZnO cultivés sur des substrats de saphir par procédé VLS, (a) vue de dessus, (b) vue transversales [63].

Le mécanisme VLS présente l'avantage d'avoir une vitesse de croissance élevée et avoir la possibilité de contrôler la géométrie des nanofils. Mais, d'un autre côté, la présence de particules résiduelles à l'extrémité du nanofil lui confère un inconvénient. En effet, les particules de catalyseur peuvent modifier les propriétés physiques des nanofils obtenus.

➤ Dépôt par décomposition de composés organométalliques (MOCVD)

Cette technique de dépôt est quasi-similaire au procédé CVD, cependant cette méthode repose essentiellement sur l'utilisation de composés organométalliques pouvant aussi servir de précurseur dans le but de catalyser la réaction chimique. Muthukumar *et al.* [64] ont rapporté dans leurs travaux la croissance sélective des nanofils de ZnO sur divers substrats, en utilisant le procédé MOCVD. Les nanofils de ZnO synthétisés sur différents substrats présentent de très bonnes propriétés optiques. La taille moyenne des nanostructures obtenues est de 40 nm (Figure I.21).

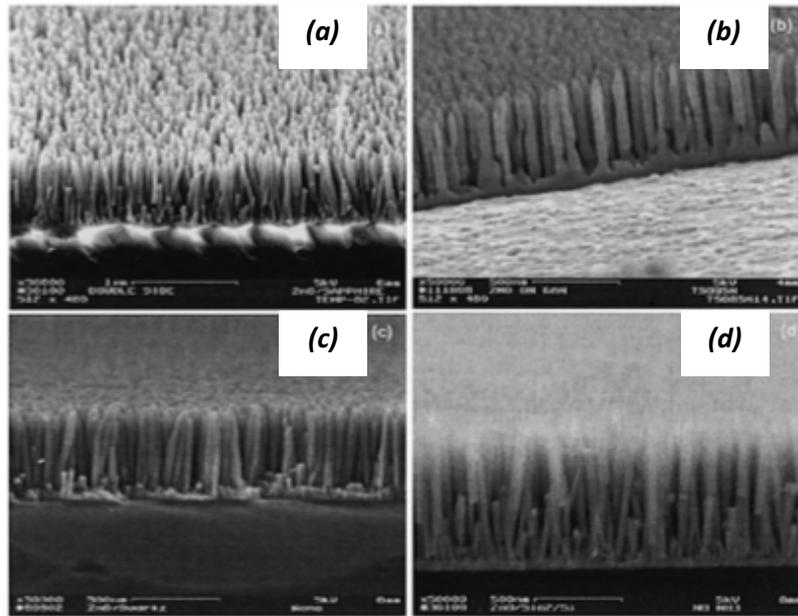


Figure 1.21. Croissance des nanofils sur différents substrats : (a) Al_2O_3 , (b) GaN, (c) silice fondu, (d) SiO_2/Si [64].

➤ Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD)

Le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) s'effectue à des températures inférieures à $300^\circ C$, grâce au plasma qui apporte l'énergie nécessaire pour la réaction chimique. Le plasma est créé, dans un milieu gazeux, par l'application d'une décharge électrique. Cette technique a été largement utilisée pour la synthèse des couches minces [65].

Liu *et al.* [66] ont pu obtenir des nanofils de ZnO par procédé PECVD sur différents substrats (Saphir, Pt, Si), avec un précurseur gazeux de diéthylzinc, sous une pression maintenue entre 3 à 20 mTorr.

Haniff *et al.* [67] ont synthétisé des nanofils de ZnO sur des substrats de Si recouverts par différentes épaisseurs de couche d'Au. Cette étude a montré que la croissance de nanofils de ZnO n'a pu être réalisée uniquement qu'en présence de couches minces d'Au comme catalyseur. Par contre, une couche épaisse du catalyseur d'Au entraîne la formation de couches de ZnO au lieu des nanofils.

I.3.3. Croissance en solution

Connue comme méthode d'élaboration en solution aqueuse et à basse température (généralement $T < 100^{\circ}\text{C}$), la croissance en bain chimique présente l'avantage d'être très écologique, très facile à mettre en place et à faible coût d'investissement en équipement, par rapport aux PVD et CVD. Cette technique de croissance présente aussi l'avantage de pouvoir travailler sur des substrats qui sont instables à de hautes températures, comme le verre, plastique, etc...

➤ La synthèse hydrothermale / Croissance en bain chimique (CBD)

À l'heure actuelle, la méthode de synthèse hydrothermale est une des méthodes les plus utilisées pour préparer des nanofils de ZnO, grâce à ses nombreux avantages, tels que la faible température de croissance, le faible coût d'élaboration et l'excellente maniabilité. Cette méthode repose sur une croissance en un milieu aqueux et permet l'obtention de nanostructures ayant une bonne qualité cristalline avec différentes formes et tailles [68]. Ce procédé s'effectue tout d'abord par le dépôt d'une couche tampon qui peut être déposée par plusieurs techniques telles que : le dip-coating, le spin-coating [69,70], la pyrolyse d'aérosol [71], etc.. Cette couche va être soumise à une forte température afin de produire des sites de germination sur lesquels s'effectuera la croissance des nanofils. Après la réalisation de la couche de germination, le substrat sera immergé dans la solution de croissance. Celle-ci est composée d'un sel de zinc ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, ZnCl_2 , ZnSO_4 ...) qui apporte des ions Zn^{2+} nécessaires pour constituer des nanofils de ZnO, et d'une solution à base d'hydroxyde (NaOH , KOH , NH_4OH) ou contenant une espèce aminée (HMTA, EA, DETA, NH_3) qui auront pour rôle de produire les deux principaux précurseurs à la synthèse en solution de ZnO suivant les réactions suivantes :



Dans le procédé hydrothermal, le pH de la solution de croissance joue un rôle très important dans la synthèse des nanofils de ZnO. Dans les travaux antérieurs de l'équipe de

recherche de Yamin LEPRINCE [72], Il a été constaté qu'une solution acide pouvait endommager la couche tampon, conduisant ainsi à l'apparition de quelques trous au niveau de la surface de l'échantillon. Par contre une homogénéité de surface a été observée pour une croissance réalisée à des pH compris entre 7,0 et 7,4.

➤ Synthèse par voie électrochimique (ECD)

Ce procédé se base sur des réactions électrochimiques ayant lieu entre l'électrolyte et des électrodes. Le principe consiste à mettre un métal dans une solution ionique ; ce qui va provoquer un échange électronique entre eux.

Afin d'obtenir le matériau de ZnO voulu par cette technique, la production d'ions OH^- par réduction cathodique de différents précurseurs est très importante. Ces ions vont réagir avec les ions Zn^{2+} présents dans la solution pour donner un précipité instable $\text{Zn}(\text{OH})_2$ qui va se transformer en ZnO comme produit final suivant la réaction suivante :



L'électrodéposition peut être réalisée avec ou sans matrice contenant des pores au diamètre bien précis. Généralement les ions OH^- sont obtenus en utilisant des précurseurs tels que l'oxygène ou H_2O_2 . Le nitrate de zinc ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$) peut être employé comme précurseur de l'ion Zn^{2+} . Zheng *et al.* [73] ont étudié la synthèse des nanofils de ZnO par réduction de NO_3^- en utilisant une matrice de type AAM (Anodic Alumina Membrane) qui sera dissoute après l'obtention des nanofils. La croissance avec matrice permet de réaliser un réseau de nanofils avec une géométrie bien contrôlée dans l'espace. Une croissance sans matrice avec du $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ comme précurseur engendre un réseau de nanofils de ZnO moins homogène.

D'autres auteurs ont pu obtenir des nanofils de ZnO par procédé d'électrodéposition sans matrice et cela en utilisant de l'oxygène comme précurseur pour saturer la solution de croissance. Le groupe de Lévy-Clément [74] a obtenu des réseaux de nanofils de ZnO par procédé d'électrochimie composé de trois électrodes : un substrat en verre recouvert

Chapitre I. Généralités sur le ZnO

d'une couche d'oxyde d'étain dopé au fluor (FTO) en guise d'électrode de travail (cathode) qui sera par la suite recouverte d'une couche tampon nanocristalline de ZnO déposée électrolytiquement, sur lequel seront déposés les nanofils de ZnO, une contre électrode en platine et une électrode de référence au calomel saturée (SCE). Ces électrodes sont plongées dans une solution de chlorure de zinc (ZnCl_2) et de chlorure de potassium (KCl) utilisés respectivement comme précurseur de zinc et électrolyte, sous un barbotage en oxygène.

Zaera *et al.* [75] ont d'abord revêtu les substrats par une couche tampon de ZnO nanocristallin en mode galvanostatique en imposant un courant constant entre l'électrode de travail et la contre-électrode, à température ambiante. Au-dessus de la couche tampon, les nanofils de ZnO seront déposés à 80°C en mode potentiostatique avec un potentiel constant de -1 V . L'électrodéposition a été réalisée à différentes concentrations de KCl (de $5 \cdot 10^{-2}\text{ M}$ à $3,4\text{ M}$) et à une concentration constante de ZnCl_2 égale à $5 \cdot 10^{-4}\text{ M}$ (Figure I.22). Cette étude a montré le rôle majeur que joue KCl comme source de l'ion Cl^- : une augmentation considérable, de $0,6$ à $4,4\ \mu\text{m}$, a été observée en longueur de nanofils lorsque la concentration du KCl varie de $5 \cdot 10^{-2}\text{ M}$ à $3,4\text{ M}$.

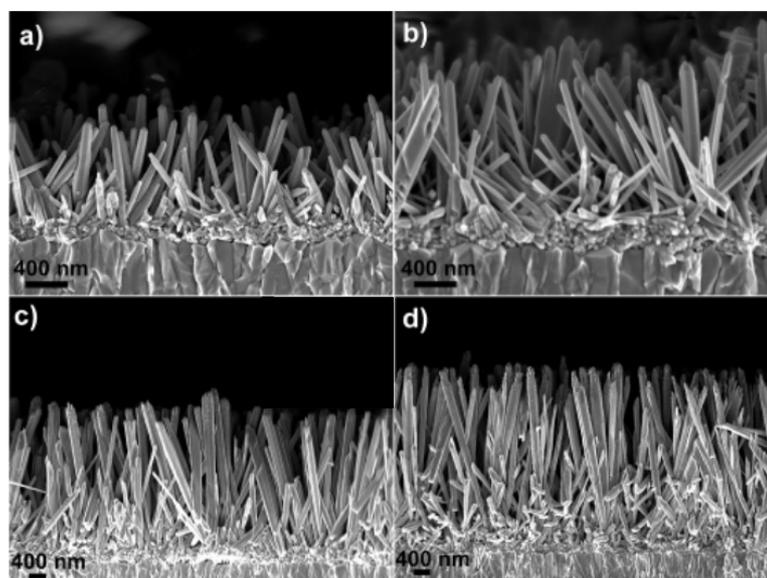


Figure I.22. Images MEB des coupes transverses des réseaux de nanofils de ZnO déposés sur la couche tampon (surface de 2 cm^2). Les réseaux de nanofils de ZnO ont été obtenus à partir de différentes $[\text{KCl}]$: $5 \cdot 10^{-2}\text{ M}$ (a), 1 M (b), 2 M (c) et $3,4\text{ M}$ (d). Le volume de la solution est de 100 mL . La densité de charge utilisée est de 20 C/cm^2 [75].

Dans les travaux de sa thèse, T. Brouri [76] a pu synthétiser un réseau de nanofils de ZnO monocristallins et orientés selon l'axe c. Il a pu mettre en évidence dans ses études le rôle de la concentration du KCl et de celle du ZnCl₂ dans la solution de croissance : le précurseur KCl avait pour rôle de réguler la force ionique de l'électrolyte, en la maintenant constante lorsqu'il est en excès par rapport au précurseur de zinc, et une augmentation de la concentration de ZnCl₂ augmentait le diamètre moyen des nanofils tout en pouvant conduire à un phénomène de coalescence (regroupement de plusieurs nanofils durant la croissance).

➤ Dépôt sol-gel

La synthèse sol-gel a émergé comme une technique extrêmement polyvalente pour la préparation de matériaux microporeux de haute pureté, avec des propriétés physiques et chimiques bien contrôlées. Comme les structures sont formées dans des conditions d'équilibre non thermodynamique, c'est la voie la plus appropriée pour la synthèse de matériaux hautement poreux et amorphes, qui seraient autrement inaccessibles. La silice est de loin le plus ancien et le plus étudié des systèmes sol-gel. Les premiers alcoxy-silanes ont été préparés dès 1844 [77] ; mais il a fallu attendre la fin des années 1910, jusqu'à ce que les premières structures solides soient produites à partir de ces agents avec la technique sol-gel [78].

Le procédé sol-gel consiste à l'hydrolyse des molécules tels que des alcoxydes, afin d'obtenir une suspension colloïdale (sol) qui sera condensé par la suite afin de libérer les molécules d'eau et d'alcool, et former ensuite un réseau dans la phase liquide (gel). Les caractéristiques du réseau obtenu sont liées à de nombreux paramètres tels que le pH, la température, la concentration des réactifs. Qiu *et al.* [79] ont élaboré des nanofils de ZnO orientés en déposant sur un substrat de verre, un mélange de ZnAc₂ dissous dans 2-méthoxyéthanol-monoéthanolamine à température ambiante. Par la suite, le substrat a été soumis à un traitement thermique dans le but d'obtenir des germes (nanocristallites du ZnO) sur le substrat, afin de faire croître les nanofils sur ces germes (Figure I.23).

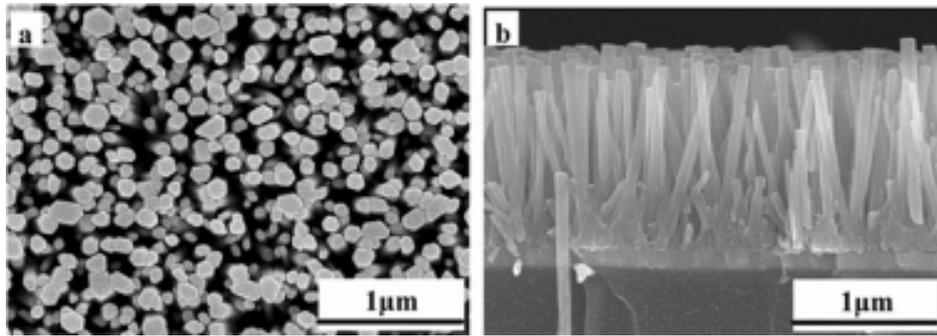


Figure 1.23. Images de réseaux d'un réseau de nanofils de ZnO bien alignés, obtenus par le dépôt sol-gel : (a) vue de dessus, et (b) coupe transversale [79].

Yin *et al.* [80] ont travaillé sur la précipitation des nanofils ayant un diamètre de 2 nm, obtenu par l'ajout à température ambiante de l'EtOH au mélange de 4 mM de $ZnAc_2$ avec 15 mL de trioctylamine et 12 mM d'acide oléique. Yue *et al.* [81] ont synthétisé des nanofils de ZnO dans des pores d'une membrane ultramince à base d'oxyde d'aluminium (AAO). Le principe consiste à faire dissoudre de l'acétate de zinc et de la diéthanolamine dans de l'éthanol à température ambiante ; les membranes AAO ont été immergées dans la solution pendant 30 minutes et laissées sécher à l'air puis mises au recuit pendant 2h à 500°C. Après la croissance des nanofils, l'échantillon a été mis dans une solution de NaOH pendant 20 minutes dans le but de faire dissoudre la membrane AAO et obtenir les nanofils voulus.

1.4. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté une étude bibliographique qui synthétise les généralités sur l'oxyde de zinc. Une approche de ses différentes et principales propriétés a été adoptée en premier lieu, complétée par les différents types de nanostructures du ZnO qui lui confèrent la possibilité d'être utilisé dans de multiples domaines d'application.

Nous nous sommes intéressés également aux différentes techniques de synthèse de nanofils de ZnO. Cette morphologie qui présente une structure très intéressante en raison de sa large surface spécifique par rapport au volume du matériau, ainsi que pour sa simplicité de synthèse. Les méthodes de synthèse peuvent être définies selon deux catégories : les techniques qui requièrent des réacteurs sophistiqués et coûteux (tels que : PVD, CVD) et les méthodes relevant de la chimie douce, qui se réalisent à basse température et dans des bains chimiques (tels que : la synthèse par voie électrochimique et le procédé hydrothermal).

Dans le cadre des travaux de cette thèse, nous avons privilégié le procédé hydrothermal, pour la synthèse des nanofils de ZnO. Ce procédé présente l'avantage d'être écologique, peu coûteux et facile à mettre en œuvre.

1.5. Références bibliographiques

1. P. Muthukumar, T.M. Selvakumari, C. Rangasami, S. Ganesan, *Structural and optical properties of zno nano particles grown on copper substrate by electrodeposition method*, *Dig J Nanomater Biostruct*, **8** (2013) 1455-1459.
2. A. Dal Corso, M. Posternak, R. Resta, and A. Baldereschi, *Ab initio study of piezoelectricity and spontaneous polarization in ZnO*, *Phys. Rev. B*, **50** (1994) 715-721.
3. Handbook of Chemistry and Physics, 56th Edition, Ed. R.C. Weast, CRS Press, (1975).
4. T. Minami, H. Nanto, S. Takata *Highly Conductive and Transparent Aluminum Doped Zinc Oxide Thin Films Prepared by RF Magnetron Sputtering*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **23** (1984) 280-282.
5. Ü. Özgür, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.J. Cho, and H. Morkoç, *A comprehensive review of ZnO materials and devices*. *J. Appl. Phys.* **98** (2005) 041301-041404.
6. S.O. Kucheyev, J.E. Bradby, J.S. Williams, C. Jagadish, and M.V. Swain, *Mechanical deformation of single-crystal ZnO*, *Applied Physics Letters*, **80** (2002) 956-958.
7. J.E. Bradby, S.O. Kucheyev, J. S. Williams, C. Jagadish, M.V. Swain, P. Munroe, and M.R. Phillips, *Contact-induced defect propagation in ZnO*, *Appl. Phys. Lett*, **80** (2002) 4537-4539.
8. V.A. Coleman, J.E. Bradby, C. Jagadish, P. Munroe, Y.W. Heo, S.J. Pearton, D.P. Norton, M. Inoue, and M. Yano, *Mechanical properties of ZnO epitaxial layers grown on a – and c –axis sapphire*, *Appl. Phys. Lett*, **86** (2005) 203-105.
9. S.J. Chena,b, Y.C. Liuc,, H. Jianga, Y.M. Lua, J.Y. Zhanga, D.Z. Shena, X.W. Fana, *Raman and photoluminescence studies on nanocrystalline ZnO grown on GaInPAs substrates*, *J. Cryst. Growth*, **285** (2005) 24–30.
10. M. Cattia, Y. Noelb, R. Dovesib, *Full piezoelectric tensors of wurtzite and zinc blende ZnO and ZnS by first-principles calculations*, *J. Phys. Chem. Solids*, **64** (2003) 2183–2190.
11. M.A. Salem, S.Y. Shaban, S.M. Ismail, *Photocatalytic Degradation of Acid Green 25 using ZnO and Natural Sunligh*, *Int. J. Emerg. Technol. Adv. Eng*, **5** (2015) 429–442.
12. N. Daneshvar, D. Salari, and A.R. Khataee, *J. Photochem, Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO₂*, *Photobiol: Chem*, **162** (2004) 317–322.
13. J. Fenolla, P. Floresa, P. Hellína, C.M. Martineza, S. Navarrob, *Photodegradation of*

- eight miscellaneous pesticides in drinking water after treatment with semiconductor materials under sunlight at pilot plant scale*, Chem. Eng. J, **204–206** (2012) 54–64
14. A. Maldonado, M.D. Olvera, R. Asomoza, *Highly conductive and transparent In-doped zinc oxide thin films deposited by chemical spray using $Zn(C_5H_7O_2)_2$* , J. Mater. Sci. – Mater. Electron, **12** (2001) 623-627.
 15. K.H. Kim, K.C. Park, and D.Y. Ma, *Structural, electrical and optical properties of aluminum doped zinc oxide films prepared by radio frequency magnetron sputtering*, J. Appl. Phys, **81** (1997) 7764-7772.
 16. C.X. Xu, X.W. Sun, and B.J. Chen, *Field emission from gallium-doped zinc oxide nanofiber array*, Appl. Phys. Lett, **84** (2004) 1540-1542.
 17. R. Yousefia, A.K. Zakb, M.R. Mahmoudianc, *Growth and characterization of Cl-doped ZnO hexagonal nanodisks*, J. Solid State Chem, **184** (2011) 2678–2682.
 18. Y.Z. Zheng, H. Ding, X. Tao, J.F. Chen, *Investigation of iodine dopant amount effects on dye-sensitized hierarchically structured ZnO solar cells*, Mater. Res. Bull, **55** (2014) 182–189.
 19. T.M. Barnes, K. Olson, and C.A. Wolden, *On the formation and stability of p –type conductivity in nitrogen-doped zinc oxide*, Appl. Phys. Lett, **86** (2005) 112112-112115.
 20. Y.H. Yang, C.X. Wang, B. Wang, Z.Y. Li, J. Chen, D.H. Chen, N.S. Xu, G.W. Yang, and J.B. Xu, *Radial ZnO nanowire nucleation on amorphous carbons*, Appl. Phys. Lett, **87** (2005) 183109-183111.
 21. J.M. Chovelon, *Traitement d’eaux huileuses par photocatalyse heterogène : Application à la dépollution des eaux de Cales*, Thèse Université Lyon (2006).
 22. L. Liao, H. B. Lu, J. C. Li, H. He, D. F. Wang, D. J. Fu, and C. Liu, *Size Dependence of Gas Sensitivity of ZnO Nanorods*, J. Phys. Chem. C, **111** (2007) 1900-1903.
 23. J. Park, J. Moon, S. Lee, S. Lim, T. Zyung, *Fabrication and characterization of ZnO nanofibers by electrospinning*, Curr. Appl. Phys., **9** (2009) S210–S212.
 24. Z.M. Huang, Y.Z. Zhang, M. Kotakic, S. Ramakrishnab. *A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites*, Compos. Sci. Technol, **63** (2003) 2223–2253.
 25. J. Elias, *Réseaux de nanofils et de nanotubes d’oxyde de zinc de dimensions contrôlées obtenus par voie électrochimique. Application aux cellules solaires nanostructurées*, Thèse Université Paris XII, Val De Marne (2008).
 26. Q. Li, V. Kumar, Y. Li, H. Zhang, T.J. Marks, and R.P. H. Chang, *Fabrication of ZnO Nanorods and Nanotubes in Aqueous Solutions*, Chem. Mater, **17** (2005) 1001-1006.
 27. G. She, X. Zhang, W. Shi, X. Fan, J.C. Chang, *Electrochemical/chemical synthesis of highly-oriented single-crystal ZnO nanotube arrays on transparent conductive*

- substrates*, *Electrochem. Commun.*, **9** (2007) 2784–2788.
28. G. She, X. Zhang, W. Shi, X. Jack, C. Chang, C. Lee, S. Lee, C. Liu, *Controlled synthesis of oriented single-crystal ZnO nanotube arrays on transparent conductive substrates*. *Appl. Phys. Lett.*, **92** (2008) 053111-053113.
 29. J.X. Wang, X.W. Sun, Y. Yang, C.M.L. Wu, *N–P transition sensing behaviors of ZnO nanotubes exposed to NO₂ gas*, *Nanotechnology*, **20** (2009) 465501-495504.
 30. P.X. Gao and Z.L. Wang, *Nanopropeller arrays of zinc oxide*, *Appl. Phys. Lett.*, **84** (2004) 15-12.
 31. X.Y. Kong and Z.L. Wang, *Spontaneous Polarization-Induced Nanohelices, Nanosprings, and Nanorings of Piezoelectric Nanobelts*, *Nano Letters*, **3** (2003) 1625-1631
 32. Z.L. Wang, *Nanostructures of zinc oxide*, *SSN Elsevier Ltd*, **7** (2004) 1369 7021.
 33. P.X. Gao and Z.L. Wang, *Mesoporous Polyhedral Cages and Shells Formed by Textured Self-Assembly of ZnO Nanocrystals*, *J. AM. Chem. Soc.*, **125**. (2003) 1129-1130.
 34. A. Luque and S. Hegedus, *Handbook of photovoltaic science and engineering*, John Wiley and son, (2011), Second edition.
 35. K. Doyoung, K. Hyungjun, *Self-textured transparent conductive oxide film improves efficiency of solar cells*, *SPIE*, **10** (2010) 1117-1120.
 36. C. Lévy-Clément, R. Tena-Zaera, M. A. Ryan, A. Katty, and G. Hodes, *CdSe-Sensitized p-CuSCN/Nanowire-ZnO Heterojunctions*, *Adv. Mater.* **17** (2005) 1512-1515.
 37. J.B. Baxter and E.S. Aydil, *Nanowire-based dye-sensitized solar cells*, *Appl. Phys. Lett.* **86** (2005) 1-3.
 38. L. Yang, *Caractérisation de couches minces de ZnO élaborées par la pulvérisation cathodique en continu*, Thèse Université Du Littoral Coté D’opale (2012).
 39. J.Y. Lee, J.H. Lee, H.S. Kim, C.H. Lee, H.S. Ahn, H.K. Cho, Y.Y. Kim, B.H. Kong, H.S. Lee, *A study on the origin of emission of the annealed n-ZnO/p-GaN heterostructure LED*, *Thin Solid Films*, **517** (2009) 5157–5160.
 40. S. F. Chichibu, T. Ohmori, N. Shibata, T. Koyama, and T. Onuma. *Greenish white electroluminescence from p –type Cu Ga S 2 heterojunction diodes using n –type ZnO as an electron injector*, *Appl. Phys. Lett.*, **85** (2004) 4403-4405.
 41. M. Izaki, T. Shinagawa, K.T. Mizuno, Y. Ida, M. Inaba and A. Tasaka, *Electrochemically constructed p-Cu₂O/n-ZnO heterojunction diode for photovoltaic device*, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **40** (2007) 3326–3329.
 42. K.C. Hsu, W.H. Hsiao, C.T. Lee, Y.T. Chen and D.S. Liu, *Origin of the Electroluminescence from Annealed-ZnO/GaN Heterojunction Light-Emitting Diodes*, *Materials*, **8** (2015) 7745–7756.

43. F. Schuster, B. Laumer, R.R. Zamani, C. Magén, J.R. Morante, J. Arbiol, and M. Stutzmann, *p-GaN/n-ZnO Heterojunction Nanowires: Optoelectronic Properties and the Role of Interface Polarity*, ACS Nano, **8** (2014) 4376-4384.
44. D.K. Hwang, S.H. Kang, J.H. Lim, E.J. Yang, J.Y. Oh, J.H. Yang, and S.J. Park, *p-ZnO/n-GaN heterostructure ZnO light-emitting diodes*, Appl. Phys. Lett, **86** (2005) 222101-222103.
45. J.Y. Lee, J.H. Lee, H.S. Kim, C.H. Lee, H.S. Ahn, H.K. Cho, Y.Y. Kim, B.H. Kong, H. S. Lee, A study on the origin of emission of the annealed n-ZnO/p-GaN heterostructure LED, Thin Solid Films, **517** (2009) 5157–5160.
46. J. Curie and P. Curie, *Contractions et dilatations produites par des tensions dans les cristaux hémihédres à faces inclinées*, Comptes Rendus l'Académie des Sci, **93** (1880) 1137–1140.
47. Z.L. Wang and J. Song, *Piezoelectric Nanogenerators Based on Zinc Oxide Nanowire Arrays*, Science, **312** (2006) 242-246.
48. L. Lin, Y. Hu, C. Xu, Y. Zhang, R. Zhang, X. Wen, Z.L. Wang, *Transparent flexible nanogenerator as self-powered sensor for transportation monitoring*, Nano Energy, **2** (2013) 75–81.
49. H.I. Lin, D.S. Wu, K.C. Shen, and R.H. Horng, *Fabrication of an Ultra-Flexible ZnO Nanogenerator for Harvesting Energy from Respiration*, ECS Journal of Solid State Science and Technology, **2** (2013) 400-404.
50. Z.L. Wang, Introduction of Piezotronics and Piezo-Phototronics, *Piezotronics and Piezo-Phototronics*, Microtechnology and MEMS, Springer Heidelberg New York Dordrecht London, (2012) p246.
51. J. Eriksson, V. Khranovskyy, F. Söderlind, P.O. Käll, R. Yakimova, A.L. Spetz, *ZnO nanoparticles and ZnO films, a comparison of the gas sensing capabilities*, Sens. Actuators, B, **137** (2009) 94-102.
52. T.J. Hsueh, C.L. Hsu, *Fabrication of gas sensing devices with ZnO nanostructure by the low-temperature oxidation of zinc particles*, Sens. Actuators, B, **131** (2008) 572–576.
53. B.L. Zhua, C.S. Xie, A.H. Wang, D.W. Zeng, W.L. Song, X.Z. Zhao, *The gas-sensing properties of thick film based on tetrapod-shaped ZnO nanopowders*, Mater. Lett, **59** (2005) 1004-1007.
54. R. Kumar, O.A. Dossary, G. Kumar, A. Umar, *Zinc Oxide Nanostructures for NO₂ Gas-Sensor Applications: A Review*, Nano-Micro Lett, **7** (2015) 97-120.
55. J.X. Wang, X.W. Sun, Y. Yang, H. Huang, Y.C. Lee, O.K. Tan, and L. Vayssieres, *Hydrothermally grown oriented ZnO nanorod arrays for gas sensing applications*, Nanotechnology, **17** (2006) 4995–4998.

56. A. Fujishima, K. Honda, *Photolysis-decomposition of water at the surface of an irradiated semiconductor*, Nature, **238** (1972) 37-38.
57. J.L. Yang, S.J. An, W.I. Park, et al. *Photocatalysis using ZnO thin films and nanoneedles grown by metal-organic chemical vapor deposition*. Adv. Mater, **18** (2004) 1661-1664.
58. F. Xu, Z.Y. Yuan, G.H. Du, et al. *Simple approach to highly oriented ZnO nanowire arrays: large-scale growth, photoluminescence and photocatalytic properties*. Nanotechnology, **17** (2006) 588-594.
59. H. Kattoand, Y. Kog, *Preparation and Properties of Aluminum Oxide Films Obtained by Glow Discharge Technique*, Journal Electrochem. Soc, **118** (1971) 1619-1623.
60. L.C. Tien, S.J. Pearton, D.P. Norton, *Synthesis and microstructure of vertically aligned ZnO nanowires grown by high-pressure-assisted pulsed-laser deposition*, J Mater Sci, **43** (2008) 6925–6932.
61. Y. Zhang, R.E. Russo, and S.S. Mao, *Femtosecond laser assisted growth of ZnO nanowires*, Appl. Phys. Lett, **87** (2005) 133115-133117.
62. W.T. Chiou, W.Y. Wu, J.M. Ting, *Growth of single crystal ZnO nanowires using sputter deposition*, Diamond Relat. Mater, **12** (2003) 1841–1844.
63. M.H. Huang, S. Mao, H. Feick, H. Yan, Y. Wu, H. Kind, E. Weber, R. Russo, P. Yang, *Room-Temperature Ultraviolet Nanowire Nanolasers*, Science, **292** (2001) 1897-1899.
64. S. Muthukumar, H. Sheng, J. Zhong, Z. Zhang, *Selective MOCVD Growth of ZnO Nanotips*, IEEE Transactions On Nanotechnology, **2** (2003) 1536-1540.
65. S. Kitova, I. Kalaglarski, R. Stoimenov, R. Kazakov, *Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition of Thin ZnO Layers on Glass Substrates*, Bulg. J. Phys, **40** (2013) 361–366.
66. X. Liu, X. Wu, H. Cao, and R.P.H. Chang, *Growth mechanism and properties of ZnO nanorods synthesized by plasma-enhanced chemical vapor deposition*, J. Appl. Phys, **95** (2004) 3141-3147.
67. M. Haniff, K. Abd-Wahid, W. Lee, H. Lee, S. Embong, I. Hj, A. Azid, *A Study of Catalyst-based ZnO Nanowires Growth by PECVD*, IEEE-ICSE, Proc, **978** (2012) 4673-2396.
68. C. Chevalier-César, M. Capochichi-Gnambodoe, Y. Leprince-Wang, *Growth mechanism studies of ZnO nanowire arrays via hydrothermal method*, Appl Phys A, **115** (2014) 953–960.
69. W. Yang, F. Wan, S. Chen, C. Jiang, *Hydrothermal Growth and Application of ZnO Nanowire Films with ZnO and TiO₂ Buffer Layers in Dye-Sensitized Solar Cells*, Nanoscale Res Lett, **4** (2009) 1486–1492.
70. C. Mejia-Garcia, E. Diaz-Valdés, G. Ortega-Cervantes and E. Basurto-Cazares.

- Synthesis of Hydrothermally Grown Zinc Oxide Nanowires*, J. Chem. Chem. Eng, **6** (2012) 61-64.
71. M. Junaid Bushiri, S. Agouram, C.Reigb, M.C.Martinez-Tomas, J. Jimenezc, V. Hortelano, and V. Munoz-Sanjosé, *Spray pyrolytic deposition of ZnO thin layers composed of low dimensional nanostructures*, Physics Procedia, **8** (2010) 14–17.
 72. C. Chevalier-César, M. Capochichi-Gnambodoe, Y. Leprince-Wang, *Growth mechanism studies of ZnO nanowire arrays via hydrothermal method*, Appl Phys A, **115** (2014) 953-960.
 73. M.J. Zheng, L.D. Zhang, G.H. Li, W.Z. Shen, *Fabrication and optical properties of large-scale uniform zinc oxide nanowire arrays by one-step electrochemical deposition technique*, Chem. Phys. Lett, **363** (2002) 123–128.
 74. C. Lévy-Clément, J. Elias, R. Tena-Zaera, I. Mora-Sero, Y. Luo and J. Bisquert, *Electrochemical Deposition and Characterization of ZnO Nanowire Arrays with Tailored Dimensions*, ECS Transactions, **6** (2007) 405-414.
 75. R. Tena-Zaera, J. Elias, G. Wang, and C. Levy-Clement. *Role of Chloride Ions on Electrochemical Deposition of ZnO Nanowire Arrays from O₂ Reduction*, J. Phys. Chem. C, **111** (2007) 16706-16711.
 76. T. Brouri, *Elaboration et études des propriétés électriques de couches minces et de nanofils de ZnO*, Thèse de l'Université Paris-Est (2011).
 77. J.J. Eblclmen, *Sur une production artificielle de silice diaphane*, Les Comptes Rendus de l'Académie des sciences, **19** (1844) 398.
 78. W. A. Patrick, *Silica gel and process of making same*, US Pat. **1** (1919) 297724,
 79. J. Qiu, W. Yu, X. Gao, and X. Li, *Sol–gel assisted ZnO nanorod array template to synthesize TiO₂ nanotube arrays*, Electrochimica Acta, **51** (2006) 5870-5875.
 80. M. Yin, Y. Gu, I.L. Kuskovsky, T. Andelman, Y. Zhu, G. F. Neumark, and S. O'Brien, *Zinc Oxide Quantum Rods*, J. AM. Chem. Soc, **126** (2004) 6206-6207.
 81. S. Yue, Z. Yan, Y. Shi, G. Ran, *Synthesis of zinc oxide nanotubes within ultrathin anodic aluminum oxide membrane by sol–gel method*, Mater. Lett, **98** (2013) 246–249.

Chapitre II.

Synthèses et caractérisations des nanostructures de ZnO

Dans ce deuxième chapitre, nous présentons en détail les principales étapes des deux méthodes de synthèse utilisées pour l'obtention des nanostructures de ZnO étudiées dans notre travail. Les réseaux verticaux des nanofils de ZnO (nommés nanostructure classique) sont obtenus par voie hydrothermale, tandis que les nanofils sur les nanofibres de ZnO (nommés nanostructure hiérarchique) ont été élaborées par la combinaison de deux procédés : l'électrospinning suivi de l'hydrothermale.

Les caractérisations morphologiques et structurales des nanostructures de ZnO obtenues à l'issue de chaque type de synthèse ont été effectuées par microscopie électronique à balayage (MEB) et par diffraction des rayons X (DRX). Pour finir, nous donnerons les résultats de la caractérisation optique des nanofils de ZnO, réalisée par spectroscopie de photoluminescence (PL).

Dans nos travaux, nous avons employé des réactifs qui n'ont subi aucun traitement de purification supplémentaire. Ci-dessous sont listés les produits chimiques ainsi que leurs caractéristiques données par les fournisseurs :

- Nitrate de zinc hexahydraté ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Acros Organics 98%),
- Hexaméthylènetétramine nommé aussi HMTA ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$, VWR AnalaR NormaPur 99,6%),
- Acétate de zinc dihydraté ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, VWR AnalaR NormaPur 99,9%),
- Alcool polyvinylique (PVA, $M_w = 89\ 000 \sim 98\ 000$),
- Polyvinylpyrrolidone (PVP, $M_w = 1.300.000$).

Dans toutes nos expériences, nous avons utilisé de l'eau déminéralisée d'une résistivité de $18,2\ \text{M}\Omega \cdot \text{cm}$, provenant d'un système Milli-Q de Millipore.

II.1. Synthèse des nanofils de ZnO

La croissance des nanofils de ZnO a été effectuée en deux étapes, qui consistent tout d'abord à réaliser un dépôt d'une couche tampon, suivi d'une croissance des nanofils par la voie hydrothermale.

II.1.1. Préparation de couche tampon

La couche tampon peut être déposée sur divers substrats. Dans notre étude, nous avons utilisé deux types de substrats : le silicium (001) et le verre. Les substrats seront soumis tout d'abord à différentes étapes de nettoyage :

- Nettoyage dans un bain ultrasonique, constitué d'une solution de tensio-actif à 60°C pendant 10 minutes, suivi d'un rinçage avec de l'eau désionisée 4 à 5 fois ;
- Séchage par flux d'air chaud ;
- Nettoyage de la surface sous Plasma-Cleaner à faible puissance pendant 10 minutes.

La préparation de la solution tampon consiste à dissoudre 2 g de PVA dans 25 ml d'eau déminéralisée chauffée à 70-80°C. La solution obtenue est soumise à une agitation pendant 1h. On ajoute ensuite 0,25 g de $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et on continue l'agitation pendant 2h à température ambiante. Enfin le mélange sera laissé au repos pendant une nuit afin d'éliminer les microbulles provoquées par l'agitation.

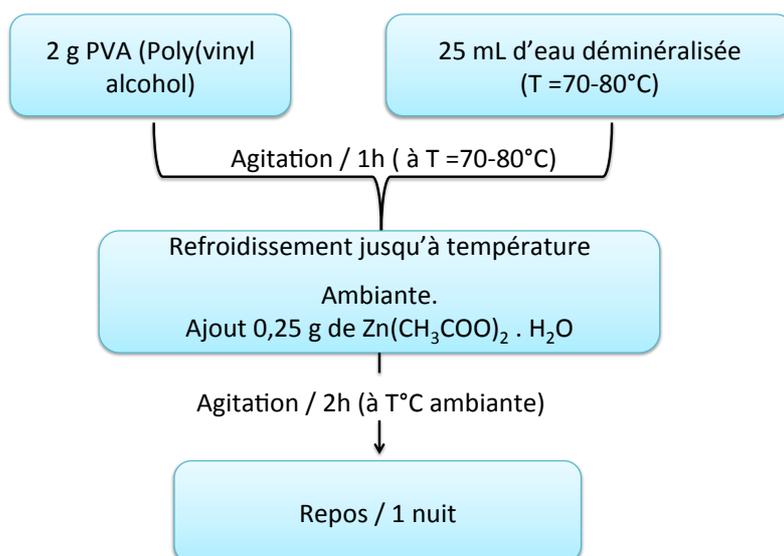


Figure II.1. Schéma illustrant les étapes de la préparation de la solution tampon.

Chapitre II. Synthèses et caractérisations des nanostructures de ZnO

La figure II-1 illustre le procédé de préparation de la solution tampon à base de PVA et d'acétate de zinc dihydraté.

Après ces étapes, la solution tampon sera étalée sur la surface du substrat à raison de 200 $\mu\text{L}/\text{cm}^2$ via le procédé de Spin-Coating, pendant 1 minute à la vitesse de 3000 rpm.

Le polymère PVA joue un rôle de matrice dans laquelle l'acétate de zinc peut être bien dispersé sur le substrat ; ce qui engendre une parfaite homogénéité de la couche tampon par rapport aux solutions aqueuse ou alcoolique utilisée dans les travaux précédents [1]. Après un traitement thermique à 500°C pendant 3 h, la matrice organique sera évaporée suite à la calcination du polymère. Sachant que la température de décomposition de l'acétate de zinc est de 240°C, donc ce dernier va être décomposé en nano-cristaux de ZnO, qui auront pour rôle d'agir en tant que sites de nucléation pour la croissance de nanofils de ZnO.

Les réactions qui décrivent le phénomène réalisé sont :



II.1.2. Croissance des nanofils par voie hydrothermale

Pour réaliser la croissance des nanofils de ZnO, une solution de croissance contenant un volume de 25 mM de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et de 12,5 mM de HMTA est introduite dans un réacteur qui est une bonbonne en téflon de 60 mL. Après homogénéisation du mélange, le réacteur autoclavable est placé dans une étuve portée à 95°C. Une fois que la solution de croissance atteint $\sim 90^\circ\text{C}$, le substrat sera alors introduit dans le milieu réactionnel avec une inclinaison qui permet de le tenir à l'abri de tout dépôt solide d'hydroxydes formés au cours de la réaction. Il est tenu par un porte-échantillon en téflon conçu à cet effet. La température à l'intérieur du réacteur est contrôlée par un capteur de température (Testo 925) et le temps de réaction varie de 2h à 4h.

La figure II.2 résume les étapes essentielles du procédé de synthèse des nanofils de ZnO :

Chapitre II. Synthèses et caractérisations des nanostructures de ZnO

- 1- Dépôt de la solution tampon par Spin-Coating.
- 2- Couche tampon à base de PVA et d'Acétate de Zinc.
- 3- Formation de nanocristallites de ZnO après le recuit de l'échantillon à 500°C.
- 4- Croissance des nanofils de ZnO dans la solution de croissance à 95°C.

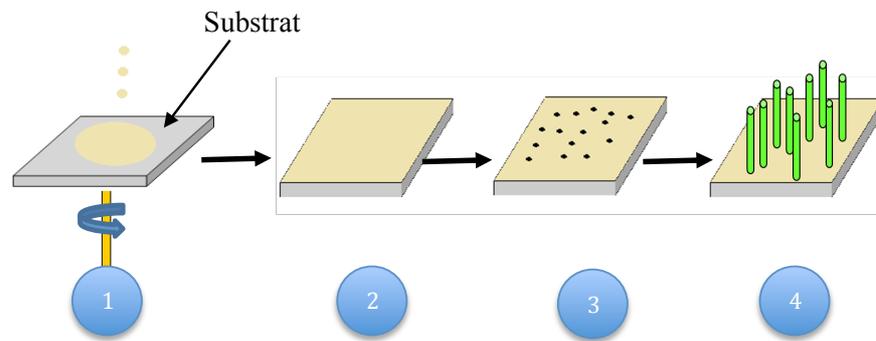


Figure II.2. Mécanismes de synthèse des nanofils de ZnO par le procédé hydrothermal.

La température a été maintenue à 95°C durant la croissance des nanofils de ZnO à l'aide d'une étuve. Le contrôle de la température dans le réacteur est assuré par la sonde du thermomètre qui se situe à l'extérieur de l'étuve (Figure II.3).

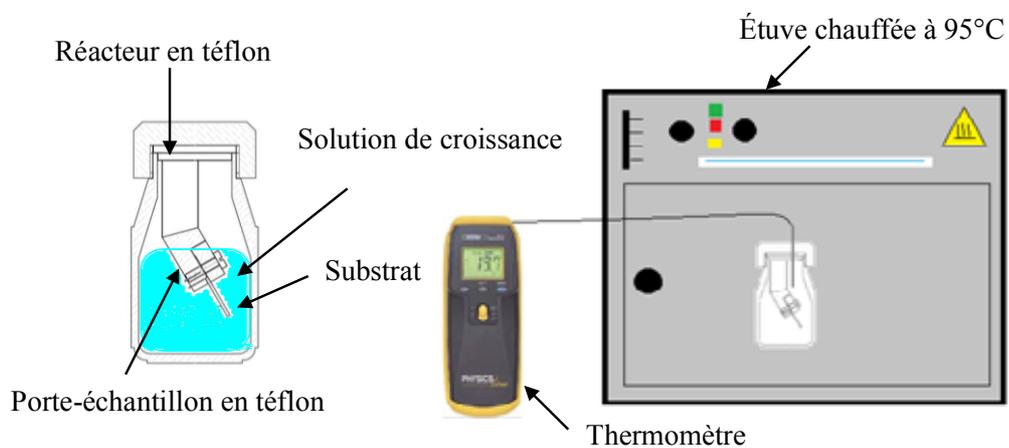


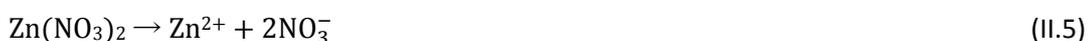
Figure II.3. Illustration de l'installation de l'échantillon dans le réacteur en téflon et du procédé de chauffage pendant la croissance des nanofils de ZnO.

Dans la solution de croissance, les réactifs HMTA et $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ont des rôles importants et distincts dans la synthèse des nanofils de ZnO : l'hydrolyse de HMTA sous forme de formaldéhyde et d'ammoniaque produit des ions de type OH^- [2] ; ce dernier va réagir avec

Chapitre II. Synthèses et caractérisations des nanostructures de ZnO

l'ion Zn^{2+} (provenant du $Zn(NO_3)_2$) pour former plusieurs espèces d'hydroxydes telles que le $Zn(OH)^+_{aq}$, $Zn_2(OH)_2$ [3]. Des noyaux solides de ZnO sont alors constitués par la déshydratation de ces espèces d'hydroxydes au niveau de la couche tampon de ZnO. Le cristal de ZnO continue à se développer par la condensation des complexes d'hydroxyde de zinc au niveau de la surface [4].

La solution aqueuse contenant du $Zn(NO_3)_2$ et du HMTA peut produire des réactions chimiques suivantes :



II.1.3. Caractérisation des nanofils de ZnO

Les nanofils précédemment synthétisés ont été caractérisés par différentes méthodes d'analyse. La morphologie des nanofils de ZnO a été analysée par MEB ; les propriétés structurales et la phase cristalline des nanofils ont été caractérisées par la diffraction des rayons X.

II.1.3.1. Analyse par microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique d'observation de la topographie. Son principe consiste à utiliser un faisceau focalisé d'électrons accélérés afin de générer une variété de signaux à la surface des échantillons solides. Les signaux qui résultent de l'interaction électrons-échantillon révèlent des informations sur l'échantillon. Dans la plupart des applications, les données sont recueillies sur une zone sélectionnée de la surface de l'échantillon, et une image en deux dimensions est produite.

La figure II.4 illustre des images de MEB des nanofils de ZnO, préparés à 95°C avec différents temps de croissance (2h-3h-4h). Nous pouvons constater que les nanofils obtenus ont une distribution en diamètre et en longueur assez homogène pour chaque type

Chapitre II. Synthèses et caractérisations des nanostructures de ZnO

d'échantillons synthétisés, et cela sur la quasi-totalité du substrat. Il est connu que le temps de croissance influence notamment la longueur mais a peu d'effets sur le diamètre des nanofils de ZnO [5]. Les travaux de Chevalier-César *et al.* réalisés au sein de notre équipe de recherche, ont montré que pour des temps de croissance compris entre 30 min et 5h, seule la longueur moyenne des nanofils connaît une augmentation significative en comparaison du diamètre des nanofils de ZnO [1].

D'après notre étude, nous avons remarqué que la longueur des nanofils augmente avec le temps de croissance : de 450 nm pour une croissance de 2h jusqu'à 900 nm pour une croissance de 4h. Par contre, pour le diamètre, nous n'avons noté qu'une légère augmentation ; cela signifie que la vitesse de croissance axiale est supérieure à celle radiale. Les vitesses de croissance des cristaux dans les diverses faces du cristal ont été définies comme suit : $(0001) > (0111) > (0110)$ [6].

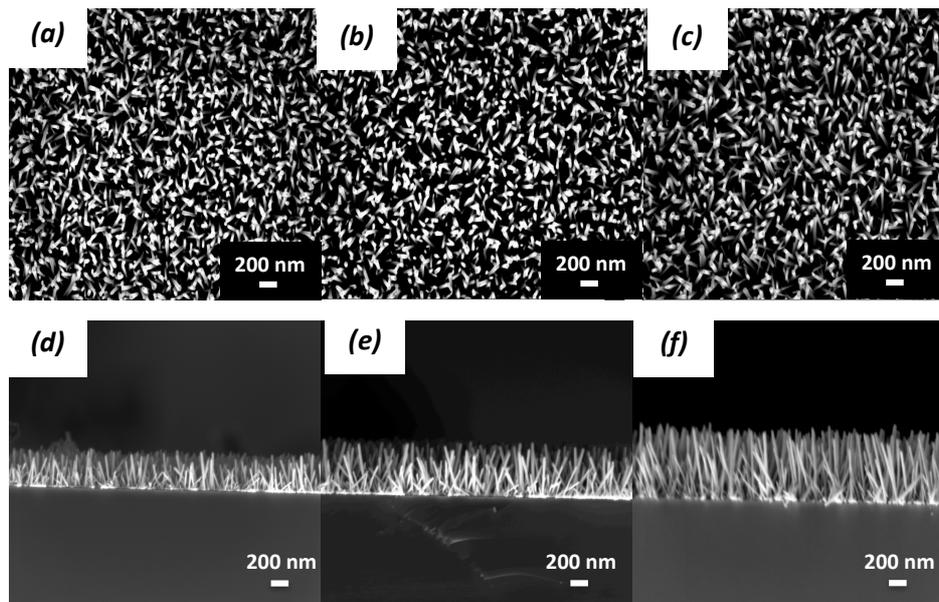


Figure II.4. Images MEB de nanofils de ZnO synthétisés à différents temps de croissance : vue de dessus (2h (a), 3h (b) et 4h (c)), et vue de section transversale (2h (d), 3h (e) et 4 (f)).

Ce phénomène peut être expliqué par la réactivité plus élevée au niveau du sommet (0001) , constitué de trois tétraèdres par rapport à celle au niveau de l'arrête $(1\bar{1}00)$ et de la face (1000) , constituées respectivement de deux et un tétraèdre(s) [1]. Meléndrez *et al.*

Chapitre II. Synthèses et caractérisations des nanostructures de ZnO

[7] ont aussi justifié cette croissance par l'énergie de clivage de la surface (0001) qui est 60% supérieure à celle des faces apolaires (1000) et ($1\bar{1}00$), ainsi que par les propriétés dipolaire du ZnO le long de la direction [0001].

Le tableau II.1 récapitule les longueurs et diamètres des nanofils de ZnO en fonction de leur temps de croissance.

Temps de croissance	Longueurs (nm)	Diamètres (nm)
2h	450 ± 20	35 ± 5
3h	650 ± 10	40 ± 5
4h	900 ± 10	45 ± 15

Tableau II.1. Évolution de la longueur et du diamètre des nanofils de ZnO en fonction du temps de croissance.

Dans la littérature, il est démontré qu'un temps de croissance trop long conduit à un ralentissement de la cinétique de formation de ZnO ; ce qui se traduit par une diminution de la vitesse de croissance. Ce phénomène est engendré par le fait que plusieurs réactions se retrouvent en compétition, générant la formation d'hydroxyde $Zn(OH)_x$ et le ZnO. La stœchiométrie des réactions décrites plus haut montre aussi qu'il se forme 4 fois plus d'ions hydroxydes. Lorsque le temps de croissance devient très long, ces ions vont consommer une grande quantité des ions Zn^{2+} qui ne seront plus disponibles pour la formation des nanofils de ZnO, entraînant par la suite un ralentissement de la croissance de nanofils de ZnO. Postel *et al.* [8] ont voulu confirmer cette hypothèse en rajoutant lentement après 3h de croissance, une quantité de nitrate de zinc à la solution de croissance à 90°C. Ils ont pu constater qu'après 6h de croissance, la longueur des nanofils présentait une longueur de 500 nm de plus par rapport aux autres croissances de nanofils obtenus sans addition de nitrate de zinc.

D'autres auteurs ont aussi montré qu'après un temps de croissance plus long, de nouveaux nanofils se forment à la base et peuvent fusionner avec ceux déjà présents ; ce qui peut aboutir à une augmentation importante du diamètre des nanofils [4]. Des études

antérieures de notre équipe de recherche ont aussi démontré ces phénomènes (Figure II.5) [1].

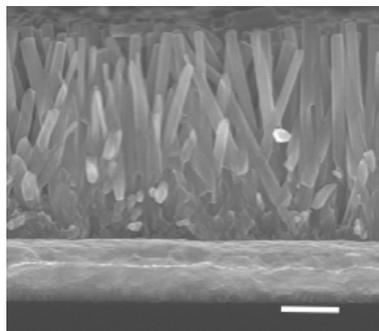


Figure II.5. Images MEB de nanofils de ZnO synthétisés durant 6h à 90°C. (Barre d'échelle : 500 nm) [1].

Compte tenu des effets mis en évidence dans les travaux cités plus haut, nous avons décidé de limiter le temps de croissance des nanofils de ZnO à une valeur maximale de 4h, afin d'obtenir les nanofils ayant un bon rapport de forme (longueur/diamètre), sachant que les applications visées par l'objectif de cette thèse nécessitent un grand rapport surface/volume des nanostructures.

II.1.3.2. Analyse par diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une méthode universellement utilisée pour identifier les matériaux cristallins. Cette technique permet d'obtenir des informations sur les structures, les phases cristallines, les orientations privilégiées du cristal, etc. Un diffractomètre est généralement composé d'un tube à rayons X monochromatiques, un porte-échantillon, un détecteur de rayons X et un goniomètre sur lequel se déplace le détecteur. Le principe repose sur la loi de Bragg définie par la relation suivante :

$$\sin \theta = \frac{n\lambda}{2d} \quad (II.8)$$

Où λ : est la longueur d'onde du faisceau de rayons X.

d : représente la distance inter-réticulaire.

θ : angle d'incidence de rayons X sur la surface du matériau étudié.

n : correspond à l'ordre de la diffraction.

La figure II.6 illustre la diffraction des rayons X à partir d'un ensemble de plans cristallins.

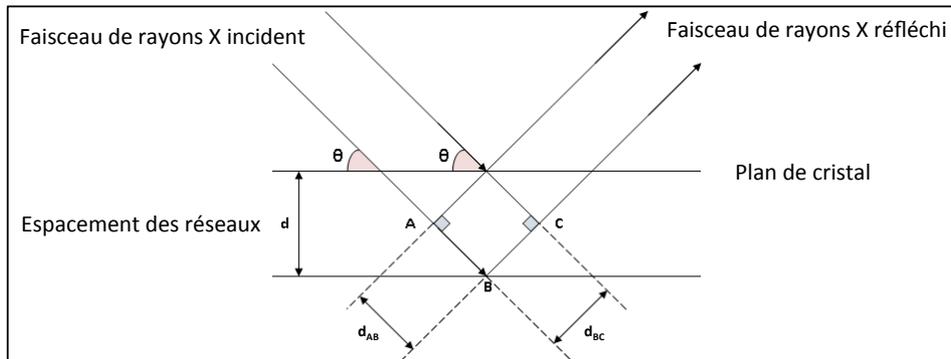


Figure II.6. Diffraction des rayons X à partir d'un ensemble de plans cristallins.

Le procédé consiste à émettre par l'anticathode un faisceau monochromatique de rayonnement X avec un angle θ , et qui sera par la suite diffracté par l'échantillon. L'intensité des photons diffractés en fonction de 2θ sera représentée sur le diagramme de diffraction nommé diffractogramme. Afin de pouvoir faire une identification rapide de la phase et les paramètres de mailles correspondant à ces diffractogrammes, une recherche dans la base de données standard ICDD est nécessaire.

La figure II.7 (a) représente un diffractogramme d'un échantillon de ZnO synthétisé avec un temps de croissance de 4h et ayant subi un recuit à 400°C pendant 40 minutes sous une atmosphère d'air. Nous voudrions souligner que l'aspect des diffractogrammes des échantillons constituant la série réalisés à différents temps de croissance est quasi identique.

L'identification des pics nous permet de voir que les réseaux de nanofils de ZnO obtenus se cristallisent selon la phase hexagonale compact B4 (type Würtzite), l'intensité du pic (002) est très élevée par rapport aux autres raies attribuées au ZnO, ce qui signifie que les nanofils de ZnO synthétisés ont une orientation préférentielle suivant l'axe c de la structure cristalline hexagonale ; ces résultats confirment ceux obtenus par l'analyse HRTEM réalisée dans des travaux précédents (Figure II.7 (b)) [1], qui montrent une excellente monocristallinité de nos nanofils obtenus par méthode hydrothermale, ainsi qu'une croissance suivant l'axe c des nanofils de ZnO. Nous pouvons aussi observer la présence de raies de faible intensité attribuées aux différents types d'hydroxyde de zinc (indexés par les

★(Figure II.7 (a)) ; ce dernier pouvant être présent dans la structure interne du ZnO ou juste à la surface des nanofils.

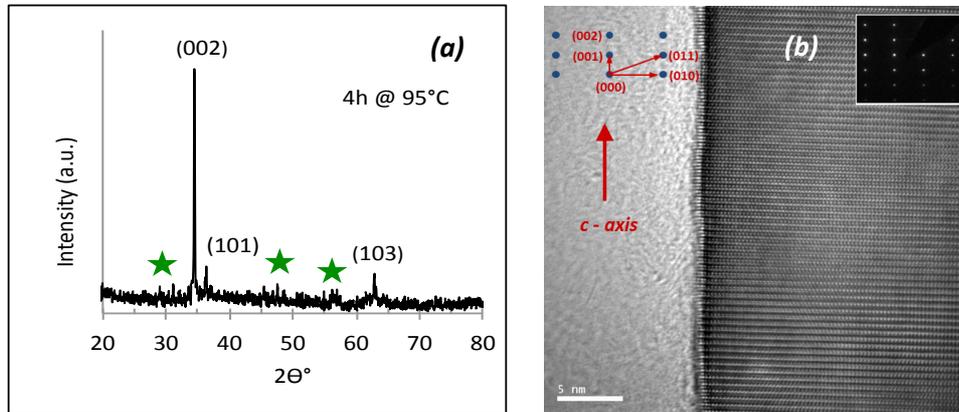


Figure II.7. (a) Diffractogramme X d'un réseau de nanofils de ZnO sur un substrat de Si, (b) image HRTEM d'un nanofils de ZnO synthétisé par procédé hydrothermal [1].

II.2. Synthèse des structures hiérarchiques de ZnO : nanofils / nanofibres

Afin d'augmenter le rapport surface/volume, nous avons synthétisé une structure hiérarchique qui possède une surface spécifique plus importante que la structure classique (les réseaux verticaux de nanofils). Comme nous l'avons évoqué précédemment, les nanostructures hiérarchiques de ZnO ont été obtenues en combinant les méthodes de synthèse : électrospinning et hydrothermale. Nous allons donc dans un premier temps présenter cette nouvelle technique qui nous permet d'obtenir les micro- et nanofibres de ZnO.

II.2.1. Principe de fonctionnement de l'électrospinning

Cette technique a pour rôle d'élaborer des fibres (ou des filaments) allant d'une échelle du nanomètre jusqu'au micromètre, ces nanomatériaux ayant le même rôle que la couche tampon : former les sites de nucléation pour la croissance des nanofils de ZnO. La simplicité et le faible coût de la mise en œuvre de l'électrospinning ont suscité un grand intérêt à son utilisation dans l'élaboration de divers nanomatériaux pendant ces dernières années.

Chapitre II. Synthèses et caractérisations des nanostructures de ZnO

La figure II.8 montre le dispositif expérimental et le principe du procédé d'electrospinning. Le dispositif est composé d'un générateur à haute tension (Heizinger LNC-30000) de polarité positive ou négative, d'un pousse-seringue, d'une seringue équipée d'une aiguille à tête plate et d'un collecteur qui est mis à la terre. La distance entre l'aiguille et le collecteur est variable. Cette distance est définie en fonction de nombreux paramètres, principalement de la viscosité de la solution qui dépend du polymère et du solvant utilisés. On applique un faible débit (de l'ordre du mL/h) au niveau du pousse seringue et une tension de l'ordre d'une dizaine de kilovolts entre l'aiguille et le collecteur dès l'apparition de la première goutte à la sortie de l'aiguille. Cette dernière, sous la force du champ électrostatique, sera déformée en cône nommé « Cône de TAYLOR ». Ce phénomène est expliqué par l'application de deux forces sur le fluide : la force exercée par le champ électrostatique et la force de résistance à la déformation liée à la tension de surface du fluide.

Lorsque le champ électrique est assez élevé pour surmonter la tension superficielle du fluide, ce dernier s'étire pour former un très mince filament qui va être déposé sur le collecteur à une vitesse qui peut atteindre 100 m/s. Cette grande vitesse est due à l'existence des charges à l'intérieur du jet qui accélèrent la solution de polymère selon la direction du champ électrique (de l'aiguille vers le collecteur) refermant ainsi le circuit électrique.

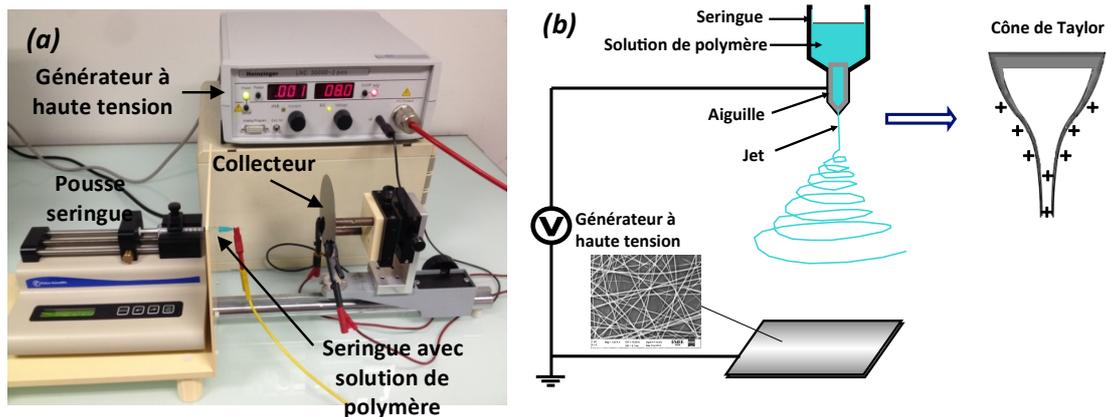


Figure II.8. (a) Dispositif expérimental utilisé dans nos expériences, (b) principe de la méthode d'electrospinning.

II.2.2. Préparation de la solution tampon à base de PVP

Avant tout dépôt, le nettoyage du substrat (en silicium) s'effectue de la même manière décrite dans le paragraphe II.1.1. La préparation de la solution des nanofibres est effectuée en faisant dissoudre, à température ambiante, 2 g de PVP (polyvinylpyrrolidone) dans une solution de solvant contenant 8 ml d'éthanol, 2 mL d'acide acétique et 5 mL de H₂O. 1 g d'acétate de zinc est ajouté par la suite au mélange qui est soumis à une agitation pendant une nuit.

La figure II.9 illustre le procédé de préparation de la solution tampon à base de PVP.

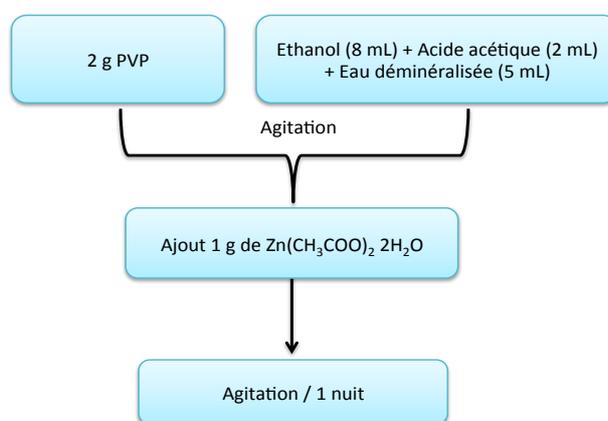


Figure II.9. Schéma de la préparation de la solution de PVP/acétate de zinc.

Après une nuit d'agitation, on obtient une solution transparente et homogène. La solution à base de PVP est mise dans une seringue de 1 mL dont le diamètre intérieur est de 0,34 cm, qui sera connectée à un générateur à haute tension. Durant ce travail, nous avons fixé le débit d'éjection de la solution à 0,05 mL/h (meilleur débit obtenu par quelques tests préalables) et fait varier quelques paramètres tels que :

- La viscosité de la solution en variant la concentration de PVP : **1,5 g, 1,8 g et 2 g.**
- La haute tension appliquée : **8 kV, 15 kV et 20 kV.**
- La température de calcination : **500°C, 600°C, 700°C, 800°C.**

Chapitre II. Synthèses et caractérisations des nanostructures de ZnO

Les fibres collectées subissent un traitement thermique afin d'obtenir les nanocristallites de ZnO. Le traitement thermique se réalise en deux étapes : dans un premier temps, le substrat contenant des fibres est soumis à un recuit à 95°C pendant 12 heures ; suivi d'une deuxième étape de calcination du polymère dont le but est d'en éliminer toute trace organique. Dans cette seconde étape, nous avons aussi étudié la morphologie des fibres issues de différentes températures de calcination (de 500°C à 800°C, pendant 2h) sous une atmosphère d'air, afin de déterminer la température optimale pour la calcination.

II.2.3. Croissance des nanofils par voie hydrothermale

Après l'obtention des nanofibres de ZnO, nous avons effectué la croissance des nanofils de ZnO sur les nanofibres de ZnO. Pour cela, nous avons employé la même méthode de croissance par voie hydrothermale décrite dans le paragraphe II.1.2. Cette nanostructure hiérarchique de ZnO (nanofils sur nanofibres) possède un très grand rapport surface / volume.

Le schéma ci-dessous (Figure II.10) résume les étapes réalisées pour le procédé de synthèse :

- 1- Synthèse de nanofibres à base de PVP via le procédé d'electrospinning.
- 2- Présence de germes de ZnO après le recuit de l'échantillon.
- 3- Croissance des nanofils de ZnO dans la solution de croissance à 95°C.

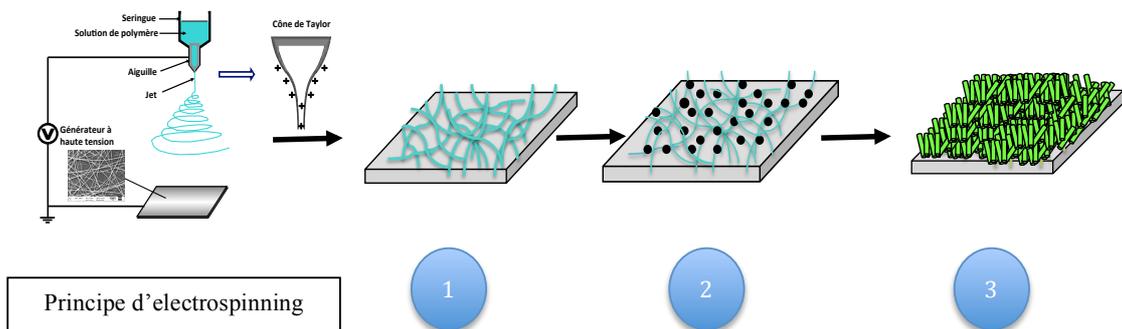


Figure II.10. Schéma de croissance des nanostructures hiérarchiques de ZnO par combinaison des méthodes electrospinning et hydrothermale.

II.2.4. Optimisation des différents paramètres des nanofibres de ZnO

La morphologie et la structure des fibres obtenues par la méthode d'électrospinning dépendent fortement des divers paramètres, tels que la viscosité de la solution gouvernée par la concentration du PVP, la haute tension appliquée, ou encore la température de calcination lors du post-traitement thermique. Afin d'optimiser la qualité des fibres et d'obtenir la morphologie (le diamètre, l'uniformité et la densité) des fibres adéquate à nos études, nous avons réalisé plusieurs séries d'expériences en variant les paramètres cités ci-dessus.

a. Influence de la concentration en PVP dans la solution précurseur

Dans le procédé d'électrospinning, il a été démontré d'après la littérature, que la concentration de la solution précurseur influe directement sur la viscosité de la solution à base de PVP [9], ce paramètre a un effet significatif sur le diamètre final des fibres. Afin de déterminer la concentration optimale qui nous permet d'obtenir une meilleure distribution des fibres sur le substrat, qui sera déterminant sur la morphologie des nanofils de ZnO par la suite, trois solutions de précurseur avec différentes masses de PVP (1,5 g – 1,8 g – 2 g) ont été préparées. Pour cette série d'expériences, les valeurs des autres paramètres suivants ont été maintenues fixes :

- Distance aiguille - collecteur : **10 cm**.
- Tension appliquée : **8 KV**.
- Temps de collecte : **10 minutes**.

La figure II.11 montre les trois images MEB obtenus de trois types d'échantillons réalisés avec différentes concentrations en PVP. A partir de ces images, nous pouvons remarquer qu'avec une quantité de 1,5 g de PVP, on obtient des nanofibres de petits diamètres (Figure II.11 (a)) avec l'apparition de gouttes appelées « perles » au niveau du collecteur. Cela peut être expliqué par la faible concentration : la solution de PVP devient moins visqueuse, et le comportement mécanique de la solution ne pourra assurer une cohésion assez forte du jet, conduisant ainsi à l'obtention de nanofibres à faible diamètre.

Chapitre II. Synthèses et caractérisations des nanostructures de ZnO

Pour une concentration de 1,8 g de PVP, on peut noter une non uniformité de nanofibres ; ces derniers présentent un aspect moins dense avec l'apparition de quelques fibres de diamètres importants. En augmentant la concentration, les «perles» vont passer d'une géométrie sphérique à une forme plus allongée, jusqu'à être étirées complètement pour donner des filaments uniformes et d'une dimension appropriée. Nous pouvons aisément conclure que la solution à 2 g de PVP (Figure II.11 (c)) est le meilleur choix pour la concentration (donc la viscosité), car les fibres obtenues présentent un meilleur aspect vues leur uniformité et densité.

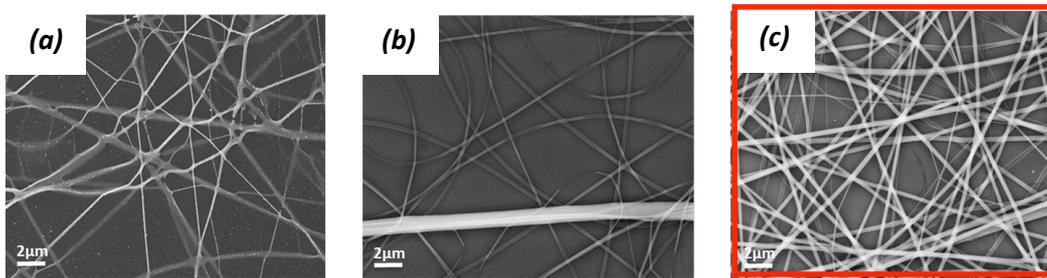


Figure II.11. Image MEB de nanofibres de ZnO obtenus à différentes concentrations en PVP : 1,5 g (a), 1,8 g (b) et 2 g (c).

Néanmoins, il a été cité dans la littérature que pour des très fortes concentrations en polymère, il apparaît un phénomène de cohésion macromoléculaire entre les chaînes de polymère conduisant à une solution très visqueuse. Cette solution à grande viscosité engendre une instabilité et une limitation de l'étirage à la pointe de l'aiguille due à la forte tension de surface ; ce qui conduit à une irrégularité des nanofibres obtenues [10].

b. Influence de la tension appliquée

Dans le procédé d'électrospinning, la haute tension appliquée est l'un des facteurs cruciaux. Ainsi, nous avons réalisé une série d'expériences en faisant varier la valeur de la tension appliquée (8-15-20 kV) et en maintenant constantes les valeurs des autres paramètres :

- Distance aiguille – collecteur : **10 cm.**
- Masse du polymère en solution : **2 g.**
- Temps de collecte : **10 minutes.**

L'analyse au MEB montre que les fibres obtenus avec une tension de 8 kV (Figure II.12 (a)) sont plus denses et plus uniformes que celles élaborées sous une tension plus élevée lesquelles sont soit moins uniformes (Figure II.12 (b)), soit moins denses et plus fines (Figure II.12 (c)).

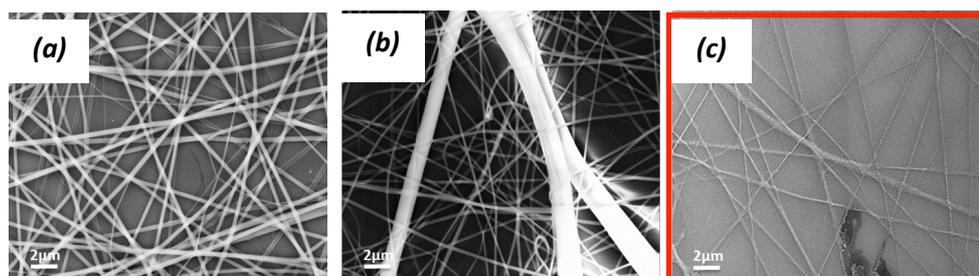


Figure II.12. Image MEB de nanofibres de ZnO obtenus à différentes tension : (a) 8kV, (b) 15kV, (c) 20kV.

On remarque que l'application d'une tension élevée, c'est à dire l'utilisation d'un fort champ électrique, conduit à la formation de fibre de diamètre plus petit. Cela est dû à l'augmentation de la force électrostatique répulsive sur le jet de la solution. Mais nous pouvons aussi voir pour une tension de 15 kV, la présence de quelques filaments de diamètre plus important ; ce qui signifie qu'une forte tension peut conduire à une éjection violente du cône de Taylor, engendrant des filaments de plus large diamètre. Zhang *et al.* [11] ont constaté le même phénomène, ils ont trouvé une quantité considérable de fibres minces, ayant des diamètres inférieurs à 150 nm lorsque la tension appliquée est supérieure à 10 kV.

c. Influence de la température de calcination

Après optimisation de tous les paramètres du procédé d'electrospinning, il est nécessaire d'effectuer une étude de la variation de température de recuit, afin de pouvoir déterminer la température optimale permettant à la fois une totale calcination du polymère et une bonne cristallisation du ZnO au sein des fibres. Les échantillons étudiés ont été synthétisés dans des conditions optimisées précédemment : 2 g de PVA, 10 cm de distance aiguille – collecteur, 10 minutes de temps de collecte et 8 kV de tension appliquée. Les échantillons

Chapitre II. Synthèses et caractérisations des nanostructures de ZnO

ont été soumis tout d'abord à une température de 95°C pendant 12 heures avant une calcination à différentes températures (500, 600, 700 et 800°C).

L'analyse au MEB (Figure II.13) montre que la densité des fibres est la même pour les différents échantillons, néanmoins un recuit à 500°C donne des nanofibres non uniformes avec des résidus de polymère (Figure II.13 (a)). Avec l'augmentation de la température de calcination, on obtient des nanofibres plus uniformes. Ce qui nous permet donc de conclure que la température idéale du recuit doit être dans la gamme de 700°C à 800°C.

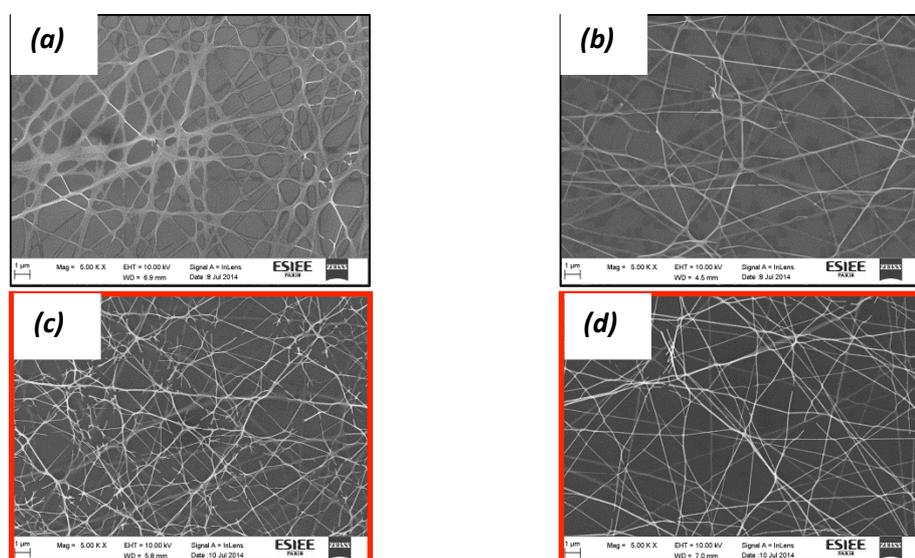


Figure II.13. Images MEB des échantillons calcinés à différentes températures : 500°C (a), 600°C (b), 700°C (c) et 800°C (d).

Afin d'avoir la certitude de la présence des nano-cristaux de ZnO dans les nanofibres obtenus par la méthode d'électrospinning, nous avons réalisé tout d'abord une analyse par diffraction des rayons X. Le diffractogramme X (Figure II.14 (a)) montre bien la présence de l'oxyde de zinc dans les nanofibres à travers les différents pics caractéristiques de ZnO. Ce résultat est confirmé par analyse spectroscopique UV-Vis (Figure II.14 (b)) avec l'apparition du pic d'absorption à environ 370 nm correspondant au gap du ZnO.

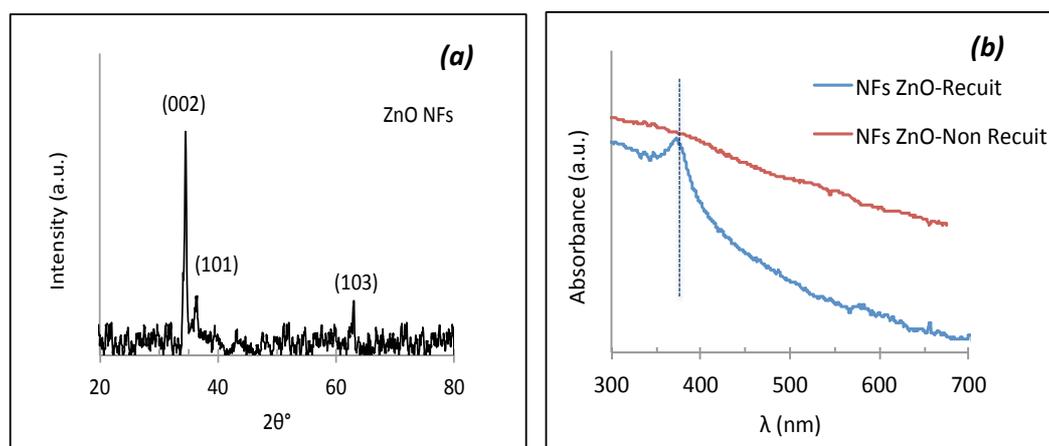


Figure II.14. (a) Diffractogramme X d'un réseau de nanofibres de ZnO synthétisé sur un substrat de Si (recuit à 700°C). (b) Spectres UV-Vis des nanofibres avant et après la calcination à 700°C.

Après avoir optimisé tous les paramètres qui nous permettent d'obtenir des nanofibres contenant des nanocristallites de ZnO, nous avons effectué la synthèse par procédé hydrothermal de nanofils de ZnO sur des nanofibres. Nous avons obtenu une nanostructure dite hiérarchique dans le but d'augmenter le rapport surface / volume.

II.2.5. Caractérisation structurale et morphologique des nanostructures hiérarchiques de ZnO

Les nanostructures hiérarchiques de ZnO obtenues par la combinaison des procédés d'électrospinning et hydrothermal ont été caractérisées par différentes méthodes d'analyse telles que le MEB, la spectroscopie UV-Vis et la DRX.

II.2.5.1. Analyse par microscopie électronique à balayage

Après avoir réalisé la croissance des nanofils de ZnO par voie hydrothermale sur des nanofibres de ZnO, la morphologie de cette nanostructure hiérarchique a été analysée par MEB. Sur la Figure II.15, nous pouvons constater que les nanofibres ont été bien recouvertes de nanofils de ZnO et ce, de façon uniforme. Les nanofils ont un aspect assez homogène. Le

Chapitre II. Synthèses et caractérisations des nanostructures de ZnO

tableau II.2 résume les caractéristiques morphologiques des trois échantillons ; nous remarquons une évolution de morphologie des nanofils, aussi bien en longueur, en diamètre qu'en densité, en fonction du temps de croissance hydrothermale.

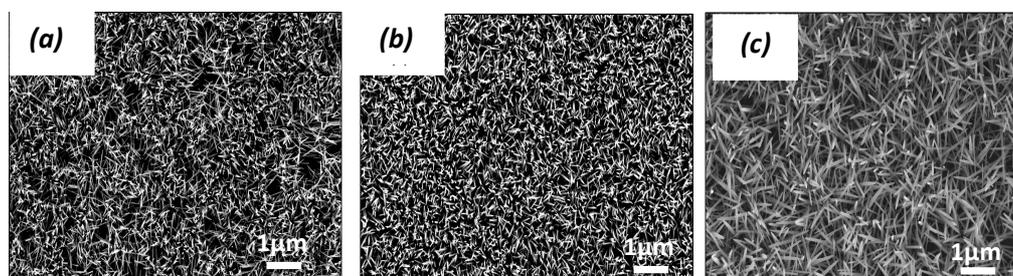


Figure II.15. Images MEB de nanofils de ZnO synthétisés à différents temps de croissance : 2h (a), 3h (b), 4h (c).

Temps de croissance	Longueur (nm)	Diamètre (nm)	Densité (NWs/ μm^2)
2h	550 ± 15	40 ± 5	50 ± 5
3h	800 ± 5	55 ± 5	70 ± 5
4h	1050 ± 10	65 ± 5	80 ± 5

Tableau II.2. Variation de la longueurs, diamètres et densités des nanostructures hiérarchiques en fonction du temps de croissance.

La figure II.16 montre une comparaison de la densité des nanofils de ZnO obtenus par les deux procédés de croissance. Nous pouvons constater que la densité des nanofils dépend du temps de croissance, mais aussi de la méthode d'élaboration. Pour un temps de croissance identique, les nanofils de ZnO possèdent une densité plus importante dans la structure hiérarchique que celle classique. Ceci est probablement dû à une plus grande densité de nanocristallites de ZnO dans les nanofibres que celle dans la couche tampon obtenue par spin-coating. Cette nanostructure hiérarchique apparaît donc comme très avantageuse pour des applications qui sollicitent de grandes surfaces spécifiques pour un faible volume.

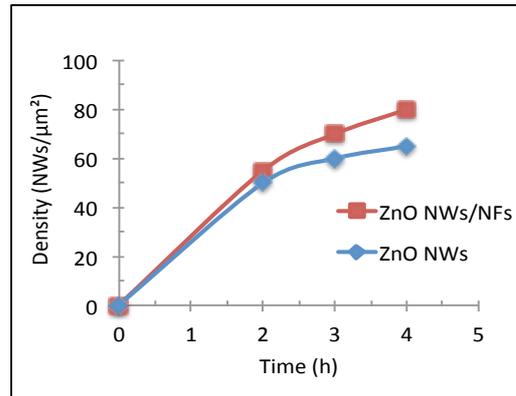


Figure II.16. Évolution de la densité des nanofils de ZnO dans les nanostructures classiques et hiérarchiques.

II.2.5.2. Analyse par diffraction des rayons X

La figure II.17 montre le diffractogramme des rayons X obtenu d'un échantillon ayant une nanostructure hiérarchique avec un temps de croissance de nanofils de ZnO de 4 h. Nous constatons que les principaux pics correspondent bien à la structure cristalline de ZnO type Wurtzite. L'intensité très importante du pic (002) signifie que les nanofils possèdent une orientation préférentielle selon l'axe c . Sur le même diffractogramme, nous pouvons aussi observer comme précédemment la présence de raies de faible intensité attribuées aux différents types d'hydroxyde de zinc (indexés par les ★).

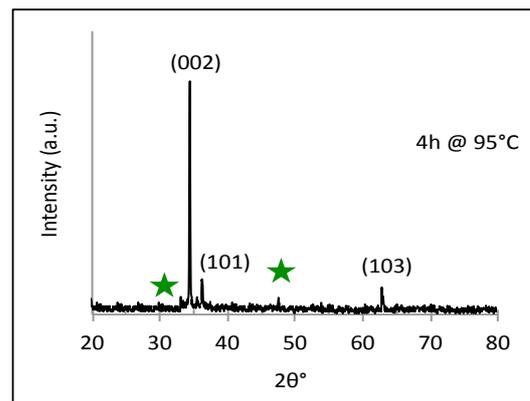


Figure II.17. Diffractogramme X d'un réseau de nanofils de ZnO sur des nanofibres de ZnO avec un substrat de Si.

II.3. Caractérisation optique : Analyse par spectroscopie de photoluminescence

La spectroscopie de photoluminescence (PL) est une technique d'analyse utilisée pour la caractérisation des matériaux et pour le suivi des processus dynamiques qui se produisent dans les matériaux, en particulier les propriétés optiques du matériau. Cette analyse s'intéresse plus exactement à la distribution d'énergie des photons émis par le matériau, après leur excitation optique. Le principe consiste à irradier le matériau par un laser dont l'énergie de photons est supérieure à celle du gap du semi-conducteur. Chaque électron excité par photon va passer de la bande de valence vers la bande de conduction en laissant derrière lui un trou ; les paires électrons-trous ainsi créées se recombinent en émettant des photons. La collecte de ces photons émis permet de tracer le spectre d'émission du matériau qui fournira des informations sur les différentes propriétés du matériau telles que la composition du matériau, la teneur en impuretés, etc.

Le dispositif expérimental d'analyse (Figure II.18) est composé d'une source d'excitation (KIMMON, IK Series, He-Cd LASER, $\lambda = 325 \text{ nm}$, $P = 10 \text{ mW}$), d'un filtre de 325nm (laser line filter) installé à la sortie du laser afin de filtrer tous les rayonnements parasites en ne laissant passer que la longueur d'onde 325nm, de deux miroirs UV et d'un collimateur qui permet de collecter les photons luminescents émis par l'échantillon et d'un porte-échantillon qui permet un réglage en X-Y-Z. L'objectif est relié, via une fibre optique, à un spectromètre (Maya 2000 PRO) qui enregistre les spectres de photoluminescence. Il est à noter que l'intensité du laser sur l'échantillon est égale à $0,32 \text{ W/cm}^2$, pour toutes analyses réalisées dans ce même montage expérimental, cette valeur est restée constante.

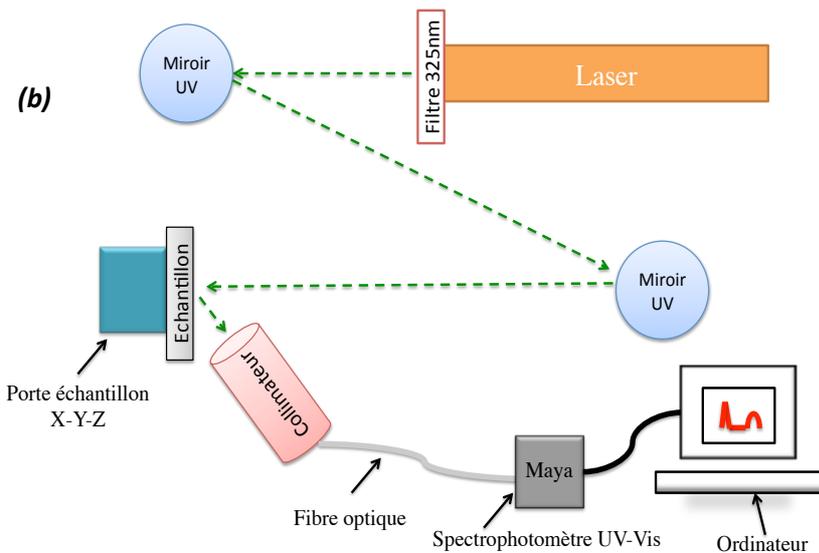


Figure II.18. (a) Photographie, (b) Schéma du dispositif expérimental de photoluminescence à laser He-Cd.

En présence des défauts dans la structure du matériau étudié et/ou des impuretés à la surface de l'échantillon, ce dernier va émettre des photons avec des énergies différentes de celles émises au niveau de l'énergie de gap du semi-conducteur. La figure II.19 représente les spectres typiques de l'analyse PL de nos échantillons de ZnO en fonction du temps de

croissance, aussi bien pour la nanostructure classique que pour la nanostructure hiérarchique. Nous constatons que tous les spectres obtenus sont composés de deux émissions distinctes. La première, qui se situe dans le domaine de l'ultra-violet, correspond à la transition de la bande interdite du ZnO. Cette émission est généralement attribuée à la recombinaison directe d'excitons, où l'un des excitons se recombine de façon radicale pour générer un photon, tandis que la deuxième émission située dans la gamme du spectre visible correspondant aux défauts et/ou impuretés présents dans la structure et/ou à la surface de nanostructures de ZnO. Les spectres obtenus ont été normalisés par rapport à l'intensité d'émission de la transition du gap, zone où on note une légère différence de l'intensité entre différentes mesures (voir annexe I, Figure A1.1).

D'après la figure II.19, nous constatons une augmentation de l'émission attribuée aux défauts de l'oxyde de zinc en fonction du temps de croissance ; ce qui signifie qu'un temps de croissance plus long conduit à une augmentation de la densité des défauts dans les nanostructures de ZnO et cela quelque soit la méthode de synthèse. Ce phénomène a déjà été constaté dans des travaux précédents effectués dans notre laboratoire [1]

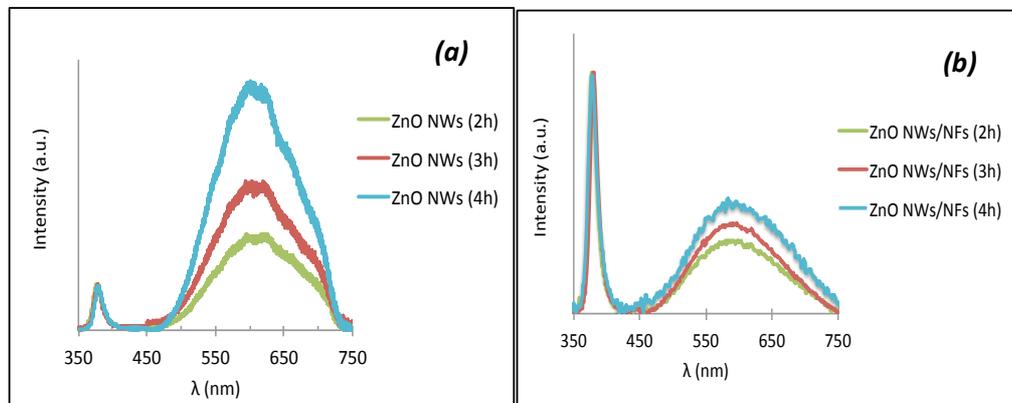


Figure II.19. Spectres de PL des nanofils de ZnO synthétisés par : (a) procédé hydrothermal, (b) la combinaison des deux méthodes «Electrospinning et Hydrothermale » en fonction du temps de croissance.

Dans le domaine du visible, on peut distinguer trois principales émissions :

- Le domaine du vert (G1) situé dans un intervalle de longueur d'onde de ~ 480 à 550 nm. Cette émission a été associée aux lacunes d'oxygènes vacants simplement ionisés (V_O°), ou d'oxygène antisites [12,13], ou encore aux lacunes de zincs (V_{Zn}°) [14].

Chapitre II. Synthèses et caractérisations des nanostructures de ZnO

- L'émission jaune-orange (G2) présente des longueurs d'onde de ~ 550 à 610 nm. Elle correspond aux lacunes d'oxygènes doublement ionisées ($V_O^{\circ\circ}$) [15], et aux interstitiels d'oxygène (O_i) [13].
- L'émission rouge (G3) ($\sim 610 - 750$ nm) a été attribuée à l'oxygène en excès sur la surface de ZnO, qui peut être induit par le post-recuit [16]. Par ailleurs, l'émission rouge a également été attribuée au zinc interstitiel (Zn_i) [15,17].

L'intensité et la position globales de l'émission visible sont donc liées à la variation des intensités relatives de ces bandes d'émission. Afin de distinguer ces principales émissions, nous avons effectué une décomposition gaussienne de nos spectres PL. Les figures II.20 et II.21 représentent la déconvolution des spectres PL en trois gaussiennes (G1, G2, G3) pour différents temps de croissance, ainsi que l'évolution de l'intensité de chaque signal constituant l'émission dans le visible.

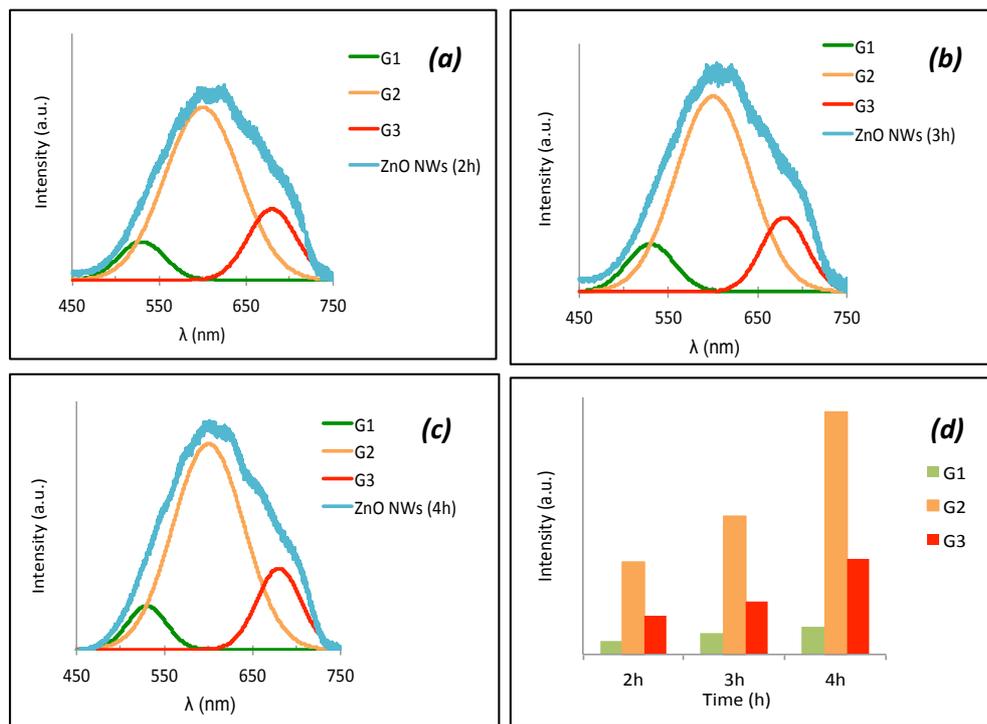


Figure II.20. Décomposition des spectres PL des nanofils classiques de ZnO en trois gaussiennes G1, G2 et G3 à différents temps de croissance 2h (a), 3h (b), 4h (c). Évolution de l'intensité des différentes émissions en fonction du temps de croissance (d).

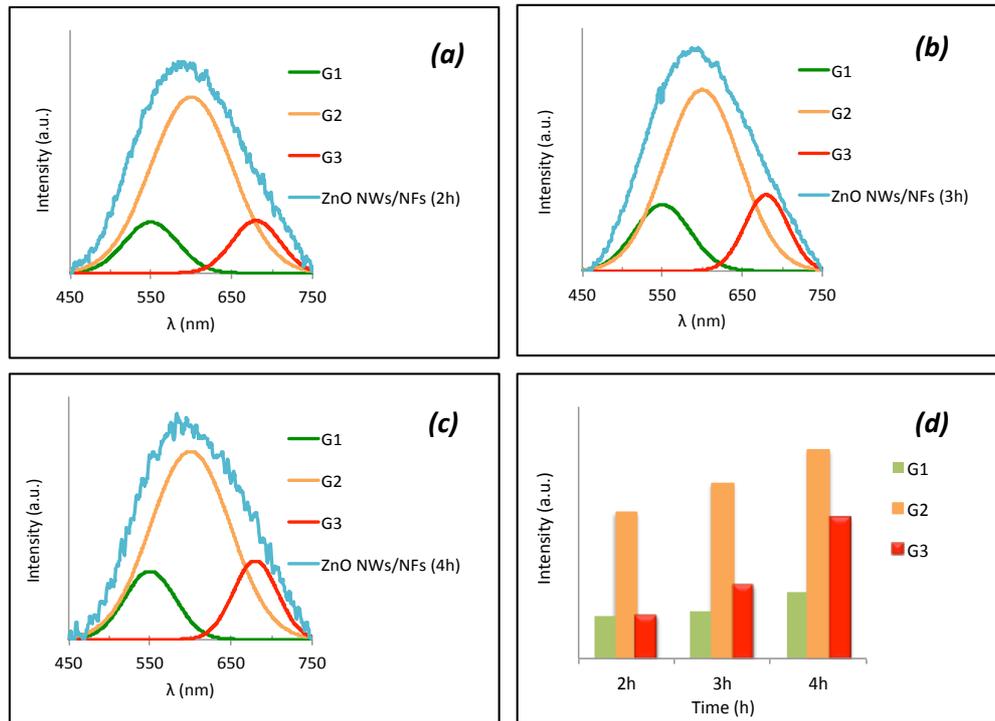


Figure II.21. Décomposition des spectres PL des nanostructures hiérarchiques de ZnO en trois gaussiennes G1, G2 et G3 à différents temps de croissance 2h (a), 3h (b), 4h (c). Évolution de l'intensité des différentes émissions en fonction du temps de croissance (d).

Nous pouvons remarquer une augmentation significative de l'intensité relative aux émissions dans le jaune (G2) et le rouge (G3). Ce phénomène peut être interprété par un accroissement du taux d'oxygène interstitiels et ceux en surface. Ce taux élevé peut être expliqué par la présence d'un milieu riche en oxygène car le procédé hydrothermal se réalise dans un milieu aqueux. Ce qui peut se traduire par une augmentation globale de l'intensité de l'émission dans le domaine du visible au cours du temps de croissance.

Zhou *et al.* ont proposé que la présence de $Zn(OH)_x$ sur la surface est responsable à la fois de l'émission verte et orange [18]. En effet, pendant la croissance, la précipitation de ces groupements d'hydroxydes pourrait se retrouver à la surface des nanofils de ZnO. Donc un temps de croissance long pourrait favoriser, d'une part, la formation de nanofils de ZnO riches en oxygène et, d'autre part, l'augmentation de la concentration de groupes d'hydroxydes ; se traduisant ainsi par une augmentation des intensités relatives au vert (G1) et orange (G2).

Une décomposition gaussienne en fonction de l'énergie (eV), a également été réalisée pour l'émission relative aux défauts de différentes nanostructures (annexe I, Figure A1.2). L'évolution de l'intensité des différentes émissions (G1, G2 et G3) en fonction du temps de croissance présente la même allure obtenue avec les décompositions précédentes en fonction de la longueur d'onde (nm) (Figure II.20 – II.21).

Il est bien connu que le traitement thermique peut améliorer la qualité cristalline des nanofils de ZnO, ainsi que leurs propriétés optiques [19]. Afin d'approfondir notre étude concernant la nature de ces défauts, nous avons réalisé un recuit sous air à 400°C pendant 20 minutes sur des échantillons obtenus après 4h de croissance par les deux méthodes de synthèse. Après une même normalisation que les précédentes mesures, les spectres PL après le recuit (Figure II.22) montrent une diminution de l'intensité des émissions dans le domaine du visible, ce qui signifie qu'un traitement thermique à 400°C influe directement sur l'intensité des défauts des nanostructures de ZnO. Cette diminution peut être liée à l'abaissement du taux de groupements d'hydroxydes car leur température de désorption est égale à 150°C ; et à la diminution de l'émission vert-jaune lors du recuit [20].

Nous pouvons aussi observer que le recuit conduit à un décalage global de l'émission visible vers le rouge. L'étude de Djurišić *et al.* [21] a montré des résultats similaires lors de recuit des nanofils de ZnO sous air ambiant. Ils ont aussi constaté qu'après un recuit à 400°C, le spectre PL présentait une légère diminution dans la bande des défauts avec un décalage de l'émission visible vers le rouge.

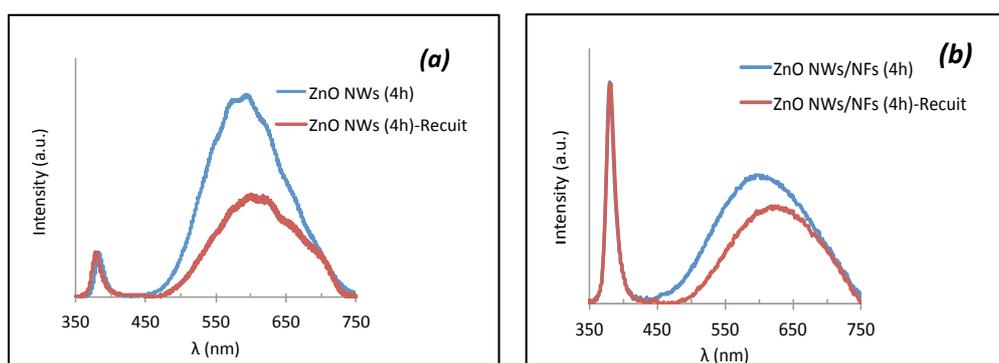


Figure II.22. Comparaison des spectres de PL avant et après le recuit à 400°C sous air : (a) nanofils classiques de ZnO, (b) nanostructures hiérarchiques de ZnO.

Afin de mieux comprendre l'évolution de la concentration des défauts liée au traitement thermique, une déconvolution des émissions dans le domaine du visible en trois gaussiennes a été réalisée. La figure II.23 illustre l'évolution de l'intensité des différentes émissions avant et après le recuit pour les deux types de nanostructures. Nous constatons que les intensités des défauts ont toutes plus ou moins diminué après un traitement thermique à 400°C, signifiant ainsi que l'effet du recuit a éventuellement diminué le taux de lacunes d'oxygène, d'oxygène interstitiels, et de groupements hydroxyles. Dai *et al.* [22] ont aussi expliqué la réduction de l'intensité de l'émission dans le jaune après un recuit dans une atmosphère d'oxygène, par la diminution du nombre d'interstitiels d'oxygène avec l'amélioration de l'ordre structural dans les nanofils de ZnO lors du recuit.

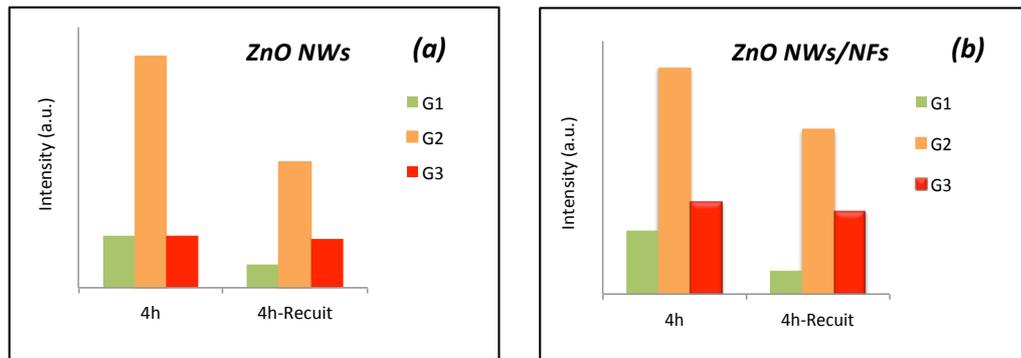


Figure II. 23. Évolution de l'intensité des différentes émissions de nanofils de ZnO recuit et non recuit : (a) nanofils classiques de ZnO, (b) nanostructures hiérarchiques de ZnO.

Chevalier-César *et al.* [23] ont étudié l'effet du recuit sur les nanofils de ZnO synthétisés entre 30min et 6h. Ils ont constaté qu'après un recuit, des échantillons de 4h, 5h et 6h présentait une diminution de la teneur en oxygène. En effet, les nanofils de ZnO synthétisés par voie hydrothermale présentent initialement un taux d'oxygène supérieur au taux de zinc, du fait que la croissance se déroule dans un milieu aqueux riche en oxygène. Pour des temps de croissances élevés, la teneur en oxygène des nanofils de ZnO est supérieure à celle contenue dans l'air ambiant. En conséquence, l'excès d'oxygène sortira des échantillons afin de maintenir un équilibre, la concentration d'oxygène dans l'échantillon est donc diminuée après le recuit. Néanmoins, ils ont observé un effet inverse, pour les

Chapitre II. Synthèses et caractérisations des nanostructures de ZnO

échantillons de 30 min, 1h, 3h de croissance ; le traitement de recuit de ces échantillons conduit à une augmentation de l'intensité de PL, attribuée aux émissions jaune-orange et rouge engendrées par la sorption de l'oxygène pendant le recuit [23].

L'analyse par photoluminescence, nous a permis de déduire que la croissance par la méthode hydrothermale, favorise la formation de nanofils de ZnO riches en oxygènes, en raison du milieu de synthèse ; cependant un traitement de recuit améliore la qualité de l'échantillon en décomposant les hydroxydes de zinc et en réduisant les défauts de structure.

II.4. Conclusion

Nous rapportons dans ce chapitre II une étude des nanostructures de ZnO obtenues via deux méthodes de synthèse à basse température et à faible coût : hydrothermale et électrospinning. Le premier procédé nous permet d'obtenir des réseaux de nanofils verticaux de ZnO, désignés comme « nanostructure classique ». Dans le but d'augmenter le rapport surface / volume, nous avons par la suite élaboré une « nanostructure hiérarchique » en associant les procédés d'électrospinning et hydrothermal : une croissance de nanofils de ZnO sur des nanofibres contenant des nano-cristallites de ZnO en guise de couche tampon.

L'électrospinning est un nouveau procédé développé pendant les travaux de cette thèse. Afin d'obtenir des nanofibres ayant des propriétés structurales et morphologiques appropriées, qui serviront comme couche tampon pour la croissance des nanofils de ZnO par méthode hydrothermale, des études systématiques ont été menées pour optimiser les conditions d'élaboration des nanofibres. Cette première étape est primordiale pour assurer le succès de la croissance des nanofils sur les nanofibres. Les résultats de cette étude nous ont permis de fixer les paramètres optimisés à : 2 g de PVP, 8 kV de tension appliquée, et 700°C de température de calcination.

Les caractérisations structurale, morphologique et optique des différentes nanostructures obtenues, ont été systématiquement réalisées par DRX, MEB et PL. Nous avons constaté qu'avec la couche tampon à base de PVA, nous avons pu obtenir un réseau de nanofils ayant une excellente homogénéité sur une large surface. Nous remarquons aussi, pour les deux méthodes de synthèse, une évolution de morphologie des nanofils, aussi bien en longueur, en diamètre, en fonction du temps de croissance hydrothermale. La caractérisation par MEB a permis aussi de voir que la croissance d'une structure hiérarchique de nanofils de ZnO, présente une densité de nanofils supérieure à celle des nanofils classiques ; elle évolue de 65 à 80 NWs/ μm^2 , respectivement. L'analyse DRX révèle que les nanofils obtenus ont une bonne cristallinité avec une croissance préférentielle suivant l'axe *c*.

Chapitre II. Synthèses et caractérisations des nanostructures de ZnO

Les propriétés optiques, étudiées par l'analyse PL, ont révélé que les spectres des deux morphologies (classique et hiérarchique) présentaient deux émissions principales. La première correspond à l'émission de la transition de la bande interdite de ZnO et se situe dans le domaine de l'ultra violet. La seconde émission se trouvant dans la gamme du visible, est attribuée aux défauts et/ou impuretés localisées dans la structure de ZnO.

La caractérisation PL a montré une augmentation de l'émission visible avec le temps de croissance, ce qui indique une augmentation de la concentration des défauts de la nanostructure de ZnO, correspondant à : l'oxygène interstitiel, des groupes hydroxydes et de l'oxygène adsorbé. Le traitement thermique à 400°C sur les nanofils de ZnO, permet la décomposition des hydroxydes et influe sur la teneur en oxygène interstitiel et en surface.

Ces études nous ont permis d'optimiser les paramètres d'élaboration afin de pouvoir obtenir des nanostructures de ZnO, pour des applications de détection des gaz et de photocatalyseur pour la dépollution des milieux aqueux.

II.5. Références

1. C. Chevalier-César, M. Capochichi-Gnambodoe, Y. Leprince-Wang, *Growth mechanism studies of ZnO nanowire arrays via hydrothermal method*, Appl Phys A, **115** (2014) 953–960.
2. J. G. Strom, Jr., and H. Won Jun, *Kinetics of Hydrolysis of Methenamine*, J. Pharm. Sc, **69** (1980) 1261–1263.
3. Y. Cui and C. M. Lieber, *Functional Nanoscale Electronic Devices Assembled Using Silicon Nanowire Building Blocks*, Science New Series, **291** (2001) 851-853.
4. H. Zhitao, L. Sisi, C. Jinkui, and C. Yong, *Controlled growth of well-aligned ZnO nanowire arrays using the improved hydrothermal method*, J. Semicond **34** (2013) 063002-063008.
5. M. Kashif, M. N. Akhtar, N. Nasir, and N. Yahya, *Versatility of ZnO Nanostructures*, Adv Struct Mater, **5** (2010) 219-244.
6. S. Sadjadi, M. Eskandari, *ZnO nanorods as an efficient catalyst for the synthesis of imidazo [1,2-*a*] azines and diazines*, Monatsh Chem, **143** (2012) 653–656.
7. M.F. Meléndrez, C. Vargas-Hernández, *Ultrasound assisted synthesis of ZnO nanorods on flexible substrates*, Superficies y Vacío, **26** (2013) 100-106.
8. B. Postels, H.H. Wehmann, A. Bakin, M. Kreye, D. Fuhrmann, J. Blaesing, A. Hangleiter, A. Krost and A. Waag, *Controlled low-temperature fabrication of ZnO nanopillars with a wet-chemical approach*, Nanotechnology, **18** (2007) 195602-195609.
9. S. Chuangchote, T. Sagawa, S. Yoshikawa, *Electrospinning of Poly(vinyl pyrrolidone): effects of solvents on electrospinnability for the fabrication of Poly(*p*-phenylene vinylene) and TiO₂ nanofibers*, J. Appl. Polym. Sci, **114** (2009) 2777–2791.
10. Sachiko Sukigara, Milind Gandhi, Jonathan Ayutsede, Michael Micklus, Frank Ko, *Regeneration of Bombyx mori silk by electrospinning—part 1: processing parameters and geometric properties*, Polymer, **44** (2003) 5721–5727.
11. C. Zhang, X. Yuan, L. Wu, Y. Han, J. Sheng, *Study on morphology of electrospun poly(vinyl alcohol) mats*, Eur. Polym. J, **41** (2005) 423–432.
12. S. A. Studenikin, N. Golego, and M. Cocivera, *Fabrication of green and orange photoluminescent, undoped ZnO films using spray pyrolysis*, J. Appl. Phys, **84** (1998) 2287-2294.
13. D. Li, Y. H. Leung, A. B. Djurišić, Z. T. Liu, M. H. Xie, S. L. Shi, and S. J. Xu, *Different origins of visible luminescence in ZnO nanostructures fabricated by the chemical and evaporation methods*, Appl. Phys. Lett, **85** (2004) 1601-1605.

14. W.M. Kwok, A.B. Djurišić, Y.H. Leung, W.K. Chan, and D.L. Phillips, *Time-resolved photoluminescence from ZnO nanostructures*, *Appl. Phys. Lett.*, **87** (2005) 223111-223114.
15. B. Panigrahy, M. Aslam, D. Shanker Misra, M. Ghosh, and D. Bahadur, *Defect-Related Emissions and Magnetization Properties of ZnO Nanorods*, *Adv. Funct. Mater.*, **20** (2010) 1161–1165.
16. R.B.M. Cross, M.M. De Souza and E.M. Sankara Narayanan, A low temperature combination method for the production of ZnO nanowires, *Nanotechnology*, **16** (2005) 2188–2192
17. M. Gomi, N. Oohira, K. Ozaki and M. Koyano, *Photoluminescent and Structural Properties of Precipitated ZnO Fine Particles*, *The Japan Society of Applied Physics*, **42** (2003) 481–485.
18. H. Zhou, H. Alves, D. M. Hofmann, W. Kriegseis, B. K. Meyer, G. Kaczmarczyk, and A. Hoffmann, *Behind the weak excitonic emission of ZnO quantum dots: ZnO/Zn(OH)₂ core-shell structure*, *Appl. Phys. Lett.*, **80** (2002) 210-212.
19. Y. Sun, G.M. Fuge, N.A. Fox, D.J. Riley, and M.N.R. Ashfold. *Synthesis of aligned arrays of ultrathin ZnO nanotubes on Si wafer coated with a thin ZnO film*. *Adv Mater*, **17** (2005) 2477–2481.
20. W.M. Kwok, A.B. Djurišić, Y.H. Leung, D. Li, K.H. Tam, D.L. Philips, and W.K. Chan, *Influence of Annealing on stimulated emission in ZnO nanorods*, *Appl. Phys. Lett.*, **89** (2006) 183112-183115.
21. A.B. Djurišić, Y.H. Leung, K.H. Tam, Y.F. Hsu, L. Ding, W.K. Ge, Y.C. Zhong, K.S. Wong, W.K. Chan, H.L. Tam, K.W. Cheah, W.M. Kwok, and D.L. Philips, *Defect emissions in ZnO nanostructures*, *Nanotechnology*, **18** (2007) 095702-095710.
22. L. Dai, X.L. Chen, W.J. Wang, T. Zhou and B.Q. Hu, *Growth and luminescence characterization of large-scale zinc oxide nanowires*, *J. Phys. Condens. Matter*, **15** (2003) 2221–2226.
23. C. Chevalier-César, M. Capochichi-Gnambodoe, F. Lin, D.P. Yu, and Y. Leprince-Wang, *Effect of growth time and annealing on the structural defect concentration of hydrothermally grown ZnO nanowires*, *AIMS Materials Science*, **3** (2016) 562-572.

Détection de gaz par les nanostructures de ZnO

Dans le chapitre III, nous allons comparer les propriétés de détecteur de gaz pour des capteurs à base des nanofils de ZnO. L'étude concernera les deux nanostructures de ZnO que nous avons synthétisées et décrites au chapitre II, à savoir le réseau vertical de nanofils de ZnO (ZnO NWs) et les nanofils de ZnO sur les nanofibres (ZnO NWs/NFs). Le substrat utilisé dans les deux cas est le silicium.

La première partie sera consacrée à la description des capteurs de gaz à base de semi-conducteur. En nous basant sur la littérature, nous mettrons en évidence les principales caractéristiques du capteur de gaz ainsi que le principe d'interaction gaz/capteur.

Par la suite, nous présenterons le système de mesure élaboré par nos soins pour l'étude des propriétés du capteur de gaz à base de nanofils de ZnO sur différents gaz réducteurs tels que l'éthanol, l'acétone et l'ammoniac.

Les propriétés de détecteur de gaz des nanostructures de ZnO sont mises en évidence par analyses spectroscopiques UV-Visible et par photoluminescence (PL).

III.1. Définition d'un capteur de gaz à semi-conducteurs

Un capteur de gaz est un dispositif de mesure qui a pour rôle de détecter et avertir la présence d'un gaz. Il permet de transformer une information chimique, comme la concentration ou la composition d'un échantillon à analyser, en un signal facilement mesurable grâce à une modification d'une ou plusieurs des propriétés du matériau hôte (semi-conducteur) telles que la conductivité en surface, l'absorption spectroscopique, etc. Ce système peut jouer un rôle important notamment dans les lieux où le risque de fuites de gaz est élevé.

Chapitre III. Détection de gaz par les nanostructures de ZnO

En raison de leur faible coût, de leur relative simplicité, de leur possibilité de miniaturisation et de leur bonne sensibilité, les semi-conducteurs à base d'oxydes métalliques ont été largement étudiés comme matériaux hôtes pour les capteurs de gaz. Les oxydes métalliques possèdent une large gamme de propriétés électroniques et physico-chimiques qui sont souvent très sensibles au changement de leur environnement chimique. Leur principe de détection est essentiellement basé sur la variation de la résistance de la surface du semi-conducteur qui est engendrée par la fluctuation de la densité des espèces électroniques lors de l'adsorption des molécules de gaz à la surface du matériau hôte.

L'idée d'utiliser le semi-conducteur comme matériau sensible au gaz remonte à 1952 lorsque Brattain et Bardeen ont d'abord signalé des effets sensibles au gaz sur le germanium [1]. Plus tard, en 1962, Seiyama *et al.* ont découvert l'effet de détection de gaz sur les autres oxydes métalliques [2]. Ces travaux ont donné lieu par la suite à un développement et à une commercialisation d'une multitude de capteurs à base d'oxydes métalliques pour la détection de différents gaz.

Il existe deux grandes familles d'oxydes métalliques. La première concerne les semi-conducteurs de type p dont les porteurs de charges sont des trous. Leur conductivité augmente avec la pression d'oxygène. Mais, ils sont relativement instables à cause de leur tendance à échanger facilement les oxygènes de leur réseau avec ceux de l'air. C'est la raison pour laquelle les capteurs à semi-conducteurs de type p ne sont utilisés que comme capteurs d'oxygène à haute température. La seconde famille regroupe les semi-conducteurs de type n dont les porteurs de charges sont des électrons. Leur conductivité diminue avec la pression d'oxygène. Ces oxydes métalliques de la seconde famille remplissent la majorité des applications de capteurs de gaz car ils sont plus stables et ont des propriétés plus favorables à la chimisorption (mécanisme prédominant dans ce type de capteurs de gaz).

III.2. Principales caractéristiques des capteurs de gaz

En présence d'un gaz, le capteur à base d'un semi-conducteur doit répondre à quelques exigences qui le rendent performant. Les principales grandeurs caractéristiques qui décrivent la performance d'un capteur de gaz sont : la sensibilité, la sélectivité, la stabilité et la réversibilité, ainsi que le temps de réponse et la reproductibilité. Ces grandeurs caractéristiques peuvent être définies en fonction de paramètres mesurables comme par exemple la transmittance (T), la résistance (R), etc.

- Sensibilité

La sensibilité d'un capteur est l'expression de la variation de sa réponse (la grandeur mesurée) en fonction de la variation de la concentration de gaz. Dans des conditions de paramètres tels que la température ou la pression, bien précisés, elle peut être définie par la relation suivante :

$$\text{Sensibilité} = \frac{\Delta X}{\Delta C} \quad (\text{III.1})$$

où X est la grandeur mesurée de la réponse du capteur (par exemple une résistance, un flux d'intensité lumineuse, ou encore une transmittance), C est la concentration du gaz.

Un capteur de gaz est dit sensible si une petite variation de concentration de gaz peut entraîner une importante variation de la grandeur mesurée (Équations III.2 et III.3). Dans la pratique, on se réfère souvent à la réponse relative du capteur en intégrant la notion du milieu de mesure sans et avec le gaz, car les réponses des capteurs sont souvent non linéaires.

$$\text{Réponse} = \frac{R_{air}}{R_{gaz}} \quad (\text{Pour un gaz réducteur}) \quad (\text{III.2})$$

$$\text{Réponse} = \frac{R_{gaz}}{R_{air}} \quad (\text{Pour un gaz oxydant}) \quad (\text{III.3})$$

avec R représentant la résistance du capteur.

- **Sélectivité**

La sélectivité des semi-conducteurs d'oxyde métallique est définie comme étant le rapport de la sensibilité d'un gaz par rapport à celle d'un autre gaz dans les mêmes conditions [3]. Cela signifie qu'un capteur est dit sélectif si sa sensibilité à un gaz est très peu influencée par la présence d'autres gaz.

Les capteurs de gaz à semi-conducteurs présentent souvent une sélectivité médiocre car leur fonctionnement dépend essentiellement de l'oxygène adsorbé quel que soit l'environnement gazeux dans lequel ils se trouvent.

- **Stabilité**

Un capteur de gaz est dit stable lorsque, pour des conditions fixes, il fournit une valeur de ligne de base constante. Cette propriété est souvent liée aux problèmes survenus en cours du fonctionnement de capteur, ce qui engendre par la suite une variation de la ligne de base avec le temps. La stabilité peut être aussi liée aux conditions expérimentales.

- **Réversibilité**

Les dérives de la ligne de base exprimées dans le paragraphe précédent peuvent aussi être un problème de réversibilité du capteur. Cette dernière est définie par la capacité du capteur à revenir à son état initial après dégazage. La réversibilité est donc un paramètre important à vérifier en terme de performance d'un capteur de gaz.

- **Temps de réponse et de recouvrement**

Le temps de réponse est celui nécessaire pour un capteur de réagir à un événement environnemental tels que : l'injection de gaz, le changement de température, etc. L'estimation de ce temps est souvent assez difficile et complexe car il dépend de plusieurs

Chapitre III. Détection de gaz par les nanostructures de ZnO

paramètres tels que la concentration de gaz injecté, le débit ou encore la configuration de l'enceinte de mesure.

Le temps de recouvrement représente le temps mis par le capteur pour revenir dans sa configuration initiale une fois que l'évènement environnemental cesse (retrait du gaz cible).

- Reproductibilité

La reproductibilité d'un capteur de gaz est caractérisée tout d'abord par la capacité de celui-ci à reproduire les mêmes résultats de mesures successives dans la même atmosphère gazeuse, et cela quels que soient le nombre de mesures réalisés et le temps entre les mesures. La reproductibilité est basée essentiellement sur le temps de réponse et de recouvrement mais aussi sur la sensibilité. D'un autre point de vue, la reproductibilité peut être aussi définie par la possibilité à produire deux capteurs ayant les mêmes caractéristiques physiques et géométriques, afin de pouvoir produire des résultats identiques de détection. On parle alors de reproductibilité technologique du capteur.

III.3. Principe de détection de gaz

Le principe d'interaction entre le gaz et le matériau sensible d'un capteur de gaz à semi-conducteur consiste à traduire une information chimique via des mesures de changement des caractéristiques du matériau sensible. La collision de la molécule gazeuse avec le capteur, engendre une dissipation d'énergie. Ce phénomène est dit « Adsorption ». Cette interaction est principalement basée sur des réactions d'oxydo-réduction qui font intervenir des échanges d'électrons entre le gaz et le matériau sensible. L'adsorption est aussi connue pour être un phénomène exothermique qui se produit avec un dégagement de chaleur et pourrait conduire à un échauffement du capteur.

L'adsorption est définie comme le passage d'espèces chimiques d'une phase gazeuse (appelé aussi adsorbat), vers la surface de l'oxyde métallique (adsorbant) grâce à des sites d'adsorption que sont les atomes d'oxygène ou de métal. Le processus inverse est la désorption. Cette définition s'applique à tout type d'adsorbat qu'ils soient ionisés ou non et à

toutes les surfaces d'absorbant.

Selon la nature des interactions qui retiennent l'adsorbat sur la surface de l'adsorbant, l'adsorption peut être classée en deux familles : la chimisorption et la physisorption.

III.3.1. L'adsorption chimique (chimisorption)

L'adsorption chimique ou chimisorption met en jeu des énergies de liaison importantes, du type de liaisons covalentes, ioniques ou métalliques entre les espèces chimiques adsorbées et l'adsorbant. Elle s'accompagne d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées. Elle est souvent irréversible (ou difficilement réversible). L'énergie d'adsorption est supérieure à $80 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, ce qui conduit à une désorption difficile.

Contrairement à l'adsorption physique qui peut agir en monocouche ou multicouches, l'adsorption chimique agit uniquement sur une couche mono-moléculaire car la présence des liaisons de valence entre l'adsorbat et l'adsorbant exclut la possibilité de couches multimoléculaires.

La chimisorption peut s'accomplir en deux types d'actions : soit elle peut être dissociative (ionosorption) où la molécule chimisorbée peut être dissociée sur la surface du matériau sensible, pour se retrouver à la surface sous forme d'ion et cela pour une température assez élevée ; soit elle peut être moléculaire (non dissociative) et se dépose directement sur la surface du matériau sensible.

En considérant les lois de la cinétique de chimisorption, la vitesse d'adsorption des molécules gazeuses est proportionnelle à la pression partielle p_{gaz} (ou la concentration) de gaz et au nombre de sites d'adsorption inoccupés selon l'équation suivante :

$$\left(\frac{d\theta}{dt} = k_{ads}(1 - \theta)\right) p_{gaz} \quad (\text{III.4})$$

où θ correspond au taux de recouvrement de la surface et k_{ads} représente la constante

Chapitre III. Détection de gaz par les nanostructures de ZnO

d'adsorption donnée par l'équation d'Arrhenius :

$$k_{ads} = A_{ads} \exp\left(\frac{E_A}{RT}\right) \quad (III.5)$$

avec A_{ads} : Facteur pré-exponentiel, aussi nommé facteur de fréquence. Ce facteur est proportionnel à la fréquence des chocs entre molécules.

E_A : Énergie d'activation de l'adsorption,

R : Constante des gaz parfaits ($8,34 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$),

T : Température de l'atmosphère.

Tandis que le taux de désorption est proportionnel au nombre de sites occupés selon la loi suivante :

$$\frac{d\theta}{dt} = k_{des}\theta \quad (III.6)$$

où k_{des} représente la constante de désorption définie par la formule suivante :

$$k_{des} = A_{des} \exp\left(\frac{E_D}{RT}\right) \quad (III.7)$$

avec A_{des} : Facteur pré-exponentiel,

E_D : Énergie d'activation de la désorption.

Le taux net d'adsorption peut donc être décrit par l'équation :

$$\frac{d\theta}{dt} = k_{ads}(1 - \theta)p_{gaz} - k_{des}\theta \quad (III.8)$$

Le résultat de l'équation, lorsque θ converge $\frac{d\theta}{dt} = 0$ est :

$$\theta = \frac{p_{gaz}}{p_{gaz} + \frac{k_{des}}{k_{ads}}} ; \theta = f(p_{gaz}, T) \quad (III.9)$$

L'équation (6) représente l'isotherme de Langmuir. Celui-ci montre que tous les processus d'adsorption et de désorption dépendent non seulement de la nature de l'adsorbat et de l'adsorbant, mais aussi de la disponibilité des adsorbants (pression partielle) et de la température. Il est à souligner que les observations ci-dessus ne sont correctes que pour l'adsorption et la désorption de monocouches gazeuses sur des surfaces de solides.

III.3.2. L'adsorption physique (physisorption)

L'adsorption physique ou physisorption met en jeu des liaisons faibles, du type de forces de Van der Waals entre les espèces chimiques adsorbées et l'adsorbant. Ces liaisons sont de faibles énergies et se produisent à des températures assez basses et voisines du point d'ébullition de la phase adsorbée. Elle est en général réversible et on peut la comparer au dépôt de buée sur une paroi froide. L'équilibre est obtenu lorsque les vitesses d'évaporation et de condensation sont égales. L'adsorption physique est donc favorisée à basse température.

La physisorption a lieu à une distance relativement grande de la surface (adsorbant). Une molécule gazeuse (adsorbat) s'approchant de la surface, sera légèrement polarisée et induit un dipôle équivalent dans l'adsorbant. Cette liaison dipôle - dipôle entre gaz et surface du semi-conducteur produit une énergie d'interaction ΔE de l'ordre de $0 - 30 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

La physisorption est la première étape dans l'interaction entre un gaz et la surface d'un solide. Soumise à des conditions énergétiques appropriées, la physisorption peut évoluer vers une réaction de chimisorption. En effet, les molécules passeront d'un état à un autre parce que les réactions subissent une évolution en terme d'énergie.

Sous certaines conditions, l'espèce adsorbée en surface a la capacité de quitter le matériau. Ce phénomène est la désorption.

III.3.3. Désorption

La désorption consiste en la libération de la molécule adsorbée de la surface du matériau. L'adsorption physique est totalement réversible car ce phénomène se réalise avec de très faibles énergies de liaisons entre l'adsorbat et l'adsorbant, contrairement à l'adsorption chimique où la molécule gazeuse est fortement liée à la surface du semi-conducteur. Cette dernière va donc demander une énergie plus importante pour être libérée, ce qui va rendre la désorption difficile, et pourra être même irréversible si l'énergie de désorption n'est pas atteinte.

Il existe plusieurs mécanismes de désorption qui peuvent être parfois accompagnés d'une recombinaison d'espèces :

– Désorption atomique simple

C'est la capacité d'un atome de quitter le matériau et retourner dans sa phase gazeuse initiale car l'atome possède suffisamment d'énergie cinétique pour être désorbé.

– Désorption avec recombinaison d'Eley-Rideal [4]

Un atome ou une molécule issu(e) de la phase gazeuse aura la capacité d'entrer en collision avec un autre atome ou une molécule déjà adsorbé(e) à la surface du matériau en créant une liaison chimique entre les deux espèces. La nouvelle espèce ainsi créée pourra par la suite être désorbée de la surface.

– Désorption avec recombinaison de Langmuir-Hinshelwood [5]

Ce mécanisme consiste à mettre en jeu deux espèces adsorbées auparavant sur la surface qui sont en équilibre thermique avec la surface, et peuvent diffuser et se recombiner afin de produire une nouvelle espèce qui pourra subir une désorption rapide. Ce phénomène aura lieu uniquement si une des deux espèces a l'énergie nécessaire pour migrer vers l'autre. Cette désorption nécessite des réactions à haute température afin de pouvoir rompre les liaisons avec la surface.

La figure III.1 résume les différents phénomènes de désorption.

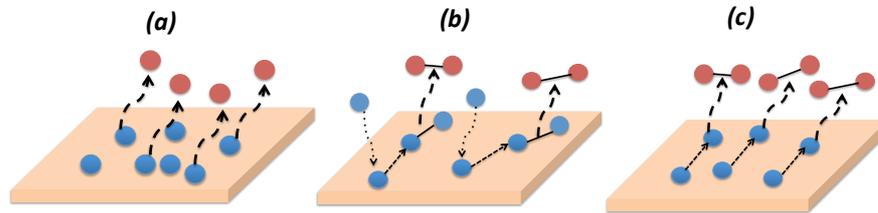


Figure III.1. Différents mécanismes de désorption : (a) Phénomène de désorption simple, (b) Désorption avec recombinaison d'Eley-Rideal, (c) Désorption avec recombinaison de Langmuir-Hinshelwood.

III.4. Les principaux paramètres d'influence sur les capteurs de gaz à base d'oxyde semi-conducteur

La performance de détecteur de gaz peut être influencée par de nombreux paramètres qui agissent sur les molécules adsorbées.

III.4.1. Présence des atomes d'oxygène

Pour les capteurs à base d'oxyde semi-conducteur, l'oxygène joue un rôle primordial dans les réactions des espèces gazeuses. Ceci est dû au fait que, d'une part, la détection est essentiellement basée sur la variation de la concentration en oxygène à la surface du matériau sensible ; et d'autre part, l'oxygène est très actif et présent de façon abondante dans l'air (~ 21%). L'oxygène peut s'adsorber sous plusieurs formes suivant la température du milieu :

- De la température ambiante jusqu'à environ 150°C, l'oxygène est présent à la surface de l'oxyde métallique et sa sorption sera sous forme de physisorption :

Chapitre III. Détection de gaz par les nanostructures de ZnO



- De 150°C à 500°C, l'oxygène sera chimisorbé sous la forme d' O_{ads} :

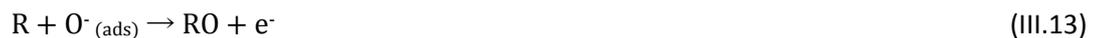


- Pour une température supérieure à 500°C, à cause de l'instabilité de l'oxygène, il va se lier au matériau sensible et sera sous la forme $O_{(\text{ads})}^{2-}$:



L'adsorption de l'oxygène va conduire à une variation de la concentration des électrons au niveau de la surface du semi-conducteur. Cette modification dépend essentiellement de la nature de l'oxyde métallique utilisé (type n ou type p). Pour des semi-conducteurs de type n , les électrons de la BC du semi-conducteur vont être captés par les atomes d'oxygènes adsorbés à la surface du matériau sensible. Ce phénomène entraîne l'apparition d'une zone d'appauvrissement en électrons à la surface du semi-conducteur appelée zone de déplétion. La déplétion électronique observée provoque une augmentation apparente de la résistivité (diminution de la conductivité). Tandis que pour des semi-conducteurs de type p , le comportement est inverse au phénomène décrit ci-dessus [6].

La mission de l'oxygène adsorbé dépend en particulier de la nature de gaz cible (oxydant ou réducteur) mais aussi de la nature du semi-conducteur (type n ou type p). Un gaz réducteur R va réagir avec les espèces d'oxygène en surface et la réaction peut aboutir à une diminution de la quantité d'ions O^- et O^{2-} en surface. La réaction peut être décrite comme suit :



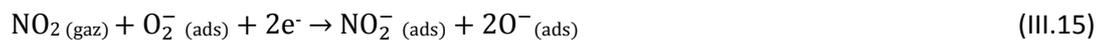
Les électrons capturés précédemment par le semi-conducteur de type n , vont modifier la concentration des porteurs libres dans la zone de déplétion entraînant une augmentation de la densité électronique qui sera traduite par une augmentation de la conductivité du matériau

sensible.

En ce qui concerne un gaz oxydant, peu de travaux décrivent le mécanisme d'adsorption dans la littérature. En fait, pour un semi-conducteur de type n , le gaz cible va réagir avec les électrons, entraînant une diminution de la densité électronique à la surface du matériau sensible, ce qui sera traduit par une diminution de la conductivité.

Pour un semi-conducteur de type p qui est caractérisé par une conduction lacunaire, le gaz oxydant va réagir en premier lieu avec les électrons de la BC du semi-conducteur, ensuite avec ceux de la BV, engendrant ainsi une augmentation de lacune qui sera traduite par une augmentation de la conductivité.

Shouli *et al.* [7] ont étudié l'exposition d'un capteur de gaz à base de ZnO avec du dioxyde d'azote (NO_2). Ce gaz cible peut non seulement capturer les électrons du semi-conducteur en raison de sa plus grande propriété électrophile, mais aussi réagir avec l'ion oxygène adsorbé conduisant à la formation de NO_2^- adsorbé, le mécanisme de la réaction peut être décrit comme suit :



Les réactions ci-dessus contribuent à la diminution de la concentration des électrons en surface du ZnO ; ce qui entraîne une augmentation de sa résistance. De plus, $\text{NO}_2^- (\text{ads})$ peut réagir avec O^-_{ads} comme suit :



Le NO_2 obtenu va à nouveau capter des électrons et il se produit ainsi une réaction cyclique :



Les auteurs ont ainsi démontré que ces séries de réactions ont entraîné une diminution supplémentaire de la concentration d'électrons en surface du ZnO, conduisant à une diminution de la conductivité du matériau sensible.

III.4.2. Effet de la température et de l'humidité

Comme nous l'avons relevé auparavant, la température intervient dans les principaux mécanismes physico-chimiques (adsorption et désorption) qui se déroulent à la surface des oxydes métalliques. La plupart des capteurs à base d'oxydes métalliques sont plus performants à des températures supérieures à 200°C. Ceci peut être expliqué par le fait que le transfert de charge augmente avec la température de travail, favorisant la cinétique de la réaction chimique ; ce qui se traduit par une amélioration de la sensibilité du capteur. Néanmoins Bie *et al.* [8] ont montré que l'effet de la température au delà d'un certain degré diminuait la réponse du capteur (Figure III.2 (a)) ; ceci pourrait être dû à la désorption concurrente de l'oxygène chimisorbé, engendrant ainsi la limite du capteur à de très hautes températures.

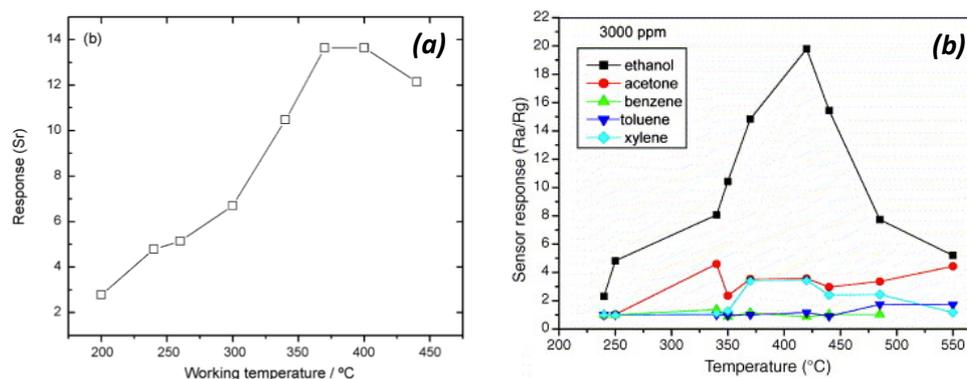


Figure III.2. (a) Réponse à 50 ppm d'éthanol du capteur à base d'oxyde métallique en fonction de la température de travail [8]. (b) Évolution de la réponse du capteur en fonction de la température pour différents gaz [9].

D'autres auteurs ont montré qu'un capteur gazeux présentait une température de fonctionnement optimale pour chaque espèce gazeuse, la température apparaissant ainsi comme un paramètre essentiel pour l'amélioration de la sélectivité du capteur par rapport au gaz cible. Xu *et al* [9] ont analysé la performance du capteur de gaz à base de ZnO sur différentes atmosphères gazeuses (Figure III.2 (b)), et qui illustre clairement la capacité du capteur ainsi que sa sélectivité.

Cependant, l'application d'un capteur de gaz à des températures supérieures à 100°C, conduit à une consommation importante d'énergie et aussi à la manifestation de phénomènes de convection thermique au niveau du système. De ce fait, nos travaux de recherche se sont notamment focalisés sur le fonctionnement d'un capteur de gaz à base d'oxyde métallique à des températures inférieures à 100°C.

L'humidité joue aussi un rôle très important sur l'adsorption des gaz. La variation de ce paramètre dépend essentiellement des conditions climatiques et des conditions de mesure. Plusieurs études ont montré que les capteurs de gaz à semi-conducteurs sont sensibles à la vapeur d'eau et leur réponse aux gaz combustibles peut être affectée par l'humidité ambiante [10,11]. En effet, la vapeur d'eau sera adsorbée au niveau de la surface du semi-conducteur et va se dissocier pour donner lieu à des groupements d'hydroxyles OH^- . Ce dernier va agir en tant que donneur, conduisant à une augmentation de la conductivité. D'autres auteurs ont montré qu'en présence de vapeur d'eau, le groupement OH^- peut avoir un rôle de catalyseur pour la décomposition de la molécule gazeuse et jouer sur l'augmentation de la sensibilité du capteur [12,13].

III.5. Adsorption de différents gaz réducteurs

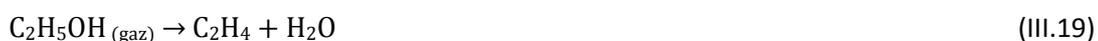
III.5.1. Adsorption de l'éthanol

La détection précise de la vapeur d'alcool est un domaine d'importance commerciale. L'application la plus commune des capteurs d'alcool est de détecter le niveau de vapeur d'éthanol dans l'haleine humaine (alcootest), qui est corrélé avec la concentration d'alcool dans le sang. Les capteurs de gaz à base d'oxyde métallique se sont avérés très utiles pour détecter la vapeur d'éthanol.

Le mécanisme de détection de l'éthanol par les capteurs de gaz à base de ZnO peut être expliqué par deux voies d'oxydation différentes à des températures supérieures à 150°C. La

Chapitre III. Détection de gaz par les nanostructures de ZnO

première voie implique l'oxydation de l'éthanol par déshydrogénation pour former un intermédiaire CH_3CHO ; et la seconde voie implique la déshydratation de l'éthanol en C_2H_4 (Équations III.18 et III.19) [14,15]. La sélectivité pour ces deux réactions est déterminée par les propriétés acide-base de la surface de l'oxyde métallique. Le processus de déshydrogénation est plus probable sur les surfaces basiques d'oxyde, tandis que la déshydratation est favorisée sur les surfaces acides. En outre, les processus de déshydrogénation ont habituellement lieu à des températures plus élevées que les processus de déshydratation.



Rao *et al.* [16] ont étudié le mécanisme de l'oxydation de l'éthanol sur les surfaces de ZnO. A environ 300°C , l'éthanol subit une déshydrogénation pour former l'intermédiaire d'acétaldéhyde (CH_3CHO) et produit un atome d'hydrogène adsorbé. Les atomes d'hydrogène adsorbés sont ensuite oxydés sur la surface de ZnO. Les protons générés s'associent aux ions oxygène adsorbés en surface formant OH (ads). Deux groupes OH adsorbés se condensent et éliminent une molécule d'eau, laissant un anion d'oxygène adsorbé. Au cours du processus de déshydrogénation ci-dessus, un électron sera libéré dans la bande de conduction de ZnO. Le processus global de déshydrogénation est résumé comme suit :



Le ZnO est connu pour être un oxyde de base, alors que le SnO_2 présente des propriétés acides ainsi que des propriétés basiques. Pour le ZnO, seule la déshydrogénation en CH_3CHO intermédiaire est attendue ; tandis que la déshydratation en C_2H_4 en plus de la déshydrogénation se produira pour les hétérostructures $\text{SnO}_2 / \text{ZnO}$. A des températures élevées, les intermédiaires CH_3CHO et C_2H_4 peuvent réagir avec des ions oxygène pour produire du CO_2 et de l'eau (Équations III.25 et III.26) [17,18].



Néanmoins, ces réactions peuvent être suivies par un caractère irréversible, ce phénomène est garanti par la ré-adsorption de l'oxygène ambiant impliquant des électrons de la BC du semi-conducteur.

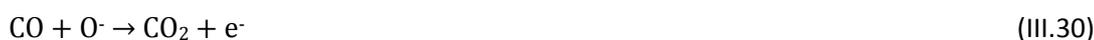
III.5.2. Adsorption de l'acétone

Classé comme un produit toxique, l'acétone est un composé organique hautement volatil (COV), qui est facilement absorbé par les voies pulmonaires des humains. L'exposition de l'être vivant à une forte concentration d'acétone est dangereuse et peut entraîner des troubles du métabolisme, irritation oculaire et des muqueuses. Il est donc nécessaire de contrôler son utilisation et de pouvoir le détecter pour l'éliminer des milieux de vie.

La détection d'acétone par une surface semi-conductrice a été beaucoup étudiée dans la littérature. Lorsque le ZnO est exposé à l'acétone gaz réducteur (CH_3COCH_3), les molécules d'acétone réagiront avec des O^- espèces adsorbées sur la surface de ZnO pour former le CO_2 et H_2O , ce qui conduit à l'augmentation de la concentration de porteur et à la diminution de la résistance électrique :

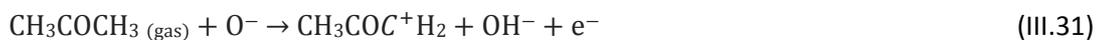


Hsu *et al.* [19] ont pu décrire en détail le mécanisme de décomposition de l'acétone à 300°C (Équations III.28 - III.30), qui consiste à rompre la liaison de carbone entre les groupements de carbonyle et celle du méthyle de l'acétone [20,21].



Jia *et al.* [22] ont proposé une autre réaction de décomposition de l'acétone à 230°C, par le

biais des espèces ioniques:



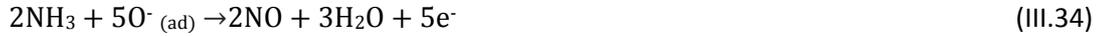
Il est à souligner que toutes ces réactions sont encore bien méconnues et les intermédiaires de réaction sont encore mal identifiés pour se prononcer de façon certaine sur un des mécanismes.

III.5.3. Adsorption de l'ammoniac

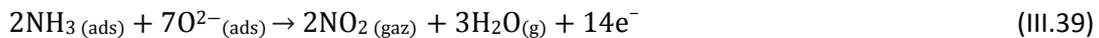
L'ammoniac est produit et utilisé largement dans de nombreuses industries chimiques, les usines d'engrais, les systèmes de réfrigération, les centrales électriques d'incendie, etc. Une fuite de ce gaz dans le système peut entraîner des dangers pour la santé des personnes. L'ammoniac est un gaz nocif et toxique [23,24]. L'exposition d'humains à de fortes doses sur de longues durées peut provoquer des maladies pulmonaires chroniques, des irritations et même des brûlures des voies respiratoires. Par conséquent, toutes les industries travaillant sur l'ammoniac devraient avoir un système d'alarme de détection et d'avertissement lorsque la concentration atteint un seuil dangereux. La valeur limite d'exposition professionnelle de court terme (VLEP CT) est d'environ 50 ppm pour environ 15 min d'exposition.

Pour toutes les raisons évoquées et en vue d'éradiquer le risque que la pollution chimique peut provoquer, il est important de développer des capteurs d'ammoniac.

En général, la décomposition de l'ammoniac en présence de ZnO va conduire au dégagement des molécules d'eau [25, 26]. L'oxydation de l'ammoniac peut suivre plusieurs réactions concurrentielles sur la surface de l'oxyde métallique. Takao *et al.* ont proposé les réactions d'oxydation du NH_3 à des températures de 530°C [27] :



Klinbumrung *et al.* [28] ont étudié les performances de capteur à base de SnO_2 à 350°C , sur la détection de l'ammoniac dans lequel l'ammoniac sera décomposé en molécules d'eau et de dioxyde d'azote suivant la réaction suivante :



Cependant, Klinbumrung *et al.* ont constaté qu'à une température de travail de plus de 350°C , la vitesse de désorption de l'ammoniac est dominante et la sensibilité de détection est donc réduite. Ceci est dû au fait qu'avec une augmentation de la température de fonctionnement, une grande quantité de NH_3 est oxydée, et les électrons générés diffusent alors vers la zone d'épuisement. Cela conduit l'oxygène adsorbé à se désorber de la surface du capteur d'oxyde métallique.

III.6. Dispositif et méthodes expérimentaux

Le procédé de détection des gaz a été suivi de façon *in situ* par un spectrophotomètre UV-Vis (Maya Pro 2000 - Ocean Optics), équipé d'une sonde en fibre optique (FO) (Figure III.3). Les mesures des spectres d'absorbance ont été effectuées dans une gamme spectrale de 300 à 700 nm. Le procédé consiste à utiliser un dessiccateur de volume 12 litres posé sur une plaque chauffante et constitué d'un porte-échantillon pour le maintien de notre capteur à gaz, d'un couvercle du dessiccateur présentant un passage étanche afin de faire passer le gaz et la FO qui sera reliée directement au spectrophotomètre UV-Vis. Nous précisons que les mesures effectuées sont en mode de réflectance, ce qui signifie que nous mesurons l'intensité réfléchie par la surface de l'échantillon (I_R) par rapport à l'intensité initiale (I_0), qui nous permettent par la suite de déterminer la valeur de l'absorbance (A) suivant l'équation III.40. La température de chauffage était de 90, 70 et 60°C pour l'éthanol, l'acétone et l'ammoniac respectivement. La température correspondante à l'intérieur du dessiccateur était d'environ 60, 40 et 30°C.

Les mesures de détection de gaz ont été toutes réalisées avec des nanofils de ZnO de 4h de croissance et ayant subi un recuit à 400°C pendant 30 minutes, afin d'éliminer les traces de résidus d'hydroxydes $Zn(OH)_x$ générées pendant la croissance hydrothermale.

L'échantillon sera placé, par la suite, sur le porte-échantillon du dessiccateur qui sera refermé et chauffé à la température voulue. Dès que la température de l'enceinte est stabilisée, 5 mL de solvant correspondant au gaz cible à étudier (éthanol, acétone ou ammoniac) sera injecté dans la cellule. L'évolution du spectre d'absorption du capteur sera enregistrée au cours du temps.

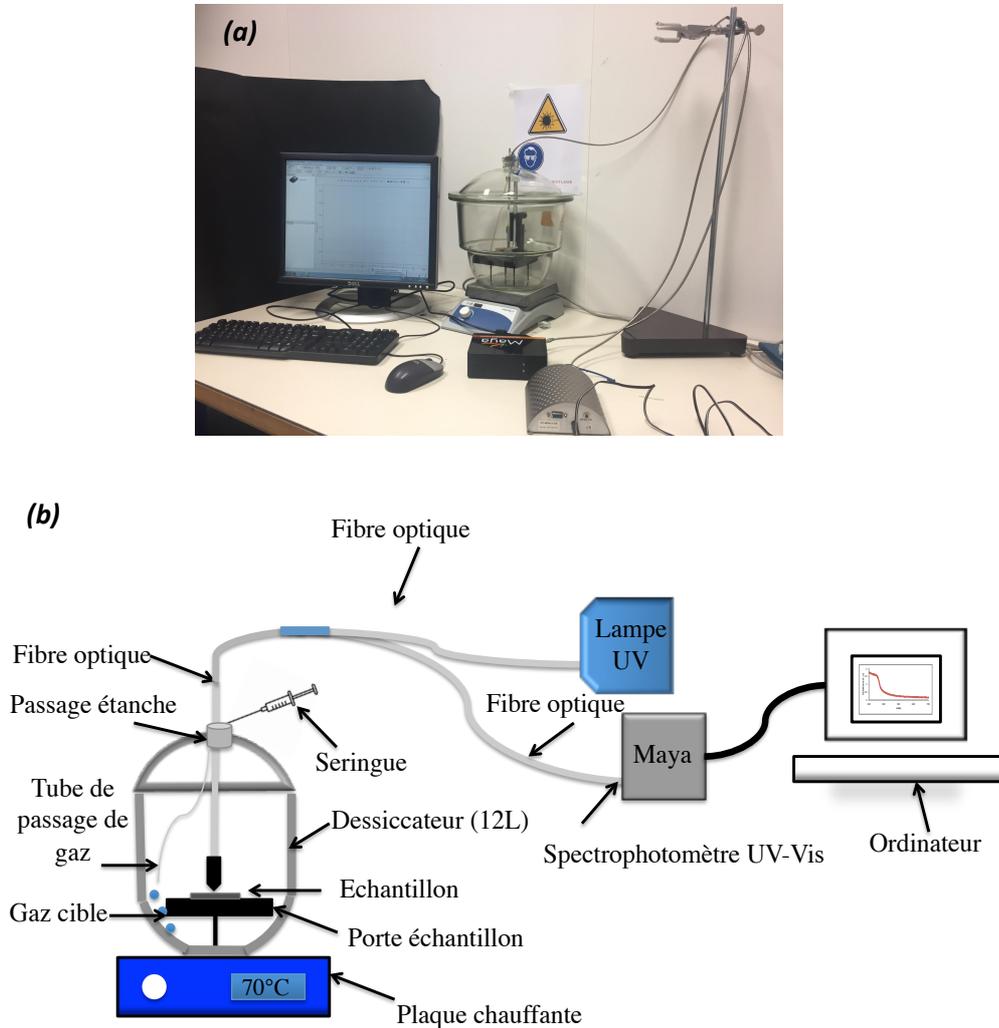


Figure III.3. (a) Photographie et (b) schéma du dispositif de mesure optique pour la détection de gaz.

III.7. Caractérisation de détection des gaz par spectroscopie UV pour les différentes structures de ZnO

La spectroscopie UV-Visible est une technique d'analyse utilisée pour la caractérisation des matériaux et pour le suivi des processus dynamiques qui se produisent dans les matériaux, en particulier les propriétés optiques du matériau. Cette analyse repose sur l'action d'un

Chapitre III. Détection de gaz par les nanostructures de ZnO

rayonnement envoyé sur un échantillon qui va se traduire par une mesure de l'absorbance (A) selon la loi suivante:

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I_R}\right) \quad (\text{III.40})$$

avec I_0 : intensité incidente de la lumière sur l'échantillon.

I_R : intensité réfléchie de la lumière.

Sous l'effet d'une irradiation lumineuse, ayant une énergie supérieure ou égale à celle du gap du semi-conducteur, les électrons de la BV vont être excités et transférés vers la BC laissant derrière eux des trous, conduisant ainsi à une augmentation de la densité électronique au niveau de la BC.

La mesure de capture de gaz a été réalisée sur deux types d'échantillons ayant des nanostructures de ZnO différentes : nanostructures classiques (ZnO NWs) et nanostructures hiérarchiques (ZnO NWs/NFs) obtenus par les différents procédés cités dans le chapitre II. La figure III.4 montre les résultats comparatifs de détection de trois gaz avec deux nanostructures. A partir de ces mesures spectroscopiques UV-Visible, nous pouvons observer une diminution de la courbe de l'absorbance, jusqu'à atteindre une quasi-saturation au cours du temps, signifiant ainsi que les nanostructures de ZnO présentent une sensibilité plus ou moins notable en fonction de la nature du gaz.

La performance de détection est déterminée par le taux de détection des gaz défini par :

$$X = \left(\frac{A_0 - A_t}{A_0}\right) \cdot 100\% \quad (\text{III.41})$$

où A_0 et A_t sont les valeurs d'absorbance correspondant aux mesures à l'instant initial et à l'instant t, pour $\lambda = 375 \text{ nm}$.

On peut aussi constater qu'avec la présence de l'échantillon ZnO NWs, l'ammoniac avait un taux de détection relatif de $X = 59\%$ contre 35% pour l'acétone et 21% pour l'éthanol. Cela

signifie que les ZnO NWs possèdent une meilleure sensibilité de détection pour l'ammoniac.

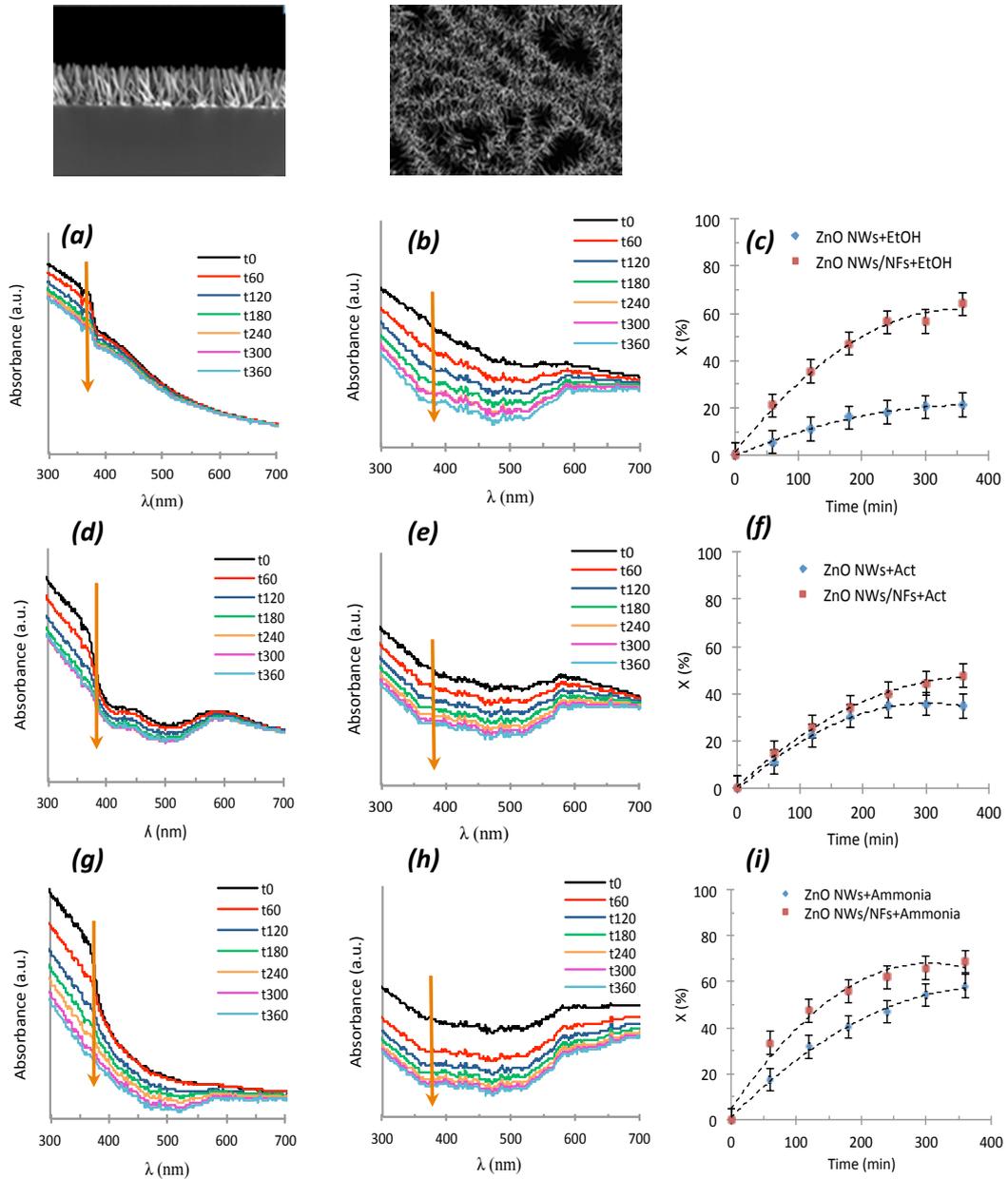


Figure III.4. (a, d, g) Spectres UV-Vis de détection de gaz obtenus à partir de l'échantillon de ZnO NWs pour l'éthanol, l'acétone et l'ammoniac, respectivement. (b, e, h) Spectres UV-Vis de détection de gaz obtenus à partir de l'échantillon de ZnO NWs/NFs pour l'éthanol, l'acétone et l'ammoniac, respectivement. (c, f, i) Des courbes comparatives de deux types de nanostructures à $\lambda = 375$ nm montrant le taux relatif de détection du gaz pour l'éthanol, l'acétone et l'ammoniac, respectivement.

Nous pouvons remarquer que les nanostructures hiérarchiques de ZnO NWs/NFs possèdent une meilleure efficacité de détection par rapport aux nanostructures classiques de ZnO NWs. Cela est dû au fait que les nanostructures hiérarchiques présentent une surface spécifique plus importante (un rapport surface / volume plus grand), ce qui améliore l'effet d'adsorption du gaz sur la surface du ZnO par la possibilité de créer plus de liaisons. Cette amélioration est d'autant plus significative dans le cas de l'éthanol où le taux relatif de détection passe de 21% avec la nanostructure classique à 64% avec la nanostructure hiérarchique. Cela peut être dû à une plus grande capacité de formation de la liaison O-H entre l'atome d'hydrogène de la molécule de gaz éthanol et l'oxygène sur la surface de ZnO. Par contre, la grande surface spécifique de la nanostructure hiérarchique semble moins bénéfique pour les deux autres gaz. Les valeurs de X augmentent de 35 à 48% pour l'acétone et de 59 à 69% pour l'ammoniac. Cette observation peut trouver une explication dans la structure non plane de l'acétone et de l'ammoniac, dont l'encombrement stérique peut représenter un frein à la formation des liaisons d'interaction entre le gaz et la surface du matériau sensible, nous supposons être dans la limite de sensibilité de nos nanostructures de ZnO vis à vis de ces deux gaz.

Par ailleurs, le processus de physisorption qui a lieu sur la surface de ZnO n'affecte pas les propriétés intrinsèques de ZnO. La valeur de la bande interdite du ZnO n'a pas été modifiée pendant le procédé de détection de l'éthanol (Figure III.5); seule une diminution de l'absorbance a été observée lors de l'injection du gaz (Figure III.4). Ce même phénomène a été observé aussi pour la détection d'acétone et d'ammoniac. Des résultats similaires ont déjà été observés lors de précédents travaux réalisés au sein de notre laboratoire [29]. L'auteur a aussi montré que le processus d'adsorption est réversible lors d'une simple ouverture du récipient, et une désorption presque totale peut être obtenue par un post-recuit des ZnO NWs. Il est important de signaler aussi que, au cours de nos travaux de recherche, les échantillons utilisés pour la capture de gaz ont subi un recuit à 350°C pendant 1h après chaque utilisation, et nous avons constaté une reproductibilité des résultats de détection sur nos échantillons.

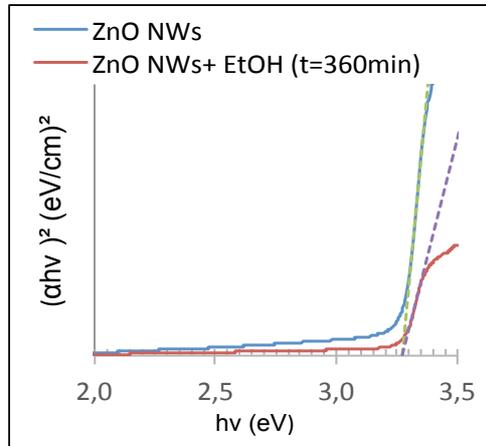


Figure III.5. Variation de l'énergie de la bande interdite pour ZnO NWs et ZnO NWs + EtOH, (α : coefficients d'absorption).

La spectroscopie UV-Visible nous permet d'observer une diminution de l'absorbance lors de l'injection du gaz réducteur. Cette diminution est liée essentiellement à la structure électronique du matériau sensible.

Le ZnO est un semi-conducteur de type n , ayant la capacité d'introduire les électrons dans la BC. Dans l'air, une partie de ces électrons du ZnO vont être piégés par l'oxygène déjà adsorbé au niveau de la surface de ZnO, la population d'électrons dans la BC sera définie par (η_{BC}^{air}) . Ce fait permet d'observer par la suite le phénomène d'absorption d'un photon $h\nu$ qui est liée directement à la transition des états d'énergies E_1 et E_2 (Équation III.42). Ainsi, la présence d'électron d'énergie E_1 dans la BV et d'un niveau vide d'énergie E_2 dans la BC est nécessaire, afin d'observer un phénomène d'absorption d'un photon d'énergie $h\nu$.

$$h\nu = E_2 - E_1 \quad (\text{III.42})$$

En présence d'un gaz réducteur comme l'éthanol, ce dernier va interagir avec les oxygènes adsorbés en surface de ZnO, engendrant ainsi la libération des électrons piégés précédemment. Cette réinjection des électrons vers la BC de ZnO va empêcher partiellement les états responsables de la transition E_1 vers E_2 , conduisant à une diminution de l'intensité du spectre d'adsorption (Figure III.5). La diminution de ce taux de transition va conduire à

Chapitre III. Détection de gaz par les nanostructures de ZnO

une nouvelle densité électronique (η_{BC}^{gaz}) supérieure à la précédente. Cette augmentation de la densité électronique entrainera une diminution de la résistance superficielle de ZnO [19].

La figure III.6 illustre le mécanisme de détection du capteur à base de nanofils de ZnO en présence d'un gaz réducteur exposé à une température modérée.

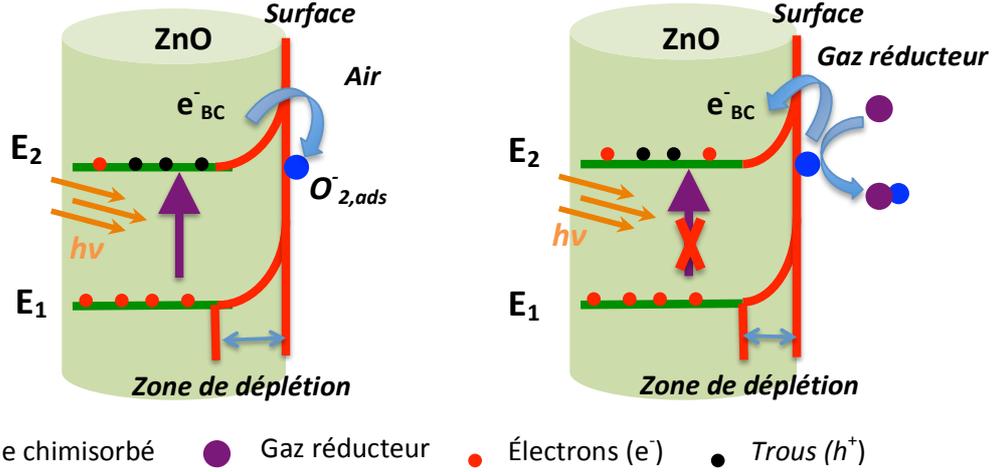


Figure III.6. Mécanisme de détection du capteur à base de nanofils de ZnO dans l'air (a) et en présence d'un gaz réducteur (b)

La variation du nombre total d'absorption a bien été expliquée dans nos précédents travaux [29], et est définie par $\rho(h\nu)$ qui représente la densité d'états de photons d'énergie $h\nu$ pouvant induire une transition, et la probabilité d'absorption de photons $h\nu$ (P_{ads}), suivant la relation suivante :

$$\text{Nombre total d'absorption} = \rho(h\nu) \cdot P_{ads} \quad (\text{III.43})$$

avec :

$$P_{ads} = f_{BV}(E_1) \cdot [1 - f_{BC}(E_2)] \quad (\text{III.44})$$

où : $f(E_1)$ est défini par la fonction de distribution électronique dans les BV et BC suivant la loi suivante :

$$f(E) = \frac{n(E)}{\rho(E)} \quad (\text{III.45})$$

En présence d'un gaz, on a :

$$n_{BC}^{gaz} > n_{BC}^{air} \Rightarrow f(E)_{BC}^{gaz} > f(E)_{BC}^{air} \quad (\text{III.46})$$

Cela signifie que la probabilité d'absorption de photons en présence de gaz (P_{ads}^{gaz}) est inférieure à la probabilité d'absorption de photons dans l'air ($(P_{ads}^{gaz}) < (P_{ads}^{air})$), conduisant ainsi à la diminution du nombre total d'absorption en présence de gaz.

Afin de mieux observer le comportement des défauts au sein de nos structures, une analyse par PL est nécessaire à réaliser.

III.8. Caractérisation de détection des gaz par photoluminescence (PL) pour les différentes structures de ZnO

L'analyse par photoluminescence a été réalisée sur deux types de nanostructures, classique et hiérarchique, utilisées pour la capture de l'éthanol (Figure III.7).

Nous constatons une augmentation du spectre d'émission dans le domaine du visible lors de l'exposition des nanofils de ZnO à un environnement d'éthanol (gaz réducteur). Ceci peut s'expliquer par une augmentation de la densité électronique dans la BC, engendrée par la libération des électrons qui vont par la suite interagir avec les défauts et/ou trous.

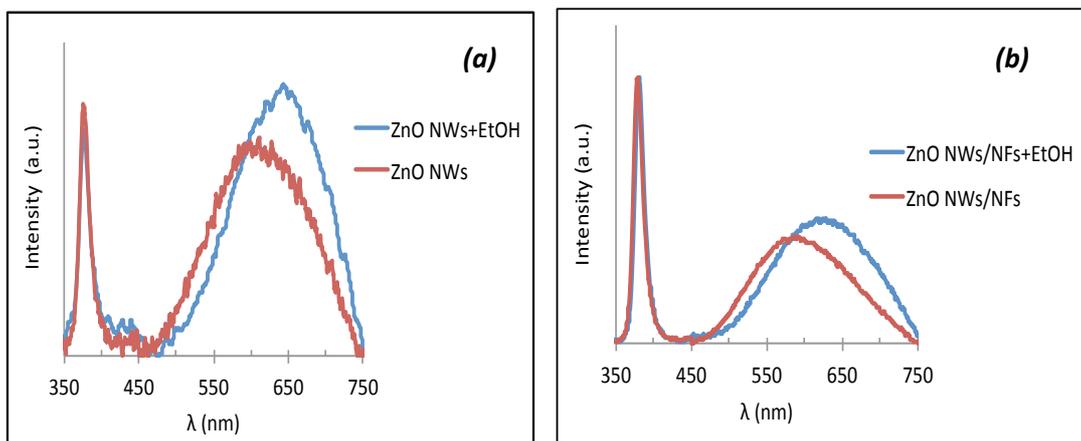


Figure III.7. Spectres de PL des nanostructures de ZnO avant et après la détection de l'éthanol : (a) ZnO NWs et (b) ZnO NWs/NFs.

Chapitre III. Détection de gaz par les nanostructures de ZnO

Baratto *et al.* [30] ont expliqué ce phénomène par le fait que le rendement Φ de PL est proportionnel à la densité électronique n_{BC} conformément à la relation :

$$\Phi = \phi(\lambda) d\lambda \approx \tau_R n_{CB}. \quad (\text{III.47})$$

avec $\phi(\lambda)$: données spectrales

τ_R : constante de recombinaison radiative.

Il est à souligner aussi qu'à l'heure actuelle le mécanisme qui explique ce comportement de l'émission n'est pas totalement élucidé.

Nous pouvons observer également un léger déplacement de l'émission visible du spectre PL vers le rouge (Figure III.7). Afin de mieux analyser ce phénomène, nous avons réalisé la déconvolution de l'émission visible en trois gaussiennes pour les quatre spectres présentés sur la figure III.7 (Figure III.8).

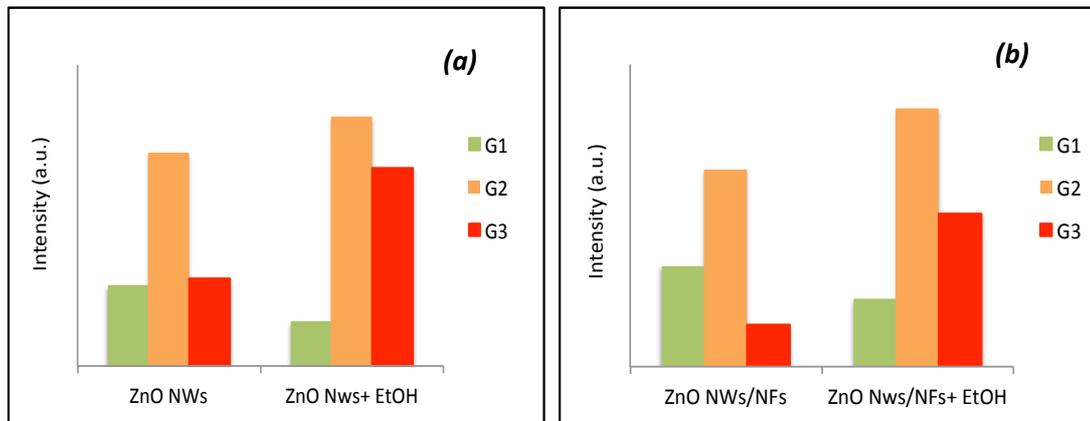


Figure III.8. Évolution de l'intensité des différentes gaussiennes de nanofils de ZnO de structures (a) classique et (b) hiérarchique avant et après entrée en contact avec l'éthanol.

L'analyse de la déconvolution des spectres de PL a montré une augmentation plus ou moins importante de l'intensité relative à l'émission dans le jaune (G2) et le rouge (G3), ainsi qu'une diminution de l'intensité du vert (G1). Cette évolution est essentiellement générée par l'augmentation de la densité électronique au niveau de la BC du ZnO. Nous voudrions

Chapitre III. Détection de gaz par les nanostructures de ZnO

souligner qu'il y'a aussi une grande partie des électrons photo-excités par la source UV du spectro-photomètre.

Les lacunes d'oxygène simplement ionisées vont réagir avec les électrons pour produire des anions radicaux superoxydes suivant la réaction (III.48) formulée ci-après. Ces anions radicaux vont réagir avec les ions hydrogènes provenant de l'effet photocatalytique (Équation III.49) formant ainsi les oxygènes (Réaction III.50), d'où une diminution de l'émission G1. Par ailleurs, ces oxygènes sont des sources des oxygènes interstitiels et adsorbés, d'où une augmentation des émissions G2 et G3.



D'un autre côté, les lacunes oxygène doublement ionisées vont réagir avec les électrons pour former les lacunes oxygène simplement ionisées (Équation III.51), et ces derniers vont ensuite poursuivre les équations précédentes pour produire les oxygènes.



Ces réactions vont certainement entrer en compétition avec les prédictions précédentes mais elles ne changent pas la tendance globale.

III.9. Conclusion

Dans ce chapitre, les détections de gaz ont été réalisées sur nos capteurs à base de nanofils de ZnO, aussi bien pour la nanostructure classique que pour la nanostructure hiérarchique. Trois types de gaz réducteurs couramment utilisés dans les laboratoires de recherche et dans l'industrie tels que l'éthanol, l'acétone et l'ammoniac ont été testés. La procédure de détection a été suivie par spectroscopie UV-Visible. Les résultats issus des mesures spectroscopiques nous ont montré une diminution globale d'absorbance lors de l'introduction du gaz, et ce quel que soit le type de gaz. Cette diminution continue à évoluer au cours du temps en présence de gaz jusqu'à atteindre une saturation. Il est à souligner que ce changement d'absorbance n'influe pas sur la valeur de la bande interdite du ZnO. Ce phénomène peut être expliqué par une augmentation de la densité électronique dans la BC du ZnO, engendrée par la libération des électrons lors de l'interaction entre la surface du ZnO et le gaz réducteur. Cette augmentation de la densité électronique dans la BC du ZnO va empêcher partiellement la transition des électrons photo-induits sous excitation de la source UV du spectrophotomètre, d'où la diminution de l'absorbance globale.

Ces expériences de détection ont révélé que les capteurs à base de nanofils de ZnO possèdent une bonne sensibilité aux trois types de gaz réducteurs testés. Mais la sensibilité varie d'un gaz à autre, la meilleure sensibilité de détection a été obtenue avec l'ammoniac, quel que soit le type de nanostructure (classique ou hiérarchique). Pour la nanostructure classique (ZnO NWs), les taux de détection du gaz X valent respectivement 21%, 35% et 59% pour l'éthanol, l'acétone et l'ammoniac. Grâce à son importante surface spécifique, donc une surface élevée en contact avec les molécules de gaz, la nanostructure hiérarchique (ZnO NWs/NFs) a révélé une meilleure performance comparée à la nanostructure classique. Les taux de détection atteignent respectivement 64%, 48% et 69% pour l'éthanol, l'acétone, et l'ammoniac. L'amélioration du taux de détection concernant le gaz d'éthanol est probablement due à une augmentation du nombre de liaisons O-H sur la surface hiérarchique. Néanmoins, à cause de leurs structures et de leurs encombrements stériques, l'acétone et l'ammoniac présentent moins d'amélioration de l'efficacité sur les structures hiérarchiques, et nous supposons aussi que le capteur avait atteint sa limite de sensibilité vis à vis de ces gaz cibles.

L'analyse des spectres PL dans le domaine du visible nous a permis d'avoir une meilleure compréhension du mécanisme de détection pour les capteurs à base de nanostructures de ZnO. Tout d'abord, nous avons constaté une augmentation globale d'émission visible lors de l'exposition des nanofils de ZnO à un gaz réducteur, quel que soit le type de nanostructure (classique ou hiérarchique). Ensuite, on a constaté qu'il existe un décalage de l'émission visible avant et après l'exposition au gaz. Le premier phénomène peut être expliqué par le fait de l'augmentation de la densité électronique dans la BC du ZnO qui entraîne une augmentation de l'intensité d'émission dans le domaine du visible résultant de l'interaction entre ces électrons avec les défauts et/ou trous de la BV. Le second phénomène a pu être mieux élucidé après avoir fait la déconvolution de l'émission visible des spectres PL en trois gaussiennes pour les deux types de nanostructures.

Cette décomposition d'émission visible présente trois pics centrés respectivement dans le vert G1 (490-540 nm), le jaune G2 (550-600 nm) et le rouge G3 (650-700nm) et qui sont les sièges des différents défauts responsables de l'émission dans le visible du matériau sensible.

ZnO étant un semi-conducteur de type n , la conduction est principalement électronique. La présence d'un gaz réducteur tel que l'éthanol conduit à une augmentation de la densité électronique de la BC. Ces électrons ainsi que les électrons photo-excités vont interagir avec les défauts. Les différentes réactions de recombinaison qui ont lieu en présence de gaz réducteurs entraînent une diminution des espèces oxygènes vacants simplement (V_O°) et doublement ionisées ($V_O^{\circ\circ}$), pour former les oxygènes (oxygène interstitiels et oxygène adsorbés). Ceci se traduit par une diminution de l'intensité de G1 (vert) et une augmentation des émissions G2 (jaune) et G3 (rouge).

III.10. Références bibliographiques

1. W.H. Brattain and J. Bardeen. *Surface properties of germanium*, Bell systems Tech. J., **32** (1953) 1-41.
2. T. Seiyama, A. Kato, K. Fujiishi, M. Nagatani, *New Detector for Gaseous Components Using Semiconductive Thin Films*, Anal. Chem., **34** (1962) 1502-1503.
3. N. Yamazoe, G. Sakai, and K. Shimano, *Oxide semiconductor gas sensors*, Catalysis Surveys from Asia, **7** (2003) 1384-6574.
4. D.D. Eley and E.K. Rideal. *The catalysis of the parahydrogen conversion by tungsten*, Proc. R. Soc. Lond. A, **178** (1941) 429–451.
5. I. Langmuir. *Heterogeneous reactions, chemical reactions on surfaces*, Trans. Faraday Soc, **17** (1922) 607-620.
6. M. Debliquy, *Capteurs de gaz à semi-conducteurs*, Technique de l'ingénieur, **R2385** (2006).
7. B. Shoulia, C. Liangyuanb, L. Dianqinga, Y. Wenshenga, Y. Pengchenga, L. Zhiyonga, C. Aifana, C.C. Liub, *Different morphologies of ZnO nanorods and their sensing property*, Sens. Actuators, B, **146** (2010) 129–137.
8. L.J. Bie, X.N. Yan, J. Yin, Y.Q. Duan, Z.H. Yuan, *Nanopillar ZnO gas sensor for hydrogen and ethanol*, Sens. Actuators, B, **126** (2007) 604–608.
9. H. Xu, X. Liu, D. Cui, M. Li, M. Jiang, *A novel method for improving the performance of ZnO gas sensors*, Sens. Actuators, B, **114** (2006) 301–307.
10. J.F. McAleer, P.T. Moseley, J.W. Norris and D.E. Williams, *Tin Dioxide Gas Sensors*, J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, **83** (1987) 1323-1346.
11. D.S. Vlachos, P.D. Skafidas, J.N. Avaritsiotis, *The effect of humidity on tin-oxide thick-film gas sensors in the presence of reducing and combustible gases*, Sens. Actuators, B, **24-25** (1995) 491-494.
12. J.F. Boyle, K.A. Jones, *The effects of CO, water vapor and surface temperature on the conductivity of a SnO₂ gas sensor*, J. Electron. Mater, **6** (1977) 717–733.
13. N. Bârsan, U. Weimar, *Understanding the fundamental principles of metal oxide based gas sensors; the example of CO sensing with SnO₂ sensors in the presence of humidity*, J. Phys.: Condens. Matter, **15** (2003) 813–R839.
14. H.E. Cheong, M.J. Lee, *Sensing characteristics and surface reaction mechanism of alcohol sensors based on doped SnO₂*, JCPR, **7** (2006) 183-191.
15. X. Ma, H. Song, C. Guan, *Enhanced ethanol sensing properties of ZnO-doped porous SnO₂ hollow nanospheres*, Sens. Actuators, B: Chem, **188** (2013) 193–199.

16. B.B. Rao, *Zinc oxide ceramic semi-conductor gas sensor for ethanol vapour*, Mater. Chem. Phys., **64** (2000) 62–65.
17. S. Shi, Y. Liu, Y. Chen, J. Zhang, Y. Wang, T. Wang, *Ultrahigh ethanol response of SnO₂ nanorods at low working temperature arising from La₂O₃ loading*, Sens. Actuators, B, **140** (2009) 426–431.
18. L. Wang, Y. Kang, X. Liu, S. Zhang, W. Huang, S.Wang, *ZnO nanorod gas sensor for ethanol detection*, Sens. Actuators, B, **162** (2012) 237–243.
19. C.L. Hsu, Y.R. Lin, B.R. Huang, *Highly Sensitive ZnO Nanowire Acetone Vapor Sensor With Au Adsorption*, Transactions on Nanotechnology, **7** (2008) 754-759.
20. P.P. Sahay, *Zinc oxide thin film gas sensor for detection of acetone*, J. Mater. Sci. Lett., **40** (2005) 4383–4385.
21. K.W. Kim, P.S. Cho, S.J. Kim, J.H. Lee, C.Y. Kang, J.S. Kim, S.J. Yoon, *The selective detection of C₂H₅OH using SnO₂–ZnO thin film gas sensors prepared by combinatorial solution deposition*, Sens. Actuators, B, **123** (2007) 318–324.
22. Q. Jia, H. Ji, Y. Zhang, Y. Chen, X. Sun, Z. Jin, *Rapid and selective detection of acetone using hierarchical ZnO gas sensor for hazardous odor markers application*, J. Hazard. Mater., **276** (2014) 262–270.
23. R.A. Michaels, *Emergency Planning and the Acute Toxic Potency of Inhaled Ammonia*, Environ. Health Perspect, **107** (1999) 617–627.
24. L.R. Narasimhan, W. Goodman, C. Kumar, N. Patel, *Correlation of breath ammonia with blood urea nitrogen and creatinine during hemodialysis*, National Academy of Sciences, **98** (2001) 4617-4621.
25. S.J. Chang, W.Y. Weng, C. L. Hsu, T.J. Hsueh, *High sensitivity of a ZnO nanowire-based ammonia gas sensor with Pt nano-particles*, Nano Communication Networks, **1** (2010) 283–288.
26. A.J. Kulandaisamy, J.R. Reddy, P. Srinivasan, K.J. Babu, G.K. Mani, P. Shankar, J.B.B. Rayappan, *Room temperature ammonia sensing properties of ZnO thin films grown by spray pyrolysis: Effect of Mg doping*, J. Alloys Compd., **688** (2016) 422–429.
27. Y. Takao, K. Miyazaki, Y. Shimizu, M. Egashira, *High Ammonia Sensitive Semiconductor Gas Sensors with Double-Layer Structure and Interface Electrodes*, J. Electrochem. Soc., **141** (1994) 1028-1034.
28. A. Klinbumrung, T. Thongtem, A. Phuruangrat, S. Thongtem, *Optical and ammonia-sensing properties of SnO₂ nanoparticles synthesized using a 900 W microwave*, Jpn. J. Appl. Phys., **55** (2016) 085001-085007
29. C. Chevalier-César, *Élaboration et caractérisation de capteurs de gaz à base de nanofils de ZnO*, Thèse de l'Université Paris-Est (2013).

30. C. Baratto, S. Todros, G. Faglia, E. Comini, G. Sberveglieri, S. Lettieri, L. Santamaria, P. Maddalena, *Luminescence response of ZnO nanowires to gas adsorption*, *Sens. Actuators, B*, **140** (2009) 461–466.
31. A. Bismuto, S. Lettieri, P. Maddalena, C. Baratto, E. Comini, G. Faglia, G. Sberveglieri, L. Zanotti, *Room-temperature gas sensing based on visible photoluminescence properties of metal oxide nanobelts*, *J Opt A-Pure Appl Op*, **8** (2006) S585–S588.

Chapitre IV.

Dépollution de l'eau par effet photocatalytique des nanofils de ZnO

Ces dernières années, de vastes efforts de recherche fondamentale et de développement de processus pratiques ont été consacrés au traitement de l'eau polluée. Hormis les procédés d'adsorption, de filtration et de sédimentation, la photocatalyse des semi-conducteurs a suscité beaucoup d'attention au cours de ces dernières années comme solution prometteuse pour les problèmes environnementaux.

Dans ce chapitre, nous allons étudier les propriétés photocatalytiques du ZnO appliquées au domaine de la dépollution des milieux aquatiques. En effet, comme souligné plus haut, le ZnO peut être une solution très prometteuse en raison de sa capacité à décomposer une large gamme de polluants organiques présents dans l'eau en produits inoffensifs.

Après une présentation du mécanisme de la photocatalyse à base de semi-conducteurs, nous allons étudier cette propriété à travers la dégradation de trois colorants organiques (Bleu de méthylène, Méthyl orange et Azorubine) par l'effet photocatalytique des nanofils de ZnO synthétisés par le procédé hydrothermal. Après avoir effectué les expériences de photocatalyse en mode statique et dans l'objectif de réduire essentiellement le temps de dépollution du milieu aquatique, nous avons testé le mode microfluidique via une chambre de type micro-réacteur.

Enfin, dans le but d'élargir la capacité photocatalytique de ZnO dans le domaine du visible, nous avons effectué un dopage des nanofils de ZnO par le fer où nous mettrons en évidence les principaux résultats d'analyses réalisées par spectroscopie UV-Vis et par photoluminescence.

IV.1. Principe de la photocatalyse

Depuis la découverte de Fujishima et Honda [1] que l'eau peut être décomposée en hydrogène et en oxygène par photo-électrochimie à l'aide d'une électrode semi-conductrice (TiO_2) sous irradiation UV, d'autres travaux plus approfondis ont été réalisés pour produire de l'hydrogène à partir de l'eau en utilisant divers photocatalyseurs à semi-conducteur. Au cours de ces dernières années, l'intérêt scientifique et technique pour la photocatalyse hétérogène, traduit par de nombreux articles dans la littérature, a également été axé sur les applications environnementales telles que le traitement de l'eau et la purification de l'air. A l'heure actuelle, plusieurs semi-conducteurs tels que TiO_2 , ZnO, ZrO_2 , SnO_2 , WO_3 , SrTiO_3 , BaTiO_3 , Fe_2O_3 , CdS, PbS, ZnS, CdSe, etc, peuvent être utilisés comme photocatalyseurs. Parmi ces semi-conducteurs, le ZnO présente des propriétés très intéressantes (haute stabilité chimique, non toxicité, abondance en matière première et facilité de synthèse avec un faible coût), ce qui lui confère d'être un excellent photocatalyseur pour la dégradation des polluants organiques [2,3]. Les travaux de Khodja *et al.* [4] ont aussi montré que dans certains cas, l'activité photocatalytique de ZnO en suspension aqueuse pouvait présenter une meilleure capacité de dégradation du 2-phénylphénol (OPP) par rapport à celle du photocatalyseur à base de TiO_2 (Figure IV.1).

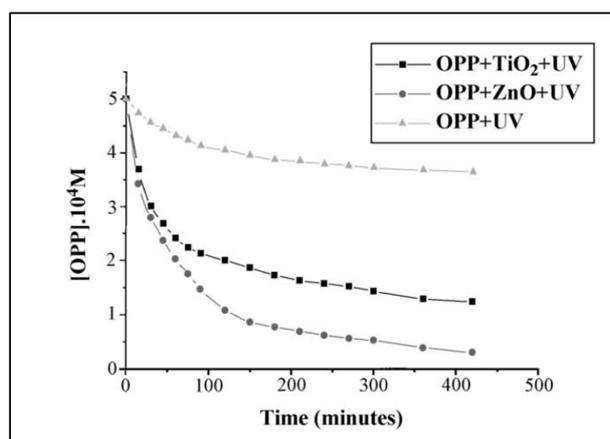


Figure IV.1. Cinétique de la transformation photocatalytique de l'OPP ($5 \times 10^{-4}\text{ M}$) respectivement avec des particules de ZnO, TiO_2 (2 g L^{-1}) et sans photocatalyseur [4].

Le principe de la photocatalyse consiste à faire intervenir la lumière comme moyen d'activation du catalyseur, ce phénomène est initié par des paires électrons-trous après une

Chapitre IV. Dépollution de l'eau par effet photocatalytique des nanofils de ZnO

excitation du semi-conducteur. En effet, lorsqu'un photocatalyseur est éclairé par la lumière possédant une énergie de photons égale ou supérieure à celle de la bande interdite, les électrons (e^-) de la bande de valence (BV) peuvent passer à des orbitales vacantes de la bande de conduction (BC) en laissant un nombre égal de trous positifs (h^+) dans la BV (Équation IV.1).

La durée de vie des paires électrons-trous est de quelques nanosecondes ($\sim 0,322$ ns) [5] donc sans effet chimique, les paires électrons-trous photo-excités peuvent se recombiner en libérant l'énergie sous forme de photon ou phonon. Pour que la photocatalyse soit efficace, il faut que la recombinaison soit évitée. Ceci est rendu possible par le transfert et le piégeage des charges libres vers des niveaux d'énergie intermédiaires (irrégularité de structure ou molécules adsorbées en surface du semi-conducteur). Si les charges libres (les électrons et les trous) migrent vers la surface du semi-conducteur sans se recombiner, ils peuvent alors participer à diverses réactions d'oxydation et de réduction avec des espèces adsorbées telles que l'eau, l'oxygène et d'autres espèces organiques ou inorganiques. Ces réactions d'oxydation et de réduction sont les mécanismes de base de l'assainissement photocatalytique d'eau / air et la production d'hydrogène photocatalytique, respectivement. Un mécanisme simplifié pour le processus photocatalytique d'un semi-conducteur est schématisé de façon succincte sur la figure IV.2 en prenant les nanofils de ZnO comme photocatalyseur.

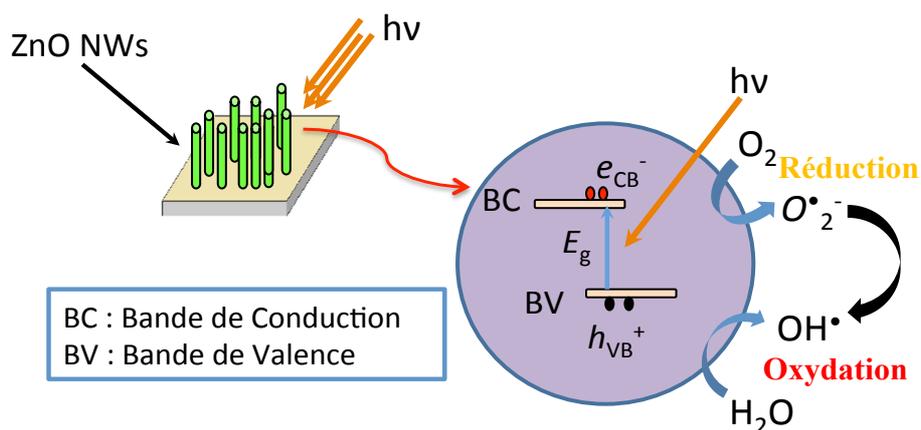
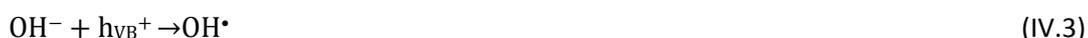
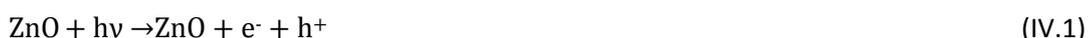


Figure IV.2. Principe de la photocatalyse à base de nanofils de ZnO : le processus électronique.

Chapitre IV. Dépollution de l'eau par effet photocatalytique des nanofils de ZnO

Pour l'assainissement photocatalytique, les trous de la BV jouent un rôle important pour la décomposition oxydante des polluants environnementaux. En fait, les trous, de charge positive, peuvent non seulement oxyder les polluants directement, mais ils réagissent aussi soit avec les molécules H₂O adsorbées, soit avec les groupes OH⁻ du milieu aqueux pour produire les radicaux hydroxyles (OH[•]) [6] (Équation IV.2, IV.3). Ces réactions sont les principales voies de formation des radicaux libres :

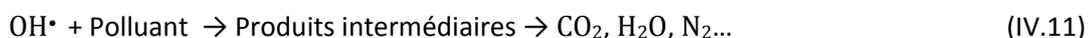


Il est bien connu que les radicaux OH[•] se forment non seulement via les trous de la BV mais également via les électrons de la BC. En fait, l'oxygène présent dans l'environnement va piéger les électrons de la BC pour former les anions superoxydes (O₂^{•-}) ; ce qui retarde le processus de recombinaison électron-trou (Équation IV.4). Ces anions superoxydes vont conduire à la formation de H₂O₂, soit via les équations IV.5 et IV.6, soit via les réactions IV.7 et IV.8. Les radicaux OH[•] sont alors générés à partir de H₂O₂ suivant les équations IV.9 et/ou IV.10.



Enfin, ces radicaux OH[•] possèdent un fort pouvoir d'oxydation et peuvent conduire à une minéralisation partielle ou complète des substances organiques (telles que les colorants à

titre exemple, considérés par ailleurs dans ce qui suit) dans les eaux usées, en formant des produits non toxiques tels que le CO₂, H₂O et N₂ comme le montre l'équation IV.11.



IV.2. Étude photocatalytique des nanofils de ZnO en mode statique

Dans ce paragraphe, nous allons mettre en évidence l'efficacité photocatalytique des nanofils de ZnO en utilisant les trois colorants organiques suivants : le bleu de méthylène (MB), le méthyle orange (MO) et l'azorubine (appelée aussi Acide rouge 14 - AR14). L'étude de leur photodégradation est réalisée sous irradiation UV en présence d'un échantillon de nanofils de ZnO sur silicium dont la surface effective est d'environ 1 cm². La concentration initiale de solution aqueuse de chaque colorant organique est de 10 μM. L'échantillon de ZnO est placé au fond d'un récipient contenant un volume fixe de 50 mL de la solution aqueuse du colorant à étudier (Figure IV-3). Durant la réaction photocatalytique, il n'y a pas d'agitation dans la solution ; ainsi appelons-nous ce mode opératoire « mode statique ».

Les réactions de photocatalyse ont été réalisées sous une lampe UV de type Mercure-Xénon combinée (HAMAMATSU-LC8) dont l'irradiation à 365 nm est de 4500 mW/cm², en éclairant l'échantillon sous une incidence normale. La distance entre la sortie de la lampe UV et la surface de l'échantillon a été maintenue à 10 cm pour toutes les expériences de photocatalyse (Figure VI.3). L'évolution de la réaction a été suivie par un spectrophotomètre UV-Vis (Lambda 35, Perkin Elmer), en enregistrant périodiquement les spectres d'absorption afin de contrôler le changement de concentration du colorant organique en fonction du temps. La teneur en colorant résiduelle a été déterminée par un taux de dégradation défini comme suit :

$$X = \left(\frac{A_0 - A_t}{A_0} \right) \cdot 100\% \quad (\text{IV.12})$$

Où A₀ et A sont respectivement la valeur de l'absorbance initiale et celle au temps réel de mesure à la longueur d'onde d'absorption maximale du colorant.

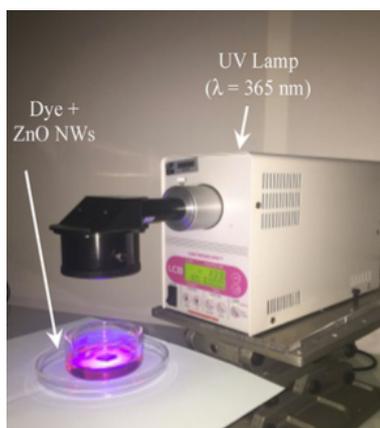


Figure IV.3. Installation expérimentale pour le processus de photocatalyse.

IV.2.1. Étude de l'efficacité photocatalytique des nanofils de ZnO synthétisés par voie hydrothermale

Les pics caractéristiques d'absorption correspondant aux molécules MB, MO et AR14 sont situés respectivement sur les spectres UV-Vis à 665, 464 et 515 nm. Un spectre de photodégradation sans les nanofils de ZnO a été systématiquement enregistré parallèlement pour chaque colorant, afin de pouvoir donner une comparaison. Les processus de dégradation correspondants sont représentés dans les courbes bleues de la figure IV.4 (b, d et f).

La figure IV-4 montre ainsi la performance photocatalytique des nanofils de ZnO pour les trois colorants étudiés. On note que le pic d'absorption pour chaque colorant diminue progressivement en intensité avec le temps d'exposition aux rayonnements UV. Cette variation est similaire pour tous les colorants étudiés, cependant, après 180 minutes d'irradiation par rayonnement UV, la différence suivante peut être observée : seule une minéralisation partielle a été obtenue pour MO avec un taux de dégradation $X \approx 49\%$, alors qu'une déminéralisation beaucoup plus importante a été atteinte pour les deux autres colorants avec les taux de dégradation $X \approx 86\%$ pour MB et 93% pour AR14.

Chapitre IV. Dépollution de l'eau par effet photocatalytique des nanofils de ZnO

En observant la figure IV.4, on peut aussi noter que l'efficacité de la photocatalyse a été renforcée par la présence de ZnO NWs par rapport à une dégradation réalisée sans ZnO NWs, où l'efficacité de dégradation pour les trois colorants, après 180 min d'irradiation UV, était respectivement de 4,5% (MO), de 42% (MB) et 12,6% (AR14).

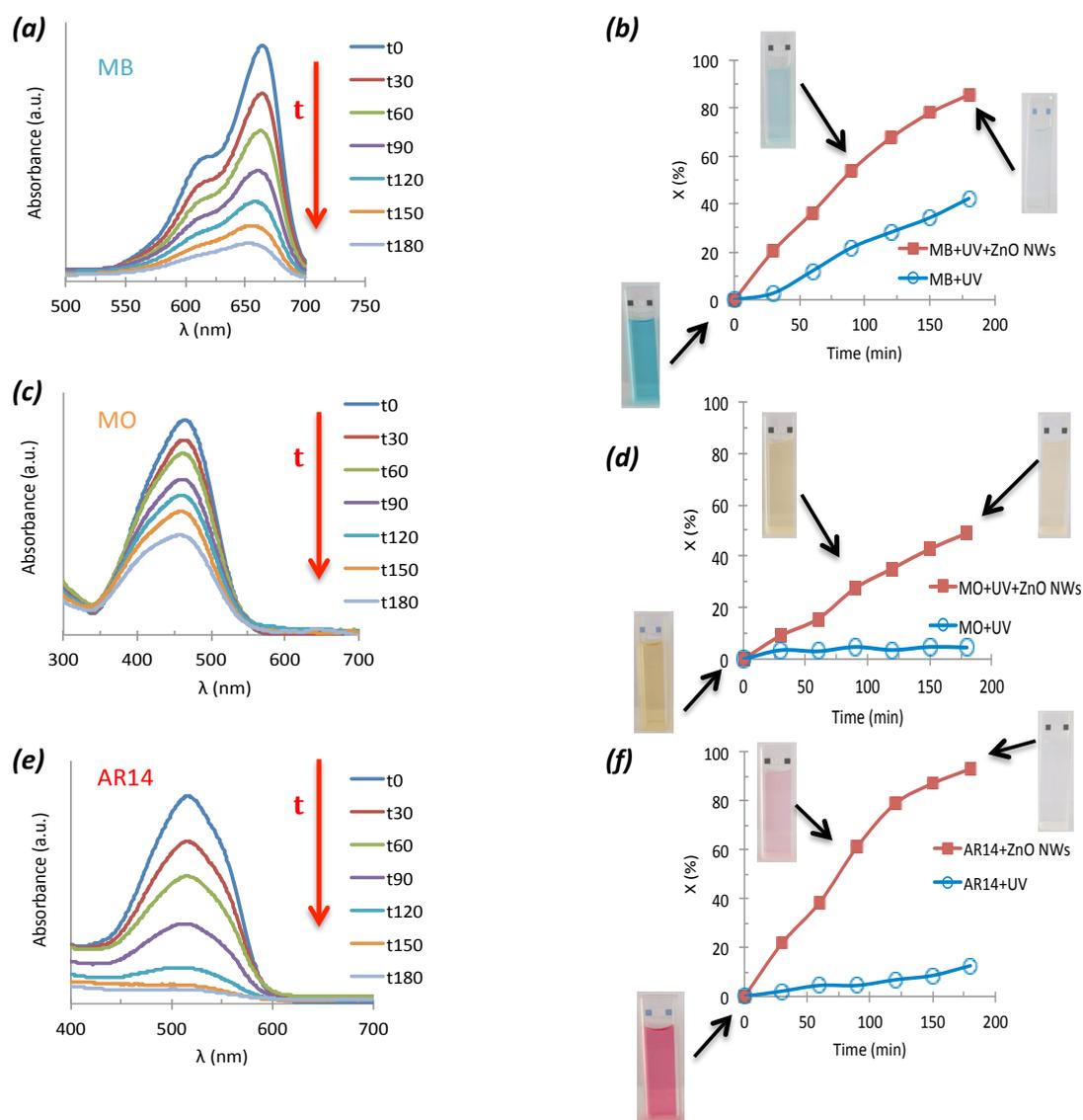


Figure IV.4. Évolution de spectres d'absorption et de taux de dégradation des solutions de MB (a et b), de MO (c et d) et d'AR14 (e et f) sous effet de photocatalyse de ZnO NWs.

Chapitre IV. Dépollution de l'eau par effet photocatalytique des nanofils de ZnO

Afin de mieux comprendre la différence dans l'activité photocatalytique des trois colorants, un mécanisme de photodégradation détaillé pour chaque colorant étudié sera proposé. Les figures IV.5, IV.6 et IV.7 illustrent respectivement les principales étapes des mécanismes proposés pour la dégradation de MB, MO et AR14, à partir desquels les produits intermédiaires pendant le procédé de photocatalyse peuvent être identifiés.

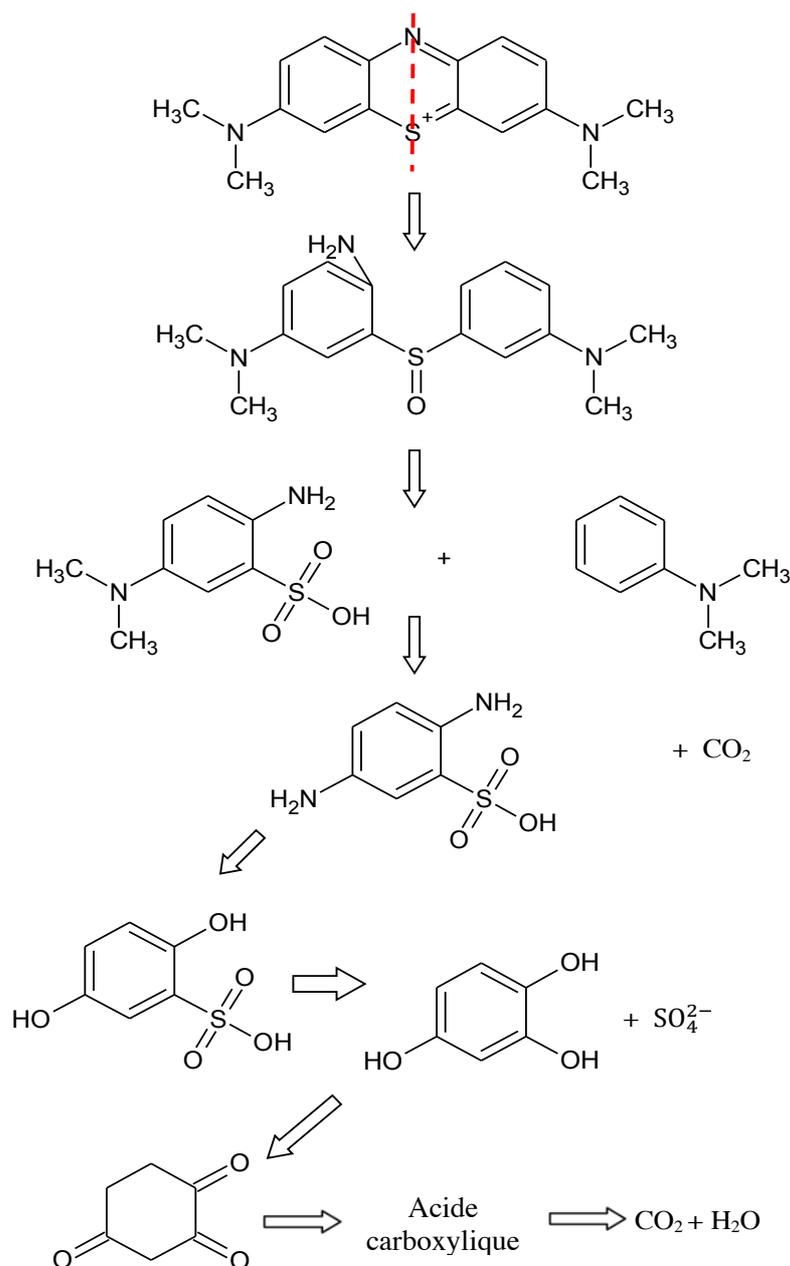


Figure IV.5. Mécanisme proposé pour la dégradation du colorant organique MB.

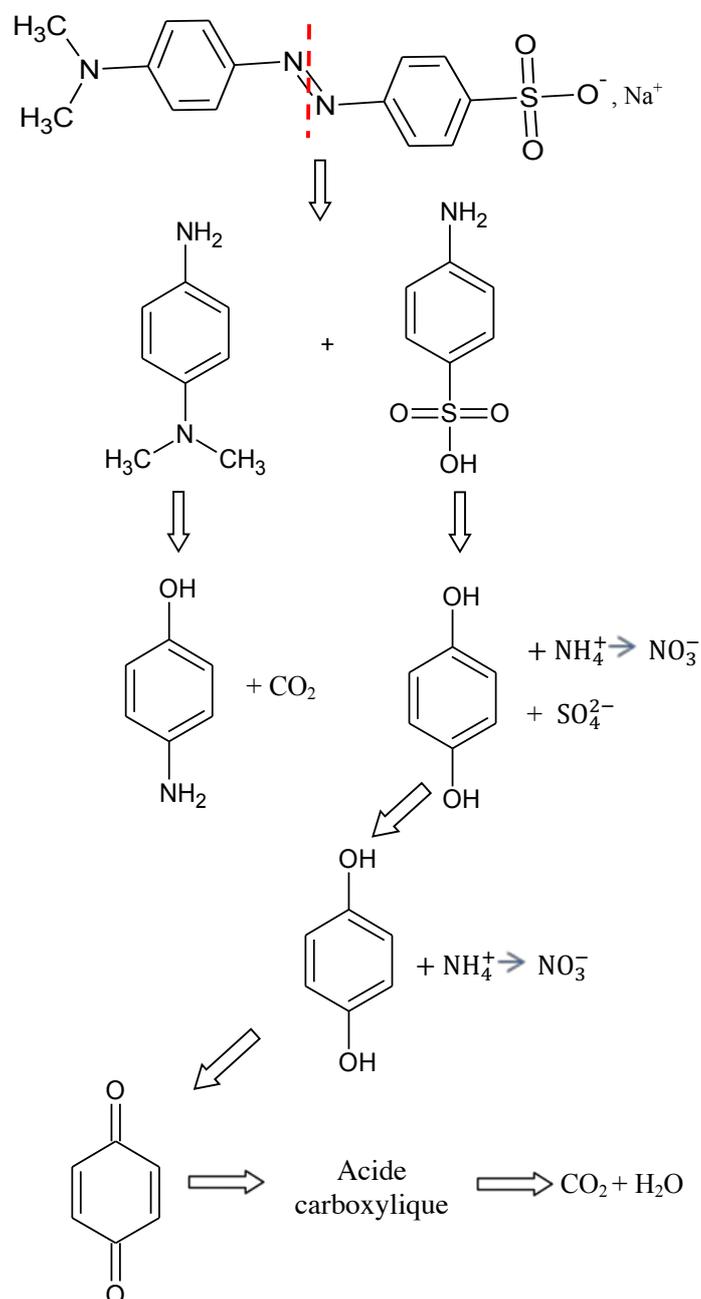


Figure IV.6. Mécanisme proposé pour la dégradation du colorant organique MO.

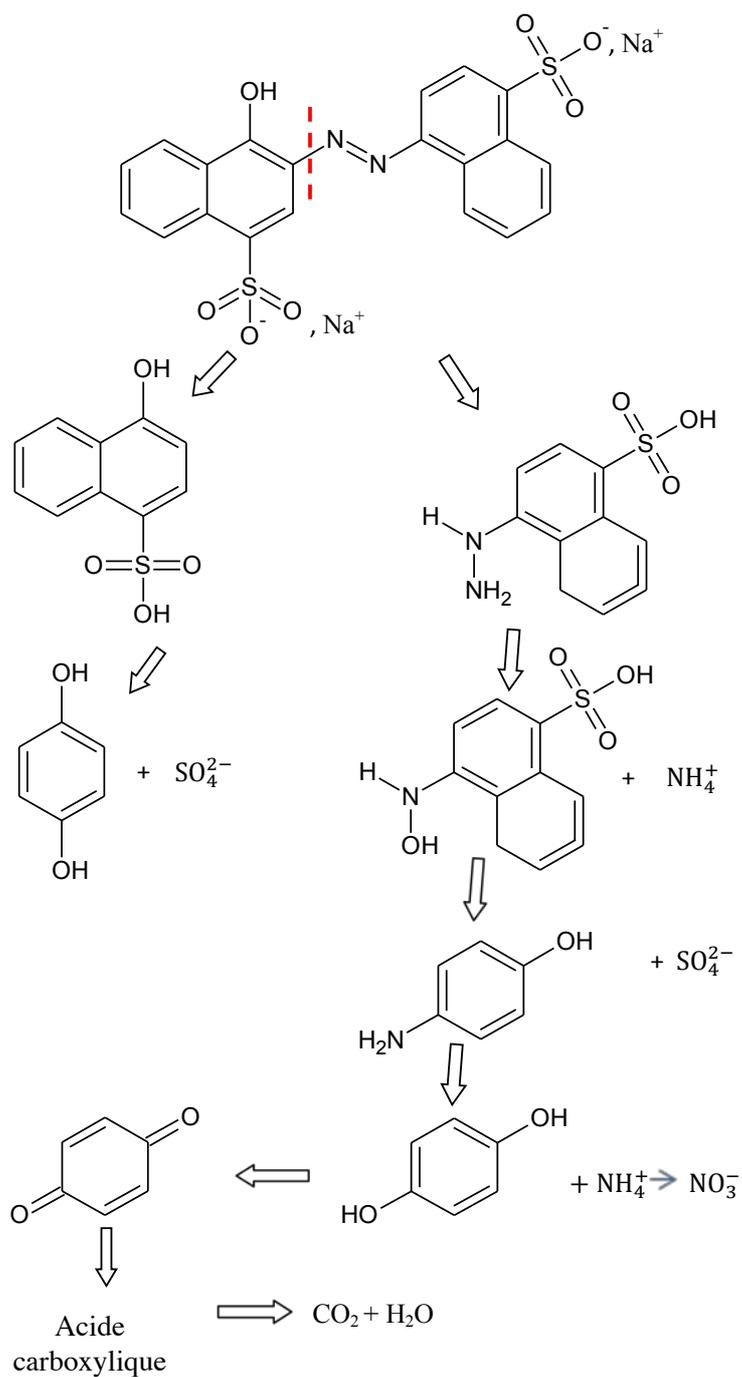
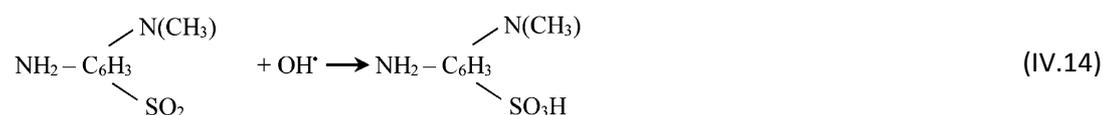
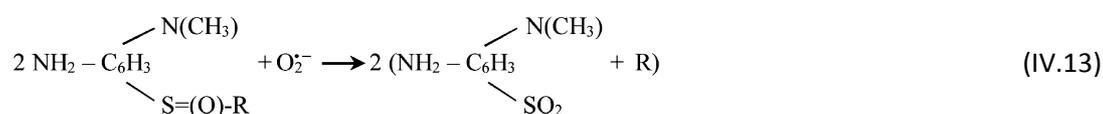


Figure IV.7. Mécanisme proposé pour la dégradation du colorant organique AR14.

Chapitre IV. Dépollution de l'eau par effet photocatalytique des nanofils de ZnO

Au cours du processus de photocatalyse du MB (Figure VI.5), l'irradiation UV peut créer un déséquilibre de charge électronique au niveau de la liaison N=C qui provoquera son instabilité. En outre, les radicaux OH• peuvent attaquer la liaison C-S⁺=C conduisant à C-S(=O)-C, ce qui nécessitera l'ouverture du cycle aromatique central contenant deux hétéroatomes S et N [7]. Ainsi, l'atome N se trouvant avec un doublet libre va capter des protons H⁺ obtenus de l'équation IV.2 pour former NH₂. Les groupes sulfoxydes peuvent être attaqués par les radicaux O₂^{•-} (Équation IV.4) conduisant à leur dissociation via les réactions suivantes :



Les radicaux CH₃• réagissent avec les OH• pour former du méthanal CH₂O qui va s'oxyder à son tour en produisant du CO₂ et H₂O selon les équations suivantes :



Les groupes aminos peuvent être substitués par les radicaux OH• pour former le phénol correspondant et permettre la libération de radicaux NH₂[•] qui génèrent les ions ammonium, ammoniac et nitrate par les réactions suivantes :



L'acide sulfonique réagira avec les radicaux OH• pour former des ions SO₄²⁻ :



Dans le cas du MO (Figure IV.6), étant donné que le radical $N(CH_3)_2$ est très encombré, il est donc peu réactif au début de la photocatalyse. Nous supposons que l'attaque de la molécule MO se fait au niveau de la double liaison $N=N$. Au cours du processus de photocatalyse, les radicaux OH^\bullet réagiront successivement avec les groupements $N(CH_3)_2$, NH_2 , et SO_3H , ce qui prolonge leur substitution. De plus, l'énergie de liaison $N=N$ est relativement élevée (4,33 eV). Pour toutes ces raisons, l'efficacité de la dégradation par effet photocatalytique est assez faible.

De la même manière que le MB, le radical CH_3^\bullet réagit avec les OH^\bullet pour produire du CO_2 et H_2O comme produit final (Équations IV.15 et IV.16), et le groupement amino ainsi que l'acide sulfonique peuvent se substituer par les radicaux OH^\bullet pour générer les ions nitrate (Équations IV.17- IV.20) et ions SO_4^{2-} (Équations IV.21 et IV.22), respectivement.

En ce qui concerne le colorant AR14, l'énergie de liaison du groupement C-N est relativement faible (3,03 eV). L'effet attracteur des radicaux OH^\bullet sur le cycle aromatique crée un déficit sur l'atome de carbone dans la liaison C-N= ce qui affaiblit davantage la liaison C-N, ce qui facilite la rupture de cette liaison en présence des protons H^+ (Figure IV.7).

Il est aussi à noter que la production des ions nitrate et sulfate se réalise suivant les équations IV.20 et IV.21, respectivement.

IV.2.2 Étude de la stabilité du photocatalyseur de ZnO

La photocorrosion est un phénomène possible qui peut être observé sur ZnO et qui peut poser des problèmes sur le long terme pour les applications de photocatalyse à base de ZnO [8]. Mais il est à souligner que l'effet de photocorrosion est plus important à des niveaux de pH extrêmes (≤ 5 ou ≥ 11). Dans ce travail, un contrôle systématique de la valeur du pH a été effectué avant et pendant le processus de photocatalyse. Nous avons remarqué que la valeur du pH de la solution initiale est comprise entre 6 et 7 pour les trois colorants, et que la valeur du pH est restée quasi constante durant tout le processus de photocatalyse, pour les trois colorants étudiés (Figures IV.8 (a), (c) et (e)). Selon Daneshvar *et al.* [9], la meilleure

efficacité de photodégradation pour les colorants se situe au pH neutre. Pour vérifier la fiabilité et la performance de nos ZnO NWs en tant que photocatalyseurs, nous avons effectué cinq cycles consécutifs de la dégradation pour chaque colorant sans aucun traitement entre chaque cycle de photocatalyse. Nous avons remarqué qu'aucune perte significative d'efficacité de photodégradation n'a été observée au cours de l'expérience complète (Figures IV.8 (b), (d) et (f)). Cela signifie que le ZnO, en tant que photocatalyseur, est suffisamment stable pour un fonctionnement à long terme en milieu aqueux quasi neutre. Une stabilité à l'usage similaire du catalyseur à base des nanoparticules de ZnO a été observée par Saikia *et al.* [10].

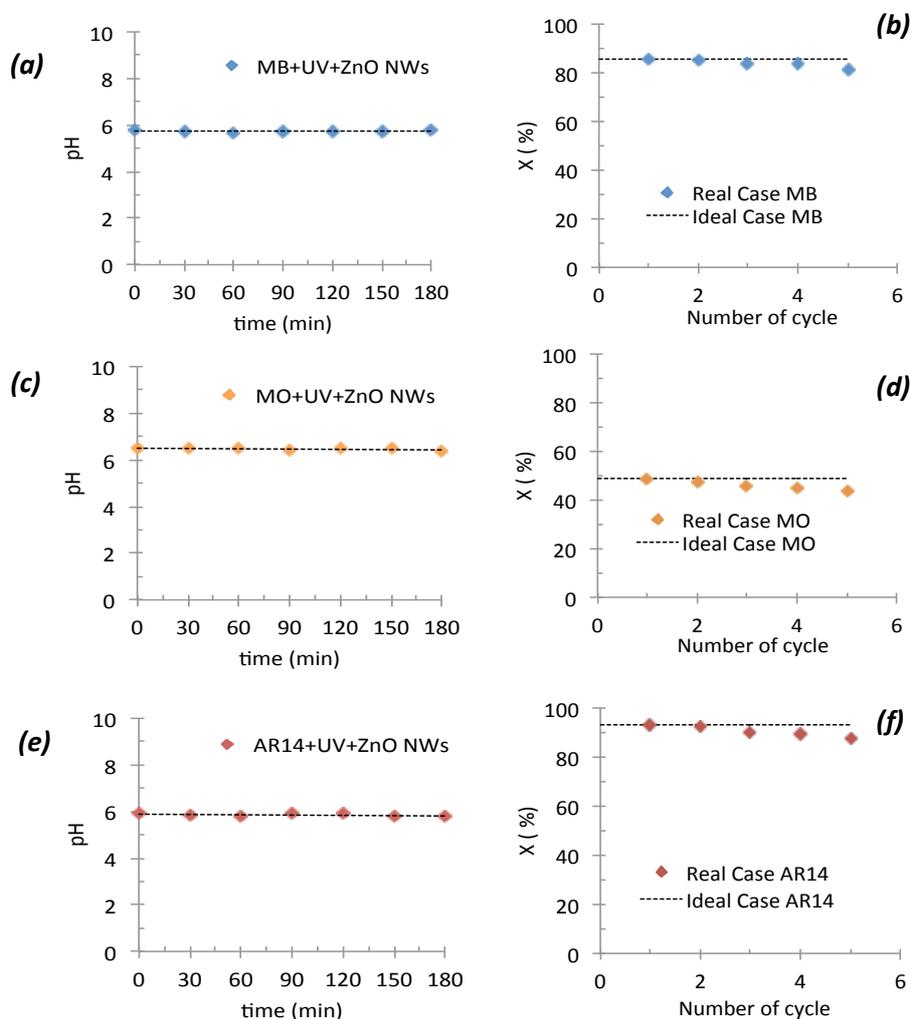


Figure IV.8. Évolution de la valeur de pH pendant le processus photocatalytique pour les différents colorants : MB (a), OM (c), AR 14(e). Étude de la variation du taux de dégradation des différents colorants : MB (b), OM (d), AR14 (f) durant cinq cycles de photocatalyse.

Dans la première partie de ce chapitre nous avons prouvé le pouvoir photocatalytique de ZnO NWs synthétisés par le procédé hydrothermal, néanmoins le temps de dégradation des différents colorants étudiés est assez long. En vue de raccourcir le temps de photodégradation, nous avons mis en place un microréacteur à base de ZnO NWs qui aura pour but d'améliorer le contact entre la solution et les nanofils, donc d'augmenter l'efficacité de la photocatalyse et d'en réduire la durée.

IV.3. Étude photocatalytique des nanofils de ZnO dans un système microfluidique

La technologie microfluidique est définie par l'étude de la mécanique des fluides à petite échelle. Cette échelle lui confère l'avantage d'être utilisée dans un grand nombre de domaines scientifiques, essentiellement en physique, en chimie analytique et en biologie moléculaire et cellulaire [11]. Ce qui a attiré de plus en plus de chercheurs à se pencher sur cette technologie.

L'objet de cette étude est de mettre en œuvre un système de microréacteur à base de nanofils de ZnO synthétisés par le procédé hydrothermal pour la dépollution des milieux aqueux, dans le but d'améliorer la performance de la photocatalyse, qui raccourcira considérablement le temps de processus de photocatalyse et donc le temps de la dépollution. L'application de la microfluidique au procédé de photocatalyse apporte aussi d'autres avantages tels qu'un fonctionnement continu, un contrôle précis de l'écoulement (laminaire), une courte distance de diffusion [12], un meilleur contact entre la solution et le photocatalyseur et une alimentation continue d'oxygène qui est un paramètre très important dans le procédé photocatalytique. Le réacteur photocatalytique microfluidique doit aussi être un système très robuste pour être utilisé pendant de longues périodes sans entretien.

Les dispositifs microfluidiques ont le potentiel d'être très efficaces pour être utilisés comme réacteurs photocatalytiques en raison de leur rapport surface / volume

intrinsèquement important [13]. Bien que la production d'un seul dispositif soit faible, le débit peut être augmenté en connectant plusieurs déviations en parallèle. Un certain nombre de chercheurs ont étudié la possibilité d'utiliser du TiO_2 dans des microsystèmes photocatalytiques [14-17].

Tsuchiya *et al.* [18] ont comparé l'efficacité photocatalytique d'un microréacteur (tube micro-capillaire dont le diamètre intérieur est de $530 \mu\text{m}$, recouvert d'une couche mince de TiO_2 de $3 \mu\text{m}$), avec un réacteur statique contenant une lame de verre ($0,9 \text{ cm} \times 3 \text{ cm}$) recouvert d'une couche de TiO_2 de même épaisseur. L'analyse en spectroscopie de fluorescence a montré que la dégradation de MB ($50 \mu\text{M}$ de concentration initiale), représentée par le pic de la fluorescence à 690 nm venant de la molécule MB initiale, a presque disparu après seulement 20 min dans le microréacteur (Figure IV.9 (b)), alors que pour un réacteur statique, elle est restée même après 3 heures d'irradiation (Figure IV.9 (a)). Ils ont aussi constaté un changement assez significatif de la position et de la largeur du pic à 550 nm entre deux types de réacteurs. Leur supposition était basée sur le fait que le taux de la concentration des espèces intermédiaires était plus élevé dans le microréacteur que dans le réacteur statique.

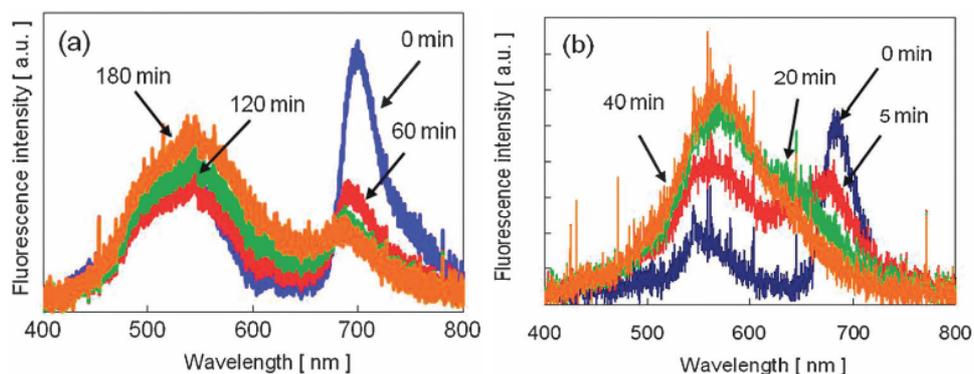


Figure IV.9. Spectres de fluorescence de MB pendant la réaction photocatalytique : (a) dans un réacteur statique, (b) dans un réacteur microfluidique à base de TiO_2 [18].

Grâce à ses multipropriétés intéressantes comme nous les avons citées dans le chapitre I, les nanostructures de ZnO ont aussi été étudiées comme photocatalyseur dans les systèmes

Chapitre IV. Dépollution de l'eau par effet photocatalytique des nanofils de ZnO

microfluidiques [19,20]. Dans cette étude, nous avons réalisé des micro-réacteurs photocatalytiques en utilisant le système micro-fluidique avec l'intégration des ZnO NWs.

Tout d'abord, la croissance des nanofils de ZnO a été réalisée sur une lame de verre par la méthode hydrothermale. La méthode du nettoyage du substrat de verre et la croissance des ZnO NWs pendant 4h sont similaires à celles appliquées sur la croissance des ZnO NWs sur le Si, présentées dans le chapitre II.

Après avoir réalisé la croissance de ZnO NWs ($\sim 1 \text{ cm}^2$) sur le substrat en verre durant 4h, et à l'aide d'un cadre rectangulaire adhésif à double face (Gene Frame, Thermo Fischer Scientific), on réalise un collage entre une lame carrée en PDMS (Polydiméthylsiloxane), de mêmes dimensions que la lame de verre et le substrat recouvert de nanofils de ZnO, formant ainsi une cavité de hauteur $250 \mu\text{m}$, représentant l'épaisseur de l'adhésif. On précise que la zone à coller a été nettoyée avec soin afin d'éliminer d'éventuels résidus de la synthèse et d'assurer une meilleure étanchéité de la cellule.

La figure IV.10 illustre les différentes étapes de fabrication d'une cellule microfluidique à base de ZnO NWs. Le microréacteur ainsi formé possède un volume d'environ $56 \mu\text{L}$.

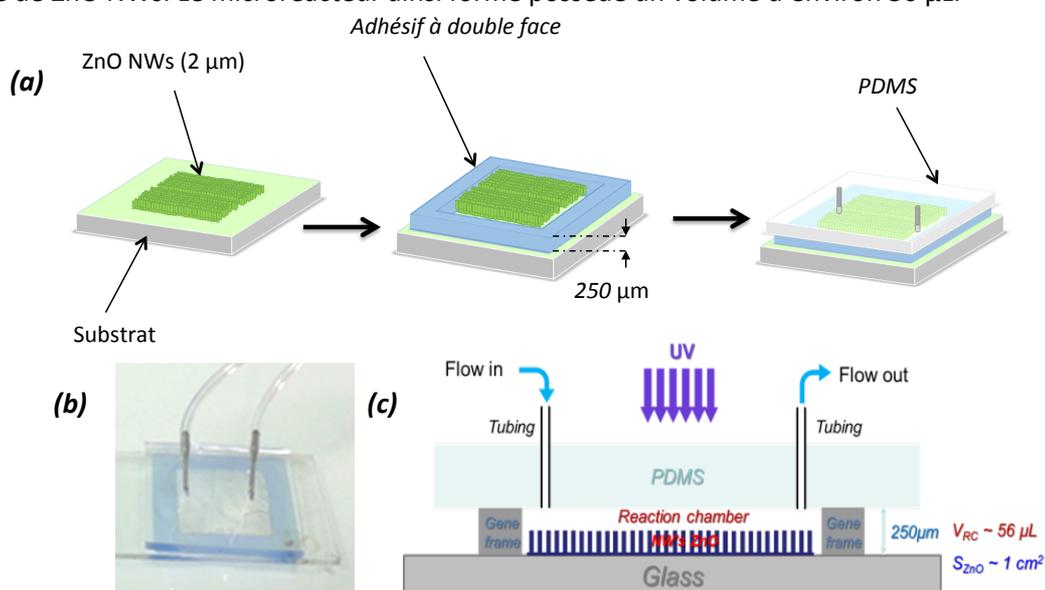


Figure IV.10. (a) Différentes étapes de fabrication d'un réacteur photocatalytique microfluidique avec l'intégration des ZnO NWs, (b) Photo et (c) Schéma d'une cellule de microfluidique à base de ZnO.

Chapitre IV. Dépollution de l'eau par effet photocatalytique des nanofils de ZnO

Le PDMS est un polymère siliconé, c'est un matériau populaire pour la fabrication de dispositifs microfluidiques en raison de sa transparence optique, de sa faible toxicité, de sa flexibilité, de sa biocompatibilité, de sa haute perméabilité à l'oxygène et au dioxyde de carbone, ainsi que de son procédé de fabrication simple [21,22]. Une caractéristique spécifique de PDMS est son hydrophobicité de surface due à la répétition des unités $-\text{OSi}(\text{CH}_3)_2-$; cependant, la surface peut être rendue hydrophile par un procédé d'exposition au plasma à l'air [23]. La fabrication du PDMS adéquat à notre cellule microfluidique est détaillée dans l'Annexe II.

Le protocole expérimental de la photocatalyse consiste à irradier le réacteur microfluidique par une lampe UV (la même que celle utilisée précédemment). Afin d'augmenter le volume de contact entre la solution et les ZnO NWs et donc augmenter l'efficacité de la dépollution, nous avons relié les 4 cellules en série (Figure IV-11). Un pousse-seringue sera mis en place dans le but de permettre le transfert de la solution de la seringue vers le réacteur microfluidique. Le débit de la solution a été fixé à $250 \mu\text{L}/\text{min}$ pour notre étude, ceci correspond à un temps de transit pour la solution d'environ 13 secondes dans chaque cellule.

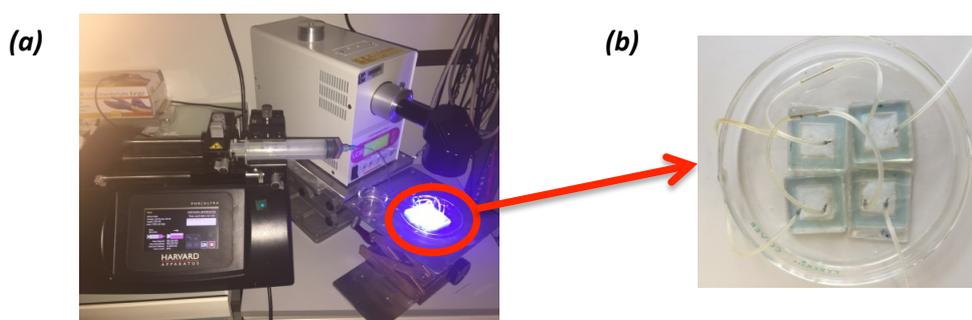


Figure IV.11. (a) Installation expérimentale pour le processus de photocatalyse en système microfluidique et (b) détail du réacteur microfluidique constitué de 4 cellules à base de nanofils de ZnO.

De la même manière que la méthode statique, nous avons enregistré systématiquement les spectres de photodégradation avec le réacteur microfluidique pour chaque colorant. Dès

Chapitre IV. Dépollution de l'eau par effet photocatalytique des nanofils de ZnO

le premier essai, nous avons constaté que le temps de dégradation des colorants est très court. Par conséquent, le temps d'intervalle de prélèvement a donc été fixé à 1 min. La figure IV.12 montre l'évolution de taux de dégradation pour les trois colorants avec le système microfluidique. Afin de donner une comparaison directe, l'évolution du taux de dégradation des trois colorants dans le système statique a été reportée sur la même figure.

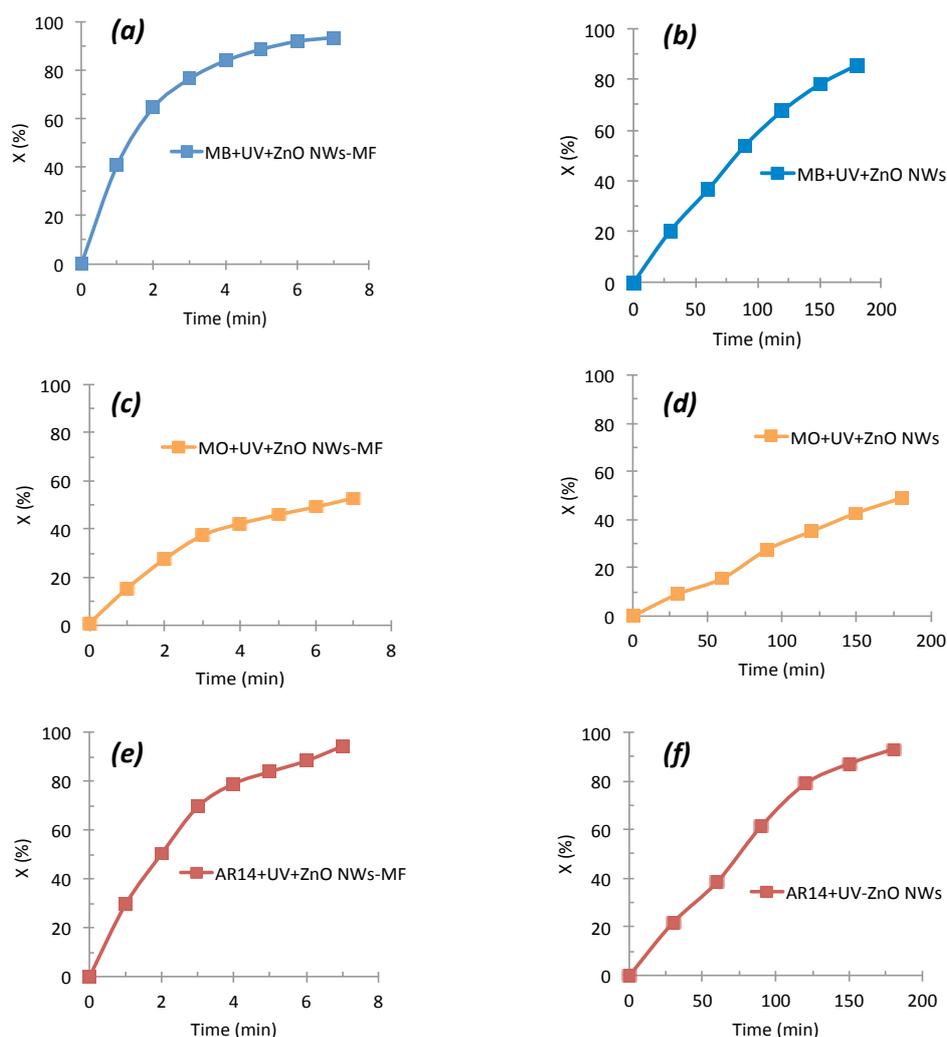


Figure IV.12. Comparaison du taux de dégradation de la solution de MB (a), OM (c), AR14 (e) ($10 \mu\text{M}$ - 50 mL) par photocatalyse en réacteur microfluidique par rapport à une dégradation en système statique de MB (b), OM (d), AR14 (f) ($10 \mu\text{M}$ - 50 mL).

Chapitre IV. Dépollution de l'eau par effet photocatalytique des nanofils de ZnO

Les résultats de mesure montrent que le réacteur microfluidique présente une efficacité plus élevée et un temps de photodégradation raccourci comparé à l'efficacité obtenue au moyen du système statique, et ce avec une surface de nanofils de ZnO identique. Nous constatons qu'après seulement 7 minutes de temps d'irradiation UV, le taux de dégradation atteint respectivement 93%, 53% et 94% pour le MB, MO et AR14, alors que le taux était 85%, 49% et 93% après 180 minutes de temps d'irradiation UV avec le système statique, et ce pour la même concentration initiale des trois colorants. Ces résultats peuvent être expliqués par le fait que le temps de diffusion de la molécule organique est amélioré dans le système microfluidique ; ce qui permet à la solution d'entrer en contact avec le ZnO de manière plus efficace. Cette amélioration de contact entre les polluants et la surface du photocatalyseur conduit à une performance accrue dans les réactions photocatalytiques, par rapport à celle observée dans le système statique, pour lequel il faut souligner que la taille était macroscopique.

Nous pouvons remarquer aussi que le réacteur microfluidique présente deux régimes de cinétique différente (détail développé en Annexe III) ; la cinétique de dégradation est plus élevée dans le premier régime par rapport au second régime, cela est essentiellement dû à la concentration de la molécule organique relativement élevée dans la solution initiale qui sera par la suite diminuée engendrant ainsi une diminution de la cinétique de dégradation.

Nous souhaiterions aussi souligner que toutes les expériences de dégradation des trois colorants ont été réalisées avec le même réacteur microfluidique composé de 4 cellules ; ce qui prouve une robustesse certaine de notre réacteur microfluidique à base des ZnO NWs. Après l'analyse de chaque colorant, il n'y a fallu qu'un simple passage de l'eau ionisée pour éliminer l'éventuel résidu du colorant précédent.

Dans cette deuxième partie du présent chapitre, nous avons mis en place un réacteur microfluidique capable d'améliorer le temps photocatalytique des nanofils de ZnO. Dans la partie qui va suivre, nous allons réaliser un dopage des nanofils de ZnO dans le but d'augmenter son pouvoir photocatalytique surtout dans la gamme de la lumière visible.

IV.4. Dopage des nanofils de ZnO

L'activité photocatalytique du ZnO n'est possible que pour une excitation d'un photon possédant une énergie supérieure à celle de son gap ; c'est à dire une longueur d'onde qui doit correspondre à l'ultraviolet (< 375 nm pour ZnO). Ce qui signifie que le photocatalyseur ne présente pas une très bonne activité sous une irradiation solaire, car le rayonnement UV ne représente qu'une petite partie du rayonnement solaire. De plus, la recombinaison des paires électrons-trous peut avoir lieu à l'intérieur ou à la surface du semi-conducteur, suivie par un dégagement de chaleur engendrant ainsi une perte d'énergie (Figure IV.13). Comme cela est illustré dans la figure IV.2, dans le mécanisme photocatalytique d'un semi-conducteur, le rôle de la paire électron-trou est très important dans le domaine de la dépollution par photocatalyse. De ce fait, de nombreux travaux de recherche ont été réalisés afin de trouver le moyen idéal pour non seulement éviter le phénomène de recombinaison, mais aussi d'élargir la gamme spectrale de la longueur d'onde d'excitation dans l'objectif d'augmenter davantage l'efficacité photocatalytique. Parmi les principaux efforts, nous pouvons citer : le recouvrement de semi-conducteurs par des métaux nobles, leur dopage par des métaux de transition, ou encore des empilements spécifiques de semi-conducteurs.

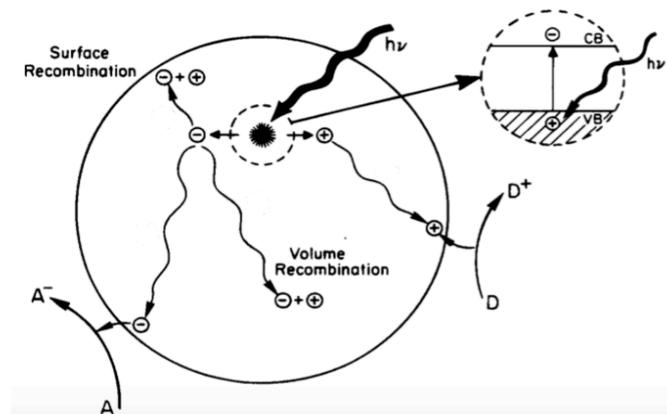


Figure IV .13. Recombinaison des charges photo-induites [24].

➤ Ajout d'un métal noble

L'ajout d'une petite quantité de métal noble permet le recouvrement d'une infime partie de la surface du semi-conducteur et entraîne une modification de son état électronique. Lors d'une excitation photonique, cette modification conduit à la migration des électrons vers le métal où il sera piégé par la suite, diminuant ainsi la recombinaison des charges en surface. Le trou aura ainsi plus de possibilités de migrer sur la surface du semi-conducteur où les réactions de réduction peuvent avoir lieu.

➤ Couplage entre deux semi-conducteurs

Cette méthode consiste à mettre en contact deux semi-conducteurs dans le but d'augmenter la durée de vie des porteurs de charges photo-crées et d'élargir le domaine spectral d'activation. Deux cas peuvent être relevés.

Le premier cas consiste à avoir deux semi-conducteurs où un seul d'entre eux possède la capacité d'être activé par les photons. Cela signifie que l'énergie d'activation doit être faible pour ne pas exciter le deuxième semi-conducteur (ayant en plus grand gap). L'électron se trouvant dans la BC du premier semi-conducteur (actif au photon) va ensuite être transféré vers le second semi-conducteur (non actif au photon) laissant le trou dans la BV du premier semi-conducteur (Figure IV.14 (a)), ainsi la recombinaison électron-trou est évitée.

Le second cas est basé sur l'excitation des deux semi-conducteurs par les photons ayant une énergie suffisante pour leurs activations simultanées. Les charges créées par les deux semi-conducteurs vont se déplacer de l'un vers l'autre, c'est à dire que les électrons se trouvant dans la BC du premier semi-conducteur vont se déplacer vers la BC du second semi-conducteur, alors que les trous formés dans la BV du second semi-conducteur vont être transférés vers celle du premier semi-conducteur (Figure IV.14 (b)). Tous ces transferts de charges vont limiter leur recombinaison et permettre ainsi aux électrons et aux trous de réagir chacun avec les substances adsorbées.

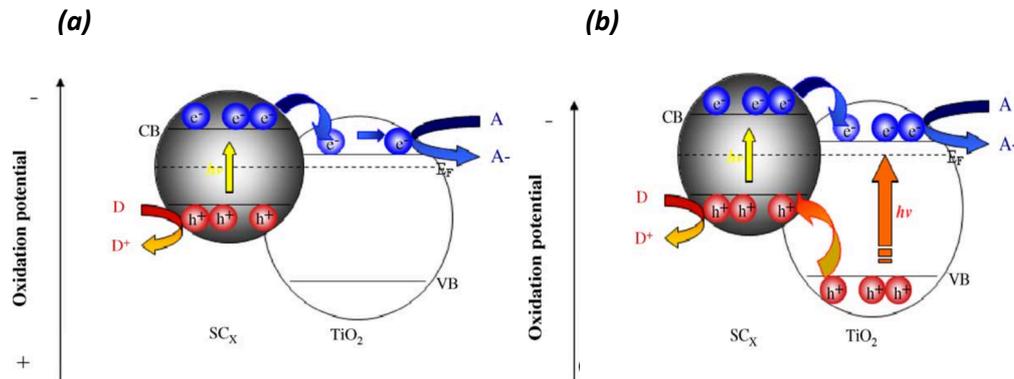


Figure IV .14. (a) Schéma illustrant le couplage de deux semi-conducteurs (SC) dans lesquels le transfert d'électrons se produit du SC activé par la lumière au SC non activé. (b) Schéma montrant le couplage de deux SC dans lesquels un déplacement d'électrons et de trous est possible [25].

➤ **Ajout d'un métal de transition**

Il a été montré dans les travaux de Moser *et al.* [26] que la durée moyenne d'une paire électrons-trou pour le TiO₂ peut être estimée à 30 ns, tandis qu'avec un dopage de 0,5% de Fe (III), la durée de vie du porteur de charges peut atteindre des minutes voire des heures. Le dopage par les métaux de transition peut aussi améliorer la capacité photocatalytique, de la même manière que les métaux nobles, suivant les réactions ci-après:



Cependant, il est très important de noter que le dopage par un métal de transition tel que Cu²⁺, Fe³⁺, Cr³⁺ doit être réalisé à des concentrations très faibles car une forte concentration sera préjudiciable pour le bon fonctionnement du système. En effet, la réaction de réduction du métal par les trous (Équation IV.25) peut entrer en compétition avec les équations IV.23 et IV.24 :



D'un autre côté, le dopage par un ion métallique conduit à la création de niveaux d'énergie dans la bande interdite du semi-conducteur. Ces nouvelles transitions de faibles

énergies permettent au semi-conducteur d'élargir son domaine spectral vers la gamme du visible lors de l'activation de photocatalyse.

Dans notre travail, nous avons étudié l'activité photocatalytique des nanofils de ZnO dopés au fer (Fe) et exposés aux radiations de la même lampe UV utilisée précédemment. Il est important de signaler que cette dernière possède aussi une émission dans le domaine du visible (voir Annexe IV). La capacité de nos échantillons sera évaluée par la dégradation des différents colorants déjà étudiés (MB, MO et AR14).

IV.4.1. Synthèse des nanofils de ZnO:Fe

La synthèse des nanofils de ZnO dopés par le Fe (ZnO:Fe) a été réalisée par le procédé hydrothermal déjà décrit dans le chapitre II. La préparation de la couche tampon est identique à celle effectuée pour une croissance de nanofils de ZnO synthétisé auparavant (2 g de PVP et 0,25 g d'Acétate de zinc). Néanmoins, une légère modification a été apportée à la solution de croissance : 25 mM de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 12,5 mM de HMTA et 0,25 mM de FeCl_3 . De la même manière que la synthèse des nanofils de ZnO, le substrat sera plongé dans un réacteur en téflon contenant la solution de croissance lorsque la température aura atteint 95°C.

La caractérisation au MEB (Figure IV.15) a montré que nous avons obtenu des nanofils de ZnO:Fe (ZnO:Fe NWs) homogènes en distribution de taille et en diamètre le long des fils. Ce qui signifie que le dopage des nanofils de ZnO par le fer ne modifie pas la morphologie des nanofils.

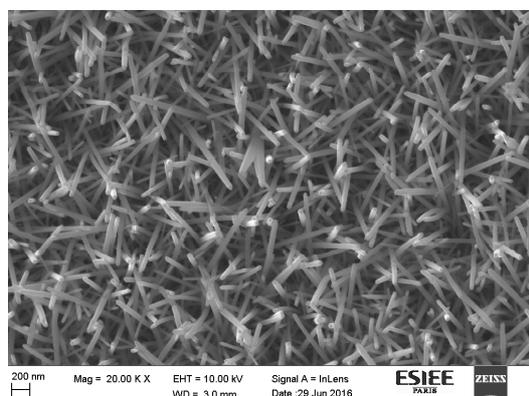


Figure IV.15. Images MEB de nanofils de ZnO:Fe synthétisés par le procédé hydrothermal.

Le spectre UV-Visible des ZnO:Fe NWs présente la même allure que la courbe des ZnO NWs non dopés. Néanmoins, contrairement au ZnO NWs, nous remarquons que le spectre UV-Visible des ZnO:Fe NWs présente une absorption significative dans la plage du visible (400 – 600 nm) (Figure IV.16 (a)). Ce changement est dû aux interactions d'échange « sp-d » entre les électrons en bande de ZnO et les électrons « d » localisés dans le métal [27,28].

D'après la figure IV.16 (b) nous avons pu estimer la largeur de la bande interdite (E_g) pour le ZnO NWs et le ZnO:Fe NWs à 3,29 eV et 3,25 eV respectivement.

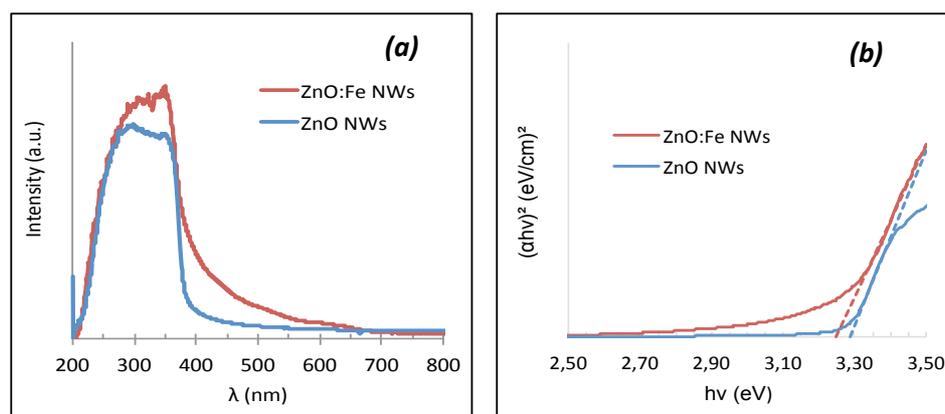


Figure IV.16. (a) Spectres d'absorption UV-Visible des ZnO NWs et ZnO:Fe NWs. (b) Diminution de l'énergie de la bande interdite des ZnO NWs après le dopage au fer. (α : coefficients d'absorption).

IV.4.2. Analyse photocatalytique de ZnO:Fe

Afin d'évaluer l'activité photocatalytique des échantillons des nanofils de ZnO:Fe la photodégradation des différents colorants (MB, MO et AR14) a été réalisée sous irradiation de la même lampe UV (HAMAMATSU-LC8). L'échantillon de ZnO:Fe a été placé dans un récipient contenant 50 mL de solution aqueuse de colorant d'une concentration de 10 μ M. Pour donner une comparaison directe, les échantillons de ZnO:Fe NWs ont été préparés avec une surface de 1 cm², identique à celle des échantillons de ZnO NWs.

De même que le procédé réalisé avec les nanofils de ZnO non dopés, nous avons effectué un enregistrement périodique des spectres d'absorption afin de contrôler le changement de concentration du colorant organique. La teneur en colorant résiduelle a été déterminée par

Chapitre IV. Dépollution de l'eau par effet photocatalytique des nanofils de ZnO

un taux de dégradation défini par l'équation IV.12. La figure IV.18 montre une comparaison de l'évolution du taux de dégradation des solutions de MB, OM et AR14 en présence de ZnO:Fe NWs, ZnO NWs et sans ZnO sous une exposition de lampe UV pendant 180 min.

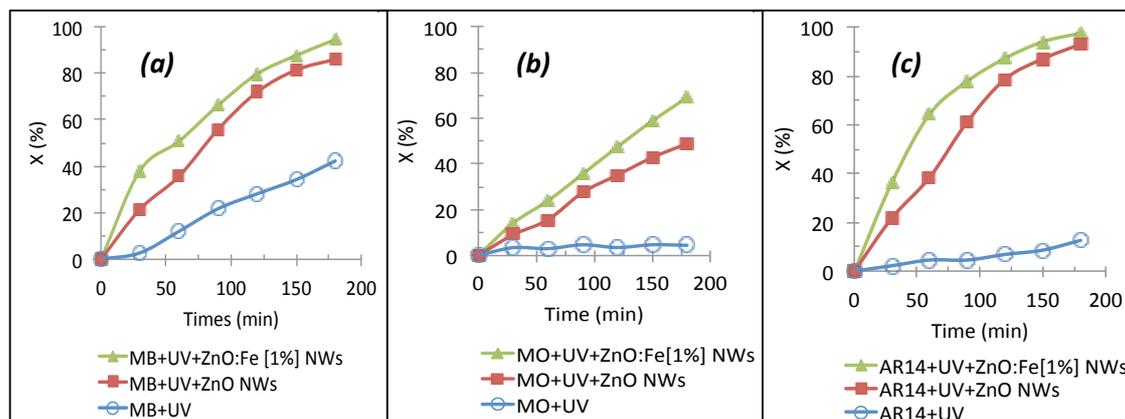


Figure IV.18. Comparaison du taux de dégradation de la solution de MB (a), MO (b), AR14(c) par photocatalyse en présence de ZnO:Fe NWs, ZnO NWs et sans ZnO.

D'après les résultats, le taux de dégradation des différents colorants (MB, MO et AR14) augmente avec le temps d'irradiation en présence de photocatalyseurs. Les activités photocatalytiques des nanofils de ZnO:Fe sont avantageuses par rapport à celles du ZnO NWs. En utilisant les ZnO:Fe NWs, le taux de dégradation pour l'MO a été amélioré de 20% par rapport à une dégradation avec le ZnO NWs non dopé, passant de 49% à 69%. Il est à souligner que, en raison de la forte énergie de 4,33 eV de la liaison principale N=N, le MO est le colorant le plus difficile à dégrader par rapport aux MB et AR14.

Le dopage des nanofils de ZnO par le Fe permet la substitution de quelques atomes de Zn par des atomes de Fe, entraînant ainsi la création des nouveaux niveaux d'énergie au-dessus de la BV et en-dessous de la BC du ZnO (Figure IV.19). Cela signifie une réduction du gap ; ce qui permet au semi-conducteur de récolter plus de photons lors du processus de photocatalyse. De plus, l'introduction de fer entraîne la formation de défauts supplémentaires au niveau du réseau cristallin du ZnO [29], qui peuvent devenir des pièges à électrons. Ces piègeages diminuent la recombinaison des paires électrons-trous, et conduisent à une accélération de la formation des radicaux d'hydroxyles ; ce qui va

Chapitre IV. Dépollution de l'eau par effet photocatalytique des nanofils de ZnO

améliorer l'efficacité photocatalytique du ZnO et, par conséquent, augmenter la vitesse de la dégradation des colorants.

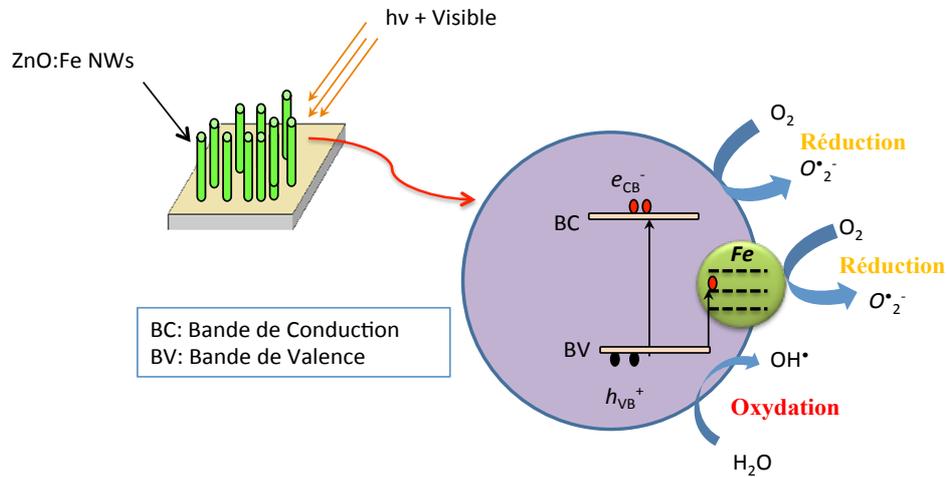


Figure IV.19. Schéma décrivant le mécanisme photocatalytique du semi-conducteur de ZnO dopé au fer.

Les mesures de PL ont été effectuées sur les échantillons dopés, afin de comprendre l'efficacité du piégeage des porteurs de charges dans le ZnO dopé. La figure IV.22 illustre les deux spectres d'émission de PL pour les nanofils de ZnO non dopés et dopés au fer avec une longueur d'onde d'excitation de 325 nm (Laser He-Cd). Les échantillons de ZnO NWs et ZnO:Fe NWs présentent le même pic caractéristique correspondant à la transition de l'énergie de gap du ZnO (centré à 376 nm) et aussi une émission large dans le domaine du visible qui représente divers défauts. Nous pouvons remarquer que l'intensité de PL relative à l'émission des défauts, diminue avec l'introduction du fer dans les nanofils de ZnO (Figure IV.20).

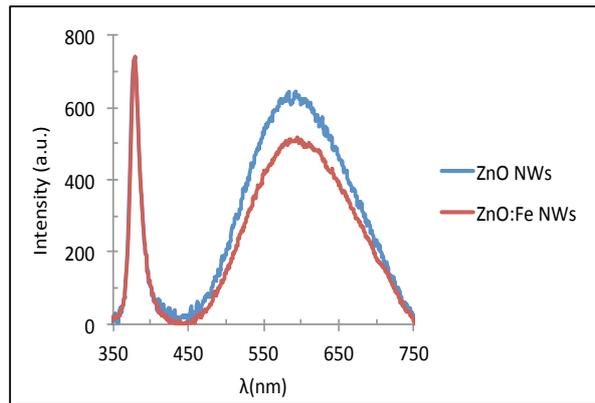


Figure IV.20. Spectres de PL des nanofils de ZnO non dopés (courbe bleue) et dopés par du fer (courbe rouge).

Cheng *et al.* [30] ont aussi réalisé une analyse de PL sur les films de ZnO dopés à différentes concentrations de fer (Figure IV.21). Ils ont constaté que lorsque la concentration de Fe dans les films augmente, l'intensité de pic de l'émission UV augmente, alors que l'intensité d'émission visible diminue. Le résultat suggère que le réseau cristallin des films de ZnO dopé par du Fe présente moins de lacunes d'oxygène et d'oxygène interstitiels par rapport au ZnO non dopé.

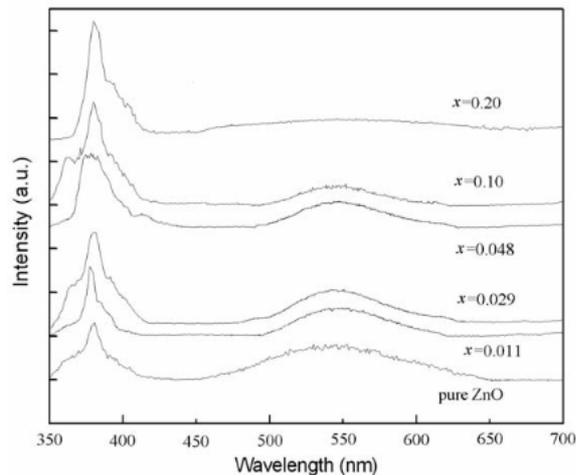


Figure IV .21. Spectres PL à température ambiante de films de ZnO dopé par du Fe ($Zn_{1-x}Fe_xO$) comparés à ceux du ZnO non dopé [30].

IV.5. Conclusion

Dans cette partie de notre travail, nous avons démontré l'efficacité photocatalytique des nanofils de ZnO qui peut être une solution alternative à faible coût et une solution écologique pour la purification de l'eau.

Nous avons montré en premier lieu que, sous un rayonnement UV, les nanofils de ZnO obtenus par la méthode hydrothermale, ont montré une performance améliorée de la dégradation des colorants en solution aqueuse par effet de photocatalyse, par rapport à la dégradation des colorants sous une exposition UV uniquement, sans présence de ZnO NWs. En présence de ZnO NWs et UV irradiation, l'efficacité de dégradation du colorant peut atteindre 49% pour MO, 86% pour MB, et une élimination presque totale, de 93%, pour AR14. Le taux de dégradation relativement faible obtenu dans le cas de MO, est certainement dû à la forte énergie de 4,33 eV de la liaison principale N=N présente dans la molécule.

En deuxième partie de ce chapitre, nous avons mis en œuvre un dispositif microfluidique composé de 4 micro-réacteurs à base de nanofils de ZnO. Le but est d'améliorer la performance de la photocatalyse par une diminution notable du temps de réaction. En effet, ce dernier procédé nous a permis d'améliorer le contact entre les molécules organiques et le photocatalyseur en améliorant la diffusion de la solution à la surface du semi-conducteur. Nous avons constaté qu'après seulement 7 minutes de temps de photocatalyse, le taux de dégradation atteint environ 93%, 53% et 94% pour MB, OM et AR14 respectivement, contre 180 minutes pour des taux de dégradation d'environ 85%, 49%, et 93%, respectivement, en système statique pour les mêmes colorants avec la même concentration initiale (10 μ M).

Dans la dernière partie de ce chapitre, un dopage des nanofils de ZnO par du fer a été réalisé. Le dopage a pour rôle d'augmenter considérablement la durée de vie des porteurs de charges (électrons-trous). Ces derniers ont un rôle essentiel dans la production de radicaux OH \cdot nécessaires à la décomposition du composé organique. De plus le dopage au fer permet au semi-conducteur d'élargir son domaine spectral (UV + Visible) lors de la photocatalyse, et

Chapitre IV. Dépollution de l'eau par effet photocatalytique des nanofils de ZnO

d'augmenter le taux de défauts au niveau du réseau cristallin du ZnO qui peuvent devenir des pièges à électrons, et d'améliorer l'efficacité photocatalytique du ZnO. Nous avons pu améliorer le taux de dégradation de le MO de 20% avec ZnO:Fe NWs. L'analyse PL a montré que l'introduction de Fe dans la structure de ZnO, conduit à une diminution globale de l'émission dans le visible. Ceci confirme que les lacunes d'oxygène de la structure de ZnO réagissent avec les électrons, réduisant ainsi le risque de recombinaison des électrons-trous.

IV.6. Références bibliographiques

1. A. Fujishima, K. Honda, *Photolysis-decomposition of water at the surface of an irradiated semiconductor*, Nature, **238** (1972) 37-38.
2. X. Yan, C. Zou, X. Gao and W. Gao, *ZnO/TiO₂ core-brush nanostructure: processing, microstructure and enhanced photocatalytic activity*, J. Mater. Chem, **22** (2012) 5629–5640.
3. S. Baruah, M. Jaisai, R. Imani, M.M. Nazhad and J. Dutta, *Photocatalytic paper using zinc oxide nanorods*, Sci. Technol. Adv. Mater, **11** (2010) 055002.
4. A. Amine Khoudja, T. Sehili, J-F. Pilichowski, P. Boule, *Photocatalytic degradation of 2-phenylphenol on TiO₂ and ZnO in aqueous suspensions*, J. Photochem. Photobiol., A, **141** (2001) 231–239.
5. D. C. Reynolds, D. C. Look, B. Jogai, J. E. Hoelscher, R. E. Sherriff, M. T. Harris, and M. J. Callahan, *Time-resolved photoluminescence lifetime measurements of the 5 and 6 free excitons in ZnO*, J. Appl. Phys, **88** (2000) 2152-2153.
6. J.M. Chovelon, *Traitement d'eaux huileuses par photocatalyse hétérogène: Application à la dépollution des eaux de Cales*, Thèse, Université de Lyon (2006).
7. A. Houas, M. Lachheb, M. Ksibi, E. Elaloui, C. Guillard, and J.M. Herrmann, *Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water*, Appl. Catal. B, Environ, **31** (2001)145–157.
8. J. Han, W. Qiu, and W. Gao, *J. Hazard, Potential dissolution and photo-dissolution of ZnO thin films*, Mater, **178** (2010) 115–122.
9. N. Daneshvar, D. Salari, and A.R. Khataee, *Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO₂*, J. Photochem. Photobiol., Chem, **162** (2004) 317–322.
10. L. Saikia, D. Bhuyan, M. Saikia, B. Malakar, D.K. Dutta, P. Sengupta, *Photocatalytic performance of ZnO nanomaterials for self sensitized degradation of malachite green dye under solar light*, Appl. Catal, A: General, **490** (2015) 42–49.
11. H.W. Kang, J. Leem, S.Y. Yoon and H.J. Sung, *Continuous synthesis of zinc oxide nanoparticles in a microfluidic system for photovoltaic application*, Nanoscale, **6** (2014) 2840–2846.
12. R. Gorges, S. Meyer, G. Kreisel, *Photocatalysis in microreactors*, J. Photochem. Photobiol., A: Chem, **167** (2004) 95-99.
13. Z. He, Q. Zhang H. Wang, Y. Li, *Continuous high-throughput phosphopeptide enrichment using microfluidic channels modified with aligned ZnO/TiO₂ nanorod arrays*, Biomed Microdevices, **13** (2011) 865-875.

14. S. Corbel, N. Becheikh, T. Roques-Carmes, O. Zahraa, *Mass transfer measurements and modeling in a microchannel photocatalytic reactor*, Chem. Eng. Res. Des., **92** (2014) 657–662.
15. N. Wang, L. Lei, X.M. Zhang, Y.H. Tsang, Y. Chen, H.L.W. Chan, *A comparative study of preparation methods of nanoporous TiO₂ films for microfluidic photocatalysis*, Microelectron. Eng., **88** (2011) 2797–2799.
16. H. Lindstrom, R. Wootton, A. Iles, *High Surface Area Titania Photocatalytic Microfluidic Reactors*, AIChE J., **53** (2007) 695-702.
17. K. Oda, Y. Ishizaka, T. Sato, T. Eitoku, and K. Katayama, *Analysis of Photocatalytic Reactions Using a TiO₂ Immobilized Microreactor*, **26** (2010) 969-972.
18. N. Tsuchiya, K. Kuwabara, A. Hidaka, K. Oda, K. Katayama, *Reaction kinetics of dye decomposition processes monitored inside a photocatalytic microreactor*, Phys. Chem. Chem. Phys., **14** (2012) 4734–4741.
19. A. Baruah, A. Jindal, C. Acharya, B. Prakash, S. Basu and A.K. Ganguli, *Microfluidic reactors for the morphology controlled synthesis and photocatalytic study of ZnO nanostructures*, J. Micromech. Microeng., **27** (2017) 1361-1367.
20. D. Zhao, Z. Hea, G. Wang, H. Wang, *A novel efficient ZnO/Zn(OH)F nanofiber arrays-based versatile microfluidic system for the applications of photocatalysis and histidine-rich protein separation*, Sens. Actuators, B: Chem, **28** (2016) 281–287.
21. G.M. Whitesides, *The origins and the future of microfluidics*, Nature, **442** (2006) 27.
22. J. Ou, T. Glawdel, C.L. Ren and J. Pawliszyn, *Fabrication of a hybrid PDMS/SU-8/quartz microfluidic chip for enhancing UV absorption whole-channel imaging detection sensitivity and application for isoelectric focusing of proteins*, Lab Chip, **9** (2009) 1926–1932.
23. S.K. Sia, G.M. Whitesides, *Microfluidic devices fabricated in poly(dimethylsiloxane) for biological studies*, Electrophoresis, **24** (2003) 3563–3576.
24. A.L. Linsebigler, G. Lu and J.T. Yates, *Photocatalysis on TiO₂ surfaces: principles, mechanisms, and selected results*, Chem. Rev, **95** (1995), 735-758.
25. Y. Bessekhoud, D. Robert, J.V. Weber, *Photocatalytic activity of Cu₂O/TiO₂, Bi₂O₃/TiO₂ and ZnMn₂O₄/TiO₂ heterojunctions*, Catal. Today, **101** (2005) 315–321.
26. J. Moser and M. Griitzel, *Inhibition of electron-hole recombination in substitutionally doped colloidal semiconductor crystallites*, Helvetica Chimica Acta, **70** (1987) 1596-1604.
27. S.V. Bhat, F.L. Deepak, *Tuning the bandgap of ZnO by substitution with Mn²⁺, Co²⁺ and Ni²⁺*, Solid State Communications, **135** (2005) 345–347.
28. P. Dhiman, J. Chand, A. Kumar, R.K. Kotnala, K.M. Batoo, M. Singh, *Synthesis and*

- characterization of novel Fe@ZnO nanosystem*, J. Alloys Compd, **578** (2013) 235–241.
29. K. Kumar, M, Chitkara, I.S. Sandhu, D. Mehta, S, Kumar, *Photocatalytic optical and magnetic properties of Fe-doped ZnO nanoparticles prepared by chemical route*, J. Alloys Compd, **588** (2014) 681–689.
30. W. Cheng, X. Ma, *Structural, optical and magnetic properties of Fe-doped ZnO*, Journal of Physics: Conference Series, **152** (2009) 012039.

Conclusions générales et perspectives

Depuis plusieurs décennies, la qualité de l'environnement ne cesse de se dégrader et impacter sur la santé des êtres vivants. Les activités de l'homme sont actuellement les principales causes de cette dégradation. Aujourd'hui, on associe de plus en plus souvent au mot environnement celui de pollution. De ce fait, de nombreux chercheurs ont focalisé leur effort sur le développement de nouveaux matériaux respectueux de l'environnement et qui présentent des propriétés performantes à la détection de gaz et à la dépollution de l'eau et de l'air par effet photocatalytique. De nombreux travaux ont démontré que les oxydes métalliques semi-conducteurs sont de bons candidats pour relever ce challenge.

Grâce à ses nombreuses propriétés physico-chimiques et optoélectroniques intéressantes, ZnO est l'un des rares matériaux multifonctionnels. Le ZnO est un semi-conducteur très prometteur dans plusieurs domaines d'applications, notamment comme capteur de gaz et en tant que photocatalyseur dans la dépollution de milieux aqueux. Ces applications sont l'objet de notre travail.

Au cours de cette thèse, nous nous sommes tout d'abord intéressés à la synthèse des nanostructures de ZnO, par des techniques d'élaboration à basse température et à faible coût. Ces méthodes nous ont permis d'obtenir des échantillons contenant des nanostructures de ZnO avec une très bonne homogénéité, ainsi qu'une amélioration du rapport surface/volume par un accroissement de la surface spécifique des nanostructures.

Notre première méthode a porté sur la synthèse d'un réseau vertical des nanofils de ZnO (ZnO NWs, dite nanostructure classique) par voie hydrothermale. C'est une méthode à deux étapes ; elle consiste tout d'abord à étaler une couche tampon à base de polymère de PVA et d'acétate de zinc par procédé de spin-coating. L'utilisation de PVA nous a permis d'obtenir une couche tampon homogène sur toute la surface d'échantillon avec une excellente reproductibilité. Le PVA sera ensuite calciné/évaporé par un recuit à 500°C en générant ainsi des germes de ZnO permettant la croissance des nanofils dans le bain chimique en deuxième étape.

Conclusions générales et perspectives

La seconde méthode dite « Electrospinning » a été mise au point durant le travail de thèse. Avec des paramètres optimisés : 2g de PVP, 8 kV de tension appliquée, et de 700°C de température de calcination, nous avons pu obtenir des micro- et nanofibres appropriées (morphologie et densité) qui serviront de seedlayer (couche tampon) pour la croissance hydrothermale des nanofils de ZnO.

La combinaison des procédés électrospinning et hydrothermal permet l'obtention d'une croissance des nanofils de ZnO sur les nanofibres contenant des nanocristallites de ZnO (ZnO NWs/NFs, dite nanostructure hiérarchique) qui augmente d'avantage le rapport surface/volume. Notons que pour les deux méthodes, la synthèse des nanofils de ZnO a été réalisée sur un substrat de silicium (001) à différents temps de croissance de : 2h, 3h, 4h.

L'étude par DRX a montré que les nanofils de ZnO provenant de la nanostructure classique ou hiérarchique, possèdent une direction préférentielle de la croissance orientée suivant l'axe *c* de la structure cristalline hexagonale compact (type Würtzite). La caractérisation morphologique par MEB a révélé que les nanofils de ZnO élaborés avec différents temps de croissance (2h, 3h, 4h), ont une distribution en diamètre et en longueur assez homogène, et que le temps de croissance influe notamment sur la longueur des nanofils de ZnO pour une durée de croissance n'excédant pas 4h. L'analyse au MEB nous a permis également de constater que la densité des nanofils dépend non seulement du temps de croissance, mais aussi de la méthode de synthèse. Pour le même temps de croissance, la nanostructure hiérarchique présente une densité de nanofils plus importante (~ 80 NWs/ μm^2) par rapport à la nanostructure classique (~ 65 NWs/ μm^2). Cette nanostructure hiérarchique est donc avantageuse pour des applications qui demandent de grandes surfaces spécifiques pour un volume donné.

La caractérisation des propriétés optiques par PL, réalisée sur les ZnO NWs, a indiqué une augmentation de l'intensité de l'émission dans la gamme du visible avec le temps de croissance, c'est à dire une augmentation du taux des défauts de la nanostructure de ZnO. En effet, l'émission visible est généralement attribuée aux lacunes d'oxygène simplement et doublement ionisées, les oxygènes interstitiels, les lacunes de zinc, les zincs inertiels, les

Conclusions générales et perspectives

oxygènes en excès, mais aussi au groupement d'hydroxyde. Par contre, après un post-traitement thermique de 400°C, nous avons constaté que le taux de défauts contenus dans la nanostructure a été modifié. En fait, le recuit à l'air permet la décomposition des hydroxydes et à la diminution de la teneur en oxygènes interstitiels et des lacunes d'oxygènes, ce qui conduit à la diminution du taux de défauts contenus dans les nanofils de ZnO.

Après la synthèse et la caractérisation des nanofils de ZnO, des mesures de détection de gaz sur les différentes nanostructures de ZnO (classique & hiérarchique) ont été effectuées sous atmosphère d'éthanol, d'acétone et d'ammoniac, respectivement. Après l'introduction du gaz à l'intérieur du réacteur, les mesures spectroscopiques UV-Visible présentent une diminution d'absorbance au cours du temps. Les résultats obtenus nous ont permis de constater que les ZnO NWs manifestent une meilleure sensibilité de détection vis à vis de l'ammoniac : l'ammoniac avait un taux de détection relatif de $X = 59\%$ contre 35% pour l'acétone et 21% pour l'éthanol.

Nous avons aussi noté que la capacité de détection de l'éthanol a été améliorée en présence des nanostructures hiérarchiques de ZnO, qui atteint 64% de taux de détection, par rapport à un taux de 21 % pour la nanostructure classique. Ceci peut être dû au fait que cette dernière présente un grand nombre de sites disponibles, permettant ainsi la formation de liaison O-H entre l'atome d'hydrogène de la molécule de gaz et l'oxygène sur la surface de ZnO. Par contre, la nanostructure hiérarchique était peu profitable pour les deux autres gaz étudiés. Nous supposons que la sensibilité de détection de l'acétone et de l'ammoniac atteignait quasiment sa limite lors de l'expérience avec la nanostructure classique. En effet, leurs taux d'adsorption a peu augmenté lorsque l'on passe de la structure classique à la structure hiérarchique : le taux détection évolue de 35 à 48% pour l'acétone, et de 59 à 69% pour l'ammoniac. Nous supposons que l'encombrement stérique relativement important pour l'acétone et l'ammoniac par rapport à l'éthanol est aussi un facteur important qui explique en partie l'origine de cette observation.

Conclusions générales et perspectives

L'étude des propriétés optiques par PL sur les différents types de nanostructures de ZnO exposées à un gaz réducteur, a montré une augmentation globale d'émission visible, avec un décalage de l'émission vers le rouge (red shift). Ces résultats peuvent être expliqués par l'augmentation de la densité électronique dans la BC du ZnO due à l'adsorption du gaz réducteur. Ces électrons (y compris les électrons photo-excités) vont réagir avec les différents défauts de la nanostructure pour former d'autres défauts oxygènes (oxygènes interstitiels et oxygènes adsorbés).

En dernière partie de cette étude, nous nous sommes concentrés sur les propriétés photocatalytiques d'un réseau de nanofils de ZnO classiques, appliqués au domaine de dépollution des milieux aqueux. La dégradation de trois colorants organiques (MB, MO, AR14) a été réalisée dans un réacteur statique à base de nanofils de ZnO soumis au rayonnement d'une lampe UV. L'analyse par spectroscopie UV-Visible a démontré une meilleure efficacité de dégradation des colorants organiques en présence de ZnO NWs, par rapport à une dégradation réalisée sous UV sans ZnO NWs. Le taux de dégradation en présence de ZnO NWs atteint un pourcentage de $X = 86\%$ pour MB et 93% pour AR14. Par contre, un taux de dégradation relativement faible a été obtenu lors de la dépollution du MO ($X = 49\%$), nous supposons que cela est dû à la forte énergie de $4,33\text{ eV}$ de la liaison principale $\text{N}=\text{N}$ dans la molécule MO.

Il a été aussi noté que nos réacteurs à base de nanofils de ZnO présentaient une bonne stabilité fonctionnelle à long terme. Par ailleurs, nous avons constaté que la valeur du pH reste quasi constante durant le procédé photocatalytique ; ce qui signifie que le phénomène de photo-corrosion est quasi inexistant dans nos expériences.

Dans le but d'améliorer la performance du réacteur photocatalytique à base des ZnO NWs, deux stratégies ont été envisagées. Nous avons en premier lieu, élaboré des cellules microfluidiques en intégrant les ZnO NWs synthétisés par procédé hydrothermal. Le dispositif microfluidique final est composé de quatre cellules reliées en série entre elles et placées sous un rayonnement d'une lampe UV. Ce dispositif, permet une meilleure diffusion des molécules organiques et une augmentation de contact entre les polluants et la surface

Conclusions générales et perspectives

de ZnO, conduisant ainsi à une amélioration de la performance photocatalytique. Pour atteindre au même taux de dégradation de chaque colorant, le temps de dégradation passe de 180 min pour un réacteur statique à environ 7 min pour un réacteur microfluidique.

La seconde stratégie consiste en un dopage de Fe dans la nanostructure de ZnO. Il a été démontré que le dopage d'un semi-conducteur par un métal de transition peut modifier la structure électronique du semi-conducteur. Par conséquent, le domaine d'absorption spectral peut être élargi lors de la photocatalyse ; cela signifie que non seulement le rayonnement UV, mais aussi le rayonnement visible peut participer à la photoexcitation. Un dopage de 1% de Fe aux nanofils de ZnO a été réalisé et le taux de dégradation d'OM a augmenté de 20% par rapport à une dégradation par des nanofils de ZnO non dopés. Il est à noter que, en raison de la forte énergie de 4,33 eV de la liaison principale N=N, le MO est le colorant le plus difficile à dégrader par rapport aux MB et AR14.

Les résultats PL ont montré une diminution de l'émission visible lors de l'introduction du Fe dans la structure de ZnO. Ceci peut être expliqué par le fait que les lacunes d'oxygène de la nanostructure de ZnO réagissent avec les électrons phot-excités, réduisant ainsi le risque de recombinaison des paires électrons-trous ; ce qui conduit à améliorer son efficacité photocatalytique.

En termes de perspectives de recherche par rapport aux conclusions précédentes, il nous semble possible de tenter d'améliorer davantage les performances du capteur de gaz et le pouvoir photocatalytique de ZnO NWs, en cherchant à :

- ❖ Améliorer la capacité et la sélectivité du capteur de gaz en utilisant des nanofils de ZnO dopés.
- ❖ Suivre l'évolution de capteur de gaz par PL, afin de pouvoir détecter le comportement exact des défauts au cours de détection.
- ❖ Développer la propriété photocatalytique du ZnO pour la dépollution de l'air.

Conclusions générales et perspectives

- ❖ Améliorer la capacité photocatalytique des nanostructures de ZnO en utilisant un système d'irradiation multiple de sources UV/LED (Figure P1). Ce système est mis en place mais les lampes appropriées n'ont pas encore été installées.
- ❖ Élaborer un réacteur à multi-niveaux microfluidique afin d'augmenter la capacité de dépollution (Figure P2).
- ❖ Tester d'autres types de polluants tels que: pesticides, antibiotiques, les COVs...

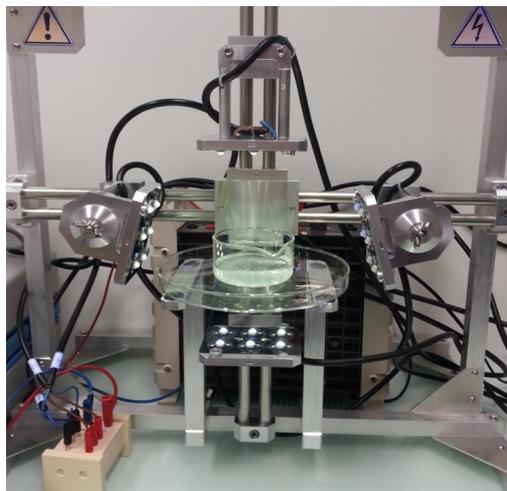


Figure P1. Système d'irradiation multiple de sources UV/LED.

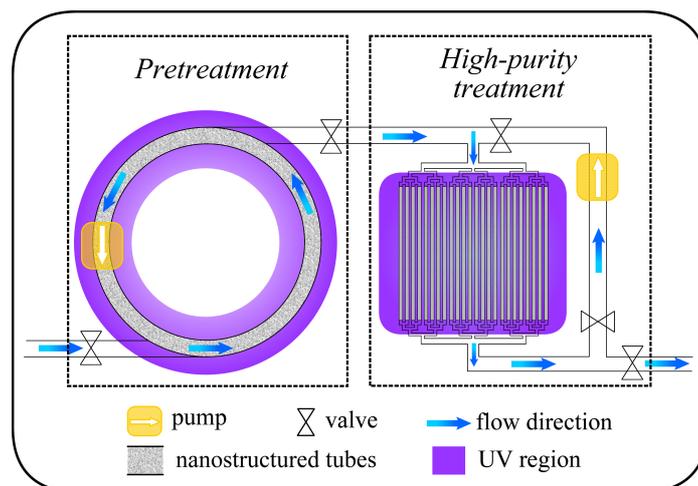


Figure P2. Schéma du système photocatalytique microfluidique à multi-niveaux avec les nanostructures de ZnO intégrées.

Annexe I.

Influence de temps de croissance sur les propriétés optiques (analyses PL avec spectres non normalisés)

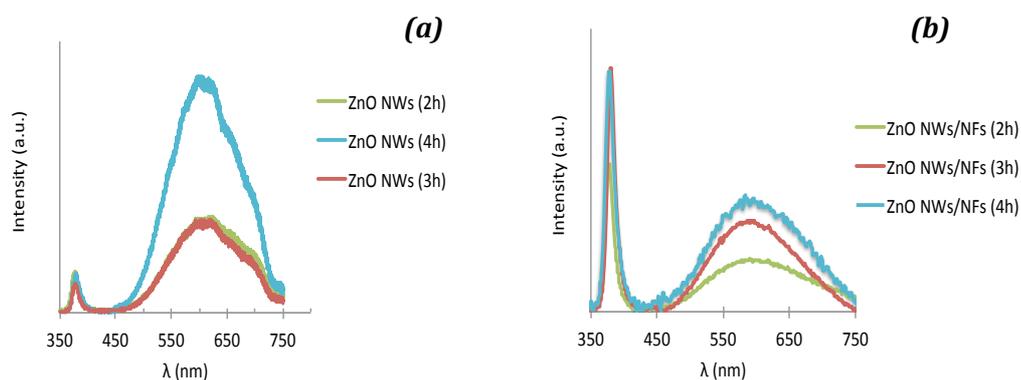


Figure AI.1. Spectres de PL des nanofils de ZnO synthétisés par : (a) procédé hydrothermal, (b) la combinaison des deux méthodes «Electrospinning et Hydrothermale » en fonction du temps de croissance.

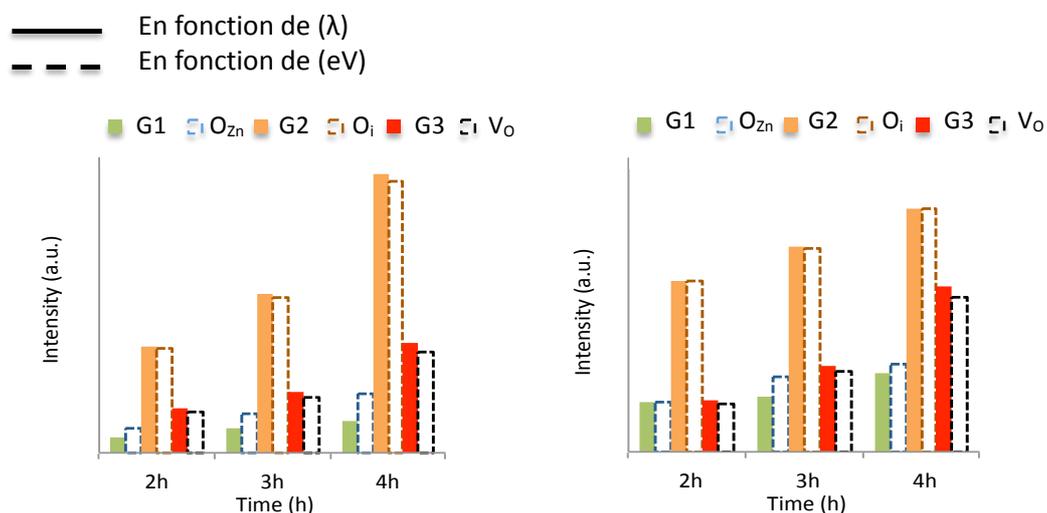


Figure AI.2. Comparaison de l'évolution de l'intensité des différentes émissions en fonction du temps de croissance : (a) nanofils classiques de ZnO, (b) nanostructures hiérarchiques de ZnO.

Annexe II.

Fabrication des réacteurs microfluidiques photocatalytiques à base de nanofils de ZnO

AII.1 Le PDMS

Le polydiméthylsiloxane communément appelé PDMS, est un polymère organo-minéral (une structure contenant du carbone et du silicium) de la famille des siloxanes (mot dérivé de silicium, oxygène et alkane). Le PDMS est un polymère très utilisé pour la fabrication et le prototypage de puces microfluidiques. Il est aussi utilisé dans l'isolation électrique. En dehors de la microfluidique et l'isolant électrique, le PDMS est souvent utilisé comme additif alimentaire (E900), dans les shampooings, comme anti-moussant dans les boissons ou dans les huiles lubrifiantes.

La formule brute du PDMS est $(C_2H_6OSi)_n$ et sa formule éclatée est $CH_3[Si(CH_3)_2O]_nSi(CH_3)_3$, n étant le nombre de répétition du monomère. La figure AII.1 illustre sa structure.

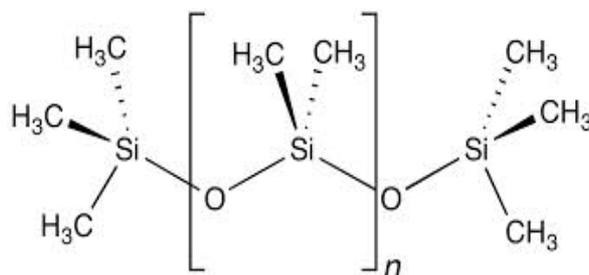


Figure AII.1. Structure du polydiméthylsiloxane (PDMS).

En fonction de la taille de la chaîne de monomère, le PDMS non réticulé pourra être presque liquide (n faible) ou semi solide (n grand). Les liaisons siloxanes permettent d'obtenir une chaîne de polymères flexibles avec un haut niveau de viscoélasticité.

AII.2 Propriétés générales de PDMS

Le PDMS possède de multipropriétés intéressantes pour diverses applications :

- une grande flexibilité,
- une faible évolution des propriétés physiques comme la viscosité avec la température,
- une transparence quasi totale aux fréquences optiques (24 - 1100 nm) ; ce qui facilite l'observation du contenu des chambres microfluidiques visuellement ou sous microscope dans la gamme UV-visible,
- une excellente hydrophobicité grâce à une faible tension de surface,
- une bonne tenue thermique.
- une faible auto-fluorescence,

Le PDMS se colle de manière étanche sur du verre ou sur une autre couche de PDMS avec un simple traitement plasma. Ceci permet de fabriquer des dispositifs en PDMS multicouche et de profiter des possibilités technologiques du substrat verre comme l'utilisation des dépôts métalliques, de dépôt d'oxyde ou de fonctionnalisation de surface (sachant qu'il est impossible de réaliser des dépôts métalliques et diélectriques sur le PDMS).

Le PDMS est facile à mouler, car même une fois mélangé au réticulant, le PDMS reste liquide à température ambiante pendant de nombreuses heures. En cours de réticulation, il peut être étalé avec une épaisseur contrôlée sur un substrat à l'aide d'une simple tournette. Le PDMS est déformable ce qui permet de réaliser des connecteurs microfluidiques de façon simple et sans fuite.

Le PDMS est généralement considéré comme biocompatible (mais avec certaines restrictions) ; ce qui lui permet d'être utilisé dans les cellules biomécaniques.

Mais le PDMS est un matériau qui vieillit, au bout de quelques années les propriétés mécaniques de ce matériau peuvent être modifiées.

All.3 Conception de la cellule microfluidique

La conception de la cellule microfluidique destinée à notre étude est illustrée sur la figure All.2.

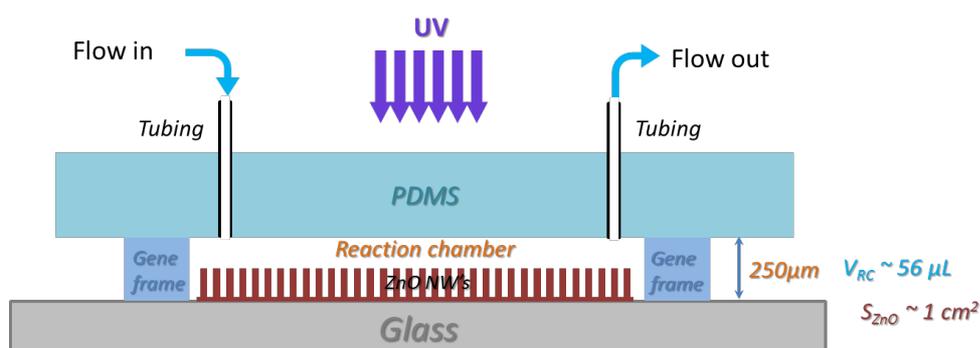


Figure All.2. Conception de la cellule microfluidique.

All.4 Préparation de PDMS pour microfluidique

Le PDMS (liquide) est mélangé à un agent réticulant (SYLGARD® 184 SILICONE ELASTOMER KIT) avec une proportion de 6 : 1 au lieu d'une proportion habituelle de 10 : 1. La teneur élevée d'agent réticulant permet de diminuer le temps d'obtention d'élastomère. Le mélange a été centrifugé à 4500 rpm pendant une minute. A la sortie de la centrifugeuse, la solution a été étalée sur une coupelle de dimension appropriée afin d'obtenir une épaisseur finale voulue. Nous plaçons ensuite la coupelle dans un dessiccateur relié avec une pompe primaire, pendant plus d'une heure. Le passage à la centrifugeuse et au pompage permet d'éliminer les microbulles d'air induites lors du mélange de PDMS et réticulant.

La coupelle est ensuite placée dans une étuve préchauffée à 70°C. La réticulation du PDMS est complète au bout de deux heures. Un disque d'élastomère (PDMS réticulé) transparent et flexible est ainsi obtenu en démoulant très facilement de la coupelle grâce à leur hydrophobicité.

AII.5 Fabrication de la cellule microfluidique

La fabrication de la cellule microfluidique est composée de plusieurs étapes :

1. La synthèse d'un réseau vertical des nanofils de ZnO sur une lame de verre préalablement nettoyée, selon le procédé de nettoyage présenté dans le chapitre II, suivi d'une croissance de nanofils à deux étapes. Une surface de 1 cm² recouverte des nanofils de ZnO a été obtenue.
2. Le disque PDMS a été découpé en taille voulue (taille du substrat en verre), sur lequel les deux trous ont été percés avec un poinçon (Biopsy Punch, d = 0,5 mm) afin de placer les connecteurs d'entrée et de sortie de la chambre microfluidique.
3. A l'aide d'un cadre rectangulaire adhésif à double face, on réalise un collage entre le PDMS (avec les connecteurs) et le substrat (recouvert des nanofils de ZnO, uniquement à l'intérieur du cadre adhésif).

La figure AII.3 illustre les différentes étapes de fabrication. Les cellules ainsi fabriquées peuvent être connectées entre elles. Pour éviter d'éventuelles fuites, une goutte de PDMS liquide peut être ajoutée au niveau de la connexion (entre le tube métallique et le PDMS).

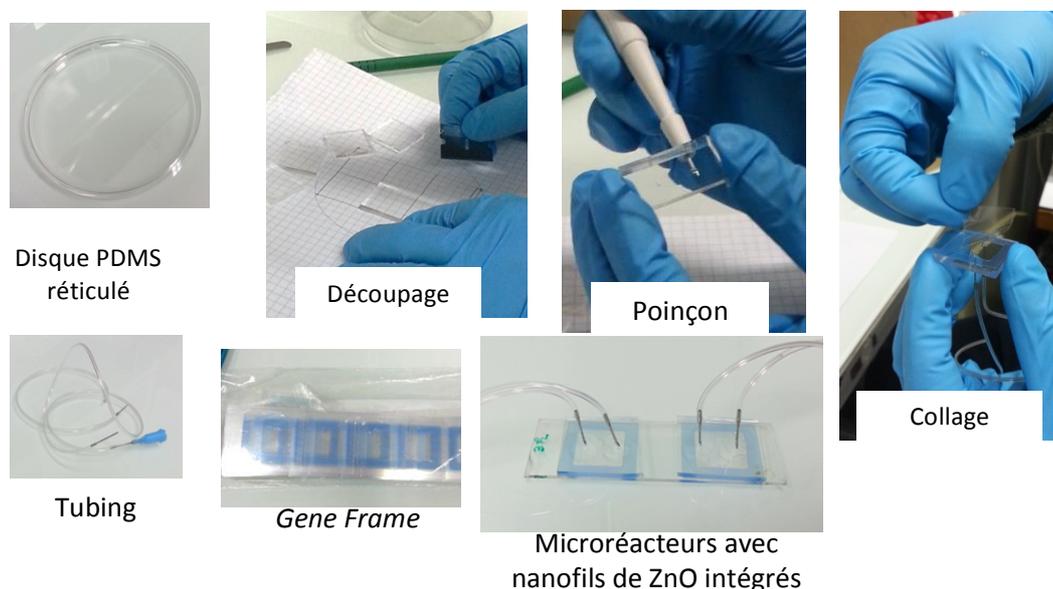


Figure AII.3. Différentes étapes de la fabrication de la cellule microfluidique en tant que microréacteur photocatalytique avec les nanofils de ZnO intégrés.

Annexe III.

Variation de la cinétique de dégradation des colorants en réacteur microfluidique

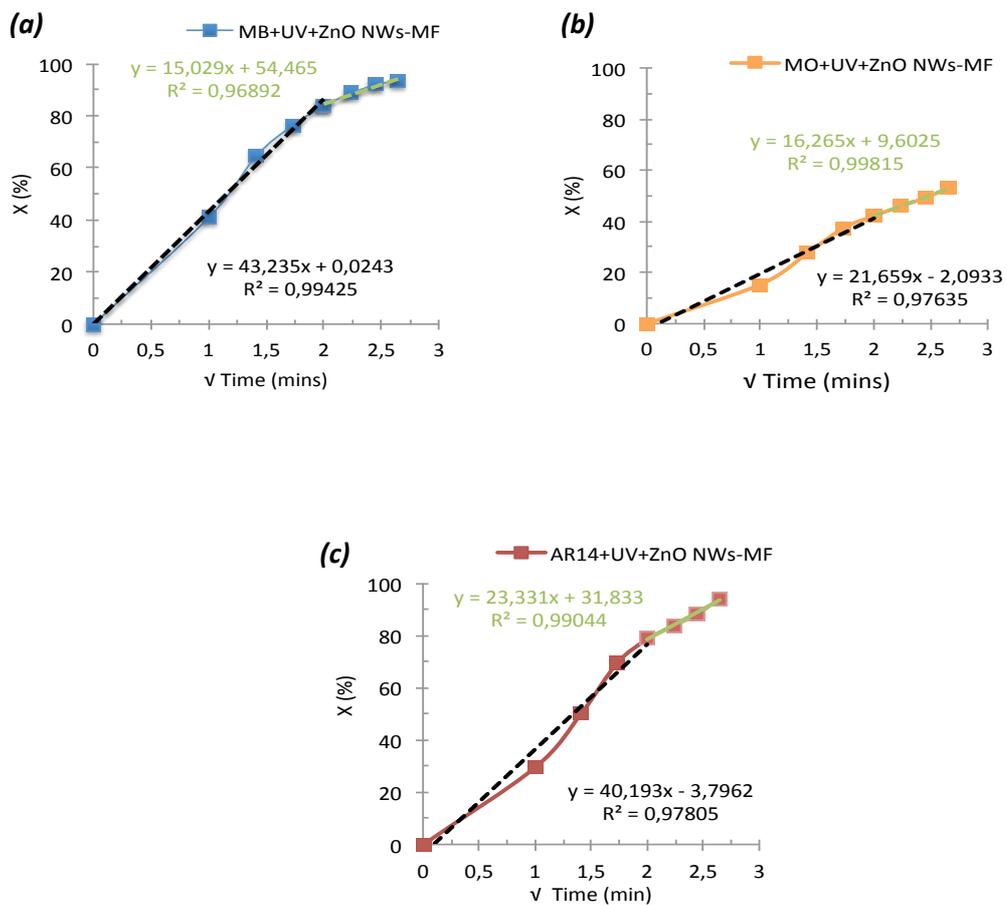


Figure AIII.1. Présence de deux régimes de la cinétique de dégradation des colorants en réacteur microfluidique : MB (a), OM (b), AR14 (c).

Annexe IV.

Spectre UV de la lampe UV (HAMAMATSU-LC8).

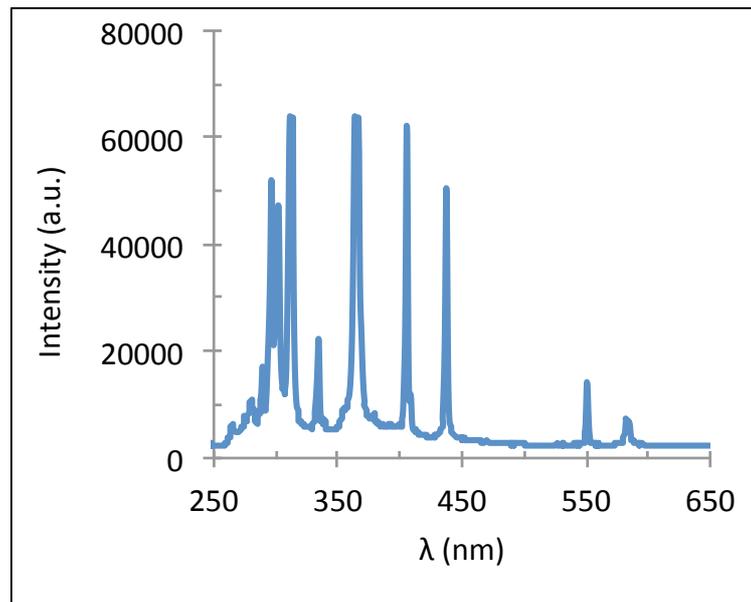


Figure AIV.1. Spectre UV de la lampe UV de type Mercure-Xénon combiné (HAMAMATSU-LC8).

1. Publications Majeures de niveau international avec comité de lecture

- [1] **Y.G. Habba**, M. Capochichi-Gnambodoe, L. Serairi, Y. Leprince-Wang, "*Enhanced photocatalytic activity of ZnO nanostructure for water purification*", *Physica Status Solidi B* **253** (2016) 1480-1484. (DOI: 10.1002/pssb.201600031).
- [2] M. Capochichi-Gnambodoe, **Y.G. Habba**, Y. Leprince-Wang, "*Comparative study of gas sensing performance of ZnO nanowire arrays and nanowires/nanofibers hierarchical nanostructures*", *Physica Status Solidi C* **13** (2016) 688-692. (DOI:10.1002/pssc.201510301)

2. Communications à des conférences

- [1] **Y.G. Habba**, M. Capochichi-Gnambodoe, L. Serairi, and Y. Leprince-Wang, "*ZnO nanostructure elaboration via hydrothermal and electrospinning methods for gas sensor*", 8th International Workshop on Zinc Oxide and Related Materials (IWZnO 2014), September 7th – 11th, 2014, Ontario, Canada
- [2] L. Serairi, M. Capochichi-Gnambodoe, **Y.G. Habba**, and Y. Leprince-Wang, "*Energy harvesting based on ZnO nanostructure*", 8th International Workshop on Zinc Oxide and Related Materials (IWZnO 2014), September 7th – 11th, 2014, Ontario, Canada
- [3] L. Serairi, M. Capochichi-Gnambodoe, **Y.G. Habba**, and Y. Leprince-Wang, "*Energy harvesting based on ZnO piezoelectric nanostructure*", International Workshop on Piezoelectric Micro and Nano Structures and their Applications, 25-26 September 2014, Tours, France
- [4] **Y.G. Habba**, M. Capochichi-Gnambodoe, L. Serairi, and Y. Leprince-Wang, "*ZnO nanostructure synthesis via hydrothermal and electrospinning methods for gas sensor*", GDR Nanofils, 27-31 octobre 2014, Toulouse, France
- [5] L. Serairi, M. Capochichi-Gnambodoe, **Y.G. Habba**, and Y. Leprince-Wang, "*Energy harvesting based on ZnO nanowire arrays* ",

GDR Nanofils, 27-31 octobre 2014, Toulouse, France

[6] Y. Leprince-Wang, **Y.G. Habba**, L. Serairi, and M. Capochichi-Gnambodoe,

"ZnO Nanostructure for Gas Sensing & Water Purification" (invited talk),

7th National Workshop on ZnO, 16-18 August 2015, Kunming, China.

[7] L. Serairi, M. Capochichi-Gnambodoe, **Y.G. Habba**, and Y. Leprince-Wang,

"Energy Harvesting Based on ZnO Nanostructure",

The 17th International Conference on II-VI Compounds and Related Materials,

13-18 September 2015, Paris, France

[8] M. Capochichi-Gnambodoe, **Y.G. Habba**, L. Serairi, and Y. Leprince-Wang,

"ZnO Nanostructure Synthesis via Hydrothermal and Electrospinning Methods for Gas Sensor",

The 17th International Conference on II-VI Compounds and Related Materials,

13-18 September 2015, Paris, France

[9] **Y.G. Habba**, M. Capochichi-Gnambodoe, L. Serairi, and Y. Leprince-Wang,

"Enhanced Photocatalytic Activity of Hierarchical ZnO Nanostructure for Water Purification",

The 17th International Conference on II-VI Compounds and Related Materials,

13-18 September 2015, Paris, France

[10] **Y.G. Habba**, M. Capochichi-Gnambodoe, L. Serairi, and Y. Leprince-Wang,

"Étude de l'activité photocatalytique des nanostructures de ZnO pour la dépollution des milieux aqueux", Atelier Nanofils Semiconducteurs, édition 2016, 20-22 Juin 2016, Paris, France

[11] M. Capochichi-Gnambodoe, Y.G. Habba, L. Serairi, and Y. Leprince-Wang, "Étude comparative de performance de capteurs de gaz à base des nanostructures de ZnO", Atelier Nanofils Semiconducteurs, édition 2016, 20-22 Juin 2016, Paris, France

Résumé

L'oxyde de zinc (ZnO) est un semi-conducteur II-VI remarquable et très prometteur dans le développement des nouveaux matériaux pour l'énergie renouvelable et pour l'environnement. ZnO est l'un des rares matériaux multifonctionnels. Ses nombreuses propriétés physiques, chimiques et optoélectroniques très intéressantes, lui confèrent d'être un matériau utilisé dans différents domaines d'application telles que les cellules solaires, les diodes électroluminescentes, les capteurs de gaz, la dépollution de l'eau et de l'air par effet photocatalytique, etc.

Dans cette thèse, nous nous sommes intéressés tout d'abord à optimiser l'élaboration de nanofils de ZnO (ZnO NWs) par méthode hydrothermale. Un procédé à deux étapes a été optimisé, qui nous a permis d'obtenir des nanofils de ZnO ayant d'excellentes propriétés morphologiques et structurales, avec une très bonne reproductibilité. Une nouvelle méthode d'élaboration, dite Electrospinning, a été mise au point. Ce procédé nous permet d'obtenir des micro- et nanofibres contenant des nanocristallites de ZnO. La combinaison des deux méthodes de synthèse nous a permis d'obtenir des nanostructures hiérarchiques de ZnO (NWs/NFs) possédant une surface effective beaucoup plus importante que la nanostructure classique (ZnO NWs).

Deux applications ont été développées dans cette thèse. Dans un premier temps, des tests de détection de trois gaz réducteurs ont été réalisés sur les deux types de nanostructures de ZnO. Par la suite, une étude de purification de l'eau par effet photocatalytique a été réalisée sur un réseau de nanofils de ZnO sous irradiation UV pour les trois colorants (MB, MO et AR14). Afin d'améliorer la performance de la photocatalyse, deux nouvelles méthodes ont été développées. La première consiste à mettre en place un système microfluidique en utilisant des microréacteurs contenant des nanofils de ZnO comme photocatalyseur permettant ainsi de raccourcir considérablement le temps de dépollution. La seconde méthode est basée sur un procédé de dopage de ZnO permettant ainsi d'améliorer l'efficacité de la photocatalyse.

Mots clés : Nanofils de ZnO ; Méthode hydrothermale ; Electrospinning ; Détection de gaz ; Dépollution de l'eau ; Photocatalyse.

Summary

Zinc oxide (ZnO) is a remarkable and very promising wide-gap II-VI semiconductor in the development of new materials for renewable energy and for the environment. Thanks to its many interesting physical, chemical and optoelectronic properties, this multifunctional material is used in many application fields such as solar cells, light emitting diodes, gas sensors, and water & air purification by photocatalytic effect.

In this thesis, we were interested in optimizing the synthesis of ZnO nanowires (ZnO NWs) by hydrothermal method. A two-step process has been optimized allowing us to obtain ZnO NWs having excellent morphological and structural properties, with very good reproducibility. A new synthesis method "Electrospinning" has been developed and the micro- & nanofibers containing ZnO nanocrystallites can be obtained by this process. The combination of the two synthesis methods results in a hierarchical nanostructure of ZnO (NWs/NFs) with an effective surface much larger than the classical one (ZnO NWs).

Two applications have been developed in this thesis. Firstly, three reducing gases sensing tests have been carried out on the two types of ZnO nanostructures. Then, a photocatalytic water purification study has been carried out on a ZnO nanowire array under UV irradiation for the three dyes (MB, MO and AR14). In order to improve the photocatalysis performance, two new methods have been developed. The first is to set up a microfluidic system using microreactors containing ZnO NWs as a photocatalyst, thus the depollution time has been considerably shortened. The second method is based on the ZnO doping in order to improve the photocatalysis efficiency.

Key words: ZnO Nanowires; Hydrothermal method; Electrospinning; Gas sensing; Photocatalysis; Water purification.