

**ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES (ED222)**

**Institut de Chimie et Procédés pour l'Énergie, l'Environnement et la Santé  
ICPEES (Strasbourg)**

**THÈSE** présentée par :

**Vincent ROGE**

Soutenu le : **24 Septembre 2015**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université de Strasbourg**

Discipline/Spécialité : Chimie

**Etude, fabrication et caractérisation de  
nanostructures catalytiques de type  
ZnO/SnO<sub>2</sub> intégrées à des membranes  
modèles pour la dépollution de l'eau**

**PRESIDENT DU JURY:**

**Mr GARIN François**

Université de Strasbourg

**THESE dirigée par :**

**Mr LENOBLE Damien**

**Mr DINIA Aziz**

**Mme FECHETE Ioana**

Luxembourg Institute of Science and Technology

Université de Strasbourg

Université de Strasbourg

**RAPPORTEURS :**

**Mr DKHIL Brahim**

**Mr VEDRINE Jacques**

Centrale Supélec, Paris

Université P. & M. Curie, Sorbonne, Paris

**Examineur:**

**Mr ZAHRAA Orfan**

Université de Lorraine, Nancy

# Remerciements

Je souhaite avant tout remercier monsieur Henry-Noël Migeon, directeur du département SAM au CRP Gabriel Lippmann et monsieur Jens Kreisel, directeur du département MRT au LIST pour m'avoir accueilli au sein de leur laboratoire.

Je tiens à exprimer ma plus profonde gratitude et mes plus sincères remerciements à monsieur Damien Lenoble, qui a été un directeur de thèse formidable au cours de ces quatre années. Je retiendrai sa patience, sa gentillesse et son professionnalisme qui lui ont permis de toujours me guider vers la bonne voie quand cela était nécessaire. J'ai également extrêmement apprécié sa confiance à mon égard. Si travailler avec Damien a été un plaisir, je n'en n'oublie pas les bons moments extra-professionnels passés ensemble.

Je remercie aussi énormément chacun de mes directeurs ou co-directeurs de thèse sur Strasbourg. Merci à François Garin, Ioana Fechete et Aziz Dinia, qui m'ont toujours conseillé avec une extrême motivation et une bonne humeur permanente, ce qui m'a permis de profiter de leur expérience dans les meilleures conditions. Mes visites sur Strasbourg ont toujours été un plaisir tant leur accueil est chaleureux et leur gentillesse à toute épreuve. Je les remercie pour leur implication dans mon travail de thèse, leur regard constructif sur mes travaux et aussi pour les différentes discussions (professionnelles ou extra-professionnelles) que nous avons pu avoir, notamment autour d'une bonne table!

Je remercie les membres du jury: monsieur Jacques Védrine et monsieur Brahim Dkhil, rapporteurs, monsieur Orfan Zahraa, examinateur, pour avoir accepté d'évaluer mes travaux et m'avoir fait l'honneur de leur présence lors de ma soutenance.

Mes plus sincères remerciements à toutes les personnes de l'ancienne équipe UGN, qui m'ont aidé au cours de ces quatre années, Noureddine, Didier, Manuel, Bianca Ritta, Kévin, Jean-Sébastien, Siva, César, Petru, Renaud. Si j'ai tant apprécié venir travailler au laboratoire tous les jours, c'est en très grande partie grâce à la bonne ambiance qui règne dans cette équipe. Un grand merci plus particulier à Guillaume et Naoufal qui ont investi énormément de leur temps pour me conseiller au jour le jour et avec qui j'ai passé de très agréables moments.

Je remercie l'intégralité des membres de l'ancienne équipe UTS, avec qui j'ai eu l'occasion de travailler lors de mon stage de Master 2, avec qui j'ai continué de collaborer au cours de ma thèse, et avec lesquels je garde de très bonnes relations.

Je remercie toutes les personnes du département MRT, et notamment tous ceux avec qui j'ai pu travailler, que ce soit pour réaliser des analyses, être formé sur des équipements, ou simplement échanger sur tous types de sujets. La liste des noms serait trop longue et le risque d'oublier quelqu'un trop important pour énumérer l'ensemble des personnes concernées, néanmoins chacun se reconnaîtra.

Je remercie l'équipe d'Arno Gutleb, et notamment Natasa, Servane, Kahina et Audrey pour leur aide et leur disponibilité concernant les analyses de toxicités réalisées. Ils m'ont permis de découvrir un aspect très intéressant de leur domaine de recherche. Je remercie aussi Cédric Grignard et son équipe pour leur aide concernant les analyses des sous produits de dégradation photocatalytique, ainsi que toutes les personnes du département ERIN avec qui

j'ai pu avoir le plaisir de passer du temps, ou à qui j'ai pu dévaliser le stock en consommables...

Un grand merci à ceux avec qui j'ai passé le plus de temps au cours de cette thèse, je pense à tous mes collègues thésards ou stagiaires. Je remercie très particulièrement ceux qui ont fait les beaux jours de la F1.14 à mes côtés, Anton, Sébastien, Cédric, Philip, Florian, Moustapha, Rodolphe, Giuseppe, Jonathan, Olga, Nohora, Simon et tous les autres, Gaëlle, David, Sunil, Divia, Mads, Guillaume, Shankari, Alexander et Carlos.

Enfin, je souhaite remercier ma famille, mes amis et ma compagne pour leur soutien indéfectible avant, pendant et après ce travail de thèse.

# Sommaire

<b>Liste des abréviations</b>	<b>6</b>
<b>Liste des figures</b>	<b>8</b>
<b>Liste des tableaux</b>	<b>13</b>
<b>Introduction générale</b>	<b>14</b>
<b>I. Etat de l'art</b>	<b>19</b>
I.1. Les systèmes de filtration	20
I.1.1. Les différents procédés de filtration	20
I.1.2. Développement des membranes	22
I.1.3. Encrassement des membranes	23
I.2. La photocatalyse hétérogène	26
I.2.1. Principes de la photocatalyse hétérogène	27
I.2.2. Stratégies pour l'amélioration des propriétés photocatalytiques des semi-conducteurs	34
I.3. Propriétés et synthèse de ZnO et SnO <sub>2</sub>	38
I.3.1. Propriétés du ZnO	38
I.3.2. Méthodes de synthèses du ZnO	45
I.3.3. Propriétés du SnO <sub>2</sub>	50
I.3.4. Méthodes de synthèse du SnO <sub>2</sub>	54
I.4. Conclusion	56
<b>II. Partie expérimentale</b>	<b>58</b>
II.1. Dispositifs expérimentaux	59
II.1.1. Synthèses en phase vapeur	59
II.1.2. Synthèses en phase liquide	63
II.1.3. Réacteurs photocatalytiques et tests de toxicité	67
II.2. Techniques de caractérisation	72
II.2.1. Techniques de caractérisation des propriétés physiques	72
II.2.2. Techniques de caractérisation des propriétés chimiques	75
II.3. Substrats et précurseurs	79
II.3.1. Substrats	79

II.3.2.	Précurseurs	80
II.4.	Conclusion	81
<b>III.</b>	<b>Développement et caractérisation des structures de ZnO, SnO<sub>2</sub> et ZnO/SnO<sub>2</sub></b>	<b>82</b>
III.1.	Synthèse de ZnO	84
III.1.1.	Méthodologie de Synthèse de ZnO en voie liquide	84
III.1.2.	Méthodologie de synthèse de ZnO en voie gazeuse	105
III.1.3.	Conclusion partielle	129
III.2.	Synthèse de SnO <sub>2</sub> et de l'hétérostructure ZnO/SnO <sub>2</sub>	130
III.2.1.	Synthèse de SnO <sub>2</sub> par ALD	130
III.2.2.	Développement de l'hétérostructure ZnO/SnO <sub>2</sub>	136
III.3.	Conclusion	143
<b>IV.</b>	<b>Résultats expérimentaux obtenus en photocatalyse et tests in-vitro de la biocompatibilité des structures ZnO et ZnO/SnO<sub>2</sub></b>	<b>145</b>
IV.1.	Caractérisation photocatalytique des systèmes ZnO et ZnO/SnO <sub>2</sub>	146
IV.1.1.	Photocatalyse avec des structures de ZnO	146
IV.1.1.2.	Dégradation photocatalytique de xénobiotiques	159
IV.1.2.	Photocatalyse avec l'hétérostructure ZnO/SnO <sub>2</sub>	162
IV.1.3.	Conclusion partielle	167
IV.2.	Biocompatibilité des structures développées par tests de toxicité in-vitro	168
IV.2.1.	Cytotoxicité et microtoxicité	168
IV.3.	Conclusion	181
<b>V.</b>	<b>Conclusion générale et perspectives</b>	<b>183</b>
	<b>Bibliographie</b>	<b>187</b>

# Liste des abréviations

<u>AFM</u> : atomic force microscopy	<u>MTS</u> : 3-(4,5-dimethylthiazol-2-yl)-5-(3-carboxymethoxyphenyl)-2-(4-sulfophenyl)-2H-tetrazolium
<u>ALD</u> : atomic layer deposition	<u>NF</u> : nano-filtration
<u>BC</u> : bande de conduction	<u>NOM</u> : natural organic matter
<u>BV</u> : bande de valence	<u>O<sub>I</sub></u> : oxygène interstitiel
<u>CBO</u> : conduction band offset ( $\Delta E_c$ )	<u>O<sub>Zn</sub></u> : oxygène en position anti-site
<u>CPD</u> : contact potential difference	<u>PA</u> : polyamides aliphatiques
<u>CVD</u> : chemical vapour deposition	<u>PC</u> : polycarbonate
<u>DDT</u> : dichlorodiphényltrichloroéthane	<u>PCB</u> : polychlorobiphényl
<u>DEZ</u> : diéthyle zinc	<u>PE</u> : polyéthylène
<u>diHBA</u> : acide dihydroxybenzoïque	<u>PEEK</u> : polyétheréthercétone
<u>DMZ</u> : diméthyle zinc	<u>PES</u> : poly(éther sulfone)
<u>DRX</u> : diffraction des rayons X	<u>PLD</u> : pulsed laser deposition
<u>EDX</u> : energy dispersive X-ray spectroscopy	<u>PP</u> : fluorure de vinylidène, polypropylène
<u>Eg</u> : gap optique d'un matériau	<u>PSF</u> : polysulfone
<u>ENH</u> : électrode normale à hydrogène	<u>PTFE</u> : polytétrafluoroéthylène
<u>FIB</u> : focused ion beam	<u>PVD</u> : physical vapour deposition
<u>HPLC-MS</u> : high performance liquid chromatography coupled to mass spectrometry	<u>PVDF</u> : polyfluorure de vinylidène
<u>ICP-MS</u> : inductively coupled plasma mass spectrometry	<u>PVP</u> : polyvinylpyrrolidone
<u>LDA</u> : local density approximation	<u>RF</u> : radio fréquence
<u>L-H</u> : cinétique de type Langmuir-Hinshelwood	<u>RO</u> : osmose inverse
<u>MB</u> : bleu de méthylène	<u>SA</u> : acide salicylique
<u>MEB</u> : microscope électronique à balayage	SIMS : secondary ions mass spectrometry
<u>MF</u> : micro-filtration	<u>TMT</u> : tétra méthyle étain
<u>MOCVD</u> : metal organic chemical vapour deposition	<u>UF</u> : ultra-filtration
	<u>UV</u> : ultraviolet
	<u>VBO</u> : valence band offset ( $\Delta E_v$ )
	<u>VLS</u> : mécanisme de croissance « Vapour – Liquid – Solid »
	<u>V<sub>O</sub></u> : lacune d'oxygène

VSS : mécanisme de croissance « Vapour -  
Solid - Solid »

V<sub>Zn</sub> : lacune de zinc

XPS : X-ray photoelectron microscopy

Zn<sub>I</sub> : zinc interstitiel

# Liste des figures

Figure I-1. Procédés de filtration (MF pour la micro-filtration; UF pour l'ultra-filtration; NF pour la nano-filtration et RO pour l'osmose inverse).....	22
Figure I-2. Mécanismes d'encrassement des membranes : complet (a), intermédiaire (b), standard (c) et par couches passivantes en surface (d).....	24
Figure I-3. Mécanisme d'initiation des radicaux $\text{OH}^\bullet$ et $\text{O}_2^\bullet$ par photocatalyse. ....	27
Figure I-4. Potentiel oxydo-réducteur de la bande de valence (BV) et de la bande de conduction (BC) pour ZnO et $\text{TiO}_2$ comparé à celui des radicaux $\text{OH}^\bullet$ et $\text{O}_2^\bullet$ .....	28
Figure I-5. Mécanisme de la réaction d'oxydation d'une molécule organique par les radicaux hydroxyles. ....	29
Figure I-6. Structure semi-développée du bleu de méthylène.....	29
Figure I-7. Mécanisme de photo-dégradation du bleu de méthylène. Les différentes étapes correspondent aux sous-produits stables détectés. Ce schéma est issu de la revue de A. Houas et al. [20]. ....	31
Figure I-8. Structure semi-développée de l'acide salicylique. ....	31
Figure I-9. Mécanisme d'oxydation de l'acide salicylique par les radicaux hydroxyle, schéma issu de la référence [22].....	32
Figure I-10. Formule semi-développée de l'acide maléique, malonique et malique. ....	33
Figure I-11. Formules semi-développées des différents xénobiotiques photodégradés.....	33
Figure I-12. Spectre de l'irradiation solaire au niveau de la mer, issu de la référence [26].....	35
Figure I-13. Alignement des bandes pour une hétérostructure ZnO/SnO <sub>2</sub> .....	37
Figure I-14. Types des structures cristallines de ZnO : (a) cubique rocksalt (cubique face centrée), (b) cubique zincblende (cubique centré) et (c) hexagonal wurtzite. Les sphères noires représentent l'oxygène et les grises le zinc [46].....	39
Figure I-15. Structure de bande calculée par la méthode LDA (Local Density Approximation) pour le ZnO wurtzite (a) [49]. L'attribution des orbitales atomiques des éléments Zn et O dans la structure de bande du ZnO wurtzite (b). ....	41
Figure I-16. Gap optique pour du ZnO synthétisé en phase gazeuse à différentes pressions de travail. Travail réalisé au laboratoire en collaboration avec Jonathan Crépellière. ....	42
Figure I-17. Représentation d'un cycle ALD en phase vapeur. ....	48
Figure I-18. La structure cassitérite rutile du SnO <sub>2</sub> , reprise à partir de la référence [74]. Les sphères noires représentent les atomes d'oxygène et les grises les atomes d'étain. ....	50
Figure I-19. Structures cristallographiques des différentes phases de SnO <sub>2</sub> , repris à partir de la référence [75]. ....	51
Figure I-20. Structure de bande du SnO <sub>2</sub> rutile tétragonal cassitérite, issue de la publication [77], calculée selon la méthode LDA.....	52
Figure I-21. Détermination du « gap » optique de différents films de SnO <sub>2</sub> synthétisés par méthode hydrothermale à: 160°C-72h (a), 180°C-42h (b), 180°C-18h (c), 200°C-42h (d), 200°C-8h (e). Graphique issu de la référence [78].....	53
Figure II-1. Représentation du réacteur MOCVD MC200 de chez ANNEALSYS.....	60
Figure II-2. Photographie représentant le système ALD TFS 200 de chez Beneq. ....	61
Figure II-3. Photographies représentant les différentes configurations de l'ALD TFS 200 (Beneq). ....	62
Figure II-4. Représentation du système de synthèse de ZnO en phase liquide par le procédé solvothermal. ....	64
Figure II-5. Photographie du réacteur micro-onde Monowave 300 de chez Anton Parr (a), photographie d'un vial de 30 ml permettant les synthèses dans le four micro-onde Monowave 300 (b). ....	65



Figure II-6. Photographie du Vibra-Cell 750 de chez Sonics (a) et photographie de la sonde de 2 mm délivrant les ultra-sons dans le milieu réactionnel (b). .....	66
Figure II-7. Représentation du réacteur photocatalytique en flux continu (les flèches correspondent au sens de circulation de la solution). .....	68
Figure II-8. Représentation du montage de dégradation photocatalytique dans une plaque multi puits.....	70
Figure II-9. Représentation du dispositif expérimental mis en place pour une analyse de cytotoxicité.....	71
Figure II-10. Représentation du principe d'une analyse KPFM. ....	75
Figure II-11. Formule semi-développée de l'acétate de zinc (a) et Formule semi-développée du diéthyl zinc (b). ....	80
Figure III-1. Représentation du concept d'intégration des nano-fils d'hétérostructures dans une membrane. ....	83
Figure III-2. Les étapes envisagées pour la synthèse de ZnO, de la compréhension de la réaction jusqu'à synthèse dans les membranes poreuses.. ....	85
Figure III-3. Photographie MEB d'un dépôt de ZnO ALD sur silicium plan.....	86
Figure III-4. Photographies MEB de nano-fils de ZnO synthétisés par la méthode micro-ondes à différentes températures. ....	87
Figure III-5. Evolution de la longueur des nano-fils de ZnO par synthèse hydrothermale micro-ondes pour différentes températures de croissance. ....	88
Figure III-6. Tracé de $\ln(k_t)$ en fonction de $1/T$ pour déterminer l'énergie d'activation de la réaction de synthèse de nano-fils de ZnO. ....	89
Figure III-7. Photographies MEB de nano-fils de ZnO synthétisés par la méthode micro-ondes à différents temps de croissance.....	90
Figure III-8. Evolution de la longueur et de la largeur des nano-fils de ZnO par synthèse hydrothermale micro-ondes pour différents temps de croissance à la température de 80°C. ..	91
Figure III-9. Structure tétragonale plan du précurseur $Zn(OH)_4^{2-}$ .....	91
Figure III-10. Photographie MEB des nano-fils de ZnO synthétisés à une concentration de 25 $mM \cdot l^{-1}$ (photographie de gauche) et 0,25 $mM \cdot l^{-1}$ (photographie de droite). ....	93
Figure III-11. Photographies MEB en coupe d'une membrane d'alumine poreuse propre (à gauche), après dépôt du film catalytique (au centre) et après procédé de synthèse hydrothermale assisté par micro-ondes (à droite). ....	93
Figure III-12. Photographies MEB de nano-fils de ZnO pour une synthèse hydrothermale par chauffage avec une plaque chauffante pour 1 heure de réaction (à gauche) et 8 heures de réaction (à droite). ....	95
Figure III-13. Photographies MEB d'une membrane de fibres de verre (à gauche), d'une membrane de fibres de verre recouverte d'un film de ZnO catalytique (au centre) et d'une membrane de fibres de verre recouverte de nano-fils de ZnO synthétisés par procédé hydrothermal (à droite).....	96
Figure III-14. Photographie MEB d'une membrane de fibres de verre recouverte de nano-fils de ZnO synthétisés par procédé hydrothermal mettant en évidence la présence de nano-fils sur les fibres en profondeur.....	96
Figure III-15. Photographie MEB de nano-fils de ZnO pour une synthèse hydrothermale de 8 heures assistée par ultra-sons (a); distribution statistique de la longueur des nano-fils de ZnO (b). ....	98
Figure III-16. Photographies MEB en coupe d'une membrane d'alumine poreuse après procédé de synthèse hydrothermal assisté par ultra-sons.....	99
Figure III-17. Spectre EDX de nano-fils de ZnO synthétisés en phase liquide (enregistré avec une tension d'accélération de 20 kV). ....	100

Figure III-18. Spectre XPS du pic Zn2p enregistré à haute résolution sur des nano-fils de ZnO synthétisés par voie liquide. ....	102
Figure III-19. Diffractogrammes de nano-fils de ZnO synthétisés par voie liquide. ....	103
Figure III-20. Spectres de photoluminescence des nano-fils de ZnO synthétisés par voie liquide. ....	103
Figure III-21. Principe de la méthodologie de synthèse du ZnO en phase gazeuse. ....	106
Figure III-22. Evolution de la contribution en C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> en fonction de la température. ....	107
Figure III-23. Photographies MEB en coupe d'un dépôt multi-couches de ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> réalisé à différents temps de pulses pour le DEZ (à gauche) et l'eau (à droite). Le dépôt a été réalisé à 180°C pour 500 cycles. ....	108
Figure III-24. Evolution de l'épaisseur du film de ZnO déposé par ALD en fonction du nombre de cycles. La réaction est réalisée à 180°C. ....	109
Figure III-25. Photographies MEB de la surface des nano-films de ZnO pour différentes températures de croissance par ALD. ....	110
Figure III-26. Spectres de photoluminescence de films de ZnO synthétisés par ALD à différentes températures. ....	111
Figure III-27. Spectres XPS du pic 1s de l'oxygène pour un film de ZnO synthétisé à 50°C (a); évolution des contributions relatives des liaisons Zn-O et Zn-OH pour différentes températures de synthèse ALD (b). ....	112
Figure III-28. Diffractogrammes des rayons X de nano-films de ZnO synthétisés par ALD à différentes températures. ....	113
Figure III-29. Représentation du mécanisme de croissance de ZnO par ALD en fonction de la température. ....	114
Figure III-30. Photographies MEB en coupe d'un dépôt de ZnO réalisé par ALD dans une membrane méso-poreuse (a) et macro-poreuse (b). ....	115
Figure III-31. Photographies MEB en coupe de dépôts de ZnO par ALD avec différentes concentrations d'HCl diluées dans l'eau. ....	117
Figure III-32. Photographies MEB en coupe de structures de ZnO synthétisées par MOCVD à différentes températures. ....	119
Figure III-33. Photographies MEB en coupe de nano-fils de ZnO synthétisés par MOCVD pour différents temps de synthèse. ....	120
Figure III-34. Photographies MEB en coupe de nano-fils de ZnO synthétisés par MOCVD pour différents débits d'injection de DEZ. ....	121
Figure III-35. Représentation du mécanisme de croissance aboutissant à différentes structures de ZnO. ....	123
Figure III-36. Mécanisme de croissance de nano-fils à la surface d'un échantillon de silicium. ....	125
Figure III-37. Photographies MEB des structures de ZnO développées dans des membranes méso-poreuses et macro-poreuses. La température de déposition est de 550°C. ....	126
Figure III-38. Diffractogramme de nano-fils de ZnO synthétisés par MOCVD. ....	127
Figure III-39. Spectre de photoluminescence de nano-fils de ZnO synthétisés par MOCVD. ....	128
Figure III-40. Spectre XPS enregistré à haute résolution du pic Zn2p des nano-fils de ZnO synthétisés par MOCVD. ....	129
Figure III-41. Evolution de l'épaisseur des films de SnO <sub>2</sub> (estimée par ellipsométrie) en fonction de la température de déposition pour une synthèse ALD de 3000 cycles. Pour chacun des points, une photographie MEB est associée. ....	131
Figure III-42. Tracé de Ln(k) en fonction de 1/T afin de déterminer l'énergie d'activation de la réaction de synthèse de SnO <sub>2</sub> par ALD. ....	131

Figure III-43. Photographies MEB vues du dessus pour des dépôts de SnO <sub>2</sub> réalisés à différentes températures après 2000 cycles.....	132
Figure III-44. Photographies MEB de SnO <sub>2</sub> déposé dans des membranes macro et mésoporeuses après 3000 cycles de réaction à 300°C.....	133
Figure III-45. Représentation de la synthèse de nano-particules de SnO <sub>2</sub> par ALD avec SnCl <sub>4</sub> comme précurseur. ....	134
Figure III-46. Spectre EDX des nano-films de ZnO synthétisés par ALD à 300°C sur substrat de silicium. ....	135
Figure III-47. Diffractogramme d'un nano-film de SnO <sub>2</sub> synthétisé par ALD à 300°C sur substrat de silicium.....	135
Figure III-48. Spectre XPS des nano-films de SnO <sub>2</sub> synthétisés par ALD à 300°C sur substrat de silicium. ....	136
Figure III-49. Photographies MEB de structures de SnO <sub>2</sub> réalisées par ALD pour différents nombres de cycles sur des nano-fils de ZnO synthétisés dans des membranes macro-poreuses. ....	137
Figure III-50. Evaluation du taux de recouvrement des nano-fils de ZnO par SnO <sub>2</sub> en fonction du nombre de cycles de procédé ALD. Cette estimation est réalisée à partir du logiciel de traitement d'image ImageJ.....	138
Figure III-51. Représentation de la migration des porteurs de charges électrons/trous dans le cas d'un recouvrement total et partiel de ZnO par SnO <sub>2</sub> .....	139
Figure III-52. Spectres de photoluminescence de nano-fils de ZnO recouverts ou non de SnO <sub>2</sub> . ....	139
Figure III-53. Diffractogrammes de nano-fils de ZnO recouverts de plus ou moins de particules de SnO <sub>2</sub> . ....	140
Figure III-54. Analyse XPS en haute résolution du pic Zn2p pour le ZnO (a); Analyse XPS en haute résolution du pic Sn3d pour le SnO <sub>2</sub> (b); Maximum de la bande de valence pour le ZnO (c); Maximum de la bande de valence pour le SnO <sub>2</sub> (d); Tauc plot pour le ZnO (e); Tauc plot pour le SnO <sub>2</sub> (f); Analyse XPS en haute résolution du pic Zn2p pour l'hétérostructure ZnO/SnO <sub>2</sub> (g) ; Analyse XPS en haute résolution du pic Sn3d pour l'hétérostructure ZnO/SnO <sub>2</sub> (h). ....	142
Figure IV-1. Courbes de dégradation photocatalytique de l'acide salicylique pour différentes concentrations initiales. Le photocatalyseur est composé de nano-fils de ZnO synthétisés par MOCVD. ....	148
Figure IV-2. Représentation de Ln(C <sub>0</sub> /C) en fonction du temps de dégradation photocatalytique (t) pour différentes concentrations initiales en acide salicylique.....	149
Figure IV-3. Représentation de 1/r <sub>0</sub> en fonction de 1/C <sub>0</sub> dans le but de déterminer les paramètres de réaction k <sub>r</sub> et K selon modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood.....	151
Figure IV-4. Courbe de dégradation photocatalytique du bleu de méthylène par des nano-fils de ZnO intégrés dans une membrane macro-poreuse. ....	154
Figure IV-5. Courbes de dégradation photocatalytique du bleu de méthylène par des nano-films de ZnO synthétisés par ALD à différentes températures. ....	155
Figure IV-6. Tracé de Ln(C <sub>0</sub> /C) en fonction du temps de dégradation photocatalytique t pour les nano-films de ZnO synthétisés par ALD à différentes températures.....	156
Figure IV-7. Angles de contact pour les nano-films de ZnO synthétisés par ALD à différentes températures. L'évolution des angles de contact en fonction du rapport I <sub>(002)</sub> /I <sub>(100)</sub> apparaît en bleu. ....	157
Figure IV-8. Courbes de dégradation photocatalytique de la carbamazépine, sulfadimidine, propranolol, métoprolol, lidocaïne, dichlophénac et aténolol. ....	161
Figure IV-9. Photographie MEB de nano-fils de ZnO synthétisés par MOCVD et recouverts d'un nano-film de SnO <sub>2</sub> .....	162

Figure IV-10. Courbes de dégradation photocatalytique de l'acide salicylique par des nano-fils de ZnO élaborés par MOCVD et totalement recouverts par un film de SnO <sub>2</sub> .....	163
Figure IV-11. Courbes de dégradation photocatalytique du bleu de méthylène par des nano-fils de ZnO recouverts de nano-particules de SnO <sub>2</sub> (matériau analysé dans le Chapitre III.2.2). .....	164
Figure IV-12. Spectres enregistrés à partir d'une analyse SIMS d'un nano-film de SnO <sub>2</sub> déposé par ALD recouvrant un nano-film de ZnO. ....	166
Figure IV-13. Courbes de dégradation photocatalytique sous lumière ultraviolette (365 nm) du bleu de méthylène par des nano-fils de ZnO et une hétérostructure ZnO/SnO <sub>2</sub> (1000 cycles de SnO <sub>2</sub> ) avant et après retraitement sous ozone. ....	167
Figure IV-14. Photographies MEB en coupe transversale des membranes d'alumine poreuses (a) recouvertes de ZnO (b), ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (c) et ZnO/SnO <sub>2</sub> (d). ....	170
Figure IV-15. Spectres d'émission optique pour des films de ZnO, ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> et ZnO/SnO <sub>2</sub> sur substrats de silicium (a) et des films de ZnO, ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> et ZnO/SnO <sub>2</sub> dans de l'alumine poreuse (b). ....	172
Figure IV-16. Représentation de la courbure de bande dans le cas d'un film fin de ZnO suite à l'adsorption d'eau ou d'oxygène (a). Rôle d'un film fin d'Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> à la surface d'un film de ZnO favorisant la recombinaison excitonique des e <sup>-</sup> et h <sup>+</sup> dans le matériau (b).....	173
Figure IV-17. Spectres d'émission optique pour deux films de ZnO : un de 20 nm d'épaisseur et un de 100 nm d'épaisseur. ....	174
Figure IV-18. Effet des films de ZnO, ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> et ZnO/SnO <sub>2</sub> déposés dans des membranes d'alumine poreuse sur des cellules de type Caco-2/TC7. Les résultats sont représentés relativement par rapport à un témoin. ....	175
Figure IV-19. Résultats de l'analyse de microtoxicité de nano-films de ZnO, ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> et ZnO/SnO <sub>2</sub> sur des bactéries de type <i>Vibrio Fischeri</i> . Les résultats sont représentés en pourcentages relatifs par rapport à un témoin. ....	177
Figure IV-20. Photographies MEB de films de ZnO, ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> et ZnO/SnO <sub>2</sub> avant et après tests de toxicité sur cellules Caco-2/TC7. ....	179
Figure IV-21. Résultats de l'analyse XPS concernant la composition chimique des films de ZnO, ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> et ZnO/SnO <sub>2</sub> dans les membranes poreuses d'alumine après tests de toxicités sur cellules Caco-2/TC7.....	180
Figure IV-22. Spectre d'émission des nano-films de ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> avant et après tests de toxicité sur cellules Caco-2/TC7. ....	181

# Liste des tableaux

Tableau I-1. Attribution des couleurs d'émissions du ZnO dans le visible en fonction des défauts de transitions profonds dans le gap.....	44
Tableau III-1. Résultats de l'analyse XPS des nano-fils de ZnO synthétisés par voie liquide. ....	101
Tableau III-2. Surfaces spécifiques des films de ZnO estimées par AFM.....	110
Tableau III-3. Paramètres de maille pour les films de ZnO synthétisés à basses températures. ....	113
Tableau III-4. Quantification par XPS des éléments composant les nano-fils de ZnO synthétisés par MOCVD. ....	128
Tableau III-5. Energies de liaisons et maximum des bandes de valence déterminées par XPS pour le ZnO, SnO <sub>2</sub> et l'hétérostructure ZnO/SnO <sub>2</sub> .....	143
Tableau IV-1. Détermination des constantes de réaction de premier ordre en fonction de la concentration initiale en acide salicylique.....	149
Tableau IV-2. Comparaison des vitesses initiales de réaction calculées pour différentes concentrations initiales en acide salicylique selon le modèle d'ordre 1 et le modèle de Langmuir-Hinshelwood. ....	152
Tableau IV-3. Constantes de dégradation photocatalytique des nano-films de ZnO synthétisés par ALD à différentes températures. ....	156
Tableau IV-4. Etude bibliographique des constantes de dégradation photocatalytique de différents systèmes de ZnO référencés dans la littérature.....	158
Tableau IV-5. Calcul des constantes de dégradation photocatalytique pour les différentes molécules retrouvées dans l'Alzette.....	160
Tableau IV-6. Constantes de dégradation d'ordre 1 pour des nano-fils de ZnO différemment recouverts de particules de SnO <sub>2</sub> .....	165
Tableau IV-7. Résultats de l'analyse XPS de la composition chimique de films de ZnO, ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> et ZnO/SnO <sub>2</sub> . ....	171
Tableau IV-8. Détermination par KPFM des différences de potentiel de contact entre la pointe d'analyse et les surfaces ZnO et ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . ....	174
Tableau IV-9. Mesures ICP-MS de la concentration en Zn <sup>2+</sup> , Al <sup>3+</sup> et Sn <sup>4+</sup> dans les milieux de culture cellulaire après exposition à différents matériaux.....	178

# **Introduction générale**

Le traitement ou retraitement des eaux souterraines et de surface est un enjeu majeur pour les générations présentes et futures. La demande mondiale en eau ne cesse de progresser et risque d'atteindre une augmentation en prélèvement mondial de plus de 55% d'ici 2050, suite au développement industriel, à l'augmentation de la production énergétique et de l'agriculture [1]. En moyenne, 583 milliards m<sup>3</sup> d'eau sont utilisés chaque année pour la production d'énergie thermique ou électrique [2]. Cette importante consommation d'eau mène inexorablement à une surexploitation des eaux de surface et souterraines disponibles. Il est estimé que le prélèvement en eau douce mondial augmente d'environ 1% par an depuis 1980 [3]. Le traitement et/ou retraitement de l'eau disponible sont donc primordiaux pour éviter une pénurie des stocks d'eau douce encore disponibles. Si on parle de traitement, c'est que les réserves mondiales d'eau, qu'elles soient sous forme d'eau douce ou d'eau de mer, sont de plus en plus polluées par les contaminants biologiques, organiques et minéraux de types phosphates, sulfates et métaux lourds. L'origine de ces contaminants provient majoritairement des pays industrialisés à travers les rejets d'entreprises ou de particuliers. Ainsi, on remarque un grand nombre de polluants dans l'eau tels que des molécules organiques extrêmement stables comme les PCB (polychlorobiphenyl), les insecticides comme le DDT (dichlorodiphényltrichloroéthane), ou encore des résidus médicamenteux de type antidépresseurs, anti-inflammatoires, antalgiques et psychotropes, rejetés dans l'environnement par la population après excrétion. Les déjections d'animaux traités par des antibiotiques représentent aussi une source importante de dissémination de résidus médicamenteux dans les sols et donc les eaux. L'ensemble de ces polluants représente un danger pour l'homme, car ils sont reconnus pour être cancérigènes, reprotoxiques et neurotoxiques. Les résidus médicamenteux sont responsables d'anomalies du développement embryonnaire, de stérilité, d'hermaphrodisme ou possèdent des effets mutagènes importants. Concernant les sources de polluants minéraux, on retrouve les métaux et principalement les métaux lourds tels que le plomb, le mercure, l'arsenic, le cuivre et l'aluminium provenant des industries, essentiellement métallurgiques, des incinérateurs ou des produits manufacturés rejetés dans l'environnement. Les pathologies liées aux métaux peuvent être un trouble du comportement, des allergies, des troubles de la respiration ou même des lésions du centre nerveux [4].

Selon la WWAP (World Water Assessment Program), environ 80% des eaux usées dans le monde ne seraient pas traitées, ce qui représente un danger pour les populations exposées. Le traitement des eaux de surface coûte cher et reste globalement encore un défi. Différents procédés existent pour purifier l'eau, mais en général un procédé particulier ne permet

l'élimination que d'une seule catégorie de polluants. C'est pourquoi les stations de traitement des eaux usées (ou plus généralement appelées stations d'épuration) effectuent des nettoyages en série. On distingue une étape de prétraitement, suivie d'un traitement primaire, secondaire, et dans le cas de la potabilisation de l'eau un traitement tertiaire. Le prétraitement de l'eau consiste à éliminer les plus gros objets présents tels que les papiers, les plastiques, les branches d'arbres ou tout autre objet macroscopique ayant été rejeté dans l'eau. Pour ce faire, l'eau circule au travers d'une série de grilles possédant des mailles de plus en plus petites. Un second prétraitement peut faire intervenir un dessablage/déshuilage de l'eau polluée. Le traitement primaire est une étape de décantation de l'eau afin d'éliminer les particules les plus denses, jusqu'à une taille de 600  $\mu\text{m}$ . Après décantation, ces particules forment une boue qui est récupérée puis retraitée. L'eau qui sort du réservoir de décantation est débarrassée d'environ 60% des particules en suspension. Le traitement secondaire a pour but l'élimination des substances organiques dissoutes et des microorganismes en suspension. Le plus souvent des procédés biomimétiques sont utilisés à travers des dégradations bactériennes. Une culture bactérienne permet la digestion des matières organiques de façon accélérée à l'intérieur de bassins d'activation oxygénés. La matière organique est alors dégradée en nitrates dissous dans l'eau et en boues. D'autres techniques peuvent être employées, comme des procédés physico-chimiques. L'utilisation de flocculant (polymères) et coagulants (tels que des sels ferriques ou des sulfates d'aluminium) permettent l'élimination par sédimentation des systèmes colloïdaux et autres substances organiques dissoutes. Une étape de clarification de l'eau est réalisée une fois l'eau débarrassée de la majeure partie des polluants organiques, afin d'éliminer les boues formées et les sédiments déposés. Un traitement tertiaire peut avoir lieu pour la potabilisation de l'eau. L'élimination d'agents pathogènes est dans ce cas nécessaire. Pour ce faire, la désinfection peut être réalisée avec des produits chimiques chlorés, une ozonation ou par photolyse sous rayonnement UV.

Globalement, les procédés chimiques coutent chers, c'est pourquoi ils sont plus rarement utilisés. De plus, les composés comme le chlore doivent être neutralisés en fin de réaction pour rendre l'eau potable. C'est pourquoi d'autres techniques sont de plus en plus envisagées pour la dépollution de l'eau dans les stations d'épuration, comme l'utilisation de membranes filtrantes. Les membranes filtrantes possédant des pores de plus en plus fin permettent l'élimination des particules en suspension, des bactéries, virus et mêmes d'ions tels que le sodium. L'avantage de ces systèmes est qu'après filtration, aucun sous-produit n'est à traiter. L'eau filtrée est propre à la consommation.



En 2009, selon le WBCSD (World Business Council for Sustainable Development) l'énergie nécessaire à la dépollution d'une eau usée était d'environ 1,00 à 1,25 kWh·cm<sup>-3</sup>. Cette énergie dépensée a un coût non négligeable qu'il est nécessaire d'abaisser au maximum. L'utilisation des énergies renouvelables prend alors tout son sens. La terre reçoit en une heure, plus d'énergie solaire que l'ensemble de la population mondiale n'en consomme en une année. L'utilisation de l'énergie solaire apparaît donc dans les années à venir comme une nécessité. C'est dans ce cadre que s'inscrit la recherche sur les matériaux photocatalytiques. Lorsqu'un matériau photocatalytique est exposé à une source lumineuse possédant une énergie suffisante pour l'activer (comme c'est le cas pour le soleil), une réaction de dégradation photocatalytique permettant la dégradation de molécules organiques et de microorganismes est alors initiée. La dégradation photocatalytique favorise ainsi l'élimination des contaminants présents dans l'eau. La limitation à l'utilisation de ces matériaux est la même que celle qui concerne les panneaux solaires photovoltaïques, c'est à dire pouvoir capter la lumière dans un domaine de longueur d'onde le plus grand possible, et notamment dans le visible. Pour réaliser de tels matériaux, différentes stratégies sont envisagées dans la littérature, comme la synthèse d'hétérostructures composées de deux matériaux photocatalytiques aux propriétés différentes et complémentaires.

Il est estimé par la banque mondiale qu'environ 1000 milliards de dollars américains seront dépensés en 2015 pour le développement de nouvelles infrastructures permettant le traitement de l'eau dans le monde, et que 103 milliards seront dépensés chaque année pour leur fonctionnement.

Notre thématique de recherche, à savoir la dépollution de l'eau, fait donc partie d'une ambition mondiale visant à réduire ces dépenses tout en améliorant la qualité de vie des populations à travers un accès à une eau potable traitée grâce à une énergie verte et renouvelable.

Nous envisageons dans de ce travail de thèse de développer et d'étudier un système de membranes filtrantes, telles que déjà utilisées pour la dépollution de l'eau, mais dotées de propriétés photocatalytiques grâce à la croissance de nanostructures photo actives sur leurs surfaces. L'association d'un procédé de filtration et de la dégradation des polluants organiques filtrés semble prometteuse et potentiellement applicable à moyenne ou grande échelle.

Etant donné l'application sanitaire des matériaux que nous envisageons de développer, il est nécessaire de s'assurer de leur non-toxicité envers la faune et la flore. Les membranes sont déjà fréquemment utilisées pour le traitement de l'eau et donc bien caractérisées en ce qui

concerne leur impact sur l'environnement. Elles sont en général composées de matériaux biocompatibles, et ne représentent donc pas un problème pour l'application souhaitée. En revanche, l'impact des photocatalyseurs est pour le moment encore incertain. La composition chimique du matériau, sa taille, sa forme et ses propriétés de surface sont autant de paramètres variant d'un système à un autre et compliquant une généralisation de leurs effets toxiques. De nombreuses études s'intéressent déjà à la toxicité de certains composés, comme le  $\text{TiO}_2$  et le  $\text{ZnO}$ , deux des principaux matériaux photocatalytiques utilisés pour le traitement de l'eau. Cependant, chaque système peut répondre de manière différente selon les propriétés citées précédemment. Il est alors nécessaire de caractériser le comportement des matériaux particuliers que nous fabriquons.

Ainsi, dans ce manuscrit, nous allons effectuer dans un premier chapitre une étude bibliographique présentant les techniques de filtrations actuelles, leurs avantages ainsi que leurs limitations. L'objectif de notre travail ainsi que nos motivations y seront plus amplement décrits. Nous verrons dans un second chapitre les méthodes de synthèse et les techniques de caractérisations ayant permis la préparation et l'étude de nos systèmes. Dans un troisième chapitre nous nous concentrerons sur le développement et la caractérisation physico-chimique des nanostructures photocatalytiques créées, à savoir des nano-fils et nano-films de  $\text{ZnO}$  ainsi qu'une hétérostructure de type  $\text{ZnO}/\text{SnO}_2$ . Nous finirons par caractériser les performances de dégradation photocatalytique de nos systèmes sur des polluants modèles dans un quatrième chapitre. Nous concluons et proposerons des perspectives pour les recherches effectuées et à venir.

# **I. Etat de l'art**

## **I.1. Les systèmes de filtration**

Les procédés de filtration pour le traitement ou retraitement des eaux de surface sont de nos jours largement répandus. Ils sont utilisés par les communes dans les stations d'épurations, les industriels ou encore chez les particuliers. La stabilité des membranes, d'un point de vue aussi bien thermique que chimique, leur non toxicité, leur facilité d'installation et la reproductibilité du filtrage sont autant de paramètres qui justifient leur utilisation pour la décontamination de l'eau. Les procédés de filtration peuvent être différenciés en fonction de certaines caractéristiques, comme la taille et forme des pores, la taille ou masse moléculaire des particules ou molécules retenues, ou encore la pression exercée pour parvenir à la filtration. Ainsi, en fonction de la pureté de l'eau souhaitée, différentes techniques de filtration peuvent être employées. Nous résumerons dans cette partie les différents procédés de filtration impliquant l'utilisation de membranes: la micro-filtration (MF), l'ultra-filtration (UF), la nano-filtration (NF) et l'osmose inverse (RO), RO pour le terme anglophone « reverse osmosis ». Nous verrons les matériaux et procédés utilisés pour le développement de ces membranes. Puis nous exposerons les limitations liées au procédé de filtration, notamment dues aux problèmes d'encrassement des membranes induits par la non dégradation des molécules filtrées.

### **I.1.1. Les différents procédés de filtration**

Quatre catégories de filtration peuvent être différenciées: la micro-filtration, l'ultra-filtration, la nano-filtration et l'osmose inverse.

La micro-filtration permet la suppression de particules entre 100  $\mu\text{m}$  et 100 nm, ou des molécules possédant une masse moléculaire supérieure à 300000  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Ce procédé fait intervenir des membranes possédant des pores de l'ordre de 10  $\mu\text{m}$  jusque 100 nm et ayant une forte perméabilité. Le principal avantage de cette technique réside dans la simplicité de son utilisation, avec notamment un flux important et une faible pression de travail nécessaire pour permettre la filtration. En effet, la micro-filtration met en jeu des pressions de l'ordre de 0,1 Bar à 2 Bar pour des flux supérieurs à 1000  $\text{l}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{Bar}^{-1}$  [5]. La microfiltration est utilisée comme prétraitement pour la clarification de l'eau et l'élimination de certaines bactéries par tamisage.

L'ultra-filtration regroupe les membranes possédant des pores entre 100 nm et 1  $\mu\text{m}$ . Ce procédé rejette les particules entre 100 nm et 1  $\mu\text{m}$ , ou molécules de masse moléculaire entre 100000 et 1000  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Les pores étant plus petits que dans le cas de la microfiltration, les pressions de travail appliquées sont plus importantes, de l'ordre de 0,1 Bar à 5 Bar [5]. L'ultra-filtration est donc un excellent moyen d'éliminer les bactéries et virus, mais aussi les macromolécules dissoutes dans l'eau, composant une grande majorité des molécules organiques naturelles (NOM pour le terme anglophone Natural OrganicMatter) trouvées dans l'eau.

Concernant la nano-filtration, les membranes mises en jeu possèdent des pores de l'ordre de 2 nm à 0,5 nm. La nano-filtration est un procédé avancé de purification qui n'est plus utilisé pour la filtration de particules, mais pour l'élimination d'ions multivalents et de petites molécules organiques de masse moléculaire supérieure à 300  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . La nano-filtration est en générale précédée d'un procédé de microfiltration ou ultra-filtration afin d'éliminer en amont les plus grosses particules qui pourraient boucher la membrane. Les pressions exercées lors de la nano-filtration sont assez importantes, de l'ordre de 3 Bar à 20 Bar. Le flux est faible, entre 1,5  $\text{L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{Bar}^{-1}$  et 30  $\text{L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{Bar}^{-1}$  [5]. La filtration est réalisée par tamisage, mais aussi par effet de charge, en fonction de la matière composant la membrane. Il a été montré que certaines membranes polymériques possèdent des charges de surfaces permettant la rétention de certains ions selon le procédé d'exclusion Donnan [6].

Les systèmes d'exclusion par osmose inverse sont différents des autres mentionnés précédemment. Les membranes utilisées sont très denses et ne possèdent pas de pores définis. La filtration se fait par diffusion de l'eau à travers une membrane semi-perméable. Ainsi, uniquement l'eau peut traverser la membrane. La perméabilité des membranes utilisées pour l'osmose inverse est très faible, entre 0,05  $\text{L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{Bar}^{-1}$  et 1,5  $\text{L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{Bar}^{-1}$ . Les pressions appliquées à ces systèmes pour permettre la diffusion de l'eau par effet osmotique sont très importantes, de l'ordre de 5 Bar et 120 Bar. La filtration par osmose inverse est très répandue et fait encore l'objet de nombreuses recherches pour le dessalement de l'eau de mer. L'ensemble des techniques de filtration décrites sont représentées schématiquement dans la Figure I-1.

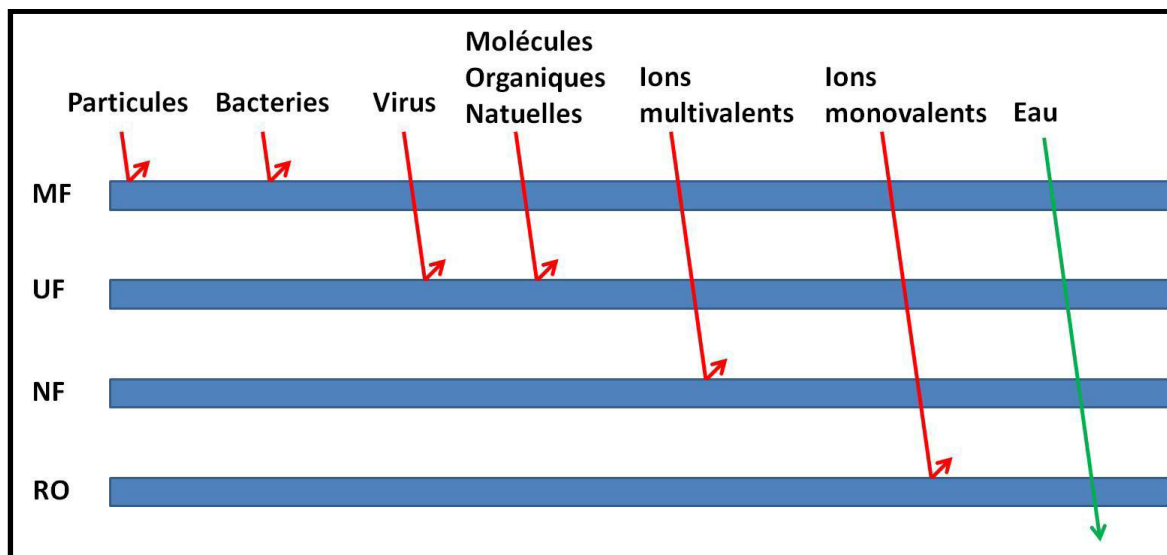


Figure I-1. Procédés de filtration (MF pour la micro-filtration; UF pour l'ultra-filtration; NF pour la nano-filtration et RO pour l'osmose inverse).

### I.1.2. Développement des membranes

Les membranes peuvent être développées à partir de différents matériaux, à condition que ces derniers permettent une stabilité mécanique et chimique suffisante pour supporter le procédé de filtration. On peut distinguer 3 catégories de matériaux: les polymères, les céramiques et les hybrides.

Les membranes polymères sont les plus couramment utilisées industriellement car elles sont peu chères et faciles de production et d'utilisation. On pourra distinguer entre les membranes ayant des propriétés hydrophobes, composées habituellement de: polytétrafluoroéthylène (PTFE), polyfluorure de vinylidène (PVDF), fluorure de vinylidène, polypropylène (PP) et polyéthylène (PE) et les membranes hydrophiles, constituées des matériaux suivants: ester de cellulose, acétate de cellulose, polysulfone et poly(éther imide) (PSF/PES), polyimide, polycarbonate (PC), polyamides aliphatiques (PA), polyétheréthercétone (PEEK), polysulfone et poly(éther sulfone), polyacrylonitrile et polyvinylpyrrolidone (PVP). Les membranes pour la filtration par osmose inverse sont particulières et composées de triacétate de cellulose ou de polyamides aromatiques. Les différentes méthodes de réalisation de ces membranes sont le frittage, le bombardement ionique (technique « Track-etch ») et la séparation de phases.

Les membranes céramiques sont le plus souvent réalisées à partir d'oxydes métalliques comme la phase alpha de l'alumine ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) [7], la silice  $\text{SiO}_2$  [8], le dioxyde de titane  $\text{TiO}_2$

[9] ou le dioxyde de zirconium  $ZrO_2$  [10]. On peut aussi trouver des membranes en carbure de silicium SiC, en zéolites ou en carbone microporeux. Les avantages des membranes inorganiques sont leur stabilité à la fois thermique et chimique. Les membranes polymères ont une température de travail maximale qui avoisine les 100°C. En revanche, les matériaux comme l'alumine, le carbure de silicium ou la silice peuvent tenir à des températures de travail au-delà de plusieurs centaines de degré. D'un point de vue stabilité chimique, les membranes polymères sont facilement dégradées par les acides et les bases alors que l'alumine, la silice, le dioxyde de titane et le carbure de silicium ont une tenue aux attaques chimiques bien supérieure. Néanmoins, certains composés sont plus stables que d'autres.

Ainsi, le dioxyde de titane est plus résistant aux acides que l'alumine. La synthèse des membranes en céramique peut être réalisée par frittage pour la fabrication de membranes permettant une microfiltration. Pour l'ultra-filtration, les procédés en voie liquide sont les plus répandus, comme la synthèse sol-gel, ou l'anodisation. L'anodisation de l'aluminium pour la synthèse d'alumine poreuse est par exemple largement utilisée pour plusieurs raisons. C'est une technique facile à mettre en œuvre et de faible coût. Elle permet de contrôler avec précision la taille et l'organisation des pores. La membrane poreuse résultante est robuste, ordonnée et son diamètre peut varier entre quelques centimètres et plusieurs dizaines de centimètres.

Les membranes hybrides sont un mixte entre les membranes polymères et céramiques. On les appelle aussi membranes organo-minérales. Leur principal avantage est de pallier aux problèmes des polymères et céramiques seuls, en les couplant. Bottino *et.al.* [11] ont par exemple étudié l'influence de l'incorporation de nano-particules de  $SiO_2$  dans une matrice polymérique de PVDF. Ils ont montré que si les propriétés thermiques du polymère n'étaient pas améliorées, la rétention des polluants ainsi que le flux de travail étaient nettement meilleurs. D'autres membranes composées de zéolites-polysulphone ont montré des propriétés similaires.

### **I.1.3. Encrassement des membranes**

Le principal inconvénient à l'utilisation de membranes pour le traitement de l'eau est leur encrassement. Ceci est d'autant plus vrai dans le cas du retraitement de l'eau. Après plusieurs cycles de filtration, les pores viennent à se boucher, rendant la membrane inutilisable. L'adsorption de particules ou molécules organiques à la surface de la membrane peut aussi

modifier ses paramètres de surface et altérer ses performances de filtration. On peut différencier quatre mécanismes d'encrassement de membranes selon le modèle proposé par Hermia [12]: un encrassement complet, intermédiaire, standard ou par formation de couches passivantes\* en surface. Ces quatre mécanismes sont représentés schématiquement sur la Figure I-2.

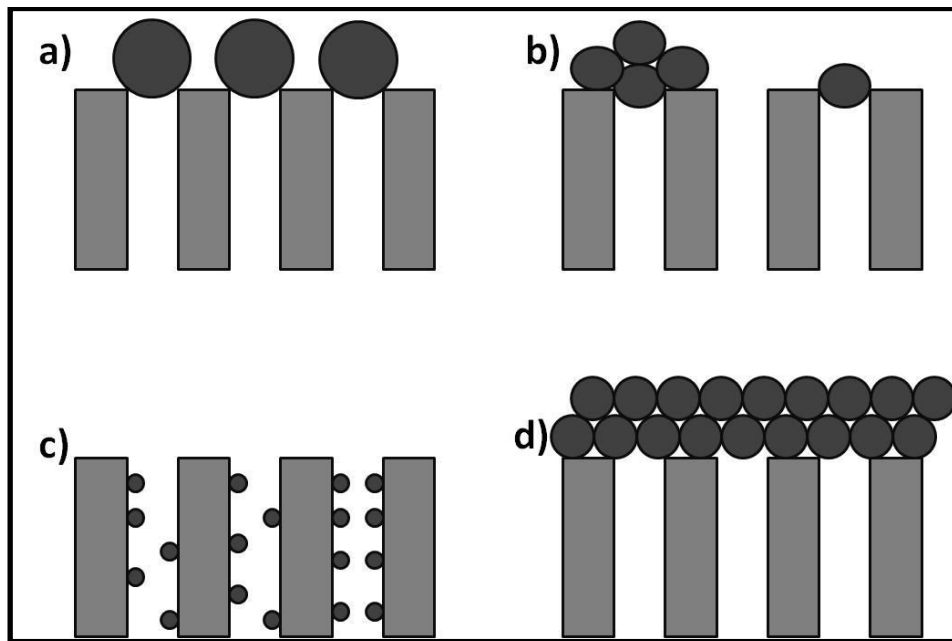


Figure I-2. Mécanismes d'encrassement des membranes : complet (a), intermédiaire (b), standard (c) et par couches passivantes en surface (d).

L'encrassement complet apparaît lorsque les pores de la membrane sont plus petits que les particules à filtrer. Les plus grosses particules bouchent l'entrée de chaque pore mais sans s'accumuler et réduisent ainsi la surface spécifique totale de la membrane. Si trop de particules entravent l'entrée des pores la membrane peut totalement se boucher. L'encrassement intermédiaire est similaire à l'encrassement complet à un détail près, les molécules peuvent s'accumuler les unes sur les autres en surface de la membrane. Ce mécanisme apparaît lorsque les particules à filtrer sont de la même taille que les pores de la membrane. L'encrassement standard est le résultat de l'accumulation de particules sur les parois de la membrane au cours d'un processus de filtration. Quand les particules à filtrer sont de plus petites tailles que les pores de la membrane, elles pénètrent à l'intérieur et peuvent s'adsorber sur les parois. Si trop de particules s'accumulent, la membrane perd en efficacité jusqu'à devenir complètement bouchée. Le dernier mécanisme d'encrassement est la

\*Couche passivante : traduction du terme anglophone cake layer, pour caractériser la formation d'un « gâteau » à la surface d'une membrane.



formation d'une couche de surface passivante. Ce mécanisme apparaît lorsque les particules sont de la même taille que les pores, ou légèrement plus grosses. Si les interactions électrostatiques entre les particules qui atteignent la surface sont importantes, une couche peut se former. La résistance de cette couche dépend de plusieurs paramètres comme la pression exercée, l'affinité des particules entre elles, l'affinité des particules avec la membrane et la concentration en particules.

Différentes techniques peuvent être employées afin de limiter l'encrassement, ou d'y remédier. Pour limiter l'encrassement, un prétraitement de l'eau est une première solution afin d'éliminer les plus grosses particules ou micro-organismes pouvant altérer la membrane. La coagulation et précipitation des espèces présentes avant filtration en sont deux exemples couramment utilisés. La modification des propriétés de surface de la membrane est aussi une méthode envisageable, même si elle est plus délicate à mettre en place. Il a été montré que la rugosité de surface des membranes joue un rôle dans leur vitesse d'encrassement [13]. Plus les parois sont rugueuses, plus la membrane sera propice à l'adsorption de particules ou de micro-organismes.

La chimie de surface des membranes est un autre paramètre à prendre en compte, notamment l'hydrophobicité ou l'hydrophilicité. Les membranes hydrophobes sont plus exposées à un encrassement que les membranes hydrophiles. La modification de la rugosité de surface n'est pas simple à réaliser et fait toujours l'objet de recherches dans le domaine [14]. Néanmoins, il semblerait que des traitements plasma de membranes polymères soient une possibilité intéressante. Concernant la chimie de surface, les membranes hybrides sont une première solution intéressante, comme décrit précédemment. L'irradiation UV des membranes polymères est une autre possibilité.

S'il peut être limité, l'encrassement est un phénomène inévitable. Il faut alors mettre en place des méthodes de nettoyage. Le nettoyage chimique est un procédé largement répandu pour ses performances. Une solution acide utilisée à des intervalles de temps réguliers permet un désencrassement efficace. Ce type de nettoyage est adapté aux membranes résistantes, comme les céramiques. En revanche les membranes polymères sont en général dégradées par ce procédé. Pour éliminer les particules inorganiques, on utilisera une solution acide, principalement un acide chloré. Les impuretés d'origines organiques sont, elles, éliminées à l'aide de solutions alcalines. Le nettoyage par flux inverse est une autre méthode pour régénérer une membrane possédant des pores assez larges.

Ces différentes techniques de nettoyage ont un inconvénient: elles nécessitent une intervention sur la membrane. C'est-à-dire un arrêt de procédé de filtration, un démontage du système, nettoyage et remontage. L'utilisation de solutions acides dans le cas de traitement de l'eau est aussi un problème. Un nouveau procédé de nettoyage pour l'élimination des impuretés organiques tel que la dégradation photocatalytique peut alors apparaître comme une solution. Le développement de membranes hybrides possédant des structures photocatalytiques en surface pourrait alors être une nouvelle méthode d'auto-nettoyage des membranes.

Nous allons donc aborder dans une seconde partie le principe de la dégradation photocatalytique par photocatalyse hétérogène. Nous détaillerons les mécanismes de cette réaction pour les matériaux semi-conducteurs, ainsi que les possibilités envisagées pour améliorer les systèmes déjà existants.

## **I.2. La photocatalyse hétérogène**

Parmi les procédés avancés d'oxydation, l'intérêt pour la photocatalyse hétérogène est grandissant. La décontamination des eaux de surface à partir d'une énergie « verte » comme la lumière solaire permet une nouvelle approche pour l'élimination des polluants organiques dissous et des micro-organismes. Il existe actuellement plusieurs types de photocatalyseurs. On peut distinguer les oxydes métalliques, les sulfures métalliques et les pérovskites. Parmi ces systèmes, les oxydes métalliques sont les plus souvent utilisés. On peut citer  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{SnO}_2$  [15]. Les sulfures métalliques tels que  $\text{ZnS}$ ,  $\text{CuS}$  ou  $\text{CdS}$  font plutôt l'objet de recherches pour la formation de l'hydrogène par photo-dissociation de l'eau [16]. Quant aux pérovskites comme  $\text{Cr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{BaFeO}_3$  [17],[18], ce sont de nouveaux matériaux émergents encore peu utilisés, mais très prometteurs. Parmi les oxydes métalliques,  $\text{ZnO}$  et  $\text{TiO}_2$  sont les plus intéressants grâce à leurs propriétés physico-chimiques très similaires. En effet, ils ont tous deux une bonne stabilité chimique et thermique. Ils sont non toxiques, peu chers, et montrent une activité photocatalytique importante.

Les principaux matériaux utilisés pour la dégradation photocatalytique étant les semi-conducteurs, notamment  $\text{ZnO}$  et  $\text{TiO}_2$ , nous décrirons donc les principes de la photocatalyse hétérogène à partir de ces systèmes. Nous verrons aussi comment améliorer leurs propriétés photocatalytiques.

### I.2.1. Principes de la photocatalyse hétérogène

La photocatalyse initie la réaction de dégradation d'un composé organique à l'aide d'un matériau excité par une énergie lumineuse. Sous l'effet d'une excitation lumineuse, des couples «électrons ( $e^-$ )/trous ( $h^+$ )» peuvent être créés dans le matériau photocatalytique (aussi appelé photocatalyseur). Cet état d'excitation apparaît lorsque le photocatalyseur est exposé à une lumière dont l'énergie des photons est suffisante pour l'exciter. Dans le cas du ZnO, cette énergie correspond à l'énergie de la bande interdite (ou gap) du matériau (de l'ordre de 3,2 eV). La longueur d'onde associée à un photon d'une énergie de 3,2 eV est de l'ordre de 375 nm, dans le domaine des ultra-violets. Ainsi, lorsque l'on soumet un cristal de ZnO à une lumière ultra-violette, un électron « $e^-$ » de la bande de valence va être excité et pouvoir diffuser dans la bande de conduction, laissant derrière lui un trou « $h^+$ ». Cet électron « $e^-$ » a des propriétés réductrices et le trou « $h^+$ » des propriétés oxydantes. Si ces porteurs parviennent à migrer à la surface du catalyseur et entrer en contact avec une molécule d'eau ou d'oxygène, alors des réactions d'oxydoréduction pourront avoir lieu. L'eau et l'oxygène peuvent être réduits en  $O_2^{\bullet-}$  par les électrons, et oxydés en radicaux  $OH^{\bullet}$  par les trous. Ce mécanisme est représenté Figure I-3.

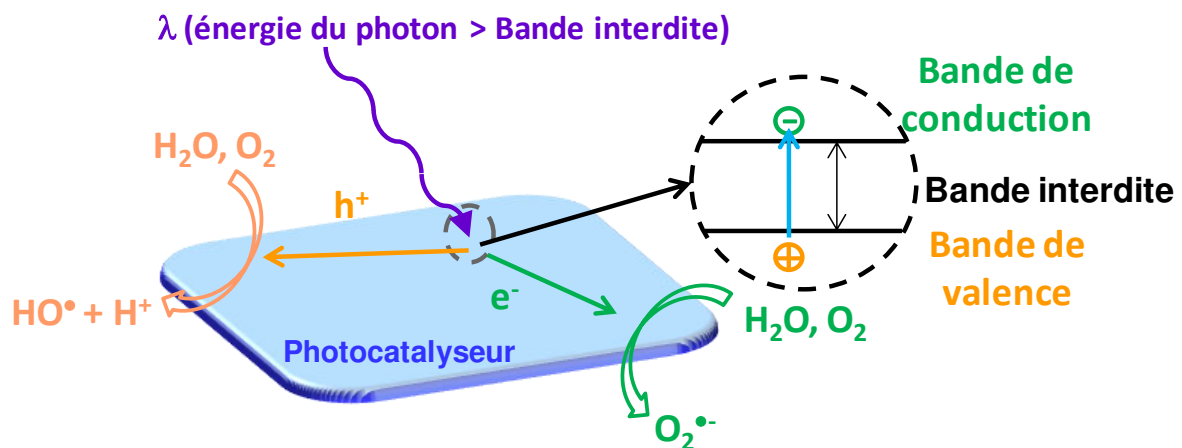


Figure I-3. Mécanisme d'initiation des radicaux  $OH^{\bullet}$  et  $O_2^{\bullet-}$  par photocatalyse.

Le niveau d'énergie des bandes électroniques (bande de valence et bande de conduction) du matériau a une importance capitale dans le mécanisme de photocatalyse. Le potentiel de la bande de valence doit être supérieur au potentiel de formation des radicaux hydroxyles  $OH^{\bullet}$

afin de pouvoir les générer. Le potentiel du couple oxydo-réducteur  $\text{OH}^\bullet$ ,  $\text{H}^\bullet/\text{H}_2\text{O}$  est d'environ 2,31 V par rapport à l'électrode normale à hydrogène (ENH) [19]. Dans le cas des matériaux comme ZnO et  $\text{TiO}_2$ , on peut voir Figure I-4, que la position de la bande de valence a bien un potentiel supérieur, autour de 3 V/ENH. Concernant la formation des radicaux  $\text{O}_2^\bullet$ , le potentiel de la bande de conduction doit être inférieur à celui du système  $\text{O}_2^\bullet$ ,  $2\text{H}^\bullet/\text{H}_2\text{O}_2$  à 0,92 V/ENH. La Figure I-4 confirme que nous sommes, avec ZnO et  $\text{TiO}_2$ , bien inférieur avec un potentiel d'environ -0,2 V/ENH.

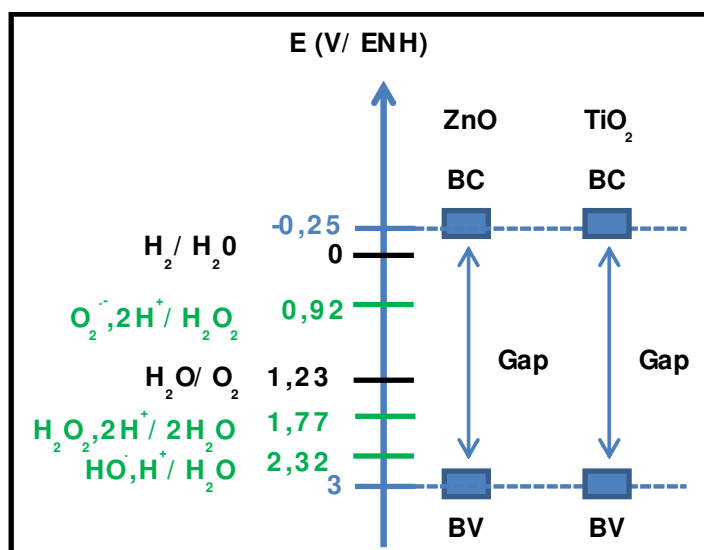
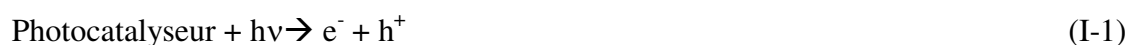


Figure I-4. Potentiel oxydo-réducteur de la bande de valence (BV) et de la bande de conduction (BC) pour ZnO et  $\text{TiO}_2$  comparé à celui des radicaux  $\text{OH}^\bullet$  et  $\text{O}_2^\bullet$ .

Les radicaux  $\text{OH}^\bullet$ , avec un potentiel de 2,32 V/ENH sont de très forts oxydants. Leur réactivité est telle qu'ils sont capables de rompre les liaisons C-C de molécules organiques. Les radicaux  $\text{O}_2^\bullet$  possèdent un potentiel réducteur. Ils peuvent, au contact d'une molécule d'eau ou d'oxygène se réduire et conduire à la formation de peroxyde d'hydrogène  $\text{H}_2\text{O}_2$ .  $\text{H}_2\text{O}_2$  se décompose en radicaux  $\text{OH}^\bullet$  sous l'effet d'une lumière ultraviolette. Les équations des différentes étapes d'oxydoréduction mises en jeu sont exposées ci-après :





La photo-oxydation de molécules organiques est un procédé permettant, en théorie, la dégradation complète d'une molécule jusqu'à sa minéralisation. La minéralisation étant la décomposition d'une molécule en  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ , selon la réaction représentée Figure I-5.

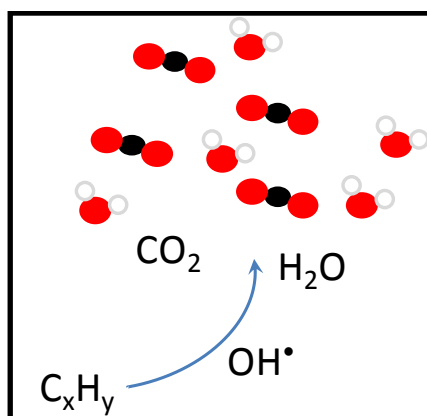


Figure I-5. Mécanisme de la réaction d'oxydation d'une molécule organique par les radicaux hydroxyyles.

La minéralisation d'une molécule organique par dégradation photocatalytique n'est pas instantanée, mais passe par différentes étapes de dégradations intermédiaires. Nous pourrions citer par exemple la dégradation photocatalytique du bleu de méthylène (3,7-bis(diméthylamino)phénothiazin-5-ium), dont la formule semi-développée est représentée Figure I-6.

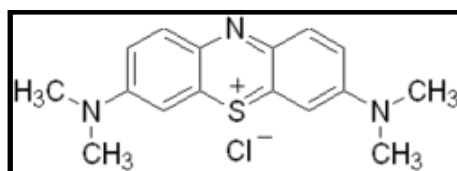


Figure I-6. Structure semi-développée du bleu de méthylène.

Cette molécule est très fréquemment utilisée pour caractériser les systèmes photocatalytiques en solutions aqueuses. La cinétique de la dégradation peut facilement être suivie en mesurant l'évolution de l'absorption de la molécule vers 666 nm. En revanche, afin de caractériser les sous-produits de décomposition stables au cours du temps, des analyses de masse et/ou de chromatographie sont nécessaires. La première étape de dégradation du bleu

de méthylène est la rupture de la liaison C-S<sup>+</sup>=C induisant une ouverture du cycle aromatique central.



Une seconde attaque des radicaux OH<sup>•</sup> sur le groupement sulfoxyde mène à la dissociation des deux cycles benzéniques. Le soufre se trouve alors dans un état d'oxydation +5. Une troisième attaque par les radicaux OH<sup>•</sup> permet l'oxydation du soufre +5 dans son état d'oxydation le plus stable et maximal (+6), par la formation d'acide sulfonique.



Le relargage d'ions sulfates SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> résulte d'une quatrième attaque des radicaux OH<sup>•</sup>.



Les radicaux R-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub><sup>•</sup> créés sont alors successivement dégradés jusqu'à l'obtention d'une molécule de type phénolique. Ces différentes étapes de dégradation sont représentées sur Figure I-7, et sont publiées dans la revue de Houas *et al.* [20].

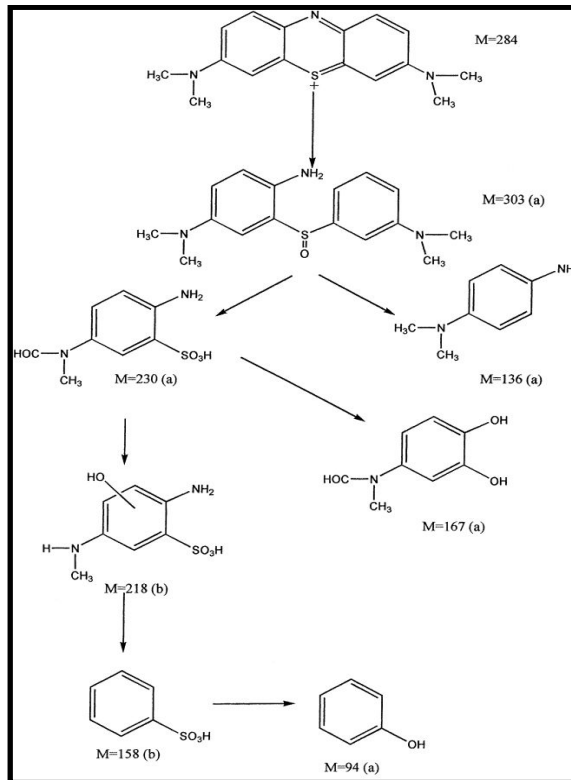


Figure I-7. Mécanisme de photo-dégradation du bleu de méthylène. Les différentes étapes correspondent aux sous-produits stables détectés. Ce schéma est issu de la revue de A. Houas et al. [20].

La minéralisation de composés phénoliques est bien connue, et peut être mise en évidence à travers un autre exemple : la photo-dégradation de la molécule d'acide salicylique. L'acide salicylique (représentée sur la Figure I-8) est une molécule précurseur (et aussi sous-produit) de la réaction de synthèse de l'acide acétylsalicylique, plus connu sous le nom d'« Aspirine ». On retrouve cet acide en quantité plus ou moins importante dans les eaux de surface, comme l'a révélé Kosma *et al.* [21]. Leur étude s'est concentrée sur la pollution de différentes eaux de surface en Grèce. Ils ont montré la présence d'acide salicylique dans l'eau de mer, les rivières, les lacs, les rejets d'hôpitaux et les stations d'épuration à différents endroits du pays [21].

L'acide salicylique se compose d'un cycle benzénique substitué par un groupement carboxyle et un groupement hydroxyle en position ortho. Cette molécule peut être détectée par absorbance à la longueur d'onde de 298 nm.

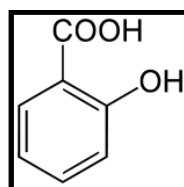


Figure I-8. Structure semi-développée de l'acide salicylique.

La première étape de décomposition de cette molécule est l'hydroxylation successive du cycle, avec la synthèse d'acide 2,3-dihydroxybenzoïque(2,3-diHBA), d'acide 2,5-dihydroxybenzoïque (2,5-diHBA), d'acide 2,4-dihydroxybenzoïque (2,4-diHBA), et d'acide 2,6-dihydroxybenzoïque (2,6-diHBA). L'oxydation se poursuit jusqu'à l'occupation de tous les sites disponibles sur le cycle benzénique [22]. La Figure I-9, décrit ces différentes étapes d'oxydation du cycle.

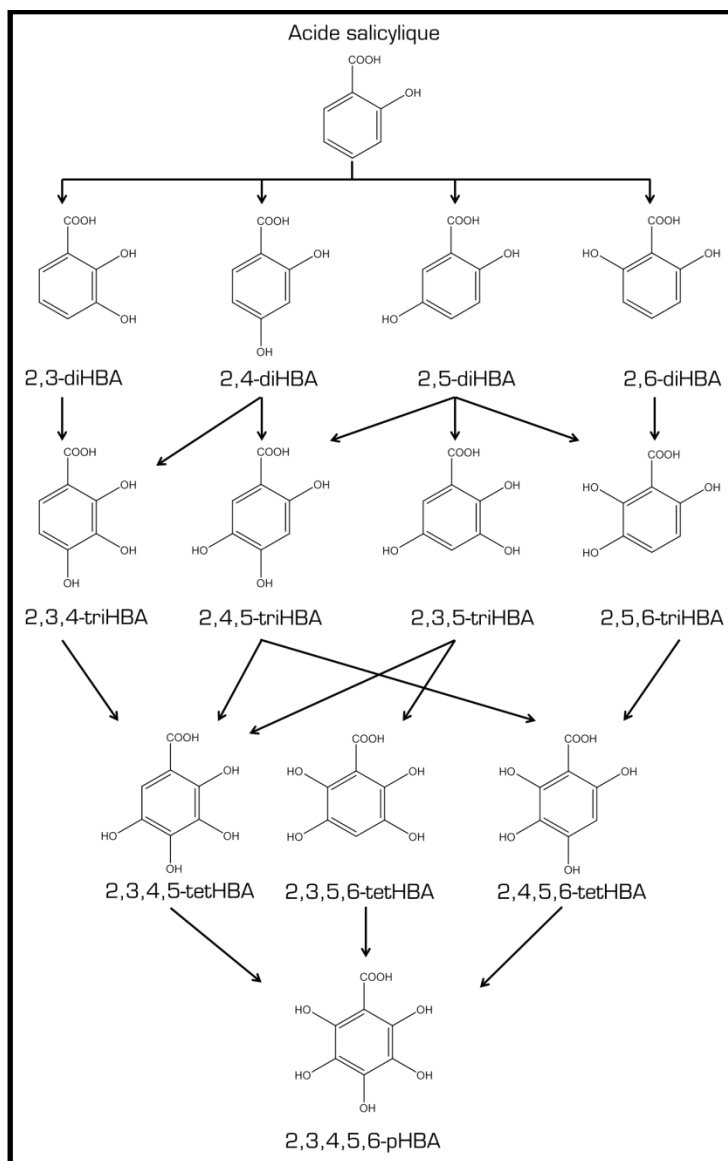


Figure I-9. Mécanisme d'oxydation de l'acide salicylique par les radicaux hydroxyle, schéma issu de la référence [22].

En parallèle à ces réactions, du 1,2-dihydroxybenzène (pyrocatechol, aussi appelé catéchol) peut être formé par substitution du groupement carboxyle par un groupement hydroxyle. Ce phénomène a été mis en évidence par Matsuura et Omura [23]. La formation de



catéchol apparaît suite à une décarboxylation de type photo-Kolbe à partir d'acide 4-hydroxybenzoïque et de radicaux  $\text{OH}^\bullet$ .

L'ouverture du cycle aromatique intervient après hydroxylation complète. Différents sous-produits peuvent alors être détectés comme l'acide maléique, malonique ou malique [24] représentés Figure I-10. S'en suit une dégradation de ces molécules en plus petits fragments céto-acides, jusqu'à minéralisation complète en  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$  [25].

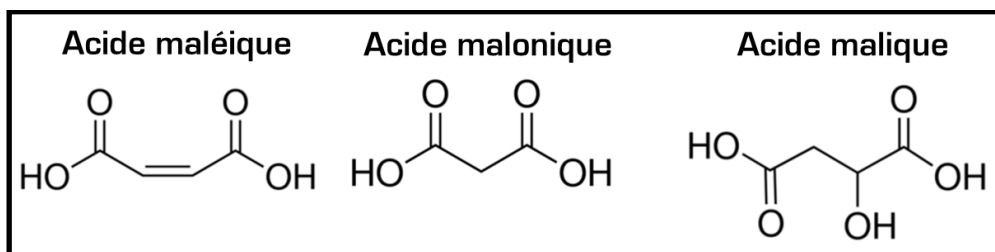


Figure I-10. Formule semi-développée de l'acide maléique, malonique et malique.

Tout comme l'acide salicylique, des nombreux composés organiques présents dans les eaux de surface peuvent présenter un potentiel danger pour les populations exposées. Une campagne de prélèvement d'eau dans une rivière luxembourgeoise, l'Alzette, a révélé la présence de carbamazépine, de lidocaïne, de métoprolol, d'aténolol, de sulfadimidine, de dichlophénac et de propranolol. Les formules semi-développées de ces molécules sont représentées sur la Figure I-11.

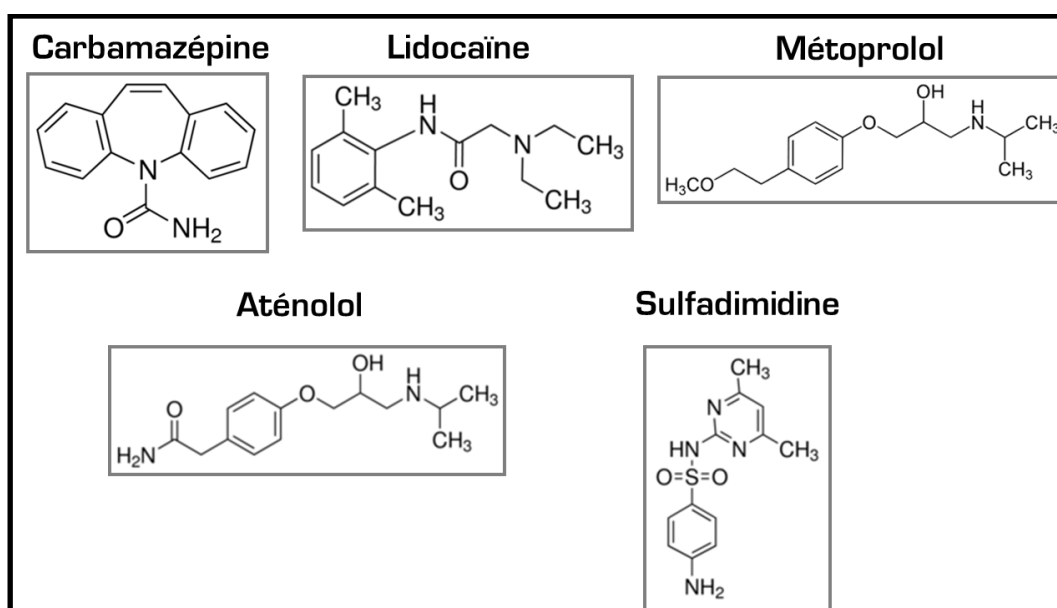


Figure I-11. Formules semi-développées des différents xénobiotiques photodégradés.

Le bleu de méthylène et l'acide salicylique apparaissent donc comme deux molécules cibles adaptées pour la caractérisation de nos systèmes photocatalytiques. Elles seront donc toutes deux utilisées lors de nos travaux afin de déterminer leurs cinétiques de dégradation photocatalytique. Des tests de dégradation photocatalytique sur des cas concrets, c'est à dire les molécules retrouvées dans les eaux de l'Alzette (la carbamazépine, de lidocaïne, de métoprolol, d'aténolol, de sulfadimidine, de dichlophénac et de propanolol) seront aussi réalisés.

### **I.2.2. Stratégies pour l'amélioration des propriétés photocatalytiques des semi-conducteurs**

Les principales limitations à l'utilisation de procédés photocatalytiques à grande échelle pour la décontamination de l'eau sont les rendements de dégradation photocatalytique ainsi que la gamme spectrale dans laquelle les matériaux sont actifs.

Le ZnO et le TiO<sub>2</sub> sont les deux oxydes métalliques les plus utilisés pour les raisons citées précédemment. Néanmoins leur large bande interdite d'environ 3,2 eV ne permet une activité photocatalytique que dans le domaine du rayonnement ultra-violet, à partir de 380 nm. Or, les rayonnements UV solaires atteignant la surface du globe terrestre ne représentent qu'une très faible fraction de la lumière reçue. La majorité de l'irradiation solaire traversant la couche d'ozone se trouve dans le domaine du visible, entre 400 nm et 800 nm et de l'infrarouge au-delà de 800 nm (Figure I-12). On comprend donc facilement l'importance de développer des systèmes photocatalytiques actifs dans le domaine du visible.

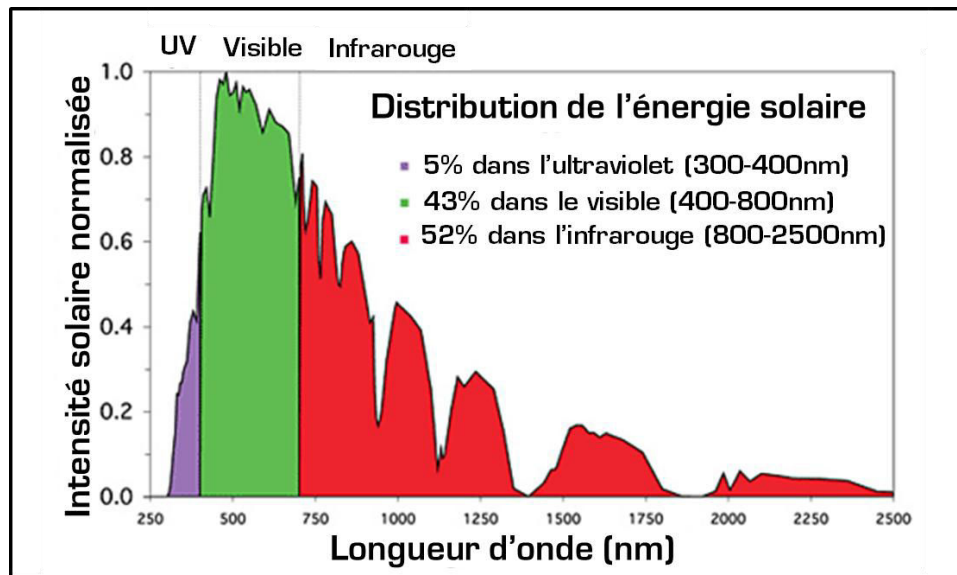


Figure I-12. Spectre de l'irradiation solaire au niveau de la mer, issu de la référence [26].

La recombinaison des porteurs de charge  $h^+/e^-$  créés au sein du photocatalyseur est un autre phénomène limitant la réaction de dégradation photocatalytique. La durée de vie de ces porteurs ainsi que leur diffusion à la surface du catalyseur sont des facteurs déterminants lors du procédé de photocatalyse. Les rendements de dégradation photocatalytique en sont directement liés. Une solution est, afin de résoudre ce problème, de développer des structures permettant la stabilisation des porteurs de charges, augmentant ainsi leur durée de vie. L'augmentation de la quantité de porteurs atteignant la surface est une autre solution.

L'activité photocatalytique dans le domaine du visible avec le ZnO comme photocatalyseur peut être atteinte par deux moyens différents: par ingénierie des défauts, ou par dopage. L'ingénierie des défauts implique le contrôle des défauts natifs dans le ZnO comme les lacunes, les défauts interstitiels et les anti-sites. Le dopage comprend l'introduction contrôlée d'impuretés dans le cristal [27].

Une sous-stœchiométrie en oxygène dans la maille cristalline du ZnO induit la création de niveaux d'énergies de transition dans la bande interdite. L'apparition de ces niveaux permet au ZnO d'absorber dans la région visible du spectre de la lumière, favorisant la dégradation photocatalytique sous lumière visible [28]. Il est aussi possible de créer des niveaux d'énergie dans la bande interdite du ZnO en le dopant avec des métaux de transition comme du cobalt (Co) [29] ou de l'argent (Ag) [30]; ou avec des non métaux tels que du carbone (C) [31], de l'azote (N) [32] ou du soufre (S) [33]. Ces dopants favorisent ainsi la dégradation photocatalytique sous lumière visible.

L'amélioration du rendement photocatalytique des semi-conducteurs peut être réalisée par une modification de la taille, de la morphologie, de la stœchiométrie et de la cristallinité du matériau, ou par le développement d'hétérostructures. La notion de surface spécifique est importante en photocatalyse hétérogène. Si un film de ZnO montre des propriétés photocatalytiques intéressantes, un système possédant une surface spécifique plus importante, comme des nanoparticules ou des nano-fils, pourra être plus avantageux. Le nombre de sites disponibles en surface du catalyseur pour l'adsorption d'une molécule organique est directement lié à la surface spécifique du matériau. Ainsi, plus les molécules auront la possibilité de s'adsorber en surface du catalyseur, plus la dégradation sera favorisée. De plus, le nombre de porteurs de charge générés atteignant la surface sera statistiquement plus important pour un système présentant un rapport surface/volume grand, d'autant plus que le libre parcours moyen des électrons/trous dans un cristal de ZnO est de l'ordre de la dizaine de nanomètres [34]. Pour ces raisons, le développement de structures à deux dimensions (nano-fils), ou à une dimension (nano-particules) fait l'objet d'un intérêt grandissant.

Une autre possibilité pour favoriser la stabilisation des porteurs de charge  $h^+/e^-$  est la conception d'hétérostructures. Une hétérostructure est une structure composée d'au moins deux matériaux possédant des structures de bandes électroniques différentes. La frontière entre ces matériaux est alors appelée hétérojonction. La création de cette interface a pour but de permettre une séparation spatiale des électrons et trous, dans le but de diminuer leur recombinaison, radiative ou non. On peut trouver des hétérostructures de type semi-conducteur/métal, comme avec  $TiO_2/Au$  [35] ou  $ZnO/Ag$  [36],  $TiO_2/Ag$  [37],  $WO_3/Ag$  [38]. Par effet de résonance plasmonique, des nanoparticules d'or peuvent être photo-excitées par une lumière visible et générer des électrons capables de migrer de la surface de la particule jusqu'à l'interface particule métallique/semi-conducteur. Ces électrons peuvent ainsi être injectés dans la bande de valence du semi-conducteur. D'autres hétérostructures se basent sur des systèmes de type semi-conducteur/semi-conducteur. C'est le cas pour  $TiO_2/ZnO$  [39],  $ZnO/CuS$  [40],  $ZnO/SnO_2$  [41]. Parmi ces hétérostructures, le système  $ZnO/SnO_2$  est particulièrement intéressant pour le faible coût des matériaux utilisés, sa stabilité chimique et thermique, ainsi que la grande différence d'énergie de la bande interdite entre ZnO et  $SnO_2$ . De plus, la bande de valence du  $SnO_2$  a un potentiel plus bas que celle du ZnO et la bande de conduction du ZnO a un potentiel plus haut que celle du  $SnO_2$ . Un échange  $h^+/e^-$  peut alors avoir lieu entre ces deux matériaux, avec la migration des trous photogénérés dans la bande de valence du ZnO, et la migration des électrons photogénérés dans la bande de conduction du  $SnO_2$ . Ce comportement est représenté sur la Figure I-13.

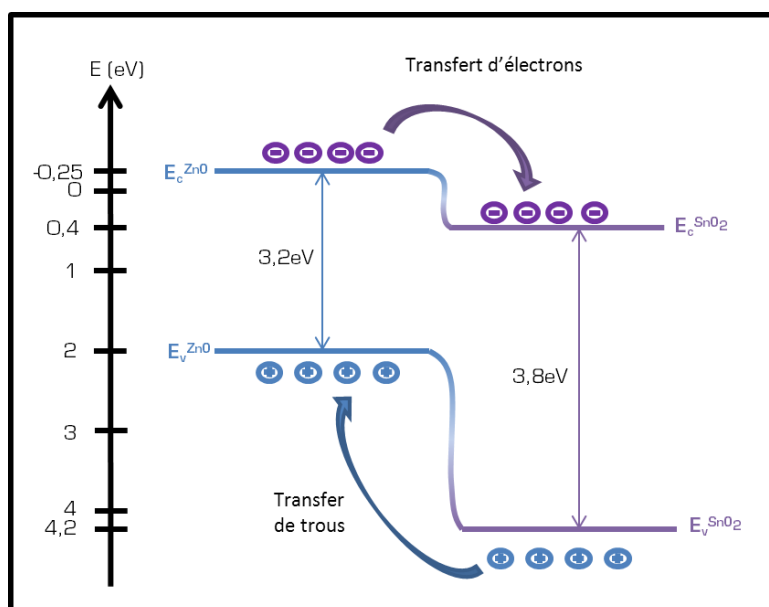


Figure I-13. Alignement des bandes pour une hétérostructure ZnO/SnO<sub>2</sub>.

Cette séparation des charges permet d'éviter le phénomène de recombinaison des espèces entre elles, permettant une meilleure disponibilité pour l'oxydation ou la réduction de composés organiques.

Zang *et al.* ont réalisé des fibres de ZnO/SnO<sub>2</sub> par un procédé sol-gel et électro-spray. Ils ont mis en évidence l'amélioration de la cinétique de dégradation de la rhodamine B en solution aqueuse avec des fibres ZnO/SnO<sub>2</sub> comparées aux systèmes ZnO et SnO<sub>2</sub> seuls [42]. Cette même molécule a aussi été dégradée par des nano-fils de ZnO recouverts de particules de SnO<sub>2</sub>. De même que dans le cas précédent, le système ZnO/SnO<sub>2</sub> s'est montré plus performant que le ZnO ou SnO<sub>2</sub> seul [43]. Des hétérostructures ZnO/SnO<sub>2</sub> sous forme de nanoparticules apparaissent aussi dans la littérature [44].

Le ZnO, ainsi que le système ZnO/SnO<sub>2</sub> apparaissent donc comme prometteurs pour la dégradation photocatalytique de polluants organiques dissous dans l'eau. Par conséquent, nous envisageons l'élaboration d'un système de nano-fils de ZnO synthétisés à la surface d'un substrat, et recouvert pleinement ou partiellement par un nano-film ou des nano-particules de SnO<sub>2</sub>. Ainsi, nous allons détailler dans la prochaine partie les différentes propriétés physico-chimiques du ZnO et du SnO<sub>2</sub> ainsi que les procédés de synthèse les plus utilisés, en phase gazeuse ou liquide.

### **I.3. Propriétés et synthèse de ZnO et SnO<sub>2</sub>**

Les oxydes métalliques sont très répandus dans de nombreux domaines. ZnO et SnO<sub>2</sub> font partie des oxydes les plus étudiés pour leurs différentes propriétés et applications. Ainsi, nous détaillerons ci-dessous les propriétés et techniques de synthèse pour chacun de ces deux oxydes métalliques.

#### **I.3.1. Propriétés du ZnO**

Les premières recherches dans le domaine de la synthèse et de la caractérisation du ZnO datent maintenant de plusieurs décennies. On peut par exemple trouver dès 1935 des publications sur l'analyse de sa structure cristallographique [45]. Actuellement, l'intérêt pour le ZnO est particulièrement conséquent car ce matériau trouve ses applications dans de nombreux domaines. On peut notamment citer les diodes laser, les nano-générateurs, les photo-détecteurs, les cellules solaires, la photocatalyse ou encore les oxydes transparents conducteurs de type n. Si le ZnO est autant utilisé, c'est grâce à ses propriétés physico-chimiques, son bas prix et sa synthèse relativement aisée. Dans cette partie, nous décrirons les propriétés structurales du ZnO, c'est à dire les différentes structures existantes ainsi que leurs paramètres de maille. Nous détaillerons la structure de bande du ZnO hexagonal pour mieux appréhender ses propriétés optiques et électroniques et nous verrons quelques exemples de nanostructures pouvant être développées.

##### **I.3.1.1. Structures cristallines et paramètres de mailles**

La plupart des systèmes semi-conducteurs binaires composés d'éléments appartenant aux groupes II et VI du tableau périodique cristallisent dans une structure cubique ou hexagonale. Dans la structure hexagonale, chaque anion est entouré de quatre cations formant les sommets d'un tétraèdre et vice-versa. La coordination tétraédrique est de type covalente sp<sup>3</sup>, mais les liaisons dans les semi-conducteurs II-VI montrent aussi des caractères ioniques. C'est le cas pour ZnO, dont les liaisons sont à la limite entre ioniques et covalentes. ZnO peut cristalliser en structure hexagonale wurtzite (B4), cubique zincblende (cubique centré : B3) ou cubique rocksalt (cubique face centrée : B1). Ces trois différentes structures sont représentées sur la Figure I-14.

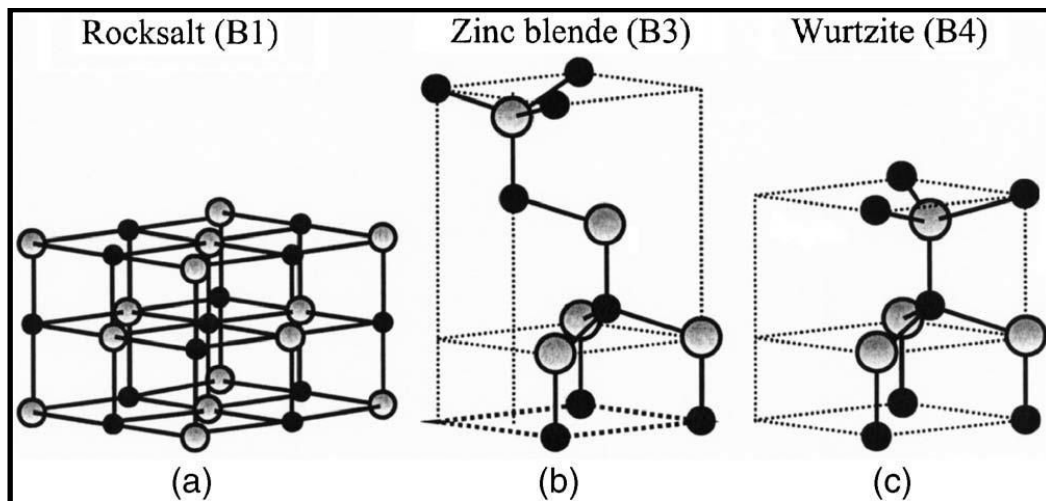


Figure I-14. Types des structures cristallines de ZnO : (a) cubique rocksalt (cubique face centrée), (b) cubique zincblende (cubique centré) et (c) hexagonal wurtzite. Les sphères noires représentent l'oxygène et les grises le zinc [46].

Dans les conditions ambiantes, la structure la plus stable thermodynamiquement est la structure wurtzite. C'est sous cette forme que l'on retrouve le plus souvent le ZnO lors de la synthèse de nanostructures. La phase cubique "zincblend" peut être obtenue uniquement à partir d'une synthèse épitaxiée sur substrats cubiques. La phase rocksalt, elle, est synthétisable uniquement à très haute pression (à environ 10 GPa) [46]. La phase hexagonale étant, dans les conditions utilisées lors de ce travail de thèse, celle que l'on retrouve exclusivement, c'est sur elle que nous nous concentrerons.

Le ZnO wurtzite se compose de deux sous mailles hexagonales interpénétrées de façon dite « hexagonal closed pack ». Chaque sous maille possède quatre atomes, chacun entouré par quatre autres atomes du groupe différent (Zn entouré de quatre O, et O entouré de quatre Zn). A chaque fois, les quatre atomes entourant celui au centre forment un tétraèdre.

La structure hexagonale wurtzite appartient au groupe d'espace  $C_{6v}^4$  selon la notation Schoenflies, ou  $P6_{3mc}$  selon la notation Hermann-Mauguin. Elle est caractérisée par trois paramètres dimensionnels  $a$ ,  $b$  et  $c$  et trois paramètres angulaires  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ . De manière générale,  $a = b = 0,32$  nm,  $c = 0,52$  nm et  $\alpha = \beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 120^\circ$ . Néanmoins, les paramètres de maille des semi-conducteurs sont dépendants de plusieurs facteurs; comme la quantité d'électrons libres, des défauts dans la maille (lacunes, éléments interstitiels), de dopants, de forces extérieures appliquées au cristal ou de la température.

### I.3.1.2. Structure de bande électronique

La structure de bande d'un semi-conducteur est un paramètre essentiel pour la détermination de ses propriétés et donc de son utilité. Il est par conséquent nécessaire de pouvoir la caractériser de manière précise. Différentes approches théoriques de complexité diverse ont déjà été employées pour calculer la structure de bande pour le ZnO wurtzite, zinc blende et rocksalt. En parallèle, des approches expérimentales ont aussi été développées pour caractériser la structure de bande du ZnO wurtzite. Parmi ces techniques, on retrouve l'absorption/émission de rayons X ou UV permettant de mesurer les niveaux d'énergies de transitions électroniques entre la bande de valence et la bande de conduction.

Le ZnO est un semi-conducteur possédant une structure de bande électronique directe avec une bande interdite (ou gap électronique) d'environ 3,2 - 3,4 eV. La valeur exacte du gap électronique varie en fonction de la méthode utilisée [47]. La structure de bande calculée par Vogel *et al.*, Figure I-15a, prouve que le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction apparaissent tous deux au point  $\Gamma^*$  ( $k = 0$ ), ce qui signifie que le ZnO est bien un semi-conducteur possédant un gap électronique direct. L'attribution des orbitales atomique dans la structure de bande (Figure I-15b) montre que le niveau de plus basse énergie de la bande de valence est composé d'électrons de l'orbitale 3d du zinc. Le niveau de plus haute énergie de la bande de valence est lui composé d'électrons de l'orbitale 2p de l'oxygène. Concernant la bande de conduction, le niveau de plus basse énergie est occupé par les électrons de l'orbitale 3s du zinc.

L'énergie de liaison des excitons dans le ZnO est de l'ordre de 60 meV [48]. Cette valeur de liaison d'énergie d'excitons indique que la stabilité des excitons créés peut persister à température ambiante, ce qui n'est pas le cas pour le GaN par exemple dont l'énergie de liaison d'exciton est de l'ordre de 25 meV.

---

\*Le point  $\Gamma$  correspond au point central de la première zone de Brillouin, la première zone de Brillouin étant la maille primitive dans le réseau réciproque.



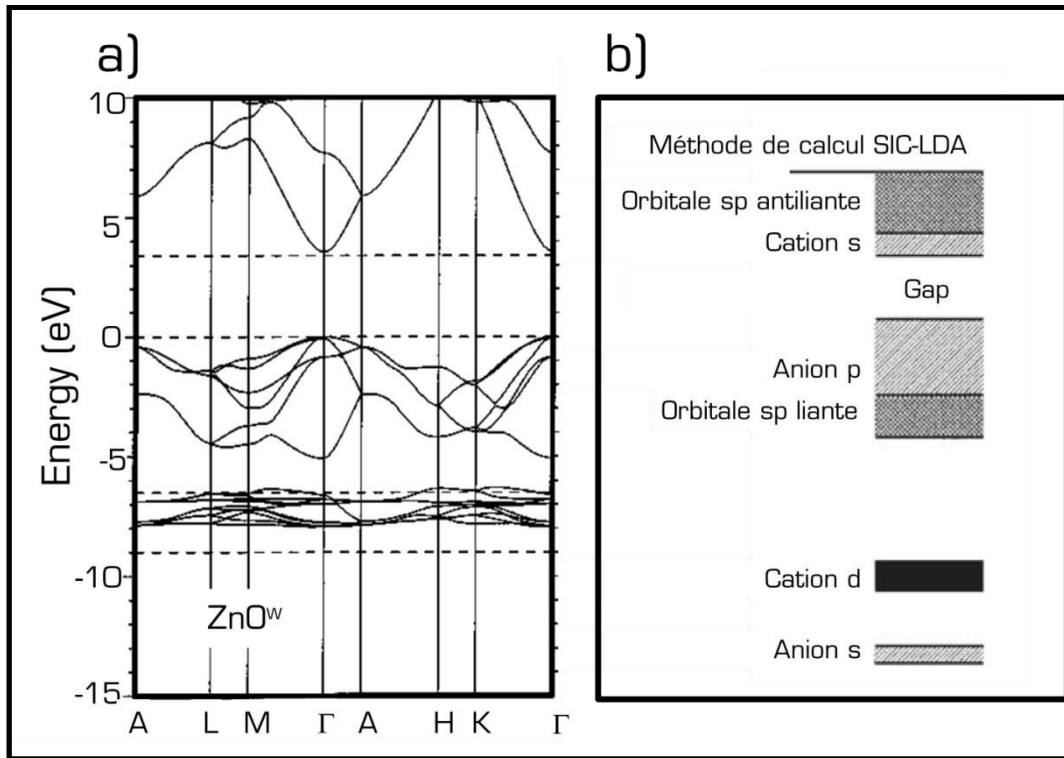


Figure I-15. Structure de bande calculée par la méthode LDA (Local Density Approximation) pour le ZnO wurtzite (a) [49].  
L'attribution des orbitales atomiques des éléments Zn et O dans la structure de bande du ZnO wurtzite (b).

### I.3.1.3. Propriétés optiques

Les propriétés optiques du ZnO sont étroitement liées à sa structure de bande. Ainsi, la présence de défauts intrinsèques ou extrinsèques dans le matériau peut modifier sa structure de bande et donc ses propriétés optiques. Nous décrirons ici les phénomènes d'absorption et de luminescence du ZnO à température ambiante.

Le ZnO possède un gap électronique direct ainsi qu'un gap optique direct. Il est alors possible de l'estimer par des mesures d'absorption UV-visible, selon l'équation I-8 :

$$(\alpha h\nu)^2 = C(h\nu - E_g) \quad (I-8)$$

Où  $\alpha$  correspond au coefficient d'absorption ( $\text{cm}^{-1}$ ),  $C$  une constante,  $h\nu$  est l'énergie de la lumière incidente (eV) et  $E_g$  correspond au gap optique (eV). Le coefficient d'absorption  $\alpha$  est mesurable par l'expérience, et peut être déterminé de deux façons différentes :

- Soit à partir d'une mesure de l'absorption :

$$\alpha = \frac{A}{t} \quad (I-9)$$

Où A correspond à l'absorption mesurée à la longueur d'onde d'excitation, et t l'épaisseur du film (cm).

- Soit par transmittance :

$$Tr = De^{-\alpha t} \quad (I-10)$$

Où Tr correspond à la transmittance mesurée à la longueur d'onde d'excitation, D est une constante et t l'épaisseur du film (cm). En traçant la courbe de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie du photon incident  $h\nu$ , il est possible d'estimer le gap  $E_g$ , comme on le voit sur la Figure I-16. Le gap optique du ZnO est d'environ 3,2 - 3,3 eV.

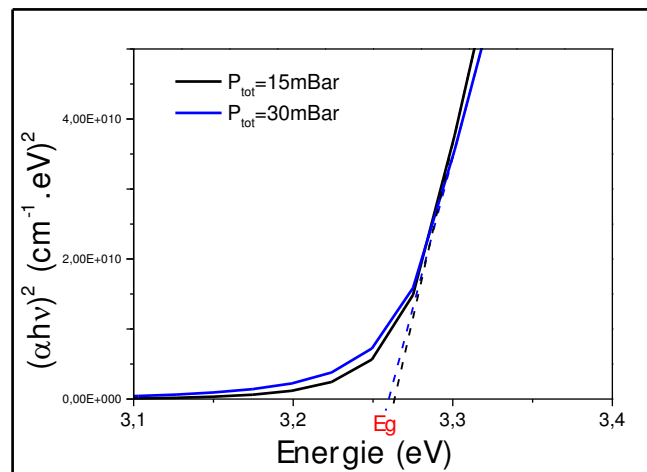


Figure I-16. Gap optique pour du ZnO synthétisé en phase gazeuse à différentes pressions de travail. Travail réalisé au laboratoire en collaboration avec Jonathan Crépellière.

Les propriétés de photoluminescence dans le ZnO proviennent de deux contributions majeures. L'une de la nature excitonique, et l'autre due aux défauts profonds intrinsèques ou extrinsèques dans la maille cristallographique. De manière générale, on retrouve dans un spectre de photoluminescence du ZnO un pic étroit vers 375 nm, correspondant à la recombinaison radiative des excitons. Le ZnO possédant un gap électronique direct, la recombinaison excitonique du ZnO est directement liée à la valeur du gap électronique du matériau. En fonction de la qualité du cristal de ZnO, il est possible de voir apparaître un large

pic dans le domaine du visible, attribué aux défauts. Les lacunes d'oxygène ( $V_O$ ), l'oxygène interstitiel ( $O_I$ ), l'oxygène en position anti-site ( $O_{Zn}$ ), les lacunes de zinc ( $V_{Zn}$ ) ou le zinc interstitiel ( $Zn_I$ ) sont autant de défauts intrinsèques pouvant induire des niveaux d'énergie profonds de transition dans le gap du ZnO. L'incorporation de dopants extrinsèques, comme Al, Cu, Li, Fe, Mn, permet aussi la création de niveaux transitoires dans le gap.

La contribution de chaque effet dans le pic observable dans le domaine visible est pour l'instant source de débats dans la littérature. Si tout le monde s'accorde sur son origine bel et bien liée à la présence de défauts, la luminescence dans le vert, le jaune ou le rouge n'a toujours pas été clairement expliquée. L'apparition de luminescence dans le vert (2,4 - 2,5 eV) est le sujet de la plupart des débats. Cette luminescence pourrait être due à du cuivre incorporé involontairement dans la maille comme polluant [50], à la recombinaison d'électrons dans les niveaux induits par les lacunes de zinc ( $V_{Zn}$ ) [49], d'oxygène ( $V_O$ ) [51], ou à du zinc interstitiel [52]. Une hypothèse a aussi été avancée pour expliquer cette luminescence par une transition zinc interstitiel ( $Zn_I$ )  $\rightarrow$  lacune de zinc ( $V_{Zn}$ ) [53]. Özgür *et al.* [53] en sont aussi venus à la conclusion que la luminescence dans le vert pourrait être due à l'ensemble de toutes ces contributions. La complexité de l'analyse résulte dans le nombre important d'imperfections dans le cristal de ZnO, dans l'instabilité de certains défauts, ainsi que leurs différentes géométries. La bande d'émission dans le jaune (2,2 eV) a elle été observée pour la première fois dans du ZnO dopé au lithium [54]. Le lithium, positionné à environ 0,8 eV au-dessus de la bande de valence du ZnO constitue un accepteur profond dans le gap du ZnO. La nature de l'émission jaune a aussi été attribuée aux défauts profonds natifs du ZnO, notamment l'oxygène interstitiel ( $O_I$ ) [55]. L'émission dans le rouge a elle été attribuée à la présence de zinc interstitiel ( $Zn_I$ ) [56]. D'autres bandes d'émissions peuvent apparaître dans le ZnO, dans le domaine orange, due à de l'oxygène interstitiel [57] et dans le violet, due à une transition entre les niveaux du  $Zn_I \rightarrow$  bande de valence (VB) [58] et dans le bleu due à des relaxations  $Zn_I \rightarrow V_{Zn}$  ou de la bande de conduction (BC) vers  $V_{Zn}$  [59]. Le Tableau I-1(issu de la référence [60]) résume l'ensemble des bandes de luminescence observable dans le pic correspondant aux défauts profonds dans le gap du ZnO.

Tableau I-1. Attribution des couleurs d'émissions du ZnO dans le visible en fonction des défauts de transitions profonds dans le gap.

Couleur d'émission	Défaut de transition profond proposé
Violet	$Zn_I \rightarrow VB$
Bleu	$Zn_I \rightarrow V_{Zn}, CB \rightarrow V_{Zn}$
Vert	$CB \rightarrow V_O$ ou $CB \rightarrow V_{Zn}, Zn_I \rightarrow V_{Zn}$
Jaune	$CB \rightarrow Li, CB \rightarrow O_I$
Orange	$CB \rightarrow O_I, Zn_I \rightarrow O_I$
Rouge	Désordre de la maille le long de l'axe c due à $Zn_I$

#### I.3.1.4. Nanostructures

Différentes nanostructures peuvent être créées à partir de ZnO. Les nanostructures de type bi-dimensionnelles (2D) et mono-dimensionnelles (1D) sont particulièrement intéressantes pour le développement de dispositifs nécessitant un grand rapport surface/volume. Il est possible de synthétiser des nano-particules, nano-films, nano-fils, nano-tubes ou nano-rubans. D'autres formes plus diverses peuvent exister telles que des tétrapodes, pyramides [61], nano-plateaux, ou des nanostructures de types "éponge" possédant une grande surface spécifique [62]. La géométrie de la structure confère au ZnO différentes propriétés. Le phénomène de piézo-électricité est par exemple plus important dans le cas des fils que des films car la déformation des fils est plus efficace. L'orientation de la structure cristallographique peut aussi avoir des conséquences sur le comportement du matériau. Le plan (002) est par exemple reconnu pour être hydrophile et posséder une énergie de surface importante, alors que le plan (100) est lui plutôt hydrophobe et de plus faible énergie [63].

Toutes ces structures peuvent être synthétisées de façons différentes, en phase liquide ou gazeuse. Ainsi, après avoir vu les multiples propriétés du ZnO, nous allons donc nous concentrer sur les méthodes de synthèse les plus couramment utilisées. Nous révélerons les avantages et inconvénients de chacune des méthodes décrites, ainsi que leurs influences sur le ZnO formé.

## I.3.2. Méthodes de synthèses du ZnO

### I.3.2.1. Dépôts physiques en phase vapeur

La croissance de ZnO suivant un procédé physique de synthèse est une des premières étudiée, notamment par le français Leclaire et son procédé appelé le « French process » en 1844. Un minerai de zinc est vaporisé à plus de 900°C, et oxydé avec de l'oxygène afin de former de l'oxyde de zinc. Le ZnO précipite alors sous forme de particules dans un collecteur [64]. Des dérivés de cette technique ont été mis au point pour permettre la croissance de ZnO sur des substrats support. On peut ainsi voir la croissance de films de ZnO par PVD sur substrats tels que des disques de silicium. Dans ce cas, une cible de ZnO est vaporisée, le ZnO en phase gazeuse est transporté jusqu'à une chambre de réaction où il se redépose sur le substrat. Il en résulte la formation d'un film homogène en surface. L'avantage des procédés PVD est la grande qualité chimique du ZnO formé. L'inconvénient majeur est l'utilisation de très hautes températures (>900°C) qui limitent le choix des substrats possibles. La vaporisation thermique n'est pas l'unique méthode pour réaliser des procédés de dépôt physique en phase vapeur. D'autres procédés travaillant à plus basses températures permettent la croissance de nanostructures de ZnO sur substrats. Nous citerons:

- Le dépôt par laser pulsé (PLD pour le terme anglophone « Pulsed Laser Deposition »). Un rayon laser pulsé et focalisé ablate une cible de ZnO de haute pureté (cible précurseur). Le ZnO alors pulvérisé se redépose directement sur le substrat [65].
- Pulvérisation cathodique. En appliquant une différence de potentiel entre une cible de ZnO et les parois du réacteur, un plasma froid se crée permettant ainsi la pulvérisation du ZnO qui se redépose sur le substrat [66].
- L'ablation électronique ou ionique. Dans ce cas, un faisceau d'électrons ou d'ions est focalisé sur la cible de ZnO. Le ZnO pulvérisé se redépose sur le substrat [67].

Le point commun à toutes ces méthodes est l'utilisation de techniques d'ultra-vides, travaillant à des pressions inférieures à  $10^{-6}$  mBar.

Pour tous ces procédés, il est aussi possible d'utiliser une cible en zinc métallique pur comme précurseur. Après pulvérisation et déposition du zinc sur le substrat, il est dans ce cas nécessaire de réaliser une étape d'oxydation sous atmosphère d'oxygène. Ce procédé d'oxydation fait l'objet d'un débat pour qualifier la technique de procédé de dépôt physique ou chimique. En effet, certaines personnes considèrent que l'oxydation du zinc métal déposé sur un substrat par ablation/vaporisation/pulvérisation est bel et bien un procédé de dépôt

physique en phase vapeur. Mais d'autres considèrent que la réaction d'oxydation est une réaction chimique et donc que ces procédés appartiennent à ce que l'on qualifie de dépôts chimiques en phase vapeur (CVD pour le terme anglophone « Chemical Vapour Deposition »).

### **I.3.2.2. Dépôts chimiques en phase vapeur**

La synthèse chimique en phase vapeur comprend l'ensemble des procédés de dépôt faisant intervenir une réaction chimique entre deux précurseurs vaporisés. Cette réaction peut avoir lieu en phase gazeuse ou à la surface d'un substrat. Si certains précurseurs utilisés sont inorganiques comme le  $ZnCl_2$ , ou  $ZnI_2$ , les précurseurs organométalliques comme le diéthylezinc (DEZ) et diméthyle zinc (DMZ), le zinc acétylacétonate ( $Zn(AcAc)_2$ ) ou le zinc tétraméthylheptanedionate ( $Zn(TMHD)$ ) sont les plus courants car ils permettent la croissance de diverses nanostructures à plus basse température. De plus, les sous-produits relargués dans le cas de précurseurs halogénés, comme le chlore, sont agressifs et corrosifs pour les films ainsi que pour les équipements (réacteurs, pompes...). Lorsqu'une synthèse CVD est effectuée à partir d'un précurseur organométallique, on parle de procédé MOCVD (Metal Organic Chemical Vapour Deposition). Les avantages de la synthèse MOCVD sont nombreux. Il est possible de travailler avec de très larges substrats tout en gardant une bonne homogénéité du dépôt sur la surface de l'échantillon. De nombreuses structures de ZnO telles que des nano-fils, nano-films ou nano-tubes peuvent être synthétisées. Un des avantages le plus intéressant est la haute qualité chimique et structurale du ZnO formé, notamment à des températures plus basses que dans le cas de la PVD. La réaction chimique d'oxydation du précurseur de zinc fait intervenir dans la plupart des cas  $O_2$ ,  $H_2O$ ,  $N_2O$  ou de l'air.

La technique de CVD peut avoir de nombreuses variantes en fonction du type de précurseur utilisé, de la pression de travail, de l'injection des précurseurs ou de l'apport d'énergie pour initier la croissance du matériau. On peut alors distinguer la CVD dite conventionnelle à basse pression, la CVD à pression atmosphérique, la CVD à ultra basse pression et la CVD assistée par plasma, micro-onde ou à chauffage rapide (Rapid Thermal CVD). Concernant l'injection des précurseurs on distingue l'injection par aérosol, l'injection directe liquide, et l'injection par couche atomique.

L'injection par couche atomique appartient à un procédé dérivé de CVD appelé "Atomic Layer Deposition" (ALD). Cette technique est particulièrement intéressante, car elle permet le

développement de films conformes sur des objets complexes de type 3D, poreux ou même des nano-particules. Lors d'une synthèse ALD, le film croît couche atomique par couche atomique à la surface de l'échantillon. La réaction peut être décrite en quatre étapes successives répétées définissant un cycle (Figure I-17):

- 1<sup>ère</sup> étape: adsorption d'un précurseur de zinc tel que le diéthyle zinc ou le diméthyle zinc sur la surface de l'échantillon;
- 2<sup>ème</sup> étape: purge afin d'éliminer le précurseur non chimisorbé;
- 3<sup>ème</sup> étape: oxydation du zinc chimisorbé par un oxydant, comme de l'eau sous forme vapeur;
- 4<sup>ème</sup> étape: purge afin d'éliminer l'excédent en oxydant.

A la fin de ce cycle, une monocouche de ZnO est formée. Du fait de la réaction de surface mise en jeu lors d'un dépôt ALD, les températures nécessaires à l'oxydation du zinc sont bien inférieures à celles utilisées dans un procédé CVD classique. Il est par exemple possible de synthétiser du ZnO à température ambiante par ALD. La température de travail n'est pas le seul avantage de l'ALD. L'homogénéité, la conformalité du film, même dans des pores nanométriques et le parfait contrôle de l'épaisseur du dépôt en fonction du nombre de cycles sont des avantages majeurs et inégalés par rapport aux autres procédés de synthèse du ZnO. En revanche, il n'est pas possible de réaliser des nanostructures autres que des nano-films ou nano-particules à partir d'un procédé ALD seul.

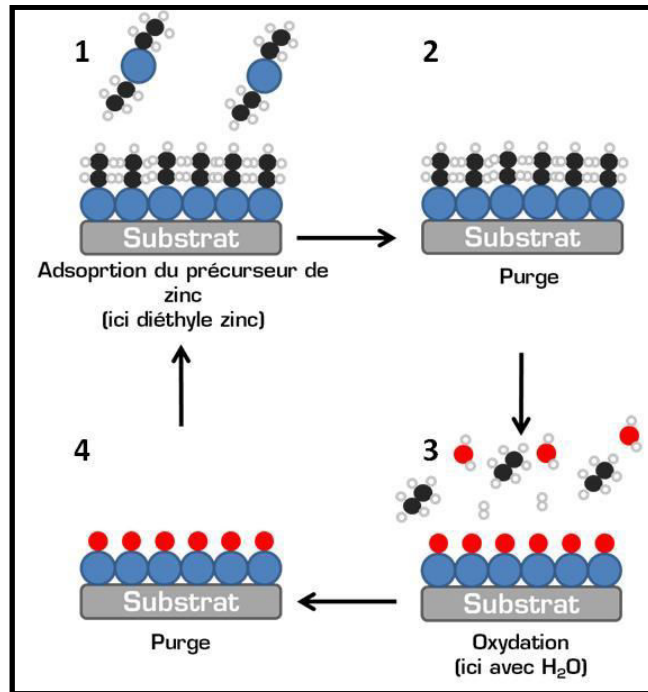


Figure I-17. Représentation d'un cycle ALD en phase vapeur.

### I.3.2.3. Synthèse hydrothermale et solvothermale

La synthèse solvothermale est un terme général regroupant l'ensemble des techniques de croissance de ZnO en solution dans un réacteur à pression atmosphérique. On parle de synthèse hydrothermale lorsque la réaction a lieu dans un réacteur clos, permettant une montée en pression et donc des températures de croissances supérieures à la température d'ébullition de l'eau à pression atmosphérique. Ces procédés peuvent être appliqués pour le développement de nano ou micro structures en solution, ou à la surface d'un échantillon. Les avantages de ces techniques sont:

- leur faible (voir très faible) coût;
- les faibles températures utilisées (généralement en dessous de la température d'ébullition de l'eau);
- le contrôle de la taille et des structures formées. Il est en effet possible de développer de très nombreuses structures de ZnO par synthèse hydrothermale et solvothermale, comme des nano-particules, nano-films, nano-fils, nano-tubes, nano-tétrapodes, nano-cercles, nano-ceintures, nano-fleurs, nano-assiettes...

La croissance homogène en solution est réalisée à partir d'un précurseur de zinc tel que le chlorure de zinc (ZnCl<sub>2</sub>) [68], l'acétate de zinc (Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>) [69] ou le nitrate de zinc (Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) [70] et d'une solution d'eau basique (basifiée avec NaOH, KOH, de



l'hexaméthylène tétramine ou de l'hydrazine). La croissance de ZnO sur une surface, telle que la croissance de nano-fils, nécessite au préalable la formation d'une couche catalytique sur le substrat cible afin d'initier la nucléation du ZnO. Cette couche catalytique, telle qu'un film fin de ZnO, permet la réduction de la barrière thermodynamique et favorise donc la croissance en surface plutôt qu'en solution [71]. Pour initier la réaction de formation du ZnO, il est nécessaire d'apporter de l'énergie au système, généralement sous forme de chaleur grâce à une plaque chauffante ou une étuve.

Certaines techniques de synthèse solvothermales se différencient par l'apport d'énergie au système. On distinguera de la croissance classique, l'électrodéposition, la synthèse micro-onde ou par ultra-sons. Lors d'un procédé d'électrodéposition, un précurseur de zinc est oxydé à la surface d'une électrode de travail sous l'effet d'une différence de potentiel. Cette oxydation permet la précipitation du ZnO sous forme insoluble à la surface de l'électrode. On utilise comme électrode de travail n'importe quel substrat sur lequel on souhaite faire croître le ZnO, dans la mesure où il est électriquement conducteur. La synthèse micro-onde est similaire à la synthèse thermique, mais l'apport de chaleur se fait par un chauffage micro-onde. Les micro-ondes permettent une meilleure homogénéité de la chaleur dans la solution ainsi qu'un chauffage direct des réactifs contrairement à une plaque chauffante dont la chaleur diffuse à travers la verrerie. La vitesse de croissance dans le cas d'une synthèse micro-onde est beaucoup plus rapide que dans le cas d'un procédé hydrothermal classique. On réalise en moins de 30 minutes une réaction qui nécessiterait plusieurs heures avec une plaque chauffante ou une étuve [72]. L'ultrasonication est une nouvelle méthode pour l'activation de réactions chimiques, organiques ou inorganiques. Bien que le mécanisme d'ultrasonication ne soit encore pas parfaitement compris, il est estimé que l'application d'une onde ultrasonique dans un milieu aqueux provoque un effet de cavitation dans le liquide. La cavitation correspond à la création, croissance et implosion de bulles de cavitation. Selon la théorie du « point chaud », des températures extrêmes ( $>4726^{\circ}\text{C}$ ) et de très fortes pressions ( $>1013$  Bar) règneraient au moment de l'implosion des bulles de cavitation [73]. L'avantage d'une réaction chimique initiée par ultrasons est le même que pour les synthèses micro-ondes, c'est à dire une disponibilité de l'énergie directement pour les précurseurs afin d'accélérer la cinétique des réactions.

Lors de nos travaux, nous avons choisi d'étudier différentes techniques de synthèses en phase liquide et gazeuse pour leurs avantages respectifs. Grâce aux techniques solvothermales et hydrothermales nous envisageons le développement de structures de ZnO à basse

température. La MOCVD a été préférée pour la croissance de structures sur des substrats compatibles aux températures de travail et l'ALD pour la réalisation de dépôts conformes sur des substrats à géométrie complexe (tel que les membranes).

Après avoir vu les différentes propriétés et méthodes de synthèse du ZnO, nous allons nous concentrer sur celles du SnO<sub>2</sub>.

### I.3.3. Propriétés du SnO<sub>2</sub>

Le dioxyde d'étain SnO<sub>2</sub> est un semi-conducteur très étudié pour ses propriétés physiques et chimiques. On le retrouve par exemple dans le développement de batteries, de cellules solaires, de supports catalytiques, en photocatalyse, dans les matériaux conducteurs transparents ou utilisé comme détecteur de gaz. Le SnO<sub>2</sub> a l'avantage d'être un oxyde métallique parmi les plus stables thermiquement et chimiquement. S'il est si intéressant, c'est grâce à son large « gap » électronique et optique, ainsi qu'à ses propriétés de conductivité de type n. Au cours de cette partie, nous allons voir, comme pour le cas du ZnO, les différentes propriétés du SnO<sub>2</sub> ainsi que les techniques de synthèse existantes.

#### I.3.3.1. Structures cristallines et paramètres de maille

Le SnO<sub>2</sub> est un oxyde métallique qui apparaît dans la nature sous la forme cristalline cassitérite tétragonale rutile. Dans cette structure, les cations sont entourés par six anions formant un octaèdre et chaque anion est lié au cation selon une configuration trigonale plane. La Figure I-18 représente schématiquement cette structure cassitérite du SnO<sub>2</sub>.

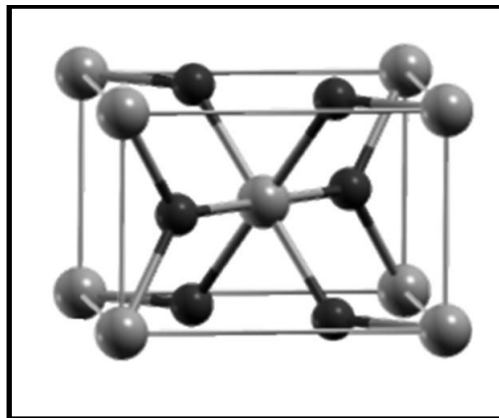


Figure I-18. La structure cassitérite rutile du SnO<sub>2</sub>, reprise à partir de la référence [74]. Les sphères noires représentent les atomes d'oxygène et les grises les atomes d'étain.

Très majoritairement, lors de la synthèse de SnO<sub>2</sub> on retrouve la structure rutile. D'autres phases existent, mais résultent de la déformation de la structure rutile à haute pression. Des études ont montré que SnO<sub>2</sub> subit des transitions de phases en fonction de la pression appliquée au système, en suivant le cheminement suivant: structure type rutile → structure type CaCl<sub>2</sub> → structure type α-PbO<sub>2</sub> → structure type pyrite → structure type ZrO<sub>2</sub> orthorhombique phase I → structure type fluorite → structure type cotunnite orthorhombique phase II, voir Figure I-19.

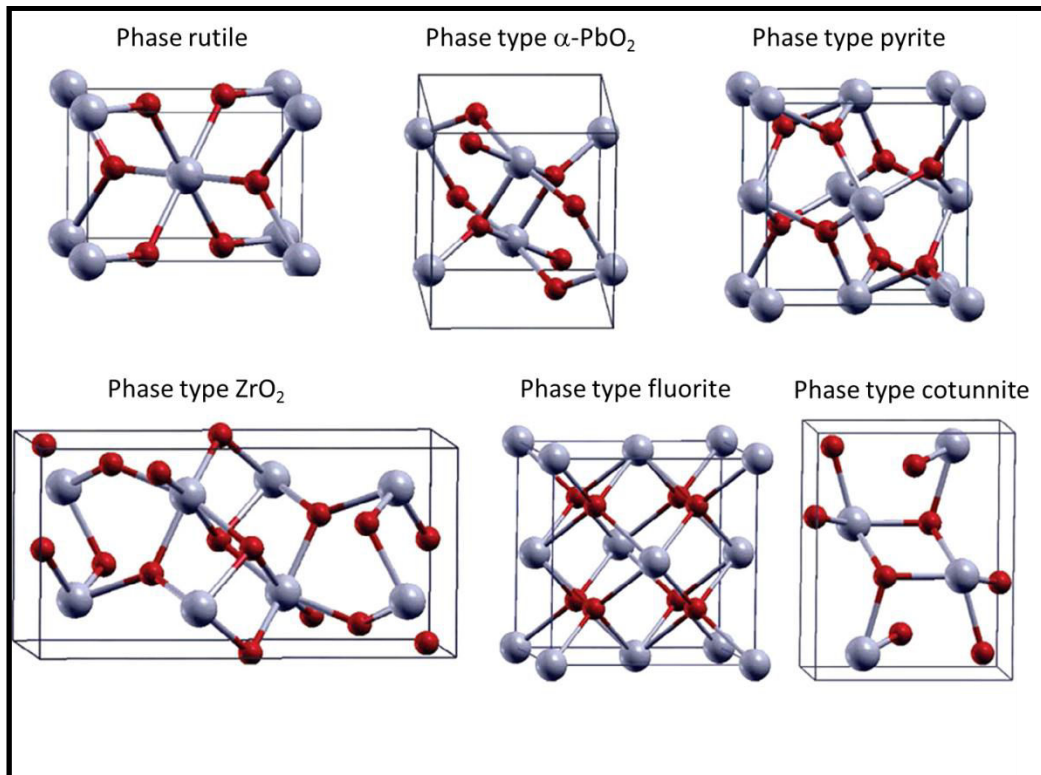


Figure I-19. Structures cristallographiques des différentes phases de SnO<sub>2</sub>, repris à partir de la référence [75].

Le premier changement de phase du rutile vers celle de type CaCl<sub>2</sub> apparaît, à température ambiante, à partir d'une pression de 12 GPa [76]. Les nanostructures de SnO<sub>2</sub> développées se trouvent donc toutes uniquement sous la forme tétragonale rutile cassitérite.

La structure rutile cassitérite appartient au groupe d'espace  $P4_2/mnm$  selon la notation Hermann-Mauguin et  $D_{4h}^{14}$  selon la notation Schoenflies. Elle est caractérisée par les paramètres de maille suivant  $a = b = 0,47$  nm,  $c = 0,32$  nm, et  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ .

### I.3.3.2. Structure de bande électronique

Le SnO<sub>2</sub> dans sa phase rutile tétragonale cassitérite possède un « gap » électronique et optique directs, de l'ordre de 3,7 - 3,9 eV, centré au point  $\Gamma$  de la zone de Brillouin, comme le montre la Figure I-20 décrivant la structure de bande calculée par la méthode LDA (Local Density Approximation).

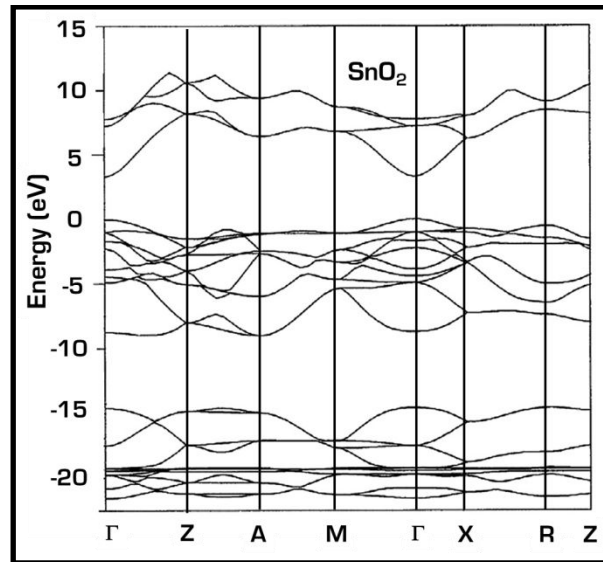


Figure I-20. Structure de bande du SnO<sub>2</sub> rutile tétragonal cassitérite, issue de la publication [77], calculée selon la méthode LDA.

Concernant l'attribution des contributions électroniques, le maximum de la bande de valence est composé d'électrons provenant de l'orbitale 2p de l'oxygène, alors que le minimum de la bande de conduction possède un caractère anti-liant provenant des orbitales 4s de l'étain et 2p de l'oxygène.

De plus, il a été estimé que l'énergie de liaison des excitons dans le SnO<sub>2</sub> est de l'ordre de 130 meV, soit environ deux fois supérieur à celle du ZnO, lui conférant d'ailleurs une potentielle application comme émetteur UV.

### I.3.3.3. Propriétés optiques

Comme précisé précédemment, le SnO<sub>2</sub> est très utilisé dans le domaine des matériaux conducteurs transparents pour ses propriétés de transparence dans le domaine visible du spectre de la lumière. De manière générale, les oxydes métalliques possédant un « gap » d'une valeur de 3,1 eV ou plus peuvent être intéressants pour le développement de ces matériaux. Le

SnO<sub>2</sub>, possédant un « gap » direct de l'ordre de 3,7 - 3,9 eV, entre parfaitement dans cette catégorie. L'aspect direct du « gap » optique du SnO<sub>2</sub> est vérifié, Figure I-21, avec la correspondance parfaite de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie du photon incident donnant expérimentalement une énergie de « gap » optique d'environ 3,7 - 3,9 eV (même procédé de détermination que celui décrit pour le ZnO).

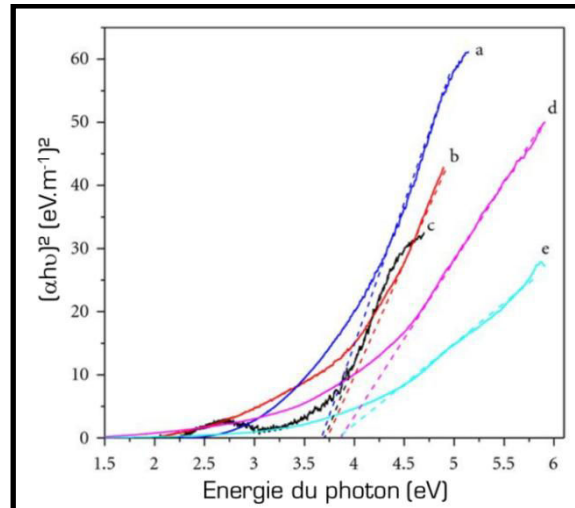


Figure I-21. Détermination du « gap » optique de différents films de SnO<sub>2</sub> synthétisés par méthode hydrothermale à: 160°C-72h (a), 180°C-42h (b), 180°C-18h (c), 200°C-42h (d), 200°C-8h (e). Graphique issu de la référence [78].

Le SnO<sub>2</sub> non dopé est hautement transparent dans le domaine visible lorsqu'il ne possède que très peu de défauts. Ce sont en effet les défauts qui créent des niveaux de transition d'énergie dans le « gap », capables d'absorber les photons entre 400 nm et 800 nm. Malgré l'importante énergie de liaison des excitons dans le SnO<sub>2</sub> rutile (130 meV), ce matériau est très peu utilisé pour ses propriétés de luminescence. En effet, le pic de luminescence lié à une désexcitation radiative des excitons n'apparaît pas à température ambiante. Ce phénomène est dû au fait que SnO<sub>2</sub> appartient à une classe spéciale de semi-conducteurs possédant un « gap » direct, mais à dipôles interdits due à la symétrie de leurs fonctions d'ondes [79]. Cette symétrie peut être annulée dans le cas de nanostructures permettant un confinement quantique [80]. Liu *et al.* ont ainsi étudié la luminescence excitonique de nano-fils de SnO<sub>2</sub> en fonction de la température d'analyse. A basse température, un pic à 3,37 eV est visible, mais son intensité diminue fortement lorsque l'on s'approche de la température ambiante.

La luminescence de SnO<sub>2</sub> dans le domaine du visible est aussi possible. Elle résulte, tout comme pour le ZnO, de niveaux d'énergie de transitions induits dans le « gap » dus aux différents défauts du cristal.

#### **I.3.3.4. Nanostructures**

Comme pour le ZnO, le SnO<sub>2</sub> peut être synthétisé sous différentes nanostructures. Le contrôle de la croissance du SnO<sub>2</sub> permet, tout comme pour le ZnO, de jouer sur ses propriétés physiques et chimiques. Les structures de SnO<sub>2</sub> référencées dans la littérature sont les suivantes : nano-films, nano-fils, nano-particules, nano-sphères, nano-cubes, nano-tubes, nano-rubans, nano-pyramides et nano-tétrapodes [81],[82]. Les avantages des systèmes SnO<sub>2</sub> nanométriques étant les mêmes que ceux cités dans le cas du ZnO (surface spécifique importante, réactivité accrue...) nous ne reviendrons pas plus en détail dans cette partie.

Les méthodes de synthèse de SnO<sub>2</sub> sont aussi très similaires à celles décrites dans la partie du ZnO. Nous allons donc dans la prochaine partie voir les techniques et précurseurs utilisés pour synthétiser les différentes nanostructures de SnO<sub>2</sub>, sans forcément revenir sur les principes des méthodes déjà décrites auparavant.

#### **I.3.4. Méthodes de synthèse du SnO<sub>2</sub>**

Les méthodes de synthèse du SnO<sub>2</sub> peuvent, comme pour le ZnO, être différenciées en deux catégories : la phase gazeuse et la phase liquide.

##### **I.3.4.1. Dépôts physiques en phase gazeuse**

Les dépôts physiques en phase gazeuse majoritairement employés sont les mêmes que ceux listés pour la croissance de ZnO, et d'oxydes métalliques de manière plus générale. Ce sont des systèmes de dépôt sous vide faisant intervenir un procédé de vaporisation d'une cible d'étain ou d'oxyde d'étain pour réaliser la croissance d'un film sur un substrat. La pulvérisation peut être thermique, ionique, électronique, par laser ou par plasma. Ces techniques sont majoritairement utilisées pour la croissance de films ou nano-films.

##### **I.3.4.2. Dépôts chimiques en phase gazeuse**

Les dépôts chimiques en phase gazeuse permettent le développement de nombreuses structures de SnO<sub>2</sub> sur substrat, avec une très bonne composition chimique et structurale. Les paramètres utilisés lors du procédé, ainsi que le substrat lui-même sont déterminants pour la

morphologie de la structure. L'ensemble des procédés de CVD existant permettent la croissance de SnO<sub>2</sub>, mais certains seront préférés à d'autres de par la disponibilité des précurseurs d'étain. Malgré leur caractère agressif, les précurseurs halogénés tels que SnCl<sub>4</sub> et SnI<sub>4</sub> sont les plus courants car ils sont très réactifs à des températures d'environ 300°C et coûtent peu cher. De plus, ils sont facilement disponibles dans le commerce. D'autres précurseurs organométalliques comme le tétra méthyle étain (TMT), le N<sup>2</sup>,N<sup>3</sup>-di-tert-butyl-butane-2,3-diamido-étain(II), l'hexafluoroacétylacétonate d'étain, l'acétylacétonate d'étain ou le (IV)-t-butoxide d'étain [83] existent, mais ils ont l'inconvénient de coûter très cher, d'être difficilement synthétisés et certains comme le TMT sont très toxiques. Le procédé de MOCVD pour la réalisation de nano-films ou nano-fils est par conséquent moins répandu que celui de CVD thermique sous vide. Le SnCl<sub>4</sub> peut aussi être utilisé pour le développement de nano-films par ALD. Le procédé d'ALD est tout aussi intéressant pour la synthèse de SnO<sub>2</sub> qu'il l'est pour le ZnO. Il permet en effet de faire croître des films ultra fins de manière conforme sur tout type de substrats. Les réactifs oxydants réagissant avec SnCl<sub>4</sub> sont généralement l'air, l'oxygène ou l'ozone gazeux.

#### **I.3.4.3. Synthèse en phase liquide**

La synthèse hydrothermale est largement utilisée pour le développement de nanostructures d'oxyde d'étain. Elle permet la réalisation de nano-films, nano-fils, nanocubes, nano-sphères, nano-particules... Pour une synthèse à basse température, le procédé sol-gel est populaire. Il s'agit de la préparation d'une solution contenant un précurseur d'étain appelé sol, qui réagit de façon irréversible avec un gel par hydrolyse. Il en résulte la croissance d'un oxyde insoluble en solution. Si les précurseurs sont adsorbés en surface d'un échantillon, alors la croissance peut avoir lieu directement sur le substrat. Lorsque la température n'est pas limitante, il est possible d'employer un procédé hydrothermal en milieu clos pour synthétiser de nombreuses structures de SnO<sub>2</sub>. L'intérêt du milieu clos est qu'il est possible de monter en pression dans le réacteur grâce à l'évaporation de l'eau, afin d'augmenter sa température d'ébullition. Il est alors possible de travailler en milieu aqueux à des températures de l'ordre de 150-200°C. La morphologie du cristal synthétisé par phase liquide est fonction de nombreux paramètres : le pH, la température, la pression, la composition du solvant (organique ou aqueux), les précurseurs et le temps de réaction.

Comme nous envisageons de réaliser un film conforme, ou des nano-particules de SnO<sub>2</sub> autour de nano-fils de ZnO, nous nous sommes orientés vers la technique ALD pour la conformalité des dépôts créés.

#### **I.4. Conclusion**

Nous avons vu au cours de ce chapitre que les procédés de traitement par filtration avaient des avantages certains, comme leur faible coût, leur facilité de mise en œuvre ainsi que leurs bonnes performances, mais qu'ils souffraient d'un inconvénient majeur: les membranes perdent en activité avec le temps et doivent être remplacées. De plus, les polluants filtrés restent stockés dans la membrane et ne sont pas détruits. La photocatalyse apparaît alors comme une solution pour permettre la dégradation de polluants organiques dissous et filtrés par les membranes. Nous avons montré qu'il est possible par oxydation photocatalytique de minéraliser les molécules organiques même complexes. Pour ce faire, le ZnO est un des catalyseurs le plus étudié pour son importante activité photocatalytique, son faible coût et sa non toxicité. Néanmoins, les photocatalyseurs actuellement développés ont l'inconvénient d'avoir une réactivité limitée due à la recombinaison des porteurs de charges créés dans le matériau. Pour résoudre ce problème, différentes recherches se sont orientées vers le couplage d'oxydes métalliques dans le but de former des hétérostructures. Nous avons mis en évidence que dans le cas d'une hétérostructure comme ZnO/SnO<sub>2</sub>, les porteurs de charges "h<sup>+</sup>" et "e<sup>-</sup>" peuvent être séparés et stabilisés afin d'augmenter leur durée de vie. Le ZnO et le SnO<sub>2</sub> sont deux oxydes métalliques possédant de très intéressantes propriétés physiques et chimiques. De surcroit, il est possible de synthétiser assez facilement de nombreuses nanostructures telles que des nano-fils, nano-films, nano-particules.

L'objectif de nos travaux est donc de fonctionnaliser une membrane filtrante afin de lui conférer des propriétés photocatalytiques. Nous nous sommes focalisés sur le développement de différentes structures de ZnO, telles que des nano-films ou nano-fils, ainsi que sur la synthèse d'une hétérostructure de type ZnO/SnO<sub>2</sub>.

De multiples hétérostructures peuvent être créées. Nous nous sommes orientés vers le développement de nano-fils ou nano-films de ZnO, totalement recouverts d'un film homogène de SnO<sub>2</sub>, ou partiellement couverts de nanoparticules de SnO<sub>2</sub>.



Dans le deuxième chapitre, nous allons donc voir les différents systèmes utilisés pour la synthèse de ZnO et de SnO<sub>2</sub>. Nous détaillerons les techniques de caractérisation employées pour déterminer les propriétés physico-chimiques du ZnO et du SnO<sub>2</sub>, ainsi que celles utilisées pour analyser leurs propriétés de dégradation photocatalytique. Nous expliquerons aussi les procédés mis en place pour étudier l'impact des structures développées sur des systèmes cellulaires ou des bactéries à travers des tests de toxicité in-vitro et in-vivo.

## **II. Partie expérimentale**

Nous envisageons dans cette partie de décrire l'ensemble des dispositifs expérimentaux et des techniques de caractérisation utilisés lors de ce travail de thèse pour synthétiser et caractériser les systèmes ZnO et SnO<sub>2</sub>. La toxicité des matériaux sera testée à travers des expériences in-vitro et in-vivo dont le protocole sera exposé également lors de ce chapitre. En effet, nous rappelons que les performances de nos systèmes seront *in fine* analysés selon le tryptique stabilité/performance photocatalytique/toxicité

Enfin, nous citerons les substrats et précurseurs utilisés pour la croissance de nos nano-structures de ZnO et SnO<sub>2</sub>.

## **II.1. Dispositifs expérimentaux**

### **II.1.1. Synthèses en phase vapeur**

Pour réaliser la croissance de ZnO en phase gazeuse sur substrat, deux techniques ont été envisagées : la MOCVD et l'ALD. La MOCVD est particulièrement intéressante pour l'élaboration de structures en 3-dimensions telles que des nano-fils. Concernant le développement de nano-films, l'ALD est préféré à la MOCVD pour la parfaite conformité du film déposé.

#### **II.1.1.1. MOCVD**

Le réacteur MOCVD utilisé dans le cadre de cette thèse est un réacteur MOCVD MC200 de chez ANNEALSYS. Il s'agit d'un équipement dédié à la recherche permettant de travailler sur des échantillons planaires de grande taille, jusqu'à 200 mm de diamètre. Les études réalisées avec cet appareil se situent donc à la frontière entre le développement en laboratoire et une potentielle application à plus grande échelle.

La gamme de température applicable varie de la température ambiante, jusqu'à 850°C. L'échantillon est chauffé par contact en face arrière, ce qui permet une répartition homogène de la chaleur sur l'ensemble du substrat. Le porte substrat est monté sur une plateforme rotative pour homogénéiser la dispersion des précurseurs. La particularité de ce réacteur est l'injection liquide directe des précurseurs dans une colonne de volatilisation. L'avantage principal d'une injection liquide directe est de permettre l'utilisation d'une très large gamme

de molécules organométalliques pour développer de nouveaux matériaux. Ainsi, il devient alors possible de travailler avec des composés faiblement volatils, ce qui est plus compliqué lors d'une injection de précurseurs sous forme de vapeur. Quatre têtes d'injection électronique sont disponibles afin de pouvoir synthétiser différents oxydes métalliques en une seule étape de déposition. Le liquide injecté est instantanément vaporisé à l'entrée du réacteur. Pour cela, il est possible d'appliquer une chauffe au niveau des têtes d'injection. Les autres paramètres contrôlables sont le débit d'injection du liquide et la fréquence des pulses d'injection. Quatre sources d'injection gazeuses sont aussi disponibles. Elles sont généralement utilisées pour introduire les gaz oxydants dans le réacteur tels que l'oxygène ou de l'air comprimé. Le débit d'injection des gaz est contrôlé par des débitmètres massiques digitaux « *mass flow controller* » (MFC). Une pompe primaire assure le vide dans le réacteur. Les pressions de travail se situent entre la pression atmosphérique et un vide de 0,1 mBar. Un schéma du réacteur MOCVD est représenté sur la Figure II-1.

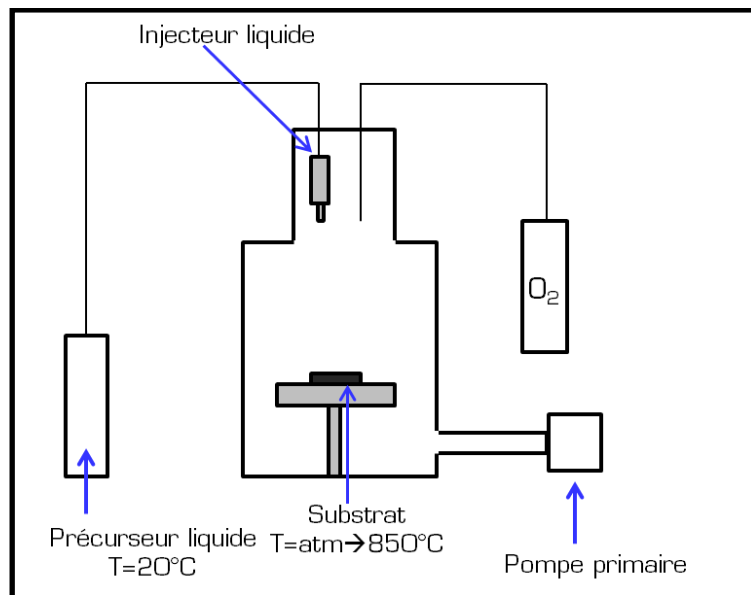


Figure II-1. Représentation du réacteur MOCVD MC200 de chez ANNEALSYS.

On y aperçoit le précurseur liquide injecté au-dessus de l'échantillon chauffé en face arrière par le porte substrat. La tête d'injection est positionnée à 90° par rapport à l'échantillon afin de pulser les précurseurs volatilisés directement sur l'échantillon. Un gaz oxydant (ici de l'oxygène) est introduit en parallèle de l'injection du précurseur liquide pour permettre la réaction d'oxydation nécessaire au développement de structures de types oxydes métalliques. L'entrée de la pompe à vide est positionnée en dessous de la zone réactionnelle pour ne pas entraver la réaction au niveau du substrat.

L'équipement MOCVD MC200 comprend un module plasma Radio Fréquence (RF) permettant, le cas échéant, le travail à des températures plus basses que la CVD thermique classique.

### II.1.1.2. ALD

Les dépôts ALD ont été réalisés dans un réacteur commercial TFS 200 de chez Beneq, apparaissant sur la photo en Figure II-2. Ce système a été développé pour permettre la croissance de films conformes sur des substrats plans ou sur des structures complexes en 3-dimensions telles que des substrats poreux ou des poudres.

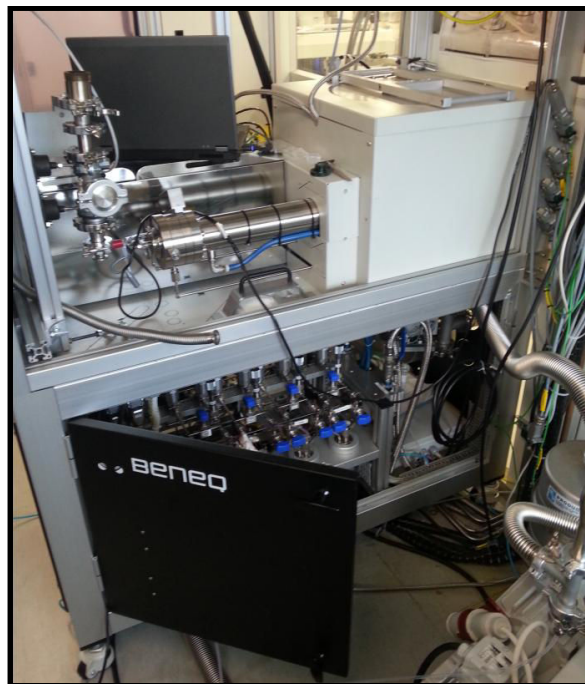


Figure II-2. Photographie représentant le système ALD TFS 200 de chez Beneq.

La chambre de réaction est modulable et peut être adaptée à la géométrie du substrat à traiter. Quatre types de configurations sont disponibles (représentées sur la Figure II-3) :

- La configuration planaire thermique : d'un diamètre de 200 mm, elle est adaptée au travail sur des disques de silicium ou autres substrats plans et fins. L'épaisseur maximale des échantillons pouvant être utilisés est de 2 mm, la chambre ayant une hauteur de 3 mm. La finesse de cette configuration permet une saturation rapide du

réacteur en précurseurs, et ce même pour des temps d'exposition faibles. Le chauffage est assuré par des résistances thermiques aux abords des parois du réacteur.

- La configuration planaire plasma : un plasma RF « post-décharge » est produit au-dessus de l'échantillon plan à traiter. Les conditions de dépositions sont très proches de celles utilisées dans le cas de la configuration planaire thermique, la différence étant le procédé d'initiation de la croissance de films (plasma au lieu de thermique).
- La configuration lit fluidisé interne : le traitement de poudres n'est pas possible en configuration planaire. Pour ce faire, un lit fluidisé a été développé. Le lit fluidisé interne est un système permettant la déposition homogène de nano-films sur des poudres mises en suspension grâce à un flux d'azote gazeux. La température est contrôlée par les mêmes résistances chauffantes que celles utilisées pour la configuration planaire thermique (température maximale : 400°C). Le lit fluidisé interne permet des dépôt conformes sur quelques grammes de poudre.
- La configuration lit fluidisé externe : de même que pour le lit fluidisé interne, le lit fluidisé externe a été développé pour le traitement de poudres. Cette configuration est préférée à la précédente lors de l'utilisation de grandes quantités de matière (de l'ordre de la centaine de grammes). Le lit fluidisé externe est chauffé par une couverture chauffante pouvant monter jusqu'à 1000°C. Ce système est donc particulièrement adapté aux réactions nécessitant une activation thermique importante.

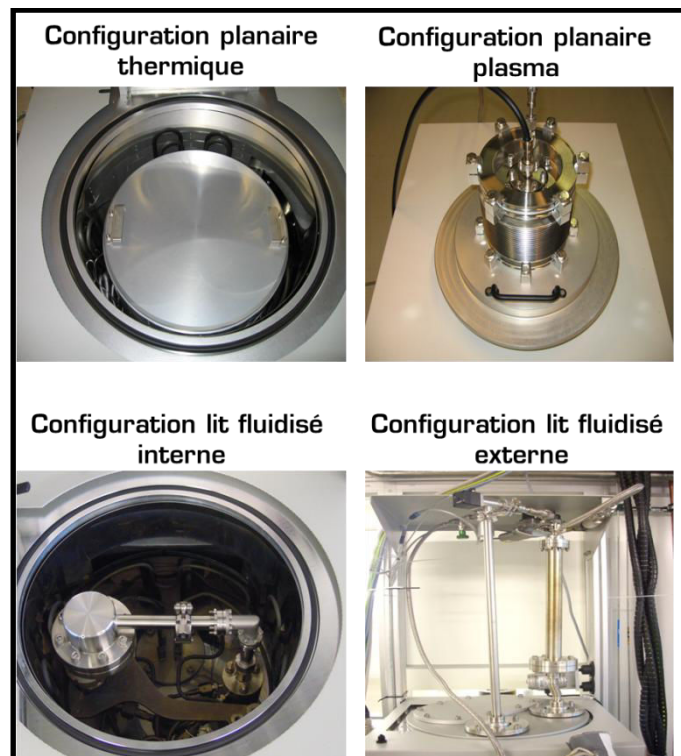


Figure II-3. Photographies représentant les différentes configurations de l'ALD TFS 200 (Beneq).

Les précurseurs utilisés lors des procédés ALD peuvent se présenter sous forme liquide ou solide. Les liquides sont stockés dans des récipients à température ambiante. Pour les plus volatils, l'injection dans le réacteur se fait par diffusion de vapeur du récipient jusqu'à la chambre de réaction. De l'azote peut être utilisé comme gaz porteur. L'équipement ALD TFS 200 possède quatre sources d'injection de précurseurs à température ambiante. Pour les composés moins volatils, deux sources chauffantes permettent de vaporiser les précurseurs. La première est limitée à 250°C et la deuxième à 300°C. Les précurseurs solides sont eux injectés à l'aide d'une source pouvant monter jusqu'à 500°C. Les vapeurs formées sont transportées jusqu'à la chambre de réaction par de l'azote gazeux.

Le procédé ALD faisant intervenir une phase d'adsorption chimique d'un réactif suivi d'une purge pour éliminer l'excédent, il est indispensable de pouvoir contrôler la quantité envoyée dans le réacteur. Cette régulation est maîtrisée grâce à des vannes pneumatiques permettant l'injection des précurseurs de manière pulsée. Le temps d'ouverture de ces vannes peut être long, de l'ordre de quelques secondes, ou alors très court, 50 ms étant le minimum. Le temps d'exposition du précurseur dans le réacteur est directement lié aux propriétés physico-chimiques de la molécule utilisée. Plus elles sont volatiles, plus les temps d'exposition seront courts.

Quatre lignes de gaz sont connectées à la machine, l'une étant l'azote utilisé comme gaz porteur, les trois autres peuvent servir à l'introduction de gaz oxydants ou réducteurs. Le vide dans le réacteur est assuré par une pompe primaire permettant d'atteindre des pressions minimales de l'ordre de 1 mBar.

### **II.1.2. Synthèses en phase liquide**

Différentes synthèses en phase liquide ont été décrites lors du chapitre I, comme les synthèses hydrothermales « classiques » ou assistées par micro-onde ou ultra-sons. Ces trois méthodes ont été employées lors de ce travail de thèse afin de permettre la réalisation de ZnO sur différents substrats et avec des cinétiques de croissances différentes. Nous détaillerons donc dans cette sous partie les réacteurs utilisés.

### II.1.2.1. Synthèse hydrothermale et solvothermale

La synthèse hydrothermale (ou solvothermale dans le cas d'un réacteur à pression atmosphérique) a pour avantage d'être réalisable avec un dispositif expérimental très simple et peu coûteux. La réaction peut avoir lieu avec un bécher chauffé à l'aide d'une plaque chauffante. C'est de cette façon que nous avons abordé la croissance de nanostructures de ZnO en solution, sur des substrats plans et poreux. Le solvant utilisé lors de la croissance hydrothermale étant l'eau distillée et le système n'étant pas prévu pour travailler sous pression, la température maximale de travail est de 100°C, soit la température d'ébullition de l'eau. La plaque chauffante utilisée est une plaque C-MAG HS 7 de chez IKA, munie d'un thermocouple afin de mesurer et contrôler précisément la température de la solution. Un agitateur rotatif magnétique assure une homogénéisation des espèces dans la solution. Les substrats ont été introduits dans le bécher à l'aide d'un porte substrat développé au laboratoire, permettant une exposition de l'ensemble de la surface de travail aux précurseurs. La Figure II-4 représente le montage décrit.

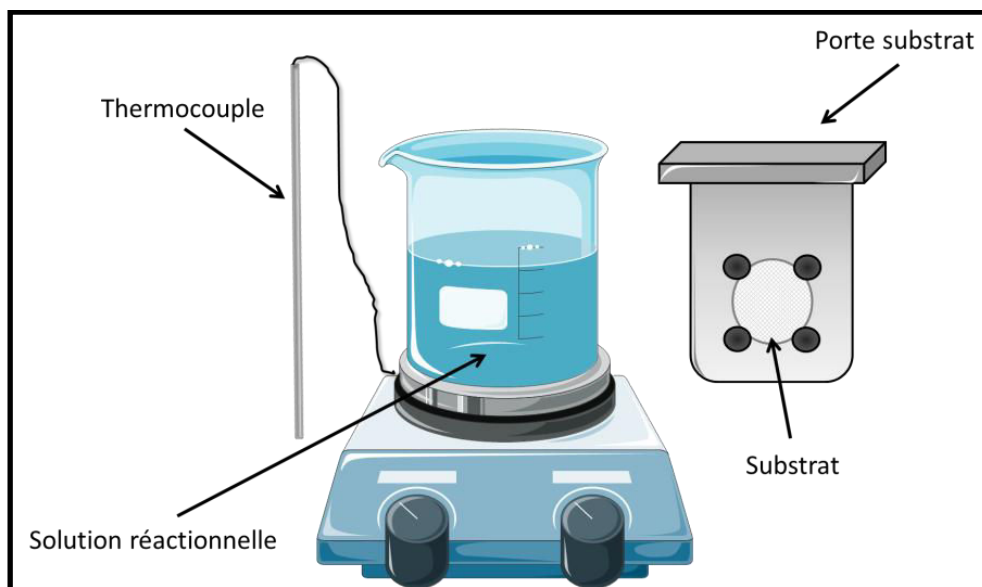


Figure II-4. Représentation du système de synthèse de ZnO en phase liquide par le procédé solvothermal.

La synthèse hydrothermale de ZnO sur substrats nécessite au préalable le dépôt d'une couche catalytique. Cette dernière est réalisée par un dépôt ALD d'une épaisseur de 20 nm dans le réacteur décrit précédemment.



### II.1.2.2. Synthèse micro-ondes

Un réacteur micro-ondes commercial Monowave 300 de chez Anton Parr a été utilisé pour le développement de structures de ZnO par micro-onde (Figure II-5a). Cet appareil possède une source micro-onde de 2,6 GHz et développe une puissance maximale de 850 W. L'enceinte de réaction est dessinée de manière à ce que les ondes électromagnétiques soient dirigées exclusivement vers la zone de réaction. L'apport d'énergie est ainsi focalisé sur l'échantillon, ce qui permet une activation extrêmement rapide des réactions. La vitesse de chauffage est de l'ordre de  $9^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ . Une sonde de température en rubis mesure et contrôle en temps réel la température du milieu réactionnel. Une seconde mesure de température est possible par infra-rouge à travers la verrerie. La sonde de température a été développée avec un matériau transparent aux micro-ondes comme le rubis afin de ne pas induire d'erreurs de mesure lors de l'application des micro-ondes, mais de mesurer uniquement la température du milieu.

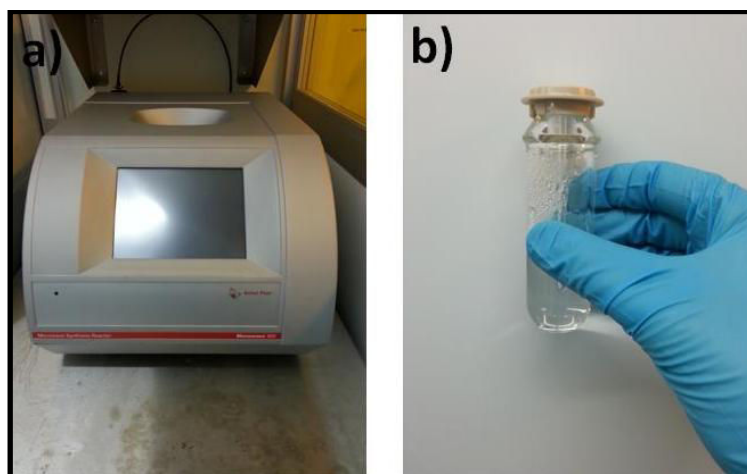


Figure II-5. Photographie du réacteur micro-onde Monowave 300 de chez Anton Parr (a), photographie d'un vial de 30 ml permettant les synthèses dans le four micro-onde Monowave 300 (b).

Les réactions micro-ondes ont lieu dans une verrerie spécialement conçue pour cette machine. Il s'agit de "vials" de 1, 10 ou 30 ml. La Figure II-5b montre une photographie d'un vial de 30 ml dans lequel les croissances de ZnO par micro-ondes ont eu lieu. Cette verrerie permet le travail à des températures jusqu'à  $300^{\circ}\text{C}$  et des pressions de l'ordre de 30 Bar. La sonde de température est introduite par un orifice sur le dessus et protégée par un insert en quartz. L'inconvénient majeur à ce type de verrerie est la faible taille des substrats pouvant être utilisés. Dans notre cas, ce four micro-onde est privilégié pour le criblage des synthèses de ZnO en phase liquide.

### II.1.2.3. Synthèse ultra-sons

La synthèse ultra-son requiert une source génératrice d'ultra-sons, ainsi qu'un dispositif permettant leur propagation dans le milieu de croissance. La source ultrasonique est un appareil Vibra-Cell 750 de chez Sonics, capable de délivrer une puissance de 750 W à une fréquence de 20 kHz. Une sonde en acier inoxydable permet la diffusion des ultra-sons dans le milieu réactionnel. En fonction du volume à traiter, des sondes de tailles différentes doivent être installées sur la source à ultra-sons. L'ensemble du système délivrant les ultra-sons est protégé dans un caisson acoustique pour permettre une isolation sonore. La Figure II-6a montre une photographie du dispositif Vibra-Cell 750.



Figure II-6. Photographie du Vibra-Cell 750 de chez Sonics (a) et photographie de la sonde de 2 mm délivrant les ultra-sons dans le milieu réactionnel (b).

On y aperçoit la sonde fixée à la source ultra-sons, le tout protégé dans le caisson. Sur la droite apparaît le contrôleur digital permettant le réglage des différents paramètres. La Figure II-6b est un gros plan sur une des sondes utilisée lors de nos expériences. Il s'agit d'une sonde de 2 mm de diamètre, particulièrement adaptée pour le travail sur faible volume.

Le Vibra-Cell 750 délivre des ultra-sons de manière pulsés, permettant l'utilisation de substrats sensibles aux variations importantes de températures. Le temps d'un pulse peut varier de 1 s à 60 s. Une plaque chauffante est associée aux ultra-sons pour chauffer le système afin d'initier le processus de croissance.

Lors de nos expériences, nous avons utilisé une puissance de 150 W avec des ultra-sons pulsés de 1 s d'activation et 3 s de pause.

Les propriétés photocatalytiques des structures de ZnO synthétisées par certaines des techniques citées lors de cette partie, sur substrats plans ou poreux, ont pu être testées avec des réacteurs photocatalytiques mis en place au laboratoire et décrits dans la partie suivante.

### **II.1.3. Réacteurs photocatalytiques et tests de toxicité**

Deux types de réacteurs ont été utilisés pour caractériser le comportement photocatalytique des structures de ZnO ou ZnO/SnO<sub>2</sub>. Le premier est un réacteur en flux continu, mis au point pour reproduire un courant artificiel ruisselant sur l'échantillon. Le second réacteur est une plaque multi-puits de six puits, généralement utilisé pour la culture cellulaire, dont l'usage a été détourné afin de permettre l'analyse de la vitesse de dégradation photocatalytique de plusieurs échantillons en parallèle lors d'une même expérience.

#### **II.1.3.1. Réacteur en flux continu**

Le réacteur en flux continu est inspiré de l'installation mise en place au Laboratoire Réaction et Génie des Procédés de l'Université de Nancy et développé par Monsieur Orfan Zahraa (Figure II-7). Une pompe péristaltique fait circuler une solution polluée sur l'échantillon déposé dans un réacteur transparent aux rayonnements ultra-violet. Le circuit étant fermé, le liquide passe sur l'échantillon à plusieurs reprises. En fonction du volume de solution utilisé ou de la taille de l'échantillon, il est possible de jouer sur le débit de la pompe afin d'obtenir un flux lent ou rapide. Lors de nos expériences, nous avons fixé le débit de la pompe à 90 ml·min<sup>-1</sup>. Une lampe ultra-violette, d'une longueur d'onde de 365 nm et d'une puissance de 8 W illumine l'échantillon. La puissance lumineuse mesurée en surface correspond à 2,28 mW·cm<sup>-2</sup>. Pour déterminer la quantité de polluant dégradé, et donc la cinétique de dégradation associée, un volume de 200 µl de la solution est prélevé toutes les 20 ou 30 minutes, puis analysé. En fonction de la molécule à dégrader, différentes analyses sont possibles:

- par absorbance : en mesurant l'absorbance de la solution à la longueur d'onde d'absorption de la molécule polluant on peut en estimer la concentration. Pour l'analyse en absorbance, nous utilisons un spectromètre UV-visible qui sera décrit un

peu plus loin dans ce chapitre (dans la partie : Techniques de caractérisation, Techniques physiques);

- par chromatographie : Le temps de rétention de différents composés organiques dans une colonne varie d'une molécule à une autre. Il est ainsi possible de les séparer et de les identifier. L'identification a été réalisée par spectrométrie de masse avec un équipement que nous décrirons aussi au cours de ce chapitre (dans la partie: Techniques de caractérisation, Techniques chimiques).

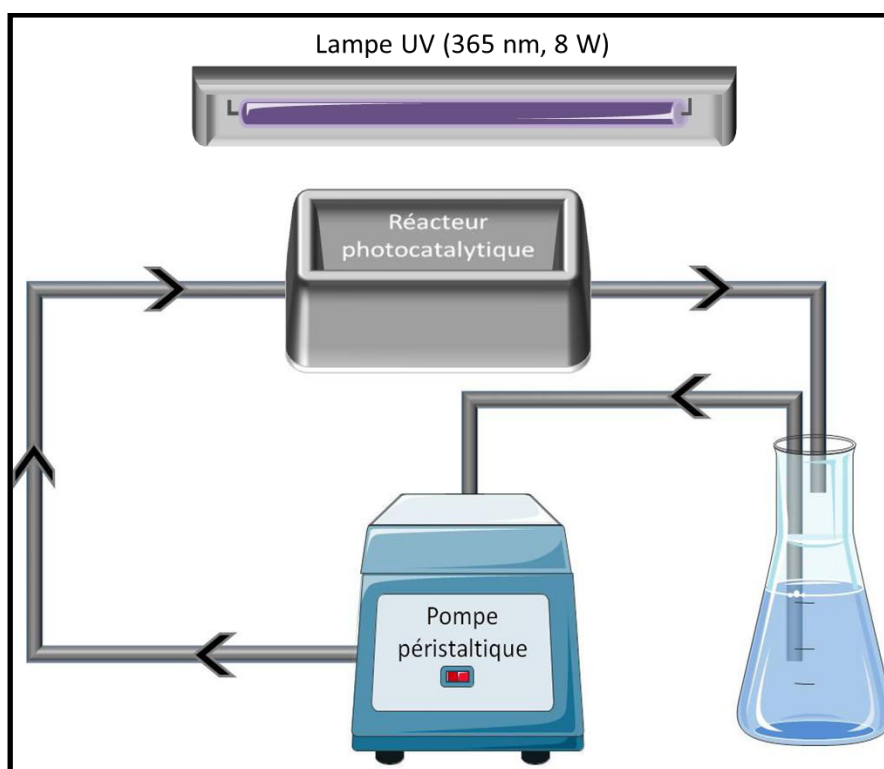


Figure II-7. Représentation du réacteur photocatalytique en flux continu (les flèches correspondent au sens de circulation de la solution).

Afin de ne pas confondre la dégradation photocatalytique et une possible phase d'adsorption du polluant sur le photocatalyseur, chaque expérience commence par une phase de stabilisation du système dans le noir.

Les polluants que nous avons testés avec le réacteur en flux continu sont l'acide salicylique, la carbamazépine, la lidocaïne, le métoprolol, l'aténolol, la sulfadimidine, le dichlophénac et le propranolol. Le réacteur en flux continu est particulièrement adapté pour caractériser les échantillons de grandes tailles, de l'ordre de 4 pouces (10 cm de diamètre).

### II.1.3.2. Réacteur plaque multi-puits

La réaction de dégradation photocatalytique en plaque multi-puits a pour principal avantage de pouvoir travailler avec plusieurs échantillons en parallèle lors d'une même expérience. La plaque utilisée est une plaque à six puits de chez Thermo scientific. Il est donc possible d'analyser cinq échantillons différents lors d'une même expérience, le dernier puits servant de témoin. L'analyse de plusieurs échantillons en même temps limite au maximum les erreurs expérimentales. La taille maximale des échantillons pouvant être introduits dans un puits est de 1 pouce. Ce réacteur photocatalytique n'est donc utilisable que pour le test de petits échantillons. Le procédé de photocatalyse avec une plaque six puits est très simple. 5 ml d'une solution contenant le polluant sont introduits dans chaque puits. La plaque est ensuite disposée sous agitation afin d'homogénéiser le milieu. Les échantillons sont alors insérés dans chacun des puits et laissés tel quel dans le noir pendant la période de stabilisation. La même lumière ultra-violette que décrite précédemment (365 nm, 8 W) illumine les échantillons par-dessus pendant la phase de dégradation photocatalytique. Toutes les 30 minutes, les échantillons sont retirés des puits et les solutions (dans les puits) sont analysées par absorbance avec un spectromètre UV-visible. Les plaques utilisées n'étant pas transparentes dans le domaine des ultra-violets, l'analyse de l'acide salicylique (qui absorbe à 298 nm, dans l'ultra-violet) n'est pas possible avec ce système. En revanche, la détection du bleu de méthylène (qui absorbe dans le domaine du visible à 666 nm) est possible. C'est pourquoi nous avons choisi de suivre la dégradation photocatalytique du bleu de méthylène par ce procédé. Le schéma Figure II-8 représente le dispositif expérimental décrit.

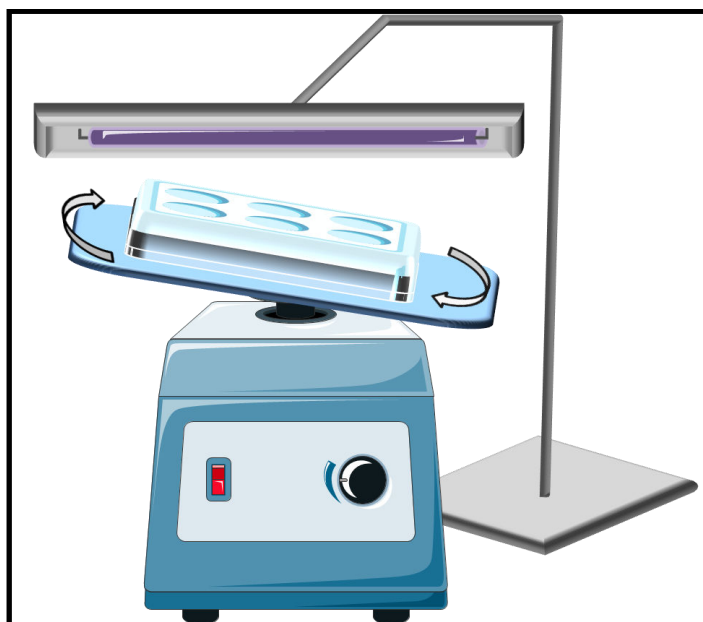


Figure II-8. Représentation du montage de dégradation photocatalytique dans une plaque multi puits.

Les propriétés de dégradation photocatalytique des matériaux semi-conducteurs étant directement liées à leurs propriétés physico-chimiques, il est très important de pouvoir analyser de façon précise les matériaux synthésés. Pour ce faire, nous avons eu recours à différentes techniques de caractérisation pour déterminer les propriétés physiques ou chimiques des structures développées. Ce sont ces techniques qui sont détaillées dans la partie ci-après.

### II.1.3.3. Test de cytotoxicité

Le test de toxicité en milieu *in-vitro*, c'est à dire sur des cellules modèles, a été réalisé en partenariat avec le département ERIN (Environmental Research and Innovation) du LIST. Les cellules cibles sur lesquelles nous avons travaillé sont des cellules de type Caco-2/HT7. Ces cellules ont été déposées au fond de plaques 12 puits, dans un milieu de croissance tamponné, à une concentration de  $2,8 \cdot 10^5$  cellules par ml. Elles ont été maintenues sous incubation pendant 12 h à 37°C sous une atmosphère saturée en eau et contenant 10% de CO<sub>2</sub>.

Nos échantillons à tester sont stérilisés dans de l'éthanol, puis insérés dans les puits en utilisant des inserts stériles, comme décrit dans la Figure II-9. Ainsi, nous évitons un contact direct entre les cellules cibles et le matériau analysé.

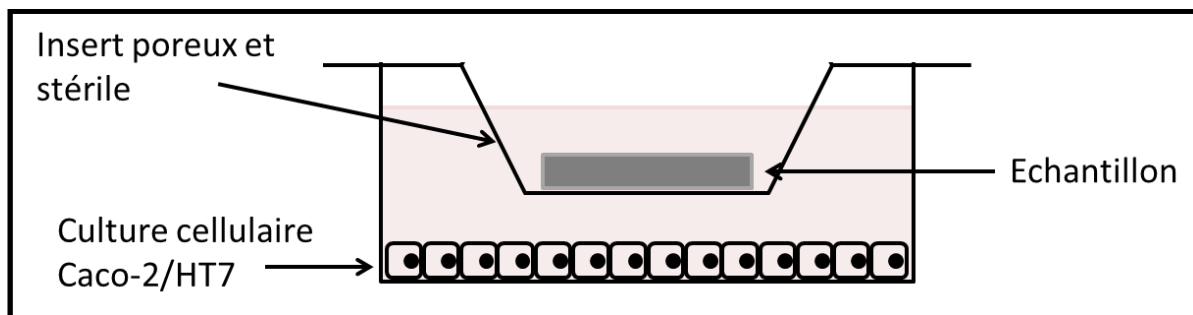


Figure II-9. Représentation du dispositif expérimental mis en place pour une analyse de cytotoxicité.

Les échantillons sont laissés pendant 24 h dans le milieu de culture, après quoi l'activité cellulaire est mesurée afin de déterminer la cytotoxicité des ions relargués. Une analyse ICP-MS du milieu est ensuite effectuée pour estimer la concentration en ions.

La mesure de l'activité cellulaire est estimée en mesurant la réduction enzymatique de la molécule MTS en formazan, une molécule absorbant dans le domaine visible entre 490 et 500 nm. La mesure de l'absorbance par rapport à un contrôle positif permet d'estimer la quantité de cellules viables après exposition aux matériaux. La mesure d'absorption est réalisée avec un spectromètre UV-visible (décrit plus loin dans ce chapitre) à une longueur d'onde de 500 nm.

#### II.1.3.4. Test de microtoxicité

Les tests de microtoxicité sont menés sur des bactéries de type *Vibrio Fischeri*. Le procédé d'étude est tel que décrit ci-dessous:

Les échantillons à analyser sont introduits séparément dans des boîtes de pétri, puis immergés dans 15 ml d'eau minérale naturelle Volvic. L'immersion est maintenue pendant 48 h à température ambiante (18°C) et dans le noir, après quoi les échantillons sont retirés et l'eau est exposée aux bactéries. Pour chaque échantillon 1 ml d'eau Volvic après exposition est prélevé pour effectuer le test *Vibrio Fischeri*. Le reste de l'eau est congelé jusqu'aux analyses ICP-MS pour déterminer la concentration en ions relargués.

Le test *Vibrio Fischeri* est adapté de la norme ISO (pour le terme anglophone International Organisation for Standardisation) 11348-1 :2007. Les bactéries *Vibrio Fischeri* sont fournies par l'institut DSMZ en Allemagne. Ces bactéries sont stockées dans une solution contenant 10% de glycérol à une température de -80°C. Après décongélation, les bactéries sont activées et diluées dans une solution à 2% de NaCl. 50 µl de bactéries en

suspension sont introduits dans les puits d'une plaque 96 puits. Ces puits sont ensuite remplis avec 100  $\mu\text{l}$  d'eau exposée aux matériaux, diluée dans une solution de NaCl dont la concentration varie, afin d'obtenir une gamme de concentration finale en ions pour chacun des puits. Après 30 minutes d'exposition, l'activité lumineuse des bactéries est mesurée à l'aide d'un luminomètre Synergy 2 de chez BioTek Instrument. Pour une analyse statistique, trois répliques sont réalisées pour chaque échantillon ainsi que pour le contrôle.

## **II.2. Techniques de caractérisation**

L'objectif de cette partie n'est pas de revenir en détail sur les principes inhérents à chaque technique, mais de référencer l'ensemble des dispositifs utilisés pour la caractérisation de nos matériaux, en décrivant les principales caractéristiques de chacun, ainsi que les paramètres utilisés. Nous distinguerons les techniques de caractérisation des propriétés physiques de nos matériaux, de celles de caractérisation des propriétés chimiques.

### **II.2.1. Techniques de caractérisation des propriétés physiques**

Les techniques de caractérisation physique comprennent l'ensemble des analyses donnant accès aux informations sur les propriétés optiques, structurales et morphologiques des matériaux ou molécules utilisées lors de ce travail de thèse.

#### **II.2.1.1. Microscopie électronique à balayage à haute résolution**

La microscopie électronique à balayage (MEB) (ou SEM pour le terme anglophone Scanning Electron Microscopy) est une technique d'imagerie à haute résolution basée sur le principe d'interaction entre les électrons et la matière composant l'échantillon à analyser. Elle permet l'imagerie de structures de taille nanométriques jusqu'à 10 nm. L'équipement utilisé est un SEM-FIB (FIB pour le terme anglophone Focused Ion Beam, soit faisceau d'ions focalisé) HeliosNanolab 650 de chez FEI. Les images ont été enregistrées avec une tension d'accélération de 20 kV et une intensité de 25 mA. Les échantillons de ZnO et de SnO<sub>2</sub>, même si n'étant pas conducteurs, ont pu être imagés tels quels, sans avoir besoin de les recouvrir d'une couche métallique conductrice.



### **II.2.1.2. Absorption UV-visible et photoluminescence**

Les phénomènes d'absorption et de photoluminescence des oxydes métalliques sont dépendants de leurs structures et compositions chimiques, comme décrit dans le chapitre I. L'analyse de la photoluminescence du ZnO a été réalisée à l'aide d'un spectromètre UV-visible Infinite M1000 Pro du fournisseur TECAN. Ce spectromètre est équipé d'un monochromateur permettant la sélection de différentes longueurs d'ondes d'excitation, de l'ultra-violet jusqu'au proche infra-rouge. La bande interdite du ZnO étant de l'ordre de 3,0 - 3,2 eV, soit environ 380 nm, nous avons fixé la source excitatrice à 280 nm. La gamme spectrale de détection s'étend de 300 nm jusque 700 nm, dans le but de pouvoir détecter la luminescence due à la recombinaison excitonique (vers 380 nm) du ZnO, ainsi que celle due à la recombinaison des différents niveaux de transitions induits par les défauts dans le matériau.

La mesure de l'absorption des molécules modèles lors des tests photocatalytiques a été réalisée sur la même machine. L'absorbance a été mesurée dans des plaques multi-puits adaptées. Concernant le bleu de méthylène, la longueur d'onde d'absorption a été précisément mesurée à 666 nm, ainsi que sur une gamme s'étalant de 500 à 700 nm pour vérifier la formation ou non de sous-produits de dégradation. Pour l'acide salicylique, le même principe est appliqué, à savoir une mesure précise à la longueur d'onde d'absorption de la molécule, soit 298 nm, ainsi que sur une gamme de 250 à 500 nm.

### **II.2.1.3. Diffraction des rayons X**

La structure cristalline de nos oxydes métalliques a été étudiée par diffraction des rayons-X (DRX, ou XRD pour le terme anglophone X-Ray Diffraction). La diffraction des rayons-X donne aussi accès à des informations sur les paramètres de maille du cristal ou la possible texturation du film selon une orientation préférentielle. Le diffractomètre utilisé est un diffractomètre D8 discover du fournisseur Bruker équipé d'une source de rayons-X en cuivre dont la longueur d'onde d'émission est de  $\lambda = 0,1542$  nm. Les diffractogrammes sont enregistrés selon un mode  $\theta$ - $2\theta$ , en analysant de  $20^\circ$  jusque  $60^\circ$ . Les échantillons sont soigneusement placés sur la zone d'analyse en les orientant de façon à éviter au maximum les plans de diffraction du substrat (dans le cas de substrats en silicium). La détermination des

paramètres de maille de la structure wurtzite du ZnO a été réalisée à partir de des diffractogrammes enregistrés selon la formule II-1 [84]:

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

Où a, b et c sont les paramètres de maille de la structure wurtzite et h, k et l les indices de Miller des plans.

#### **II.2.1.4. Ellipsométrie**

Pour estimer l'épaisseur des films synthétisés, la technique d'analyse par ellipsométrie spectroscopique est parfaitement adaptée. Les mesures par ellipsométrie sont basées sur le changement de polarisation, par réflexion, d'une lumière incidente sur l'échantillon à analyser. Cette technique nous informe sur l'épaisseur des couches déposées, ainsi que sur l'indice de réfraction n du matériau. L'ellipsomètre utilisé est le modèle M2000 de chez J.A. Woollam Co. Les épaisseurs des différents oxydes métalliques ont été estimées à partir d'un modèle mathématique de type Cauchy, pour des films plans et homogènes déposés sur des disques de silicium.

#### **II.2.1.5. Angle de contact**

Les propriétés d'hydrophobicité ou d'hydrophilicité de surface de nos matériaux sont évaluées par mesure d'angle de contact. Ces propriétés sont importantes pour appréhender la mouillabilité de nos échantillons lors des tests de dégradation photocatalytique. La mesure d'angle de contact se fait avec l'équipement DSA16 Drop USB de chez Krüss. A l'aide d'une micro-seringue, une goutte d'eau distillée ultra-pure est déposée sur l'échantillon à tester. L'angle de contact est déterminé suivant la méthode des tangentes, c'est à dire par mesure de l'angle formé au niveau de la tangente à la goutte à l'interface entre la goutte et le substrat. Cet angle est mesuré à partir d'une photographie prise avec l'appareil.

Après avoir vu l'ensemble des techniques de caractérisation physique, nous allons maintenant nous intéresser aux techniques de caractérisation des propriétés chimiques.

### II.2.1.6. Microscopie de force atomique par sonde Kelvin

La microscopie de force atomique par sonde Kelvin, ou KPFM pour le terme anglophone Kelvin Probe Force Microscopy mesure une différence de potentiel de contact (ou CPD pour le terme anglophone Contact Potential Difference) entre une surface à analyser et une surface de référence (la pointe utilisée). Lorsque la pointe approche la surface à analyser, une force électrique est générée entre la pointe et cette dernière suite à la différence entre leur énergie de Fermi. Cette force peut être annulée en appliquant une tension extérieure égale à la différence du travail de sortie entre la pointe et la surface à analyser (Figure II-10).

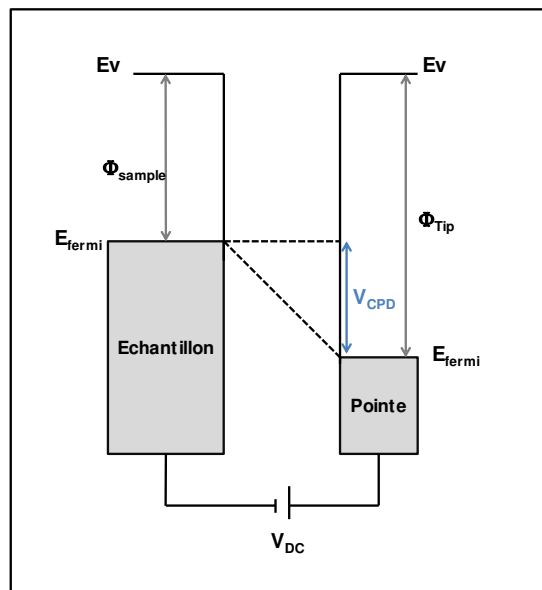


Figure II-10. Représentation du principe d'une analyse KPFM.

### II.2.2. Techniques de caractérisation des propriétés chimiques

Dans cette partie nous envisageons de décrire l'ensemble des dispositifs et conditions ayant permis une caractérisation chimique de nos systèmes. Comme lors de la partie concernant la caractérisation physique, nous ne reviendrons pas sur les principes théoriques inhérents à chaque technique.

### II.2.2.1. Spectroscopie X à dispersion d'énergie

Les analyses EDX ont été réalisées avec un équipement Xmax 50 mm<sup>2</sup> développé par Oxford Instrument et connecté au MEB HeliosNanolab 650. La spectroscopie X à dispersion d'énergie donne accès à des informations qualitatives et quantitatives sur la composition chimique de l'échantillon analysé. La surface d'analyse est de 500 nm<sup>2</sup>, pour une sensibilité en détection de l'ordre du pourcentage atomique. La tension d'accélération des électrons a été fixée à 20 kV, pour une intensité de 100 mA. Dans ce régime d'analyse, la profondeur sondée est de l'ordre du micromètre. L'énergie des rayons X émis est caractéristique pour chaque élément. Ainsi, nous détectons grâce à cette technique les différents éléments composant le matériau.

### II.2.2.2. Spectroscopie de photoélectrons X

La spectroscopie de photoélectrons X (ou XPS pour le terme anglophone X-ray Photoelectron Spectroscopy) est une autre technique d'analyse de surface permettant la détermination de la composition chimique d'un matériau, d'un point de vue qualitatif et quantitatif. La profondeur d'analyse est beaucoup plus faible que dans le cas d'une analyse EDX, autour de quelques nanomètres, ce qui permet d'être extrêmement sensible à l'état de surface de l'échantillon étudié. La sensibilité de la technique est de l'ordre du pourcentage atomique. L'instrument utilisé pour l'analyse XPS est un AXIS Ultra DLD du fournisseur Kratos, équipé d'un analyseur d'énergie hémisphérique et doté d'une source de rayons X monochromatique (Al K<sub>α</sub>,  $h\nu = 1486,6$  eV) travaillant à 150 W. La surface d'analyse est de  $300 \times 700 \mu\text{m}^2$ . Un bombardement de la surface grâce à un faisceau d'argon peut être appliqué pour nettoyer la surface, dans le but de retirer la contamination en carbone. Dans ce cas, la surface est bombardée par de l'argon monoatomique accéléré sous une tension de 2 kV.

L'acquisition des spectres haute résolution est réalisée avec une énergie de passage (*pass energy*) de 40 eV tandis que les spectres globaux XPS sont effectués à une énergie de passage de 160 eV. Les spectres XPS sont retraités par le logiciel CasaXPS. Tous les spectres sont calibrés en utilisant le pic du carbone 1s aliphatique comme référence.

Pour la détermination précise de l'alignement des bandes concernant l'hétérostructure ZnO/SnO<sub>2</sub>, nous avons utilisé la technique XPS comme décrite à plusieurs reprises dans la

littérature [85],[86]. La différence d'énergie entre les bandes de valence (VBO pour Valence Band Offset, ou encore notée  $\Delta E_v$ ) ainsi que celle entre les bandes de conduction (CBO pour Conduction Band Offset, ou encore notée  $\Delta E_c$ ) des deux matériaux peuvent être calculées à partir de la formule II-2 :

$$\Delta E_v = (E_{Zn2p} - E_{v_{ZnO}})_{ZnO\ bulk} - (E_{Sn3d} - E_{v_{SnO_2}})_{SnO_2\ bulk} - \Delta E_{CL} \quad (II-2)$$

Où  $E_{Zn2p}$  correspond à l'énergie de liaison du pic Zn2p pour le ZnO,  $E_{v_{ZnO}}$  au maximum de la bande de valence du ZnO,  $E_{Sn3d}$  à l'énergie de liaison de pic Sn3d pour le SnO<sub>2</sub> et  $E_{v_{SnO_2}}$  au maximum de la bande de valence pour le SnO<sub>2</sub>. Le terme  $\Delta E_{CL}$  correspond à :

$$\Delta E_{CL} = (E_{Zn2p} - E_{Sn3d})_{\text{hétérostructure}} \quad (II-3)$$

Où  $E_{Zn2p}$  correspond à la position du pic Zn2p pour l'hétérostructure ZnO/SnO<sub>2</sub> et  $E_{Sn3d}$  à la position du pic Sn3d pour l'hétérostructure ZnO/SnO<sub>2</sub>.

La différence d'énergie entre les bandes de conduction ( $\Delta E_c$ ) se calcule suivant la formule II-4:

$$\Delta E_c = \Delta E_v + E_{g_{ZnO}} - E_{g_{SnO_2}} \quad (II-4)$$

Où  $\Delta E_v$  correspond à la différence d'énergie entre les bandes de valence précédemment calculée,  $E_{g_{ZnO}}$  au gap optique du ZnO et  $E_{g_{SnO_2}}$  au gap optique du SnO<sub>2</sub>.

### II.2.2.3. Chromatographie en phase liquide à haute performance couplée à la spectrométrie de masse

La chromatographie en phase liquide est un procédé qualitatif, quantitatif et séparatif d'analyse de composés organiques. Cette technique est basée sur la différence des temps de rétention de plusieurs composés différents dans une colonne chromatographique. L'analyse des produits xénobiotiques a été réalisée par chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem (LC-MS/MS), après pré-concentration en ligne des échantillons (online-SPE). Le chromatographe en phase liquide est un Thermo/Dionex Ultimate 3000, constitué d'une pompe binaire à haute pression HPG-3200, d'un échantillonneur automatique à large volume AS-HV, d'un four colonne TCC-3200 et d'une pompe quaternaire LPG-3400 destinée au chargement des échantillons. La colonne de pré-

concentration est une Waters Oasis HLB (2,1 mm x 20 mm x 15  $\mu\text{m}$ ) constituée d'une phase stationnaire polymérique hydrophile-lipophile à base de poly(divinylbenzeneco-N-vinylpyrrolidone). La colonne analytique une Agilent Zorbax Eclipse Plus composée de silice greffée de chaînes C18 (2,1 mm x 150 mm x 3,5  $\mu\text{m}$ ). Le spectromètre de masse est un MS/MS à triple quadripôle AB/Sciex API 3200 muni d'une interface Turbo Ion Spray en mode d'ionisation positive. La détection et la quantification ont été effectuées en mode MRM (Multiple Reaction Monitoring).

#### **II.2.2.4. Spectrométrie de masse d'ions secondaires**

La spectrométrie de masse d'ions secondaires (ou SIMS pour le terme anglophone Secondary Ion Mass Spectrometry) est une technique d'analyse de surface par pulvérisation à l'aide d'une source d'ions primaires. Les ions secondaires émis sont alors détectés en masse. Le spectromètre avec lequel nous avons accompli ces analyses est un SC-Ultra de chez CAMECA. Cet instrument a permis l'étude de nos échantillons en surface, ainsi qu'en profondeur grâce à un bombardement ionique d'ions césium d'une énergie de 1 keV. Les différents éléments composant nos matériaux ont été analysés sous forme d'agrégats  $\text{MCs}_x^+$  ( $M = \text{C, Zn, Sn, Si, Al, Cl, O}$  et  $x = 1$  ou  $2$ ) pour éviter l'effet de matrice lors de l'émission.

#### **II.2.2.5. Spectrométrie de masse par torche plasma**

La spectrométrie de masse par torche plasma, ou ICP-MS pour le terme anglophone Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry permet la quantification précise de différents éléments présents dans un liquide. Cette technique est particulièrement bien adaptée pour l'estimation de la quantité de matière perdue dans le milieu lors de l'exposition de nos matériaux dans un milieu aqueux. L'instrument utilisé est un spectromètre Elan DRC-e de chez Perkin Elmer.

#### **II.2.2.6. Analyseur de gaz résiduel**

Les gaz résiduels lors des procédés ALD ont été analysés afin de vérifier dans un premier temps la bonne injection des précurseurs, et dans un second temps la présence des produits de

dégradation après réaction. L'analyseur de gaz résiduel est un Microvision 2 de la compagnie MKS équipé d'un détecteur en masse de type quadripôle. La température de décomposition du précurseur de zinc utilisé lors de nos procédés ALD, à savoir le diéthyle zinc, a pu être déterminée en suivant les produits détectés après passage dans le réacteur chauffé.

Dans la prochaine partie, nous détaillerons les substrats et précurseurs utilisés lors de la préparation du ZnO et SnO<sub>2</sub>.

### **II.3.Substrats et précurseurs**

#### **II.3.1. Substrats**

Au cours de ce travail de thèse, différents substrats, plans ou poreux, ont pu être utilisés pour le développement de nanostructures de ZnO et SnO<sub>2</sub>.

##### **II.3.1.1. Disques de silicium**

Les plaquettes (ou wafer) de silicium proviennent du fournisseur Siegert Wafer. Il s'agit de disques de silicium de 1, 4 ou 8 pouces, orientés selon le plan (100), d'une résistivité entre 10 et 20 Ohm et possédant un dopage de type p (bore). Leurs épaisseurs sont comprises entre 500 et 750 µm. La face sur laquelle les dépôts sont réalisés est « polie miroir » afin de ne pas perturber la croissance des dépôts lors des procédés. Ces substrats sont nettoyés avec de l'eau distillée, de l'acétone et de l'éthanol avant d'être séchés à l'azote, et ce avant toute utilisation. La couche naturelle de SiO<sub>2</sub> présente en surface n'est pas éliminée.

##### **II.3.1.2. Membranes d'alumine**

Des membranes d'alumine poreuse ont été fournies par Whatman. Il s'agit de membranes de 13 mm de diamètre pour 200 µm d'épaisseur et possédant des pores linaires et traversant de 200 mm de diamètre. Elles ont été utilisées en l'état, sans nettoyage particulier.

### II.3.1.3. Membranes en fibre de verre

Les membranes en fibre de verre proviennent de VWR. Elles ont une taille d'un pouce (2,4 cm de diamètre) pour une épaisseur de 1 mm. Elles sont composées de multiples fibres de verre formant un réseau aléatoire possédant une porosité moyenne micrométrique, de l'ordre de 10 µm. Ces membranes ont été utilisées en l'état, sans nettoyage particulier.

### II.3.2. Précurseurs

Notre objectif dans cette partie est de donner l'ensemble des précurseurs que nous avons utilisés pour la synthèse de ZnO et de SnO<sub>2</sub>.

#### II.3.2.1. Précurseurs de zinc

Le choix du précurseur de zinc dépend de la technique de croissance envisagée. Ainsi, pour la synthèse hydrothermale, la source de zinc choisie est la molécule d'acétate de zinc (dont la formule semi-développée est représentée sur la Figure II-11a). Ce précurseur est hautement soluble en milieu aqueux et réagit facilement pour former le ZnO. L'acétate de zinc est fourni par Sigma-Aldrich et présente une pureté de 99,99%. Concernant la synthèse de ZnO par ALD ou MOCVD, le précurseur retenu est le Diéthyle zinc (dont la formule semi-développée est représentée Figure II-11b). Nous avons choisi ce précurseur pour sa volatilité et sa forte réactivité. Le diéthyle zinc utilisé lors de procédés ALD est acheté sous sa forme pure (>52%wt). Pour la synthèse par MOCVD, une solution de diéthyle zinc dilué dans de l'heptane est privilégiée (l'injection liquide du diéthyle zinc seul risquerait de boucher les injecteurs). Différentes dilutions ont pu être testées.

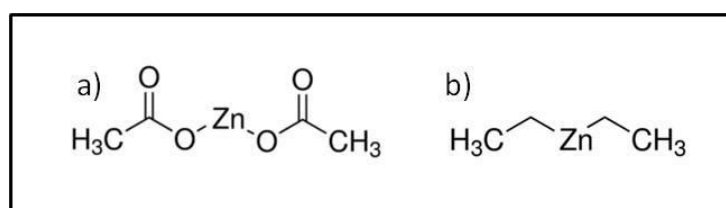


Figure II-11. Formule semi-développée de l'acétate de zinc (a); formule semi-développée du diéthyl zinc (b).



### **II.3.2.2. Précurseur d'étain**

Concernant le précurseur d'étain, nous avons travaillé avec du tétrachlorure d'étain ( $\text{SnCl}_4$ ). Malgré son caractère agressif (dû à la présence de chlore) pour les réacteurs et les pompes à vide, le tétrachlorure d'étain est souvent utilisé pour la croissance de  $\text{SnO}_2$  car il est peu cher, commercialement disponible et beaucoup moins toxique que les autres composés tels que le diméthyle étain ou diéthyle étain.

### **II.3.2.3. Sources d'oxydants**

Les oxydants utilisés pour les différentes réactions sont soit de l'eau, de l'oxygène gazeux ou du peroxyde d'hydrogène  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Dans le cas de la synthèse hydrothermale, la source d'oxydant est le solvant lui-même, c'est à dire de l'eau distillée ultra pure. Pour la croissance d'oxyde par MOCVD, de l'oxygène pure à 99% et délivré par Air liquide est utilisé. Concernant les synthèses par ALD, la source d'oxydant est soit de l'eau ultra pure, soit du peroxyde d'hydrogène à 30% fourni par Sigma-Aldrich. Dans les deux cas, le liquide est placé dans une source d'injection liquide et injecté dans le réacteur sous forme de vapeur.

## **II.4. Conclusion**

Nous avons vu au cours de ce chapitre les différentes méthodes de synthèse de  $\text{ZnO}$  et  $\text{SnO}_2$ , que ce soit par procédé en phase gazeuse ou liquide. Nous avons décrits l'ensemble des techniques de caractérisation physique et chimique ainsi que les substrats et précurseurs utilisés pendant nos expériences. Ainsi, nous pouvons, lors du prochain chapitre, étudier la croissance de nano-films de  $\text{ZnO}$ , de nano-fils de  $\text{ZnO}$ , de nano-films de  $\text{SnO}_2$  et de structures  $\text{ZnO/SnO}_2$ , que ce soit sur substrats plans, en silicium ou poreux, en alumine ou fibre de verre. Nous mettrons en évidence les différences de croissance des structures développées en fonction des substrats, techniques et paramètres utilisés.

### **III. Développement et caractérisation des structures de ZnO, SnO<sub>2</sub> et ZnO/SnO<sub>2</sub>**

Au cours de ce chapitre, nous étudierons les différentes étapes permettant la synthèse d'une hétérostructure de type ZnO/SnO<sub>2</sub> possédant des propriétés photocatalytiques. Notre objectif est de pouvoir développer le système le plus performant pour la décontamination de l'eau. La performance n'est pas une propriété facile à déterminer, mais nous définirons de performant un système biocompatible (non toxique envers la faune et la flore, ainsi qu'envers l'être humain) capable de dégrader de manière différents polluants avec une cinétique de dégradation photocatalytique la plus élevée possible et possédant une excellente stabilité dans le milieu à traiter (ici l'eau). En se focalisant sur la vitesse de dégradation photocatalytique des polluants, la dégradation complète (jusqu'à minéralisation) induite par une cinétique de dégradation élevée sera particulièrement attractive pour des applications à moyenne/grande échelle. Dans un premier temps, nous avons décidé d'étudier la croissance de nano-films et nano-fils de ZnO sur des substrats plans modèles, afin de pouvoir les synthétiser par la suite dans des membranes poreuses. Conceptuellement, le système final que nous souhaitons élaborer est un réseau de nano-fils d'hétérostructures intégré sur les parois d'une membrane poreuse et stable, comme représenté sur la Figure III-1. Les nano-fils sont préférés aux nano-films pour leur plus grande surface spécifique disponible. Différents types de membranes avec des tailles de pores de l'ordre de la centaine de nanomètres ou de l'ordre du micromètre seront étudiés.

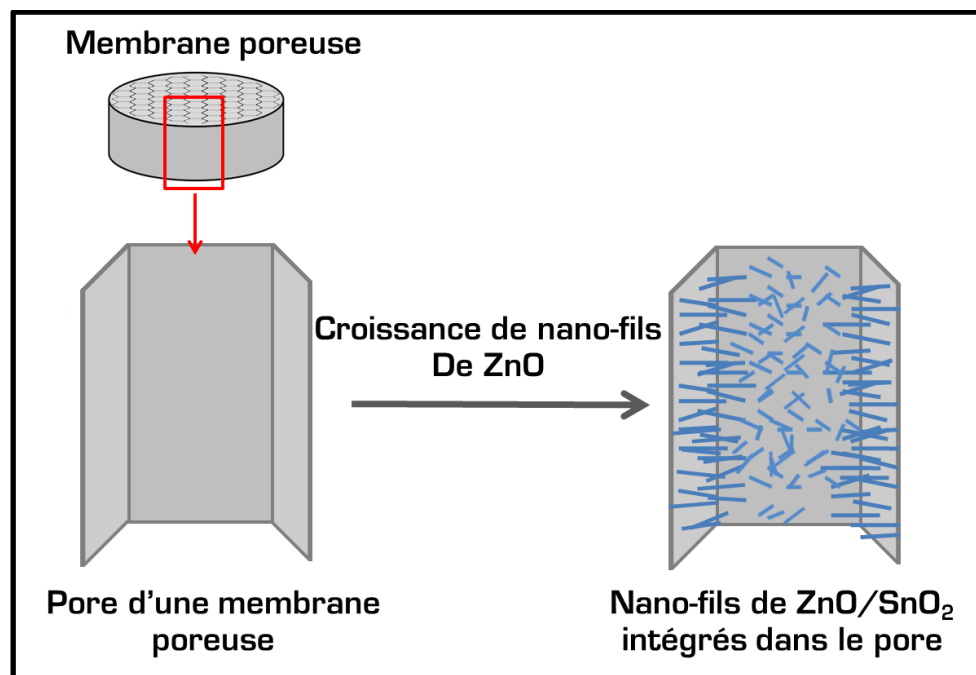


Figure III-1. Représentation du concept d'intégration des nano-fils d'hétérostructures dans une membrane.

### **III.1. Synthèse de ZnO**

La croissance de structures de ZnO a été réalisée à l'aide des techniques citées dans les chapitres précédents. Ainsi, nous étudierons les systèmes de ZnO obtenus lors de procédés en phase liquide tels que lors de synthèses solvothermales classiques (chauffage par plaque chauffante), ultra-sons ou hydrothermales assistés par micro-ondes. Puis nous analyserons ceux obtenus lors de procédés en phase gazeuse, par MOCVD ou ALD. Dans chacun des cas, nous comparerons les croissances obtenues pour les substrats plans et poreux et leurs propriétés physico-chimiques.

#### **III.1.1. Méthodologie de Synthèse de ZnO en voie liquide**

Différentes synthèses en voie liquide ont été abordées afin de sélectionner celle qui convient le mieux pour le développement du matériau final. Notons que la technique ultra-son est une technique émergente, qui a été étudiée pour déterminer si l'apport d'ultra-sons pouvait favoriser une diffusion des espèces réactives, dans les membranes poreuses, différente de celle observée par synthèse hydrothermale et assistée par micro-ondes. Pour toutes les synthèses en voie liquide, la solution réactionnelle est composée d'acétate de zinc dissous dans une solution d'eau distillée contenant de l'hydrazine ( $N_2H_4$ ) afin de se trouver en milieu basique ( $pH=10$ ). Nous détaillerons d'abord les différentes structures obtenues pour chacun des techniques et substrats, puis nous étudierons leurs propriétés physico-chimiques communes dans une dernière partie.

Notre approche concernant le développement de nano-fils de ZnO est résumée sur la Figure III-2. Les paramètres thermodynamiques de la réaction de synthèse ont été déterminés par la méthode micro-onde. Nous avons ensuite transféré cette synthèse vers des échantillons plats de plus grandes tailles grâce à la méthode solvothermale, pour ensuite réaliser la croissance de ces structures dans les membranes poreuses.

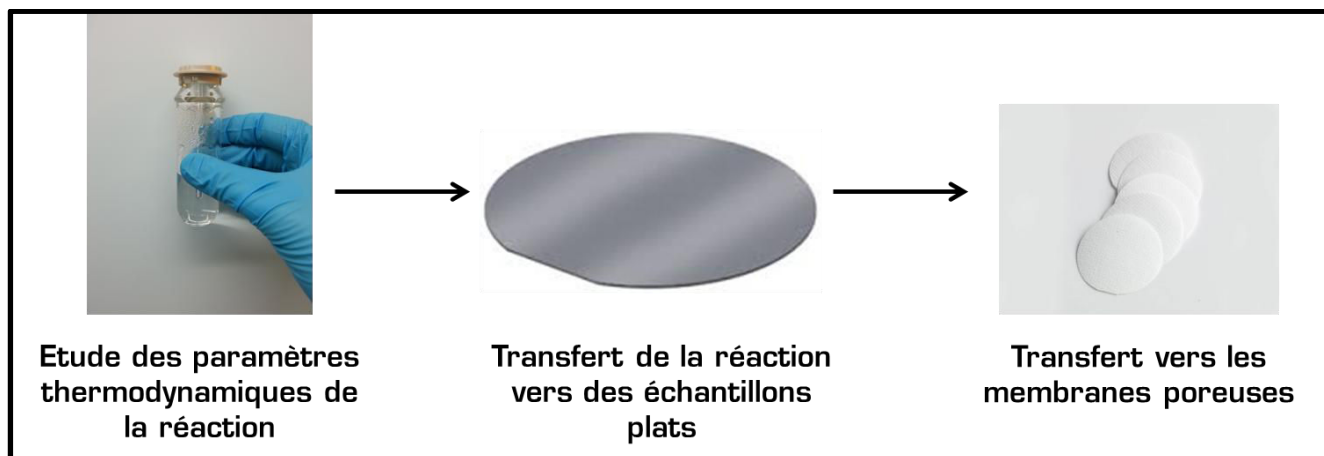
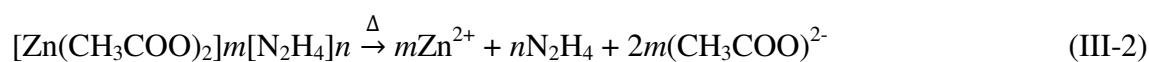
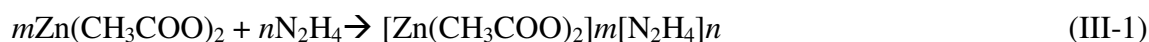


Figure III-2. Les étapes envisagées pour la synthèse de ZnO, de la compréhension de la réaction jusqu'à synthèse dans les membranes poreuses..

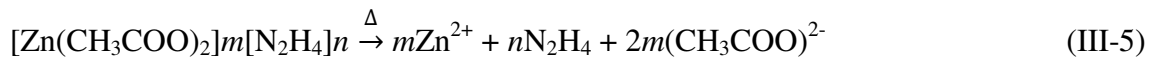
### III.1.1.1. Synthèse de ZnO assistée par micro-ondes

La synthèse du ZnO en phase liquide avec l'hydrazine et l'acétate de zinc comme précurseur est possible grâce à la formation d'un complexe acétate de zinc-hydrazine qui se décompose sous l'effet de la chaleur pour former le ZnO. Le mécanisme de croissance proposé dans la littérature est le suivant [87]:



Cependant, ce mécanisme ne prend pas en compte la formation de l'espèce  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$  reconnu pour être à l'origine des nuclei permettant de la synthèse de nano-fils de ZnO en phase liquide en milieu basique [88]. L'hydrazine utilisé rendant le milieu basique ( $\text{pH} > 10$ ), nous supposons fortement que l'espèce  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$  puisse être un réactif apparaissant en solution suite à une réaction entre le  $\text{Zn}^{2+}$  provenant de la décomposition du complexe

$[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2]_m[\text{N}_2\text{H}_4]_n$  et  $\text{NH}_4\text{OH}$  provenant de la solution. Le nouveau mécanisme proposé est alors :



### III.1.1.1.1. Synthèse sur substrats plans

#### III.1.1.1.1.1. Influence de la température de croissance et du temps de réaction

Afin de définir les paramètres de synthèse optimaux pour la croissance de ZnO, comme la concentration de la solution ou la température de travail, nous avons mis en place un protocole de synthèse de ZnO par micro-ondes. Les micro-ondes ont été privilégiées pour la reproductibilité du procédé et la vitesse de réaction plus rapide que pour les deux autres méthodes. Avant toute expérience, il est nécessaire de déposer au préalable un film fin de ZnO qui servira, comme décrit lors du Chapitre I, de couche catalytique permettant la nucléation des fils. Ce film, d'une épaisseur de 20 nm est réalisé par ALD. La Figure III-3 correspond à une image MEB montrant le dépôt en question vu du dessus.

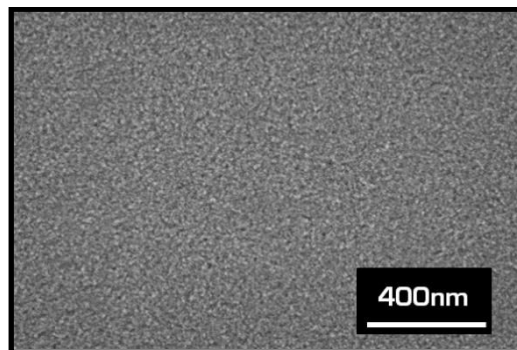


Figure III-3. Photographie MEB d'un dépôt de ZnO ALD sur silicium plan.

La rugosité du film permet la création de sites de nucléation favorisant la germination de ZnO [89]. Il est important que le film soit homogène sur l'intégralité de la surface exposée dans le milieu de croissance pour permettre la synthèse des fils de façon uniforme.

A partir de ce substrat, nous avons déterminé les températures de travail favorisant le développement de nano-fils de ZnO, c'est à dire les températures pour lesquelles la réaction a lieu uniquement à la surface du substrat. Cette gamme s'étend de 75°C minimum à 90°C maximum. En dessous de 75°C, aucune structure n'a été observée. En revanche, au-dessus de 90°C, la croissance homogène de ZnO (c'est à dire en solution) dans le milieu est observée. Elle induit des réactions compétitives en solution et en surface consommant les réactifs. Les nano-fils obtenus pour les températures étudiées : 75°C, 80°C, 85°C et 90°C sont montrés sur la Figure III-4. Le temps de réaction a arbitrairement été fixé à 10 minutes et la concentration des précurseurs à 25 mmol.l<sup>-1</sup> (conditions stœchiométriques) afin de ne comparer que l'influence de la température. Une agitation de 500 tours par minutes homogénéise le milieu.

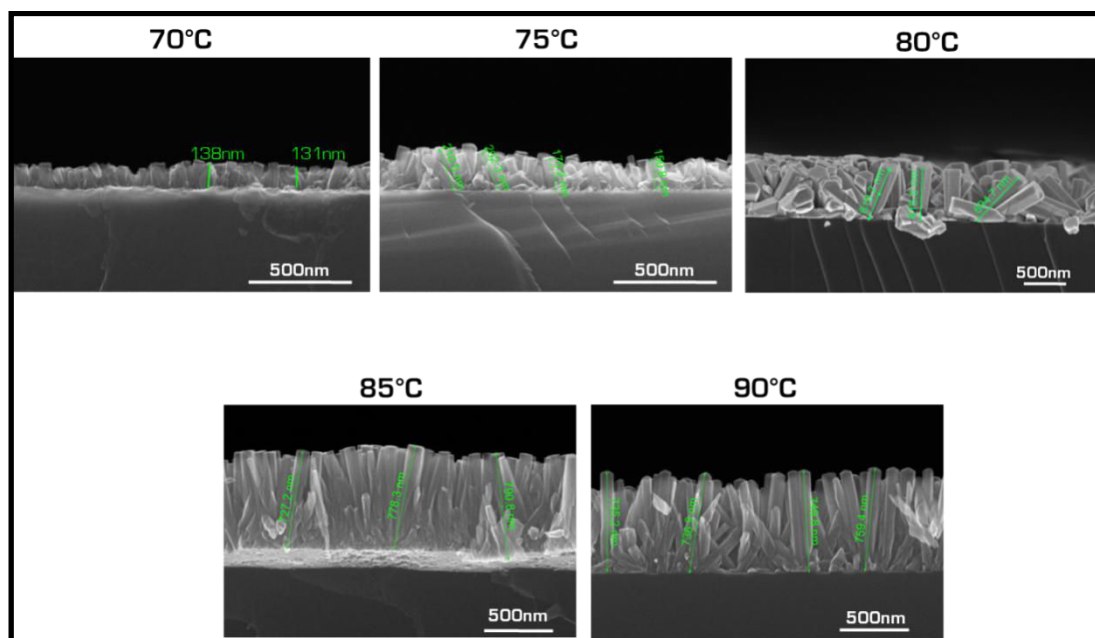


Figure III-4. Photographies MEB de nano-fils de ZnO synthétisés par la méthode micro-ondes à différentes températures.

On peut observer sur ces images la formation d'un tapis homogène et régulier de nano-fils, dont la longueur varie de manière conséquente en fonction de la température de croissance. A 70°C, les fils ne ont une longueur d'environ 100 nm (la longueur est estimée à partir des images MEB), alors qu'à 90°C la longueur est quasiment multipliée par 5. En revanche, l'épaisseur des fils reste invariante en fonction de la température de croissance du milieu. Si on regarde la courbe d'évolution de la longueur en fonction de la température de croissance (Figure III-5), on s'aperçoit que la température optimale est de l'ordre de 85 -

90°C. En dessous, la vitesse de croissance est trois fois plus lente et au-dessus elle n'évolue plus.

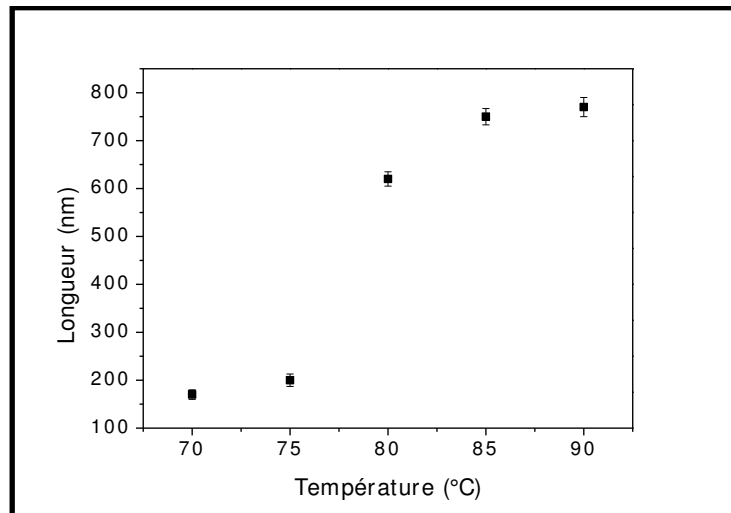


Figure III-5. Evolution de la longueur des nano-fils de ZnO par synthèse hydrothermale micro-ondes pour différentes températures de croissance.

Ce comportement peut être expliqué par l'énergie nécessaire pour l'activation de la réaction à la surface du catalyseur. L'énergie d'activation de la réaction de synthèse du ZnO a été estimée à partir de la loi d'Arrhenius :

$$k_t = \frac{dL}{dt} = Ae^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (\text{III-9})$$

Où  $k_t$  ( $\text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$ ) correspond à la cinétique de croissance des fils à la température  $t$ ,  $A$  au facteur pré-exponentiel ( $\text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$ ),  $E_a$  est l'énergie d'activation,  $R$  la constante des gaz parfaits ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) et  $T$  la température (en K). A partir du tracé de la régression linéaire de  $\ln(k_t)=f(1/T)$ , nous obtenons une droite de pente  $-E_a/R$  (Figure III-6). La valeur de l'énergie d'activation calculée à partir de la droite de régression linéaire est de  $567 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Cette valeur est un ordre de grandeur inférieur à ce que Rackauskas *et al.* ont mesuré, avec une énergie d'activation d'environ  $83 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  pour la synthèse de nano-fils de ZnO par oxydation de nano-fils de zinc sous air [90], et bien inférieure à l'énergie d'activation obtenue par Wang *et al.* lors d'une croissance CVD, environ  $234 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  [91].



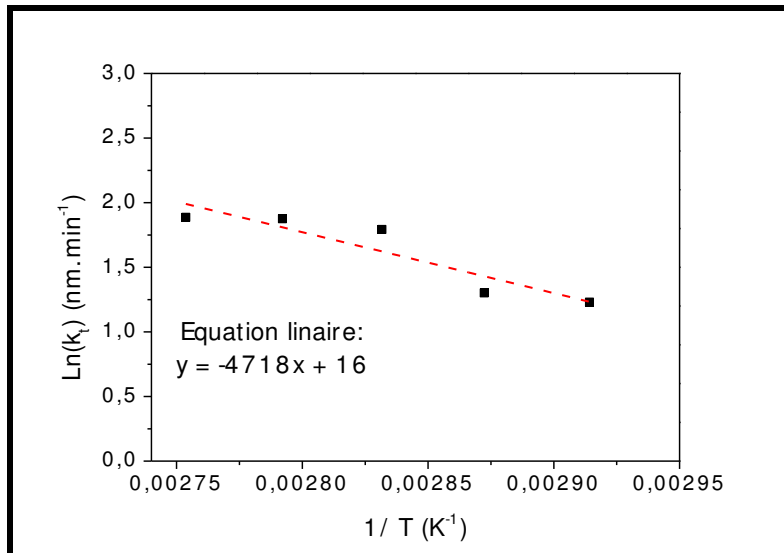


Figure III-6. Tracé de  $\ln(k_f)$  en fonction de  $1/T$  pour déterminer l'énergie d'activation de la réaction de synthèse de nano-fils de ZnO.

La faible énergie d'activation que nous obtenons comparé à d'autres systèmes de ZnO est expliquée par la synthèse à basse température possible grâce au film de ZnO pré-déposé par ALD.

Sur la Figure III-5, l'effet du dépassement de la barrière thermodynamique est mis en évidence. En dessous de 75°C, l'énergie fournie au système n'est pas suffisante pour favoriser un développement rapide des nano-fils. Il faut chauffer jusqu'à 80°C pour dépasser la barrière thermodynamique et initier le régime de croissance. En revanche, au-delà de 80°C, nous observons un plateau indiquant que la température n'a plus d'influence sur la vitesse de réaction. Rappelons que la température maximale pouvant être appliquée doit être inférieure à 90°C pour éviter la réaction homogène en solution.

Les réactions assistées par micro-ondes diffèrent des autres méthodes (hydrothermale classique et ultra-sons) par la vitesse de réaction du système. Néanmoins, les conditions thermodynamiques liées à la réaction de formation du ZnO restent identiques. Ainsi, la température nécessaire à la croissance de ZnO par micro-ondes restera identique dans le cas d'une synthèse hydrothermale classique dès lors que la température optimale de réaction est inférieure à 90°C. En conséquence, la température retenue pour la synthèse de nano-fils de ZnO pour l'ensemble des méthodes en voie liquide a été fixée à 80°C. Pour la synthèse assistée par ultra-sons, nous avons fixé la même température de croissance, même s'il est quasiment impossible de la contrôler localement, dû à la formation des bulles de cavitation.

L'évolution de la morphologie des fils de ZnO en fonction du temps de synthèse permet, en complément de la cinétique de croissance liée à la température, permet de proposer un mécanisme de croissance de nano-fils de ZnO par voie hydrothermale (Figure III-7).

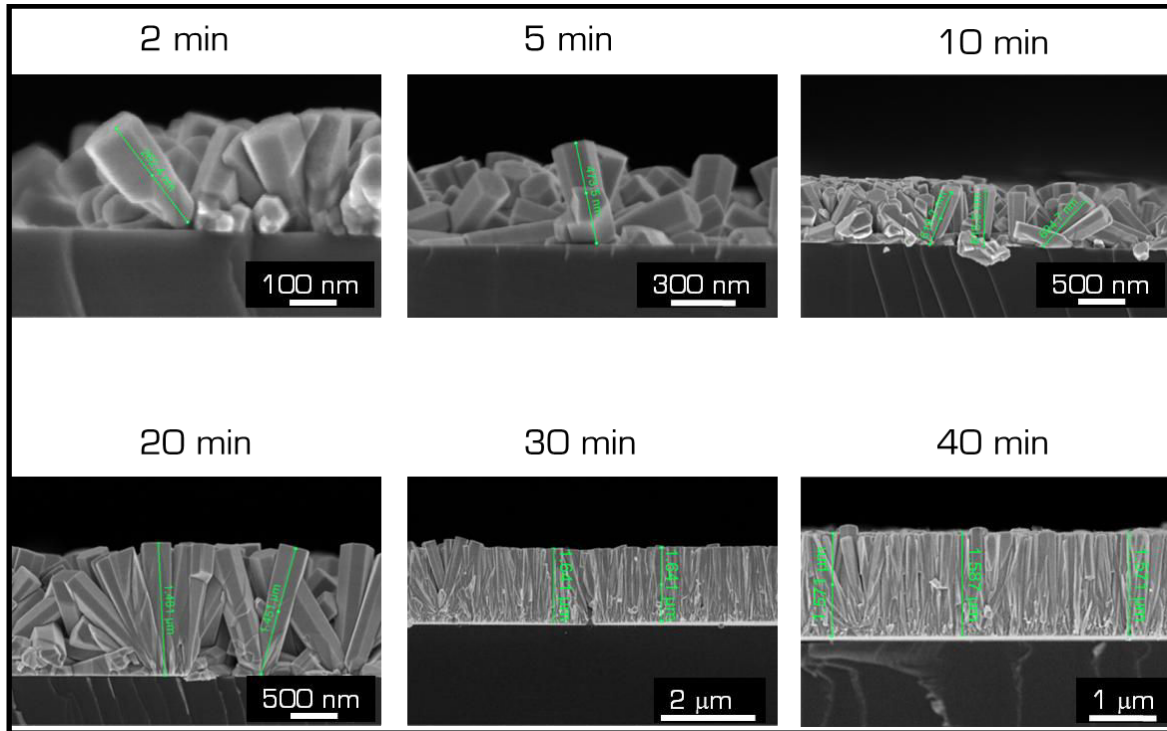


Figure III-7. Photographies MEB de nano-fils de ZnO synthétisés par la méthode micro-ondes à différents temps de croissance.

La Figure III-7 met en évidence une nette influence du temps de réaction sur la morphologie des nano-fils formés. A des temps de réaction très courts, comme pour 2 ou 5 minutes, des débuts de croissance de fils sont observables. L'orientation des nano-fils est dépendante du grain sur lequel la nucléation est initiée et ne montre donc aucune organisation particulière. Pour des temps de réaction plus longs, les nano-fils s'orientent perpendiculairement à la surface suite à un effet d'encombrement. Il en résulte la formation d'un tapis de nano-fils. Lorsque l'on regarde l'évolution de la longueur et de la largeur de ces fils (Figure III-8), on constate que ces deux paramètres augmentent considérablement et de manière quasi linéaire entre 2 et 30 minutes, évoluant d'environ 200 nm à 1,5 μm pour la longueur, et de 50 nm à 200 nm pour la largeur. La pente de la droite obtenue pour l'évolution de la longueur correspond au taux de croissance du ZnO à 80°C. Il est estimé autour de 52 nm·min<sup>-1</sup>. Pour des temps plus longs, la longueur et la largeur des fils n'évoluent plus de manière significative. La formation d'un tapis compact de nano-fils permet d'expliquer la constance de la largeur des nano-fils au delà de 30 minutes de réaction. Concernant la

longueur des fils, nous supposons que le palier obtenu à 1,5  $\mu\text{m}$  est dû à la consommation des précurseurs dans le vial. Rappelons que le vial dans lequel les réactions micro-ondes ont lieu possède un assez faible volume de 30 ml.

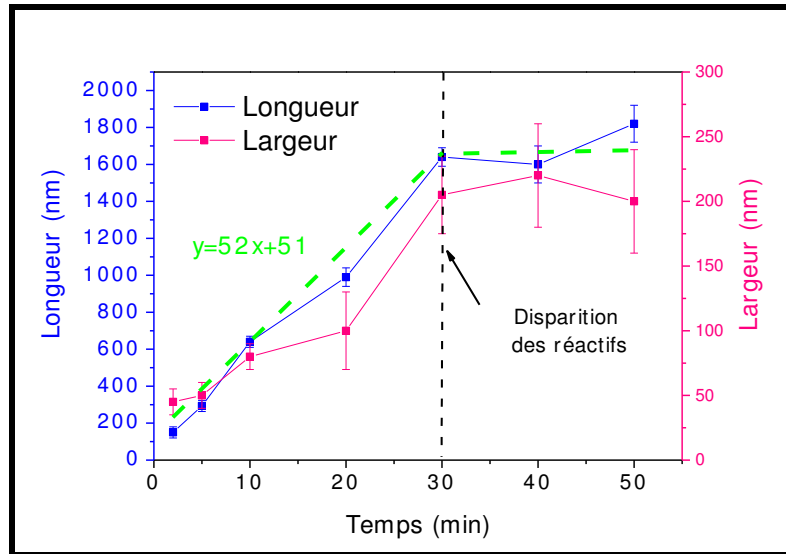


Figure III-8. Evolution de la longueur et de la largeur des nano-fils de ZnO par synthèse hydrothermale micro-ondes pour différents temps de croissance à la température de 80°C.

Ces informations aident à comprendre le mécanisme de formation du ZnO à la surface d'un substrat. Dans les conditions de pH utilisées, le précurseur de zinc solubilisé se trouve sous la forme  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ , tétragonal plan (Figure III-9).

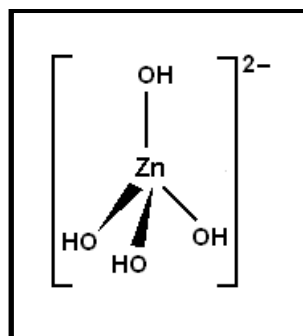


Figure III-9. Structure tétragonale plan du précurseur  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ .

Il est reconnu dans la littérature que ce précurseur s'adsorbe sur les nucléi de ZnO ou sur le fil en formation [71] pour permettre son développement. La croissance sous forme de nano-fils est attribuée à l'impact du film catalytique. Les films ALD sont polycristallins (voir III.1.2.1.1) et sont composés de nombreux grains. Chaque grain se comporte comme un

catalyseur pour la synthèse d'un fil de ZnO. Les films ALD synthétisés sont principalement orientés selon le plan (002) (suivant l'axe c). Le plan (002) de la structure hexagonale wurtzite possède une énergie de surface plus importante que le (100), ainsi qu'une plus forte polarité [92]. La croissance est donc privilégiée sur les cristallites orientées selon le plan (002), ayant pour conséquence la formation d'un fil. Dès que la température est suffisante pour dépasser la barrière thermodynamique permettant la croissance du cristal ( $E_a = 567 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), les fils se forment. La longueur et l'épaisseur de ces fils évolue alors de façon linéaire avec le temps de réaction, jusqu'à consommation complète des précurseurs.

#### **III.1.1.1.2. Influence de la concentration initiale lors de la réaction**

L'objectif de nos synthèses est de pouvoir réaliser des nano-fils à l'intérieur de membranes méso-poreuses. Or, les fils préparés jusqu'à présent possèdent une épaisseur égale au diamètre d'un pore. Il est donc impossible d'imaginer la croissance de telles structures dans les membranes. Lors de procédés de synthèse en phase liquide, la concentration du milieu est reconnue pour jouer un rôle non négligeable sur la taille des structures formées [93]. Nous avons alors étudié la croissance de nano-fils en diluant 100 fois la concentration en précurseur. La Figure III-10 montre les morphologies des nano-fils de ZnO obtenus à partir de ces solutions. A  $25 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ , nous retrouvons les fils formés précédemment lors du procédé à  $80^\circ\text{C}$  pendant 10 min (photographie de gauche) dont le diamètre est de l'ordre de la centaine de nanomètres. Lorsque l'on dilue la solution 100 fois, les fils obtenus ont une taille significativement réduite, de l'ordre de 20 nm. Gamin *et al.* [93] ont déterminé que la taille des nano-fils de ZnO synthétisés par méthode hydrothermale, avec du nitrate de zinc et de l'hexaméthylène tétramine comme précurseur, augmentait linéairement en fonction de l'augmentation de la concentration en précurseur. A de faibles concentrations ( $25 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ ), ils ont obtenu en 5 heures les mêmes types de structures que nous observons à  $0,25 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  après 10 min. L'utilisation des micro-ondes pour la synthèse accélère donc la cinétique et permet la fabrication de structures à plus basses concentrations.

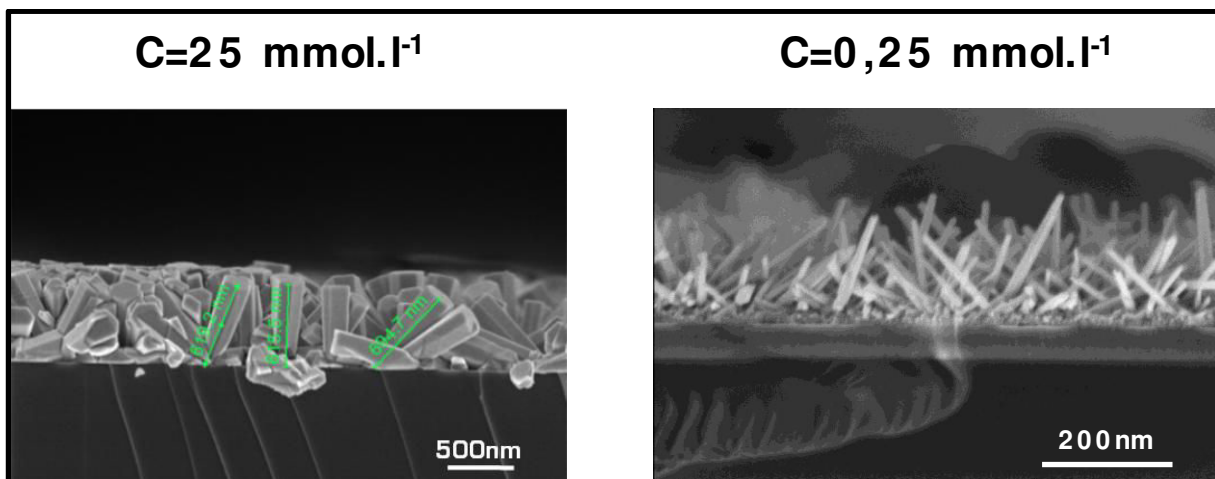


Figure III-10. Photographie MEB des nano-fils de ZnO synthétisés à une concentration de  $25 \text{ mM}\cdot\text{l}^{-1}$  (photographie de gauche) et  $0,25 \text{ mM}\cdot\text{l}^{-1}$  (photographie de droite).

Avec environ 20 nm de diamètre pour moins de 200 nm de long, les fils préparés ont une taille très favorable pour envisager le développement d'un procédé de synthèse dans des membranes de type alumine poreuse. Nous rappelons que ces membranes ont été sélectionnées car déjà utilisées dans le traitement des eaux usées.

#### III.1.1.1.2. Synthèse sur substrats poreux

La petite taille des membranes (diamètre de 13 mm) leur permet de rentrer dans les vials pour réaliser *in situ* la réaction hydrothermale. Avec les mêmes paramètres que vu précédemment, les résultats obtenus pour la croissance de ZnO dans les pores mésoporeux sont montrés Figure III-11. Les photographies ont été prises en coupe transversale au milieu de la membrane.

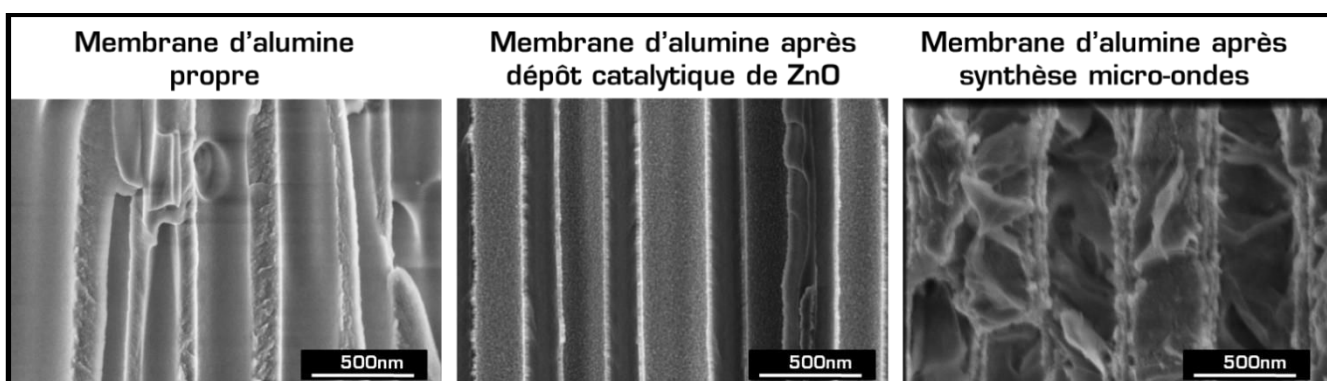


Figure III-11. Photographies MEB en coupe d'une membrane d'alumine poreuse propre (à gauche), après dépôt du film catalytique (au centre) et après procédé de synthèse hydrothermale assisté par micro-ondes (à droite).

La photographie centrale met en évidence le dépôt catalytique de ZnO déposé par ALD. On voit très clairement que le film est uniforme et conforme sur le long des parois du pore. En revanche, après synthèse hydrothermale par micro-ondes, les nano-fils ne sont pas formés contrairement aux substrats plans. La présence de structures non définies et formées de manière aléatoire est néanmoins observée. Nous attribuons cette spécificité à un effet d'enclavement du précurseur dans le substrat d'alumine poreuse qui se comporte comme un micro-réacteur. En effet, lors de la synthèse de nano-fils sur silicium plan, la forte agitation du milieu réactionnel approvisionne en continu l'interface surface/solution en précurseur. L'agitation est un paramètre important lors de la synthèse de nano-fils de ZnO [94],[95]. Sans régénération en précurseur à la surface, le développement des structures devient limité. Or dans le cas des membranes méso-poreuses, l'agitation à l'intérieur des pores n'est plus aussi évidente. Nous pensons que l'interface surface/solution est faiblement, voir pas régénérée, limitant alors la croissance de nano-fils.

Selon cette hypothèse, le développement de nano-fils devrait être réalisable dans une membrane possédant des pores plus larges, permettant la diffusion du précurseur. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons choisi de travailler sur des membranes macro-poreuses en fibres de verre. Le système micro-ondes n'étant pas adapté pour le travail sur des substrats de tailles supérieures ou égales à 15 mm de diamètre (les membranes en fibres de verre font 1 pouce de diamètre, soit environ 2,5 cm), il a été décidé de s'orienter vers une synthèse solvothermale classique avec l'utilisation d'une plaque chauffante.

### **III.1.1.2. Synthèse de ZnO par chauffage avec plaque chauffante**

La méthode hydrothermale assistée par micro-ondes développée pour la synthèse de ZnO nous a permis de comprendre les conditions nécessaires au développement de nano-fils sur substrats plans. En revanche, nous avons vu qu'elle n'était pas transférable vers les membranes méso-poreuses. La technique de synthèse hydrothermale, en utilisant une plaque chauffante pour apporter l'énergie au système, a donc été basée sur les résultats obtenus au préalable. Nous avons gardé la même température de travail, soit 80°C, pour une concentration de 25 mmol·l<sup>-1</sup>.

### III.1.1.2.1. Synthèse sur substrats plans

Dans le but de s'assurer de la reproductibilité du procédé de synthèse de ZnO lorsque l'on remplace le chauffage micro-ondes par une plaque chauffante, nous avons repris la croissance sur substrats de silicium plans.

Les structures obtenues, montrées sur la Figure III-12, confirment que la réaction de synthèse de nano-fils de ZnO suit le même mécanisme que celui décrit lors de l'utilisation de micro-ondes, mais que la vitesse de croissance est plus lente. Nous obtenons des fils d'environ 900 nm de long après 8 heures de réaction contre 1,2  $\mu\text{m}$  de long pour 30 minutes en présence de micro-ondes. Cette vitesse de croissance est plus lente que celles rapportées par synthèse hydrothermale en milieu clos par Amin [93] ou Schlur [96], mais notre système à l'avantage de pouvoir être réalisé avec peu de matériel et dans des conditions très simples.

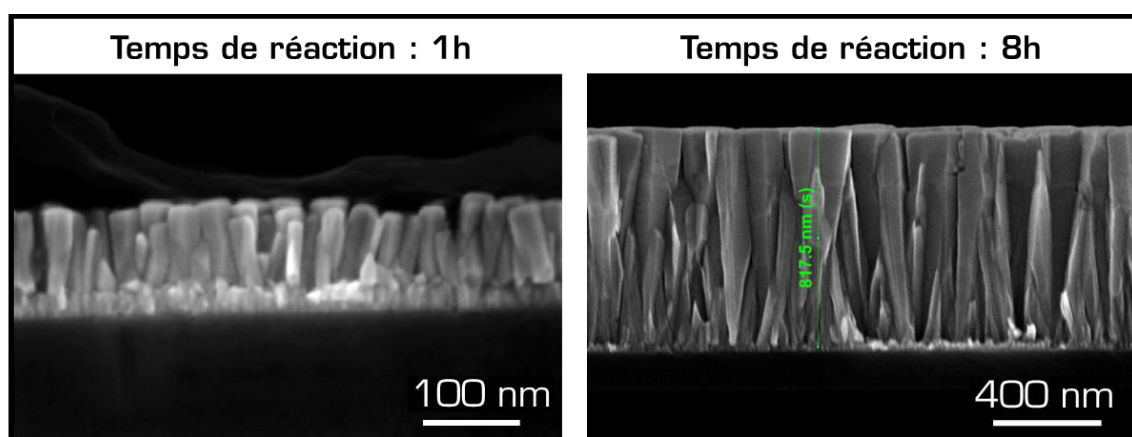


Figure III-12. Photographies MEB de nano-fils de ZnO pour une synthèse hydrothermale par chauffage avec une plaque chauffante pour 1 heure de réaction (à gauche) et 8 heures de réaction (à droite).

Le mécanisme de croissance des fils étant le même que celui observé auparavant, nous pouvons donc envisager la réalisation de telles structures dans des membranes poreuses en fibre de verre.

### III.1.1.2.2. Synthèse sur substrats poreux

Les membranes en fibres de verre sont des membranes qui, au contraire de celles en alumine poreuse, n'ont pas d'organisation régulière. Il s'agit de fibres de différentes tailles entremêlées et dont la taille des pores moyens est de l'ordre de la dizaine de micromètres. L'image de gauche de la Figure III-13 montre une membrane vue du dessus telle que reçue du

fournisseur. L'image centrale de la Figure III-13 confirme la conformalité et l'homogénéité du procédé ALD lors de la réalisation du film de ZnO catalytique. Etant donné que ce film a pu être déposé à l'intérieur d'une membrane méso-poreuse, il semblait assez évident que ce procédé soit applicable pour une membrane macro-poreuse. La synthèse hydrothermale à 80°C pour un temps de réaction de 8 heures a mené aux résultats présentés sur l'image de droite de la Figure III-13.

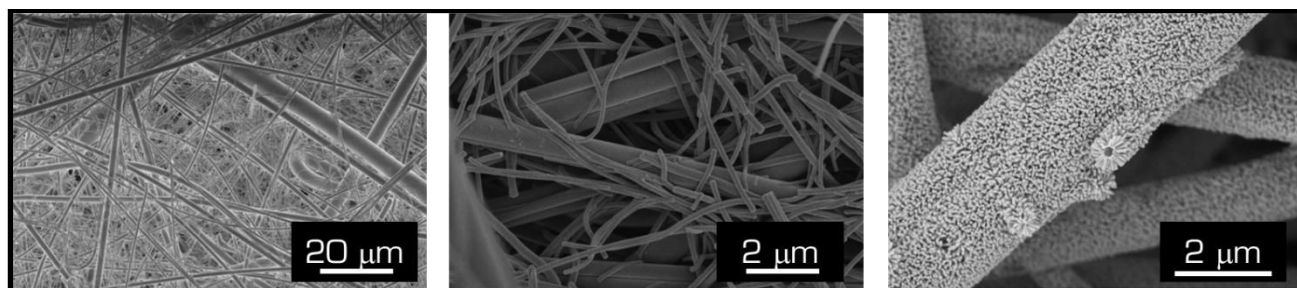


Figure III-13. Photographies MEB d'une membrane de fibres de verre (à gauche), d'une membrane de fibres de verre recouverte d'un film de ZnO catalytique (au centre) et d'une membrane de fibres de verre recouverte de nano-fils de ZnO synthétisés par procédé hydrothermal (à droite).

Des nanostructures de type nano-fils d'un diamètre d'environ 50 nm pour une longueur de l'ordre de 300 nm apparaissent de manière homogène sur les fibres de la membrane (la longueur et la largeur des nano-fils sont mesurées à partir d'images MEB). A priori, le fait que les fils soient présents tout autour de chaque fibre démontre la bonne pénétration et régénération des précurseurs à l'intérieur de la membrane, ce qui n'était pas le cas pour les membranes méso-poreuses. Une image MEB enregistrée avec une mise au point sur les fibres en profondeur de la membrane montre, Figure III-14, la présence de fils même en profondeur. Nous pouvons donc confirmer la possibilité de croissance de nanostructures de type nano-fils de ZnO sur les fibres d'une membrane macro-poreuse par procédé hydrothermal.

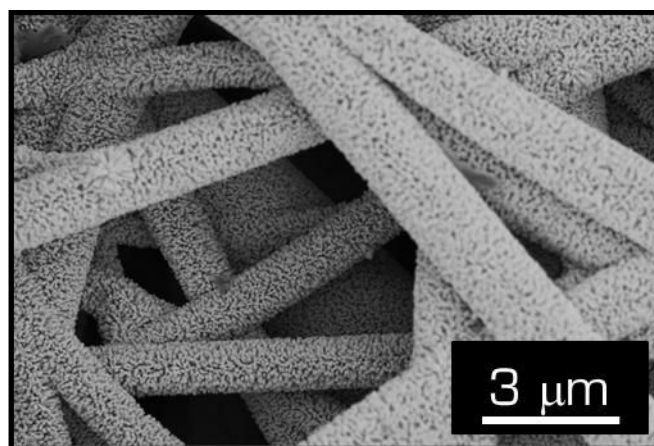


Figure III-14. Photographie MEB d'une membrane de fibres de verre recouverte de nano-fils de ZnO synthétisés par procédé hydrothermal mettant en évidence la présence de nano-fils sur les fibres en profondeur.



Enfin, nous validons notre hypothèse selon laquelle l'impossibilité de croissance de nano-fils dans les pores mésoporeux résulte d'une non diffusion des précurseurs dans les pores avec les paramètres d'agitation utilisés. Ainsi, afin de pallier à ce problème technique il est nécessaire d'envisager une nouvelle source d'homogénéisation du milieu réactionnel. La solution ne semble pas pouvoir provenir d'une agitation mécanique avec un barreau aimanté. Une possibilité pourrait résider dans l'utilisation d'ultra-sons. En effet, les ultra-sons ont comme propriété de permettre une homogénéisation rapide et efficace de molécules ou même systèmes colloïdaux dans un solvant tel que l'eau [97],[98].

### **III.1.1.3. Synthèse de ZnO par ultra-sons**

#### **III.1.1.3.1. Synthèse sur des substrats plans**

Pour valider le procédé de croissance de nano-fils de ZnO assisté par ultra-sons à l'intérieur des membranes d'alumine méso-poreuses, nous avons, tout comme pour chacune des autres techniques étudiées précédemment, réalisé des dépôts sur substrat plan afin de s'assurer de la pertinence de notre approche. Les paramètres de la synthèse sont calqués sur ceux utilisés lors de la synthèse hydrothermale, la seule différence étant l'ajout d'une sonde ultrasonique, trempant dans le milieu. Sachant que la concentration influe sur la taille des fils, une solution de  $0,25 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  a été préparée, afin d'aboutir à des fils fins, comme dans le cas de la technique micro-onde. Les structures obtenues après 1 heure de réaction sont présentées sur la Figure III-15a. On distingue la présence de nano-fils de ZnO dont le diamètre est inférieur à 20 nm mais dont la dispersion en taille est très importante. La taille des nano-fils présents en surface varie de 50 nm jusque 350 nm, avec une fréquence plus importante vers 100 nm (Figure III-15b). Un comportement similaire a été observé dans les travaux de Warule *et al.* [99], où la croissance de nano-fils semble aussi inhomogène à la surface de leur substrat de silicium. Les auteurs ont expliqué ce phénomène par la présence d'ultra-sons pouvant avoir pour effet la rupture du fil en formation.

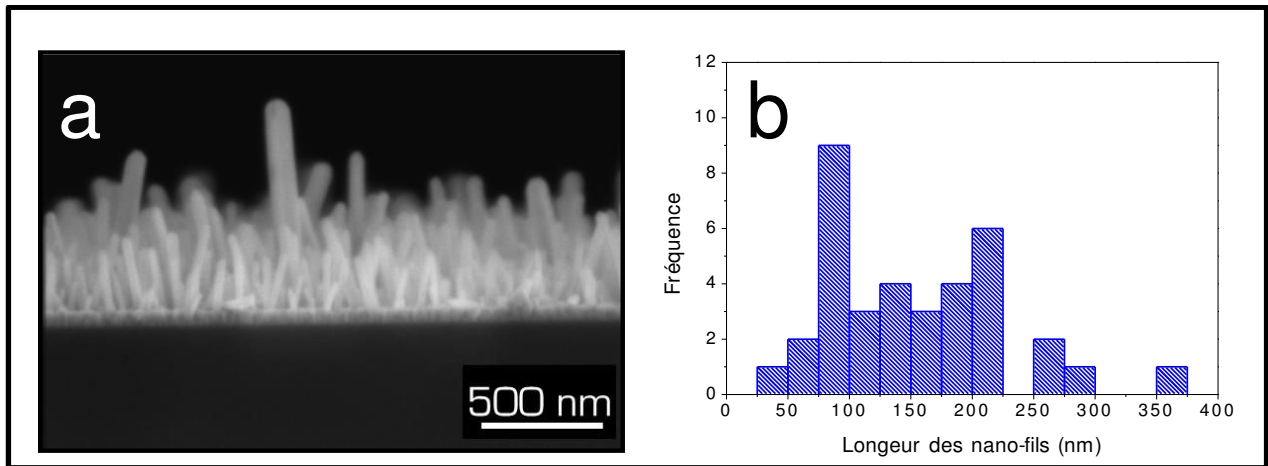


Figure III-15. Photographie MEB de nano-fils de ZnO pour une synthèse hydrothermale de 8 heures assistée par ultra-sons (a); distribution statistique de la longueur des nano-fils de ZnO (b).

Nous validons par cette expérience le fait que les ultra-sons favorisent également la croissance de nano-fils à la surface du substrat. En remplaçant l'agitation mécanique par une homogénéisation sous ultra-sons, nous aboutissons à la synthèse de nano-fils dont une grande majorité possède une taille inférieure à celle des pores des membranes méso-poreuses utilisées (200 nm). Le transfert de ce procédé vers les membranes poreuses semble donc pertinent.

### III.1.1.3.2. Synthèse sur substrats mésoporeux

Avec des ultra-sons pour homogénéiser la solution et permettre la migration des réactifs dans la membrane méso-poreuse, nous avons étudié la croissance de nano-fils de ZnO dans une membrane d'alumine poreuse. Après avoir laissé tremper la membrane dans la solution afin de mouiller l'intégralité des pores, la même expérience que sur les substrats planaires a été réalisée. Nous observons sur la Figure III-16 les structures obtenues dans la membrane d'alumine.

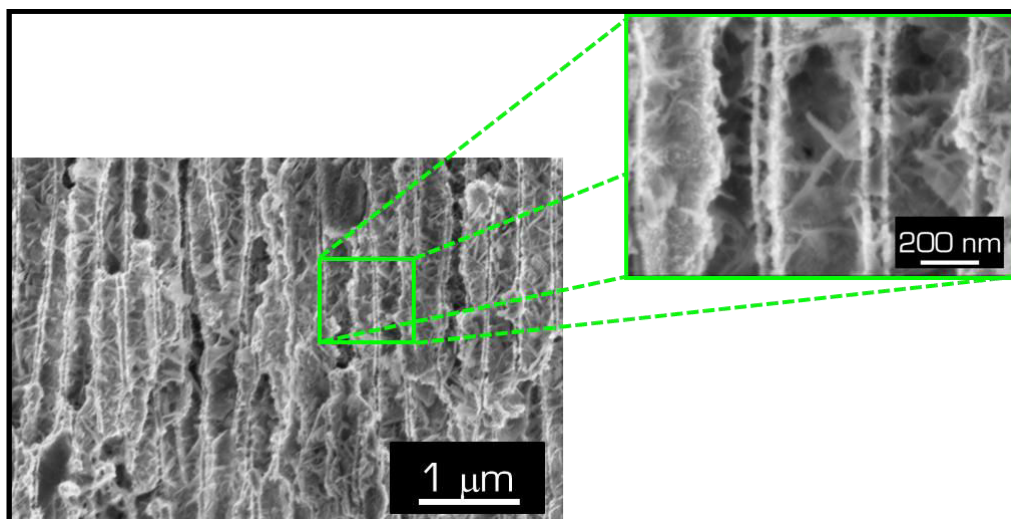


Figure III-16. Photographies MEB en coupe d'une membrane d'alumine poreuse après procédé de synthèse hydrothermal assisté par ultra-sons.

Malgré l'utilisation d'ultra-sons, aucun nano-fil n'est synthétisé à l'intérieur des pores. Par contre la présence de structures non définies, telles que des plaques fines est observée.

Si différentes synthèses par voie liquide sont valables pour le développement de nano-fils sur substrats plans ou macroporeux, il n'est pas possible de transférer ces méthodes vers des pores plus petits, inférieurs à 200 nm de diamètre. La synthèse par voie liquide est plus particulièrement adaptée au traitement d'échantillons de grandes tailles plans ou possédant une porosité suffisamment importante pour permettre la diffusion et régénération des espèces au cœur de la membrane.

Suite à ces premières conclusions, il est primordial de caractériser les propriétés physico-chimiques des structures obtenues.

#### **III.1.1.4. Caractérisation physique et chimique de structures préparées par voie liquide**

Comme il l'a été décrit lors du Chapitre I, le ZnO synthétisé par voie liquide à basse température possède généralement de nombreux défauts dans sa structure cristalline. Ces défauts sont potentiellement intéressants pour promouvoir la photocatalyse dans le domaine du visible grâce à leur absorption entre 400 et 800 nm.

Nous allons donc caractériser nos structures d'un point de vue physico-chimique, afin de déterminer la structure et la composition chimique du ZnO, ainsi que ses propriétés optiques. Nous avons remarqué qu'à une température de croissance donnée, les propriétés chimiques et

physiques des fils synthétisés par synthèse solvothermale classique ou hydrothermale assistée par micro-ondes étaient identiques (même composition chimique, même structure, même propriétés optiques). Nous nous focaliserons dans cette partie sur les matériaux réalisés par la voie solvothermale, car elle permet le développement de ZnO dans les membranes macroporeuses en fibre de verre. Ainsi, nous allons décrire l'ensemble des propriétés physico-chimiques pour les nano-fils de ZnO synthétisés dans ces membranes.

#### III.1.1.4.1. Caractérisation chimique

Une analyse de composition élémentaire comme l'EDX nous révèle, sur la Figure III-17, la présence d'oxygène, avec le pic à 0,5 keV correspondant à l'émission de sa raie  $K\alpha$ . Du zinc apparaît également, avec des contributions à 1 keV pour sa raie  $L\alpha$ , à 8,62 keV pour sa raie  $K\alpha$  et 9,66 keV pour sa raie  $K\beta$ .

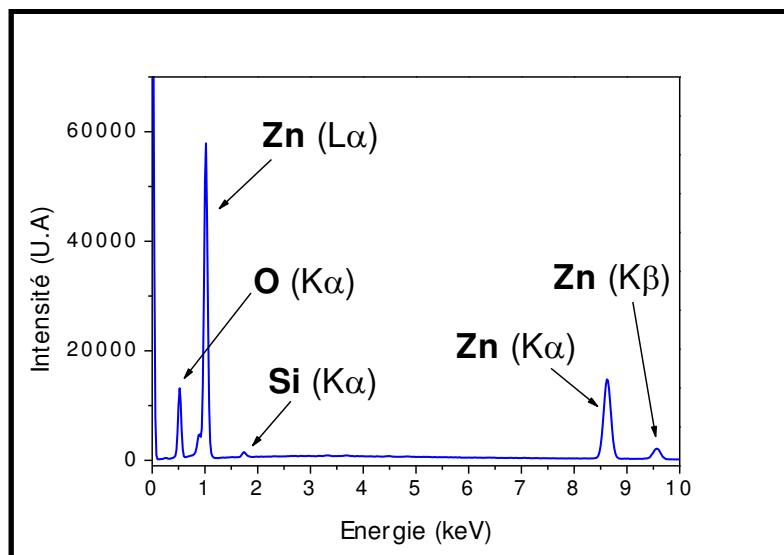


Figure III-17. Spectre EDX de nano-fils de ZnO synthétisés en phase liquide (enregistré avec une tension d'accélération de 20 kV).

Ainsi, nous confirmons par analyse EDX que la chimie du matériau synthétisé par le procédé en phase liquide est bien constituée de zinc et d'oxygène. Il est intéressant de noter que nous n'observons quasiment pas de carbone (un très petit pic peut être distingué vers 0,27 keV). Ce résultat est assez remarquable étant donné que les procédés basses températures mènent souvent à une incorporation importante de carbone comme contaminant [100],[101]. De plus, la signature chimique du substrat apparaît très faiblement, avec le pic correspondant à l'émission de la raie  $K\alpha$  du silicium vers 1,74 keV. Cette information prouve l'homogénéité

de la croissance des nano-fils qui recouvrent la quasi intégralité de la membrane en fibre de verre, tout du moins sur la zone et la profondeur analysées.

Le ZnO synthétisé ayant pour finalité de promouvoir une réaction de dégradation photocatalytique, il est nécessaire de caractériser plus finement sa surface. L'analyse XPS des nano-fils donne accès à deux informations différentes. La première est, comme pour l'EDX, une information sur la composition élémentaire. La seconde est une indication sur l'état d'oxydation des éléments analysés. La composition élémentaire de nos films analysée par XPS est résumée dans le Tableau III-1. Avec cette technique d'analyse, on retrouve la présence de zinc et d'oxygène comme dans le cas de l'EDX, en revanche la présence de carbone est importante, de l'ordre de 29%. Le fait que le carbone soit détecté par XPS et moins par EDX indique que le carbone est présent comme contaminant de surface provenant de l'atmosphère ambiante. Les composés carbonés contaminant la surface sont à l'origine de la sous stœchiométrie en zinc observée par XPS. En effet, des composés tels que du CO<sub>2</sub> adsorbés en surface faussent la détermination de la stœchiométrie en zinc et oxygène composant réellement les nano-fils.

Tableau III-1. Résultats de l'analyse XPS des nano-fils de ZnO synthétisés par voie liquide.

Elément	% atomique (±1%)
Zn	29
O	43
C	28

L'analyse du pic XPS à haute résolution correspondant à l'orbitale 2p du zinc apparaît sur la Figure III-18. Les pics à haute résolution nous informent sur l'état d'oxydation de l'élément analysé. Le zinc composant les nano-fils créés montre un pic à 1045,31eV attribué au couplage spin-orbite de 1/2 et un autre à 1022,21 eV correspondant au couplage spin-orbite de 3/2. La différence d'énergie entre les deux couplages spin-orbite est de 23,08 eV, caractéristique d'une liaison Zn-O dans une structure hexagonale wurtzite [102]. De plus, la forme des pics, de types Gaussien-Lorentzien sans épaulement et avec une faible largeur à mi-hauteur, indique clairement qu'une seule contribution de liaison apparaît dans le matériau : la liaison Zn-O.

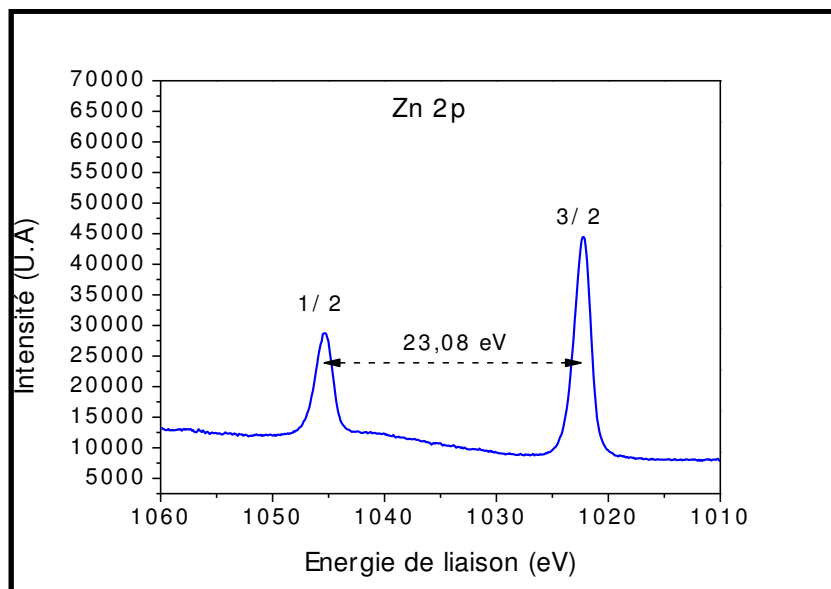


Figure III-18. Spectre XPS du pic Zn2p enregistré à haute résolution sur des nano-fils de ZnO synthétisés par voie liquide.

Ayant caractérisé d'un point de vue chimique les fils formés, et confirmé la chimie du ZnO, nous allons maintenant étudier leurs propriétés cristallines et optiques.

#### III.1.1.4.2. Caractérisation physico-chimique

La structure cristallographique de nos systèmes a été étudiée par diffraction des rayons X. La Figure III-19 montre les structures obtenues lors de la croissance du film catalytique de ZnO, de nano-fils à basse température et de nano-fils après un recuit sous vide (3 mBar) à 600°C. Pour chacun des trois échantillons, nous retrouvons une structure hexagonale wurtzite, avec les pics correspondant aux plans (100) à 31,75°, (002) à 34,45°, (101) à 36,25°, (102) à 47,55° et (110) à 56,55°

Cette mesure est bien en accord avec les résultats XPS précédents. Pour le film catalytique de ZnO, les pics sont de faible intensité à cause de la faible épaisseur du dépôt. En ce qui concerne les nano-fils de ZnO, on constate que l'intensité des pics augmente significativement après le recuit. Ce résultat s'explique par une meilleure cristallinité du ZnO après recuit suite à l'élimination de possibles défauts cristallins. Il est intéressant de noter que sur aucun des spectres de diffraction une orientation préférentielle apparaît. Or, en développant des nano-fils, nous pourrions nous attendre à une orientation préférentielle selon le plan (002). Ce phénomène est dû à la forme cylindrique des fibres de verre permettant l'exposition de chaque plan cristallographique aux rayons X.

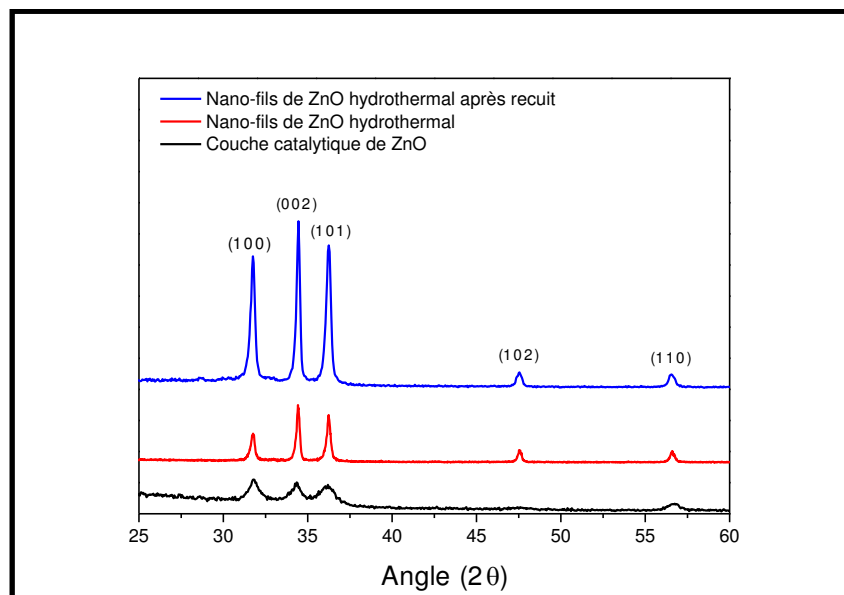


Figure III-19. Diffractogrammes de nano-fils de ZnO synthétisés par voie liquide.

L'analyse de la photoluminescence des nano-fils préparés par voie liquide avec ou sans recuit a mené aux spectres enregistrés sur la Figure III-20.

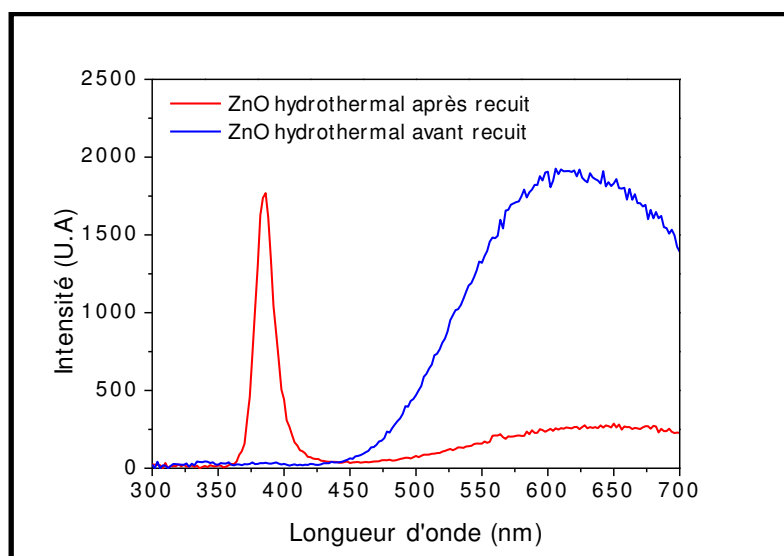


Figure III-20. Spectres de photoluminescence des nano-fils de ZnO synthétisés par voie liquide.

Les nano-fils synthétisés à basse température émettent une large bande dans le domaine du visible entre 500 et 700 nm. En revanche, aucun pic intense n'est présent vers 380 nm. En d'autres termes, on ne détecte aucune recombinaison excitonique, mais la présence de défauts dans le matériau ou à sa surface est vérifiée. Après recuit sous vide (3 mBar) à 300°C, un pic étroit et très intense apparaît à 380 nm et l'intensité de la large bande dans le visible diminue très fortement, jusqu'à sa quasi disparition. On en conclut qu'après recuit, les défauts présents

sont éliminés du matériau, ce qui a pour effet de promouvoir la recombinaison des excitons et a donc pour conséquence l'apparition du pic à 380 nm. L'élimination des défauts est confirmée par la disparition de la bande dans le visible. La présence de défauts émettant dans le domaine du visible dans le ZnO n'est pas forcément néfaste pour une application en photocatalyse. Guo, *et al.* ont par exemple mis en évidence une activité photocatalytique du ZnO dans le domaine du visible grâce à une réduction du « gap » électronique induit par la présence de défauts natifs intrinsèques à la synthèse à basse température [103]. De même, Wang *et al.* sont parvenu à dégrader du 2,4-dichlorophenol sous lumière visible avec des nanoparticules de ZnO comme catalyseur. Ils ont attribué l'activité de leur matériau dans le visible à la présence de lacunes en oxygène [28] réduisant le « gap » électronique. L'ingénierie des défauts présents dans le « gap » du ZnO semble donc une possibilité pour favoriser l'absorption de la lumière dans le visible et promouvoir ainsi la photocatalyse. Cependant, il est très difficile de contrôler la quantité et la nature des défauts dans le matériau pour favoriser la photocatalyse. En effet, si le phénomène de recombinaison des électrons et trous est trop important, notamment en présence de nombreux défauts pouvant les piéger, la photocatalyse peut en être altérée [104].

Il est reconnu que le ZnO synthétisé à basse température par voie liquide possède de nombreux défauts [105], [106], et c'est pour cette raison qu'il est nécessaire de réaliser des étapes de recuits pour les éliminer. Pour ces raisons, le développement d'un procédé de synthèse, à plus hautes températures, autre que celui en voie liquide peut être intéressant selon les applications recherchées.

### **III.1.1.5. Conclusion partielle**

Nous avons vu au cours de cette partie qu'il est possible de réaliser des nano-fils de ZnO à basse température par voie liquide selon différents procédés comme la synthèse hydrothermale classique (avec une plaque chauffante comme source de chaleur), ou assistée par micro-ondes ou ultra-sons. Des nano-fils de différentes tailles et épaisseurs peuvent être préparés en faisant varier le temps de réaction ou encore la concentration initiale des réactifs. Il a été mis en avant le fait que la croissance de nano-fils sur substrats plans et macroporeux était possible, mais que dans le cas de membranes méso-poreuses la mauvaise diffusion des réactifs dans les pores empêchait la croissance des nano-fils, quelle que soit la méthode utilisée. La caractérisation des nano-fils a montré la présence d'une structure de type ZnO



hexagonale wurtzite possédant un certain nombre de défauts mis en évidence par photoluminescence. Il a été montré que le recuit de ces fils, synthétisés à basse température, permettait l'élimination de ces défauts favorisant les propriétés d'émissions excitoniques ainsi qu'une meilleure cristallisation du ZnO.

Afin de réaliser la croissance de structures de ZnO dans des membranes méso-poreuses, une alternative intéressante à la synthèse en voie liquide est la synthèse en phase gazeuse. Différentes techniques peuvent être abordées afin de réaliser des fils ou des films de ZnO, comme l'ALD, déjà mentionnée pour la réalisation des films catalytiques, ou la MOCVD, permettant le développement de structures de ZnO de hautes qualités chimiques et structurales.

Dans la prochaine partie de ce chapitre, nous étudierons donc la croissance de nano-structures de ZnO en phase gazeuse.

### **III.1.2. Méthodologie de synthèse de ZnO en voie gazeuse**

Parmi les différents procédés en phase gazeuse existants, nous avons choisi de travailler avec deux techniques : L'ALD et la MOCVD. L'ALD est un choix qui semble évident vu la possibilité qu'offre cette technique pour réaliser des films dans des pores extrêmement petits. La MOCVD a elle été envisagée pour favoriser la croissance de nano-fils par rapport aux nano-films. Comme il a été décrit lors du Chapitre I, des nano-fils de ZnO ont déjà été réalisés par MOCVD, néanmoins la synthèse de telles structures dans des membranes méso-poreuses n'a jamais été réalisée. Nous aborderons donc cette partie en étudiant dans un premier temps les dépôts de nano-films réalisés par ALD. Nous caractériserons ces différents films et verrons une stratégie innovante qui a été envisagée pour permettre la croissance de structures différentes des films par ALD. Puis dans un second temps, nous nous concentrerons sur le procédé MOCVD afin d'étudier le développement et la caractérisation de nano-fils par cette technique. La Figure III-21 synthétise la méthodologie envisagée pour la synthèse de ZnO en phase gazeuse.

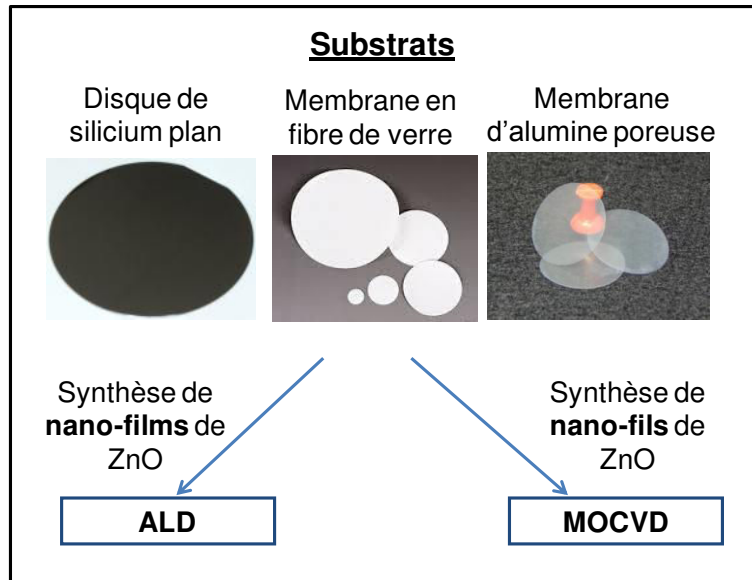


Figure III-21. Principe de la méthodologie de synthèse du ZnO en phase gazeuse.

### III.1.2.1. Synthèse de ZnO par ALD

Le développement de nano-films par ALD est très largement étudié dans la littérature [107],[108],[109],[110]. Cette technique est attrayante pour les raisons citées précédemment, à savoir la conformalité du dépôt ainsi que les températures de travail plus faibles que les autres procédés CVD. Nous avons déjà mentionné à multiples reprises l'utilisation d'un dépôt ALD dans le cas de la croissance de couches catalytiques pour la synthèse hydrothermale. Ce dépôt est le résultat d'une étude réalisée en amont que nous allons décrire ci-après.

#### III.1.2.1.1. Synthèse de ZnO ALD sur substrats plans

Comme dans le cas du développement des nano-fils par voie liquide, une première étape du développement du procédé ALD est réalisée sur substrats plans afin d'identifier l'impact des paramètres de déposition sur les films.

##### III.1.2.1.1.1. Gamme de température applicable

Le précurseur utilisé est le diéthyle zinc (DEZ), une molécule très réactive au contact de l'humidité. La formation de ZnO avec le DEZ comme précurseur peut être obtenue à température ambiante [111]. En revanche, des expériences préalables sont nécessaires pour

estimer la température de travail maximale avec ce précurseur. En injectant le précurseur dans la chambre de réaction à différentes températures, nous pouvons suivre la stabilité du DEZ en analysant les sous-produits de dégradation évacués vers la pompe à vide. Une analyse de gaz par spectrométrie de masse a été placée à la sortie du réacteur, juste avant la pompe. Ainsi, nous pouvons suivre en temps réel la stabilité du DEZ en fonction de la température. Il est connu dans la littérature que les sous-produits de thermolyse du DEZ résultent d'une rupture de la liaison Zn-C pour former les molécules suivantes :  $C_2H_6$ ,  $C_2H_4$  et  $H_2$  [112]. Ainsi, nous avons suivi l'évolution de la concentration relative de  $C_2H_4$  présent à la sortie du réacteur. Les résultats sont portés sur la Figure III-22.

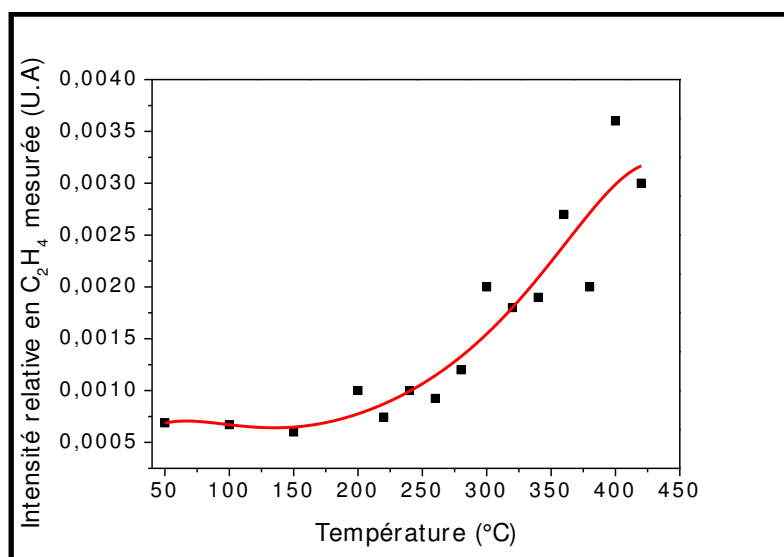


Figure III-22. Evolution de la contribution en  $C_2H_4$  en fonction de la température.

En dessous de  $250^\circ C$ , le signal correspondant à la présence de  $C_2H_4$  est quasi nul, ce qui indique que le DEZ est stable dans ces conditions. En revanche, à partir de  $250^\circ C$  la contribution en  $C_2H_4$  augmente fortement d'un facteur 3. Nous pouvons donc en conclure que le DEZ est thermiquement stable jusque  $250^\circ C$ . En conséquence, la gamme de températures appliquées pour l'analyse de la croissance de nano-films de ZnO sur substrat plan a été limitée à  $250^\circ C$ .

#### III.1.2.1.1.2. Influence du temps de pulse des réactifs

Une étape importante dans le procédé de synthèse ALD est la bonne saturation de la surface en précurseur. En cas de non saturation, un film inhomogène ou des particules risquent d'être formés. Pour déterminer les paramètres de saturation nous avons fait varier les

temps de pulses en précurseur en fixant tous les autres paramètres. On voit clairement sur la Figure III-23, que pour tous les temps de pulses utilisés, à la fois pour le DEZ ou l'eau (qui joue ici le rôle d'oxydant), nous avons formé un dépôt uniforme et de même épaisseur.

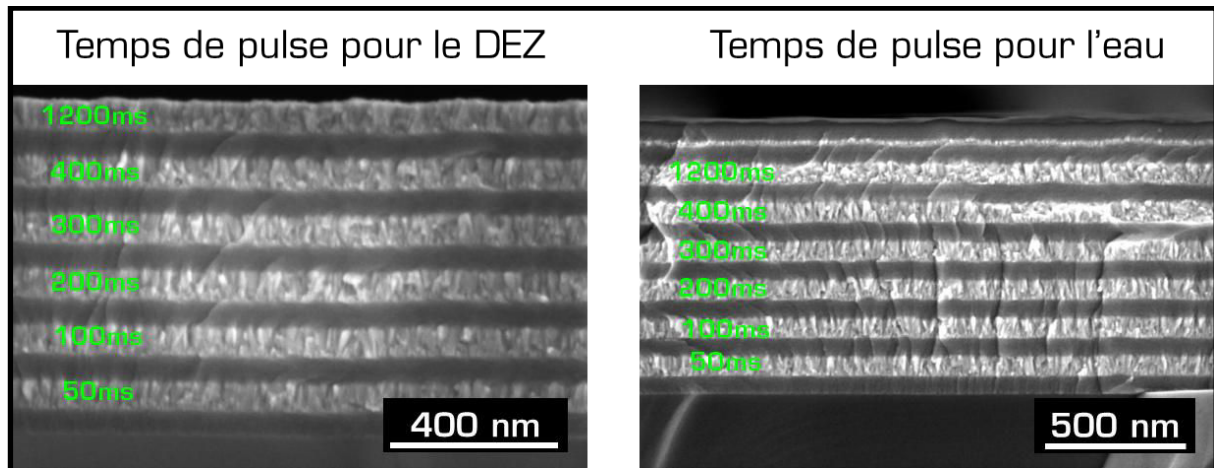


Figure III-23. Photographies MEB en coupe d'un dépôt multi-couches de ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> réalisé à différents temps de pulses pour le DEZ (à gauche) et l'eau (à droite). Le dépôt a été réalisé à 180°C pour 500 cycles.

Ainsi, le régime ALD est vérifié même pour des pulses aussi rapides que 50 ms (limite de l'équipement). Ce résultat n'est pas surprenant étant donné l'importante pression de vapeur saturante du DEZ et de l'eau à 25°C (respectivement 21 mBar [113] et 30 mBar [114]). En conséquence, même à des temps très courts, l'ensemble de la surface du réacteur et de l'échantillon est saturé en précurseur.

#### III.1.2.1.1.3. Influence du nombre de pulses

Le principe d'un dépôt ALD est la croissance d'un film couche atomique par couche atomique. Ainsi, dans un régime ALD parfait l'épaisseur doit être proportionnelle au nombre de cycles. L'épaisseur du film de ZnO en fonction du nombre de cycles a été suivie grâce à une microbalance à quartz, qui a permis de trouver une relation linéaire entre l'épaisseur du film en fonction du nombre de cycles. A partir de la Figure III-24, nous pouvons estimer qu'à 180°C, la croissance de ZnO est de l'ordre de 0,25 nm par cycle. La linéarité de l'épaisseur en fonction du nombre de cycles est bien vérifiée par la régression linéaire montrant une droite de coefficient de corrélation  $r^2$  de 0,998, ce qui confirme bien le régime ALD de notre procédé. La vitesse de croissance de ZnO par ALD peut être dépendante des précurseurs choisis pour la réaction. Le diméthyle zinc (DMZ) et diéthyl zinc (DEZ) sont principalement

utilisés pour leur forte réactivité et leur importante volatilité. Dans sa revue, Tynell rapporte différentes valeurs de croissance du ZnO avec le DEZ et DMZ. Les vitesses de croissance relevées pour le DEZ et DMZ sont comprises entre 0,05 et 0,4 nm par cycles, avec des valeurs moyennes autour de 0,2 - 0,3 nm par cycle [108]. Nos résultats ne montrent donc pas une amélioration particulière du procédé de synthèse du ZnO, mais ils sont tout à fait comparables et compétitifs par rapport à la littérature.

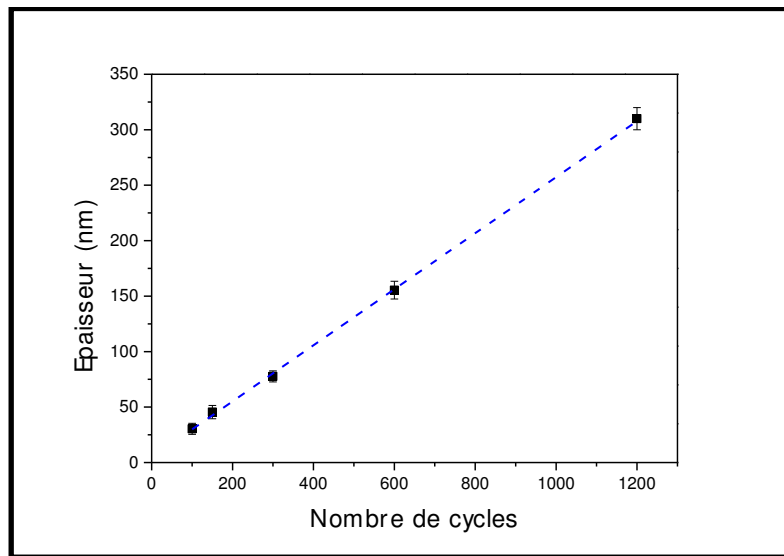


Figure III-24. Evolution de l'épaisseur du film de ZnO déposé par ALD en fonction du nombre de cycles. La réaction est réalisée à 180°C.

#### III.1.2.1.1.4. Influence de la température et caractérisation physico-chimique des nano-films de ZnO

Le procédé ALD est réputé pour permettre la croissance de films à basses températures, jusqu'à température ambiante [115],[116],[117]. Néanmoins, la température est un paramètre extrêmement influant sur les propriétés physico-chimiques des structures formées. C'est pourquoi dans cette partie nous ne pouvons pas dissocier les propriétés des films de la température de croissance. Nos expériences ont été réalisées sur une gamme de températures de 50°C jusqu'à 250°C, température maximum avant thermolyse du DEZ. L'épaisseur des films a été fixée à 100 nm, afin qu'ils soient assez épais pour être analysés. La morphologie des films pour différentes températures de synthèse est représentée sur la Figure III-25.

On voit, pour chacune des températures de croissance, des films homogènes recouvrant l'intégralité du substrat et composés de grains compacts. En dessous de 150°C, les grains sont sphériques alors qu'au-dessus ils sont allongés. La rugosité de surface, mesurée grâce à une analyse AFM, n'évolue pas de manière significative, avec une rugosité moyenne de 11 nm à

basse température contre 20 nm à 250°C. De la même façon, la surface spécifique estimée par AFM ne varie pas, comme l'indique les valeurs très similaires présentées dans le Tableau III-2.

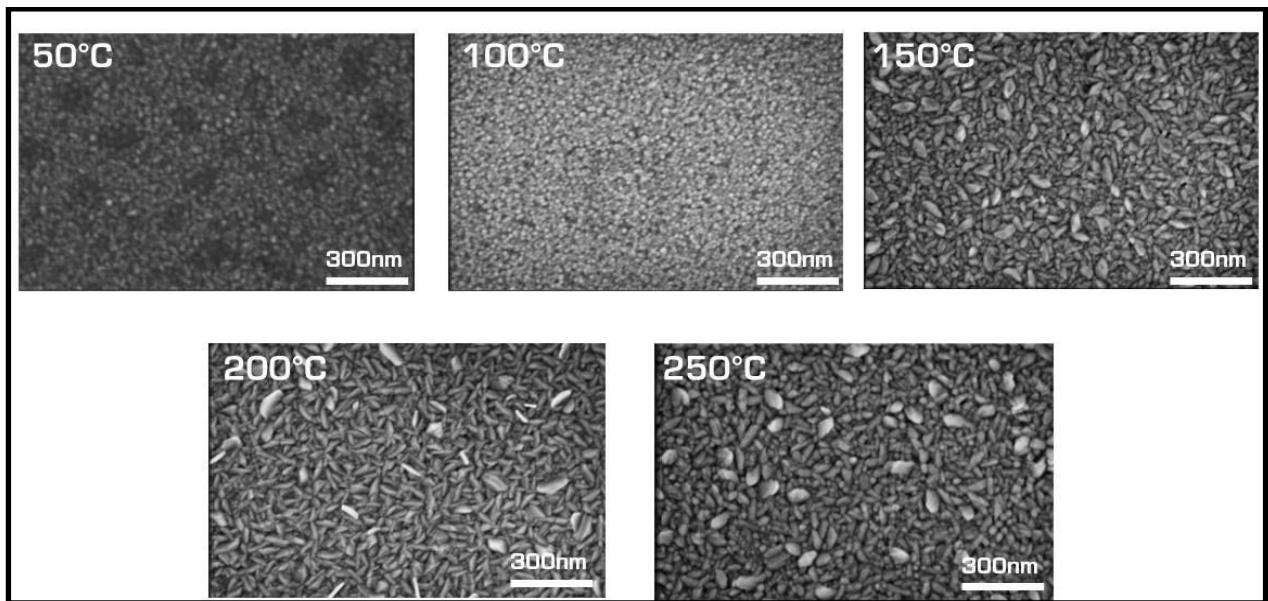


Figure III-25. Photographies MEB de la surface des nano-films de ZnO pour différentes températures de croissance par ALD.

Tableau III-2. Surfaces spécifiques des films de ZnO estimées par AFM.

Température de croissance du ZnO (°C)	Surface spécifique estimée à partir d'une surface de 1cm <sup>2</sup> (en cm <sup>2</sup> )
50	1,02
100	1,01
150	1,02
200	1,07
250	1,04

Si les films créés ne semblent pas très différents d'un point de vue morphologique, il en est tout autre d'un point de vue des propriétés physico-chimiques. Les propriétés de photoluminescence des nano-films de ZnO synthétisés à différentes températures sont montrées sur la Figure III-26. A basse température, le spectre d'émission des films est similaire à celui obtenu avec les nano-fils réalisés par voie liquide, c'est à dire que l'on retrouve une forte émission dans le domaine du visible due aux défauts dans le matériau, mais que la bande dans l'ultra-violet, due à la recombinaison excitonique, n'apparaît pas.

Ce comportement n'est plus vrai lorsque la température de synthèse augmente. En effet, plus la température augmente, plus l'intensité de la bande dans le visible diminue et plus l'intensité de la bande dans l'ultra-violet augmente. Ces propriétés de luminescence traduisent

une diminution de la quantité de défauts optiquement actif dans le ZnO synthétisé à haute température.

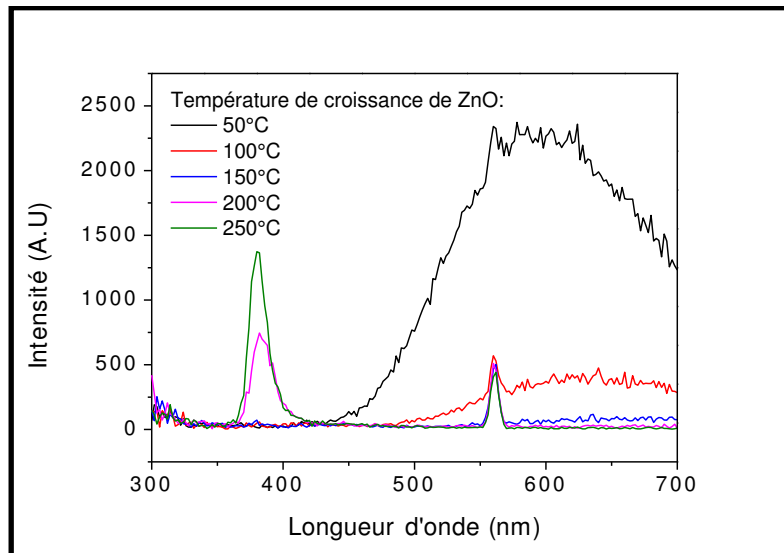


Figure III-26. Spectres de photoluminescence de films de ZnO synthétisés par ALD à différentes températures.

Pour vérifier l'éventuelle présence de défauts dans le film de ZnO, nous avons réalisé des analyses par XPS. Le pic correspondant à l'orbitale 1s de l'oxygène enregistré à haute résolution, représenté sur la Figure III-27a, montre un pic avec un épaulement vers 532 eV. En déconvoluant ce pic, il est possible de voir deux contributions apparaître: une centrée à 530,5 eV, attribuable à la liaison Zn-O et une centrée à 532,3 eV, attribuable à la liaison Zn-(OH). Les contributions relatives de la liaison Zn-(OH) et Zn-O en fonction de la température de croissance sont représentées sur la Figure III-27b. On voit très clairement, qu'avec l'augmentation de la température, la contribution de la liaison Zn-(OH) diminue au profit de la liaison Zn-O. Nous confirmons donc par XPS la présence d'impuretés d'hydrogène au sein du matériau. Durant une croissance ALD, l'état de surface du film évolue pour chaque cycle en fonction du précurseur adsorbé. Après des pulses du précurseur de zinc, la surface est composée de groupements  $-Zn-C_2H_4$ . Après des pulses d'eau, le  $Zn-C_2H_4$  s'oxyde pour former du Zn-OH. Zn-OH réagit avec le DEZ pour former  $-Zn-O-Zn-C_2H_4$ . Ainsi, pour chaque cycle une réaction incomplète entre le DEZ et l'eau peut mener à la formation de défauts de type  $Zn_x-OH_y$  dans le film. Le Zn-OH étant instable à haute température, sa présence est explicable dans les films synthétisés à basse température.

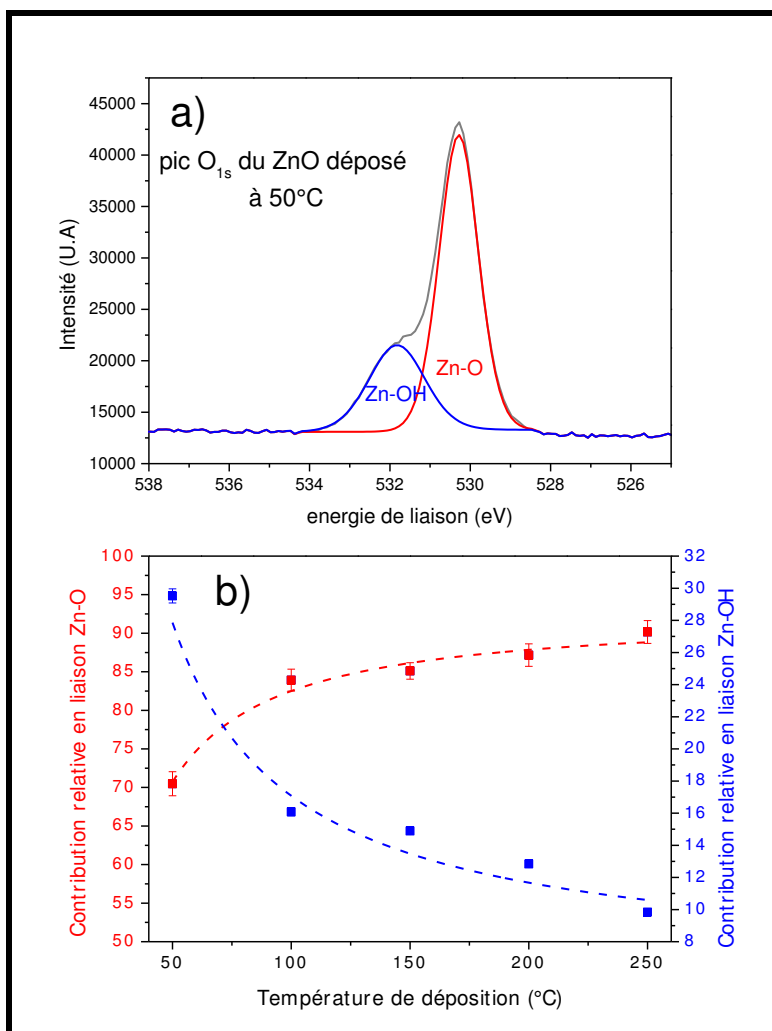


Figure III-27. Spectres XPS du pic 1s de l'oxygène pour un film de ZnO synthétisé à 50°C (a); évolution des contributions relatives des liaisons Zn-O et Zn-OH pour différentes températures de synthèse ALD (b).

Des analyses DRX ont été réalisées afin d'étudier la structure cristallographique des films formés. Les diffractogrammes enregistrés pour chacun des films apparaissent sur la Figure III-28. On remarque que l'intensité générale des pics est plus importante pour les films synthétisés à haute température, traduisant une meilleure cristallinité du matériau. Pour chacun des films, on retrouve une structure hexagonale wurtzite avec les plans caractéristiques (100) à 31,75°; (002) à 34,45° et (101) à 36,25°. A 250°C, les films de ZnO ont une orientation préférentielle en (002) qui n'apparaît pas à plus basse température. Les paramètres de maille de la structure wurtzite ont été calculés à partir de ces diffractogrammes selon la formule II-1.



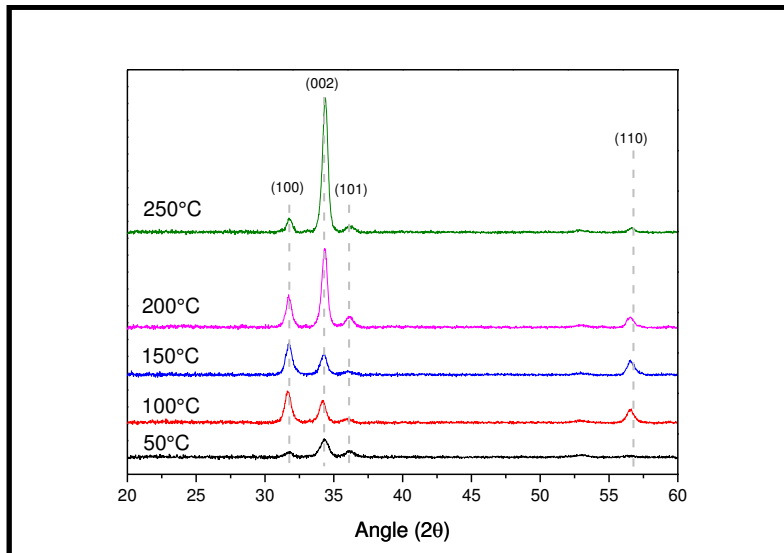


Figure III-28. Diffractogrammes des rayons X de nano-films de ZnO synthétisés par ALD à différentes températures.

Les valeurs obtenues pour les paramètres a, b et c pour la structure wurtzite (Tableau III-3) sont en accord avec celles trouvées dans les bases de données DRX (données JCPDS numéro 75-1526). Il est intéressant de constater que ces paramètres sont invariants en fonction de la température de synthèse.

Tableau III-3. Paramètres de maille pour les films de ZnO synthétisés à basses températures.

Structure hexagonale wurtzite du ZnO		
Température de déposition (°C)	a = b (nm) ( $\pm 0,07$ nm)	c (nm) ( $\pm 0,1$ nm)
50	0,325	0,522
100	0,326	0,524
150	0,325	0,523
200	0,325	0,522
250	0,325	0,521

Les impuretés d'hydrogène présents dans le matériau peuvent apparaître soit sous forme d'hydrogène interstitiel au sein du cristal, soit sous forme d'une matrice  $Zn_x(OH)_y$  entre différentes cristallites de ZnO.

Or, si de l'hydrogène interstitiel était incorporé dans la maille cristallographique, une variation des paramètres de maille devrait être perceptible [118]. La diffraction des rayons X nous amène donc à privilégier la seconde hypothèse selon laquelle les impuretés hydrogène se trouvent sous la forme d'une matrice amorphe de type  $Zn_x(OH)_y$  instable au-delà de 200°C. Nous représentons ce mécanisme de croissance à l'aide d'un schéma (Figure III-29). A basse température, on y aperçoit différentes cristallites de ZnO intégrés dans une matrice amorphe

$Zn_x(OH)_y$ . A plus haute température, les cristallites sont majoritairement orientées selon un plan cristallographique (002) et la phase amorphe a complètement disparue.

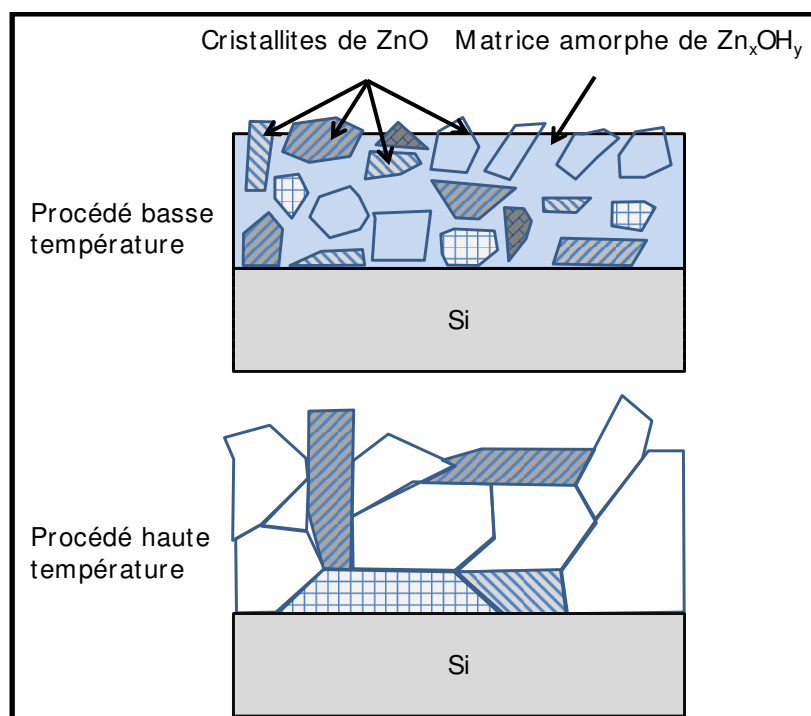


Figure III-29. Représentation du mécanisme de croissance de ZnO par ALD en fonction de la température.

Nous pouvons donc conclure que la croissance de nano-films de ZnO par ALD sur substrats plans est réalisable de la température ambiante jusqu'à 250°C, mais que l'influence de la température est un facteur déterminant concernant les propriétés des films synthétisés. La qualité des films semble bien meilleure à haute température, que ce soit d'un point de vue chimique, optique et structural. De plus, l'avantage de cette technique est que l'on peut parfaitement contrôler l'épaisseur du film en fonction du nombre de cycles utilisés.

Cette technique est normalement transférable vers des substrats poreux possédant des pores de très faibles diamètres. C'est ce que nous allons vérifier dans une partie dédiée aux dépôts sur substrats poreux.

#### III.1.2.1.2. Synthèse de ZnO ALD sur substrats poreux

Lors de cette partie nous allons dans un premier temps rapidement mettre en évidence la transférabilité des dépôts sur substrats plans vers les substrats poreux, pour étudier dans un

second temps quelle technique est à envisager pour favoriser la croissance de nano-fils dans les pores mésoporeux.

Pour travailler sur des substrats poreux, nous avons fixé l'épaisseur du film de ZnO à 20 nm selon le procédé développé sur substrats plans à la température de 180°C. La Figure III-30 montre le film de ZnO synthétisé dans une membrane méso-poreuse et macro-poreuse. Concernant la membrane méso-poreuse (Figure III-30a), il est clair que le film est déposé de manière homogène le long des pores et possède une épaisseur de 20 nm.

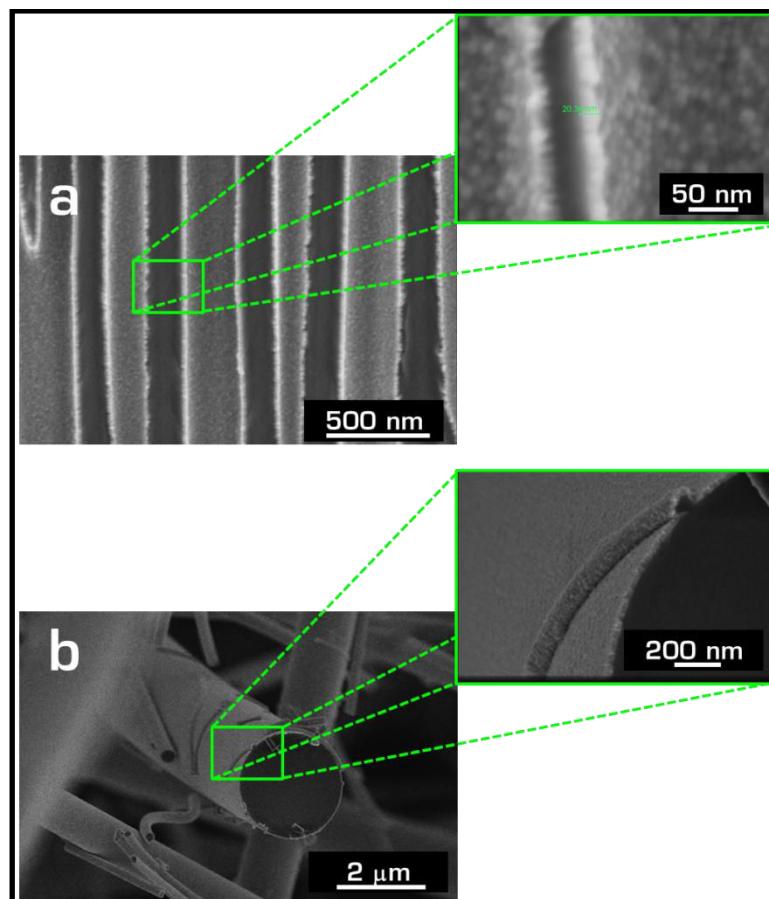


Figure III-30. Photographies MEB en coupe d'un dépôt de ZnO réalisé par ALD dans une membrane méso-poreuse (a) et macro-poreuse (b).

Le comportement est le même pour la membrane macro-poreuse (Figure III-30b), où l'on voit le dépôt d'une épaisseur de 20 nm autour des fibres. Nous validons donc la transférabilité du dépôt ALD vers les membranes poreuses, mais surtout nous montrons la performance de ce procédé pour travailler sur des substrats nano structurés.

Une structure réalisée par la méthode ALD dans un régime de croissance ALD parfait ne peut être qu'un film. Ce phénomène est inhérent au mécanisme de croissance couche atomique par couche atomique. En revanche, il pourrait être imaginable de développer

d'autres types de structures en utilisant un procédé que l'on pourrait qualifier « d'ALD modifié ». Un régime de croissance où le précurseur ne sature pas complètement la surface peut permettre de générer des particules et non un film. Une autre approche, celle que nous avons envisagée, se base sur une réaction chimique de dissolution partielle du film pendant la croissance ALD, opérant comme réaction parallèle de celle de formation. Cette approche n'a été aperçue qu'une seule fois dans la littérature [119],[120], pour la synthèse de TiO<sub>2</sub> dans des membranes méso-poreuses d'alumine (les même que celles que nous utilisons). En utilisant un précurseur chloré tel que le TiCl<sub>4</sub> pour former du TiO<sub>2</sub>, du HCl est relargué chaque demi-cycle suivant la réaction :



L'acide HCl relargué a un temps de résidence dans les pores mésoporeux plus long que sur une surface plane ce qui induit l'attaque chimique du matériau synthétisé suivant la réaction:



Du TiCl<sub>4</sub> est alors relargué dans les pores et peut s'adsorber à nouveau à la surface du film pour recristalliser sous forme de TiO<sub>2</sub>. L'attaque acide sur le film de TiO<sub>2</sub> permet une recristallisation favorisée sur les faces les plus réactives (celles de plus hautes énergies), ici la face orientée (001). Ainsi, le phénomène de cristallisation/dissolution/recristallisation du film permet la croissance anisotrope de structures de TiO<sub>2</sub> pour former des nano-fils. De plus, une passivation des faces latérales (100) et (011) suite à la recombinaison entre deux groupements de surface Ti-OH proches (formation d'un pont Ti-O-Ti) inhibe la croissance selon ces axes, ce qui favorise aussi la croissance selon le plan (001), où la distance entre les groupements de surface Ti-OH est plus grande (donc la recombinaison entre eux n'est pas possible).

Nous proposons d'étudier une approche similaire pour le ZnO. Le précurseur ZnCl<sub>4</sub> n'étant utilisable pour la synthèse de ZnO qu'au-dessus de 450°C (limite maximum de température du réacteur ALD), il n'est pas possible de travailler avec ce précurseur. Toutefois, une alternative pourrait être d'utiliser une solution d'acide chlorhydrique utilisée comme précurseur au lieu de l'eau distillée. En apportant directement l'acide pour attaquer le film pendant l'étape d'injection de l'eau, nous espérons réaliser la même attaque que celle vue dans la publication mentionnée précédemment [119], [120].

Des solutions de différentes concentrations en HCl ont été préparées, et les structures développées lors d'un procédé ALD sont représentées sur la Figure III-31. Les paramètres de déposition sont tels que pour une croissance ALD normale, l'épaisseur doit être de 100 nm.

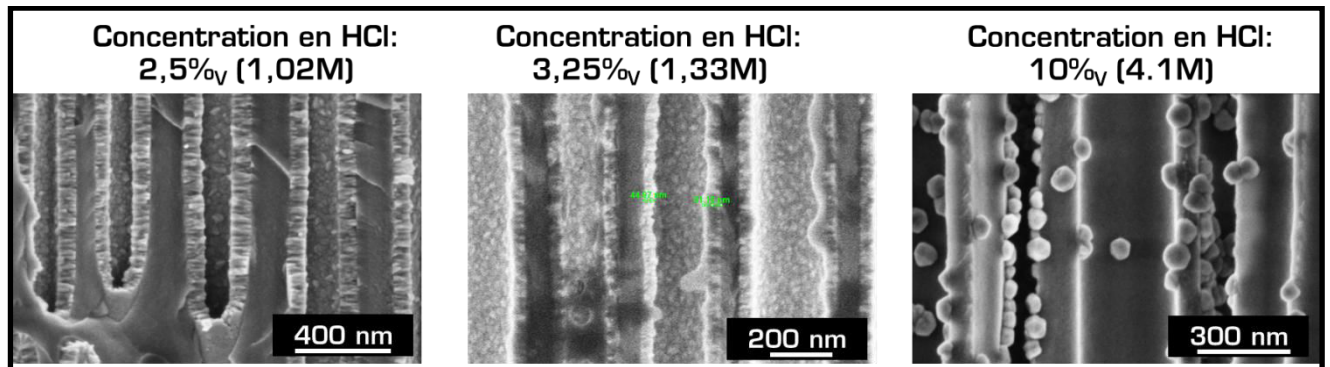


Figure III-31. Photographies MEB en coupe de dépôts de ZnO par ALD avec différentes concentrations d'HCl diluées dans l'eau.

Sur ces images SEM, on aperçoit clairement l'impact de l'acide chlorhydrique sur les structures créées dans les pores. Pour une solution d'HCl de concentration 2,5% en volume, la croissance du film ne semble pas être altérée. En revanche, lorsque la concentration en HCl augmente légèrement (3,25% en volume), l'épaisseur du film diminue, ce qui prouve l'attaque du HCl sur le film de ZnO. Néanmoins, on ne retrouve pas de structures telles qu'un film possédant une rugosité importante ou encore des nano-particules ou nano-fils. A 10% volumique d'HCl dans l'eau, uniquement de grosses particules de forme hexagonale sont observables dans les pores de la membrane. Ce résultat met en évidence le fait qu'il semble possible de jouer sur la concentration en HCl pour synthétiser différents types de structures de ZnO par ALD. Nous n'avons malheureusement pas pu poursuivre nos expériences concernant cette réaction pour causes de limitations techniques. L'acide chlorhydrique étant un acide très agressif envers les métaux, les dommages dans le réacteur, les tuyaux d'extraction des gaz et la pompe à vide étaient trop importants pour continuer à travailler dans ces conditions.

Pour conclure sur le développement de structures de ZnO par ALD, nous avons vu dans un premier temps qu'il est possible de réaliser des dépôts conformes sur tous types de substrats (plans ou poreux) à des températures aussi basses que 50°C. Néanmoins, la température de croissance joue un rôle capital concernant les propriétés chimiques, optiques et structurales des films synthétisés. Les plus hautes températures menant à des dépôts de meilleure qualité. Dans un second temps, nous avons montré la possibilité de créer des

structures différentes des films grâce à des attaques chimiques durant le procédé de croissance.

Etant donné que nous n'avons pas réussi à développer des nano-fils de ZnO par ALD, dans la partie suivante nous envisageons donc d'étudier leur synthèse par une autre technique en phase gazeuse : la MOCVD.

### **III.1.2.2. Synthèse de ZnO par MOCVD**

Par la technique MOCVD, nous envisageons de développer des nano-fils de ZnO de haute qualité chimique (possédant peu de défauts) et possédant d'excellentes propriétés optiques et structurales. Les procédés MOCVD font intervenir de hautes températures qui ont l'inconvénient de ne pas être compatibles avec un bon nombre de substrats. Cependant, cette technique a l'avantage de favoriser la croissance de nombreuses structures de ZnO sur des substrats de grandes tailles.

Tout comme pour les autres procédés étudiés, nous commencerons par analyser les paramètres permettant la croissance de nano-fils sur substrats plans afin de transférer la technique vers les substrats poreux. Nous examinerons l'impact des différents paramètres de synthèse comme la température, le temps de réaction ou la concentration en précurseur afin de proposer un mécanisme de croissance des nano-fils. Enfin, nous caractériserons les propriétés physico-chimiques de ces nanostructures.

#### **III.1.2.2.1. Synthèse de ZnO par MOCVD sur substrats plans**

Dans cette partie, comme pour les autres techniques déjà étudiées, l'influence des différents paramètres de synthèse seront optimisés sur les substrats modèles plans que sont les disques de silicium, afin de déterminer le mécanisme de croissance de nano-fils de ZnO. La croissance de nano-fils de ZnO par MOCVD n'est pas aisée à réaliser. En effet, cette croissance n'apparaît que dans une gamme de paramètres bien précis. Afin d'investiguer l'influence de chacun de ces paramètres, nous utiliserons comme point central les paramètres optimaux qui ont été déterminés au cours de nos travaux, c'est à dire une température de 600°C, une pression de 3 mBar, une réaction de 2 h, un ratio DEZ/O<sub>2</sub> de 29 et une injection de 0,2 g·min<sup>-1</sup> de DEZ. Un dépôt d'alumine amorphe est préalablement réalisé par ALD sur le

silicium pour éviter une possible influence du substrat en silicium, ainsi que pour reproduire la chimie de surface présente dans le cas des membranes poreuses en alumine.

#### III.1.2.2.1.1. Influence de la température sur la synthèse de ZnO par MOCVD

Lors des synthèses MOCVD, la température joue un rôle déterminant sur les structures formées. Le précurseur utilisé est le DEZ injecté sous forme liquide et vaporisé à l'entrée du réacteur. Le DEZ est oxydé par l'oxygène gazeux pour former le ZnO. Plus la température à la surface du substrat est élevée, plus les ad-atomes créés auront une énergie importante leur permettant de migrer à la surface de l'échantillon et des structures de ZnO. Ainsi, la croissance de nano-fils n'a lieu que dans une gamme de températures précise. La Figure III-32 met en évidence ce comportement.

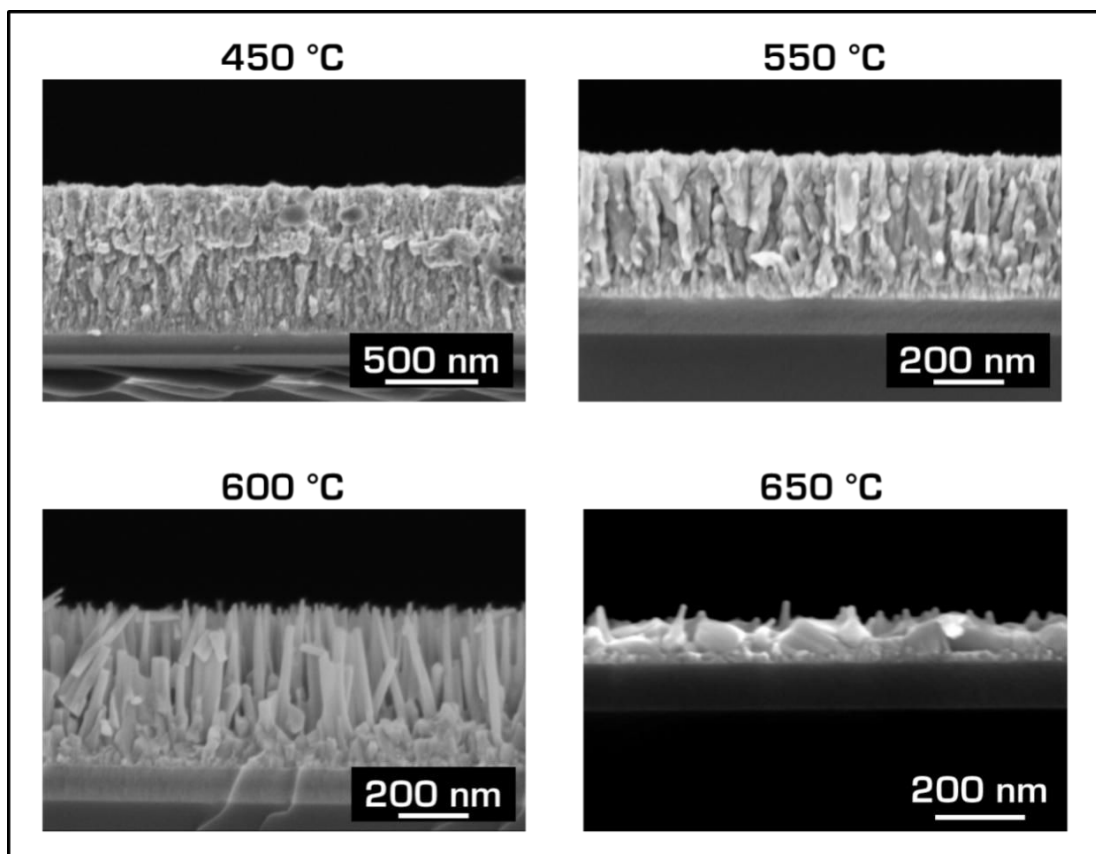


Figure III-32. Photographies MEB en coupe de structures de ZnO synthétisées par MOCVD à différentes températures.

On remarque que pour une synthèse à 450°C, la structure obtenue est un film rugueux possédant une morphologie de type colonnaire. Le film en question est d'une épaisseur

d'environ 800 nm. A 550°C, la morphologie colonnaire du film est encore plus prononcée et on constate une diminution de l'épaisseur du film. A 600°C, la température est assez importante pour permettre la croissance des nano-fils désirés sur nos substrats plans. En revanche, à 650°C, on observe une très nette diminution du taux de croissance de ZnO à la surface de notre échantillon. Ces résultats montrent que la gamme de température à laquelle la croissance de nano-fils de ZnO apparaît est très limitée, entre 500°C et 600°C.

Cette différence de croissance en fonction de la température nous donne d'importantes informations sur le mécanisme de croissance des fils qui sera discuté par la suite.

#### I.1.1.1.1. Influence du temps de réaction sur la synthèse de ZnO par MOCVD

Le temps de réaction est aussi un facteur important pour déterminer le mécanisme de croissance des nano-fils de ZnO. A des temps courts (30 min), un film fin se forme à la surface du substrat. Sur ce film se dessinent déjà les structures qui, à des temps plus longs, mènent à la croissance de nano-fils (Figure III-33).

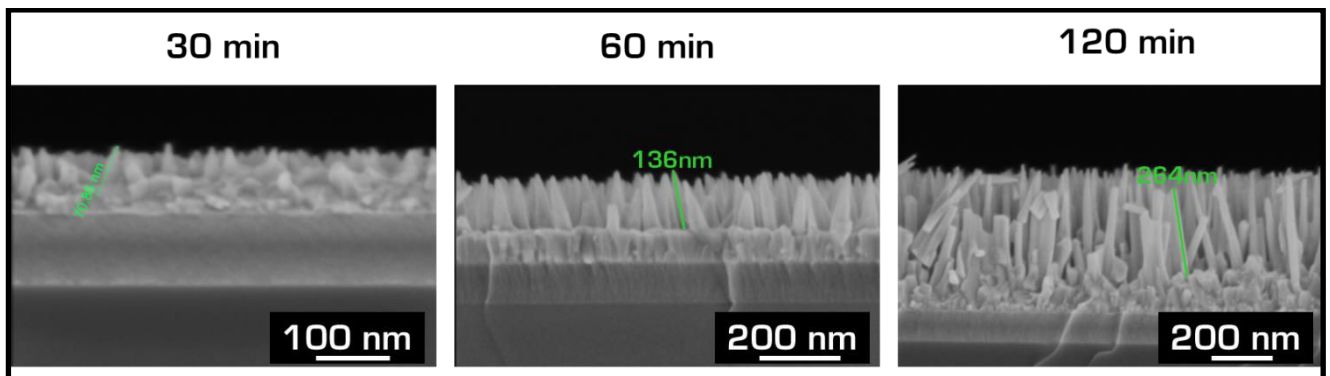


Figure III-33. Photographies MEB en coupe de nano-fils de ZnO synthétisés par MOCVD pour différents temps de synthèse.

Nous mettons ici en évidence le fait que pour former les nano-fils, une première étape de formation d'un film à la surface de l'échantillon est nécessaire. Ce type de comportement apparaît en général lors d'un mécanisme de type VSS (pour le terme anglophone Vapour Solid Solid).



### III.1.2.2.1.2. Influence du débit d'injection du précurseur

La quantité de précurseur injectée dans le réacteur par unité de temps influe sur la synthèse des structures formées. Comme nous le voyons sur la Figure III-34, l'augmentation de la quantité de DEZ injecté empêche la migration des ad-atomes créés. Il en résulte la formation de structures tendant vers les fils, mais possédant une épaisseur trop importante ( $> 50$  nm) pour pouvoir être synthétisées dans des structures méso-poreuses.

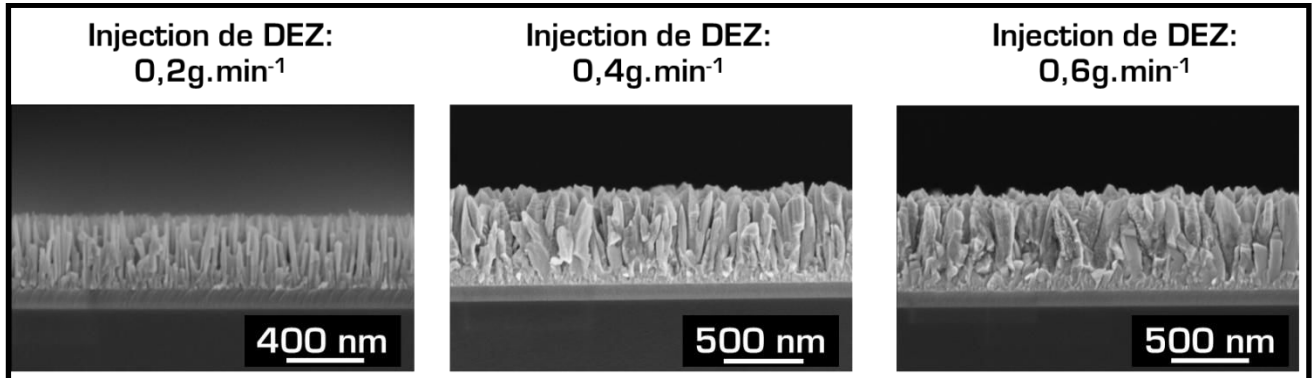


Figure III-34. Photographies MEB en coupe de nano-fils de ZnO synthétisés par MOCVD pour différents débits d'injection de DEZ.

Nous sommes ici dans un stade de croissance à la frontière entre les fils et le film colonnaire. Nous n'avons malheureusement pas pu diminuer l'injection en DEZ en dessous de  $0,2 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$  pour des raisons techniques, l'injection devenant instable. Compte tenu de la Figure III-32, le paramètre d'injection minimum du DEZ semble le plus adapté pour le développement de nano-fils est de  $0,2 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$ .

Maintenant que nous avons détaillé l'effet général des différents paramètres de synthèse, il est possible de proposer un mécanisme de croissance associé au développement de nano-fils de ZnO.

### III.1.2.2.1.3. Mécanisme de croissance de nano-fils synthétisés par MOCVD

La synthèse des structures de ZnO est réalisée sur un substrat de silicium recouvert d'alumine, sans pré-déposition d'une couche catalytique quelle qu'elle soit. Aux températures utilisées (entre  $450^\circ\text{C}$  et  $600^\circ\text{C}$ ), l'alumine ainsi que le silicium restent dans un état solide. Nous savons donc que le régime de croissance ne suit pas un mécanisme VLS (pour le terme anglophone Vapour Liquid Solid) où le fil se forme suite à la nucléation du précurseur après

sursaturation dans une goutte liquide d'un catalyseur pré-déposé (généralement de l'or) [121]. Nos structures croissent donc suivant le mécanisme VSS. Le mécanisme VSS peut faire intervenir différents modèles de croissances, comme le modèle de Volmer-Weber, le modèle de Van Der Merwe ou le modèle de Stranski-Krastanov [122]. Selon le modèle Volmer-Weber, l'interaction des ad-atomes entre eux est privilégiée par rapport à celle entre les ad-atomes avec la surface. Il en résulte la croissance de structures tridimensionnelles de type agrégats ou îlots. La croissance de ces îlots jusqu'à coalescence mène à la formation de films poly-cristallins [123]. Le modèle Vand Der Merwe décrit la formation de films (structures 2D) homogènes à la surface d'un substrat. Suivant ce modèle, l'interaction entre les ad-atomes et la surface est supérieure à l'interaction entre les ad-atomes. Ainsi, la croissance se fait couche atomique par couche atomique [124]. Le modèle de Stranski-Krastanov explique la croissance de structures 3D de type nano-fils par une transition entre le modèle de Van Der Merwe en début de réaction vers le modèle de Volmer-Weber. Selon ce mécanisme, en début de réaction un film homogène fin se forme sur le substrat lorsque l'interaction ad-atome/substrat est favorisée. A partir d'une épaisseur critique, la croissance de structures 3D est favorisée à la surface du film. L'interaction ad-atome/ad-atome devient alors dominante. L'épaisseur critique dépend de facteurs comme la discordance des réseaux cristallins, la présence de défauts ou de tensions/déformations dans le film [125]. La Figure III-35 représente sous forme de schéma les deux structures rencontrées (films ou fils) en fonction de l'interaction ad-atome/surface et ad-atome/ad-atome.

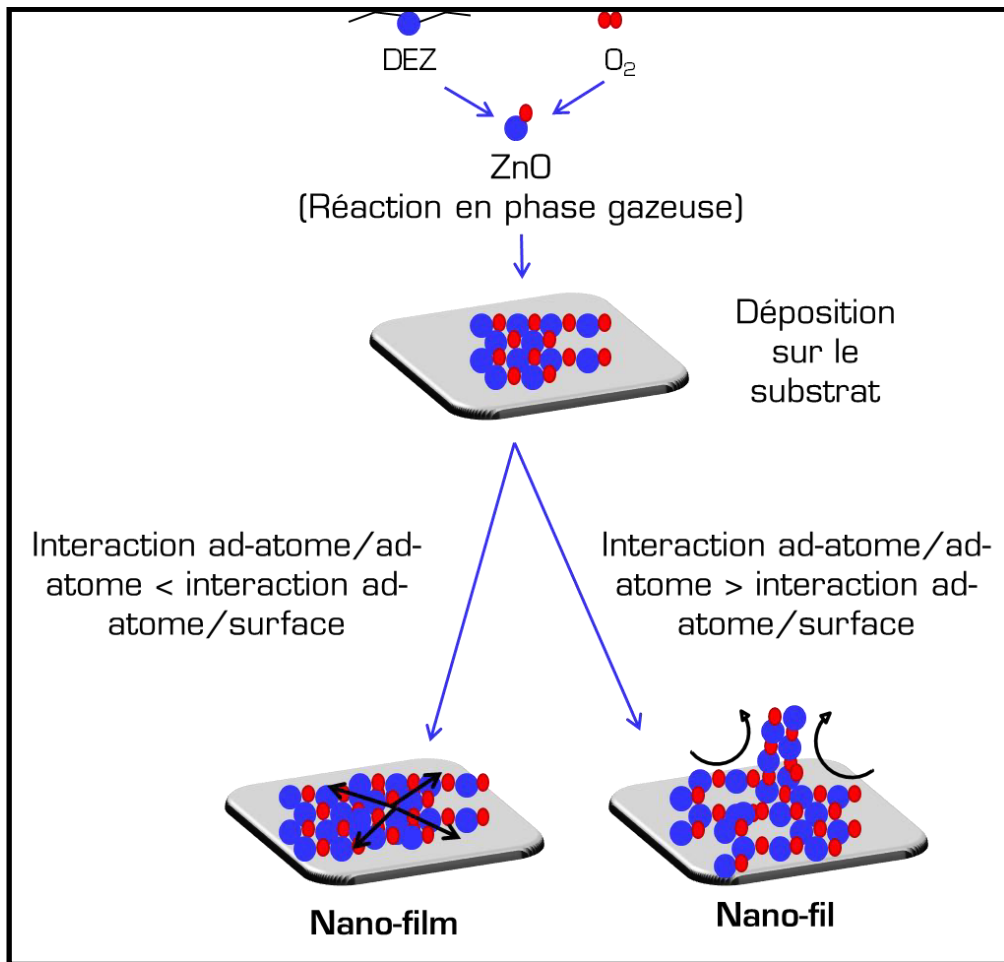


Figure III-35. Représentation du mécanisme de croissance aboutissant à différentes structures de ZnO.

La force motrice permettant la nucléation d'un cristal en 3 dimensions est appelée supersaturation. Ce terme réfère à la différence de potentiel entre la phase d'alimentation ( $\mu_a$ ) et la phase condensée ( $\mu_s$ ). La supersaturation s'exprime donc par  $\mu_a - \mu_s$ . Lors d'une croissance en phase vapeur, on peut l'exprimer par le ratio entre la pression totale du système ( $p$ ) et la pression de vapeur saturante à l'équilibre ( $p_v$ ) selon la formule (III-12) [126].

$$\Delta\mu = \mu_a - \mu_s = RT \ln \frac{p}{p_v} \quad (\text{III-12})$$

Où R correspond à la constante des gaz parfait et T la température.

Lorsqu'un nucléi se forme, il gagne en volume (V) et en surface spécifique ( $A_c$ ), à laquelle on attribue une énergie de surface ( $\gamma c$ ). La formation de se nucléi requiert de l'énergie. Une nouvelle force motrice intervient donc, contrebalançant la supersaturation, et donc la formation du nucléi. La variation de l'énergie libre de Gibbs par nucléi et donc une

résultante entre la supersaturation et l'énergie de surface [127]. Cette variation peut être exprimée suivant la formule (III-13):

$$\Delta G = -(\mu_a - \mu_s) \frac{V}{V_{mc}} + \gamma_c A_c \quad (\text{III-13})$$

Où  $V_{mc}$  correspond au volume molaire du condensat. Si on assimile une forme sphérique au nucléi, alors la formule III-13 peut s'écrire sous la forme:

$$\Delta G = -RT \ln \left( \frac{P}{P_v} \right) \frac{4}{3} \pi r^3 \frac{1}{V_{mc}} + \gamma_c 4\pi r^2 \quad (\text{III-14})$$

Pour un nucléi possédant un rayon  $r$  donné, si  $\Delta G$  est positif, alors sa croissance sera empêchée. Dans ce cas, un film aura tendance à croître. En revanche, si pour un rayon donné,  $\Delta G$  est négatif, alors la stabilisation du nucléi est possible et sa croissance favorisée. Un nucléi devient donc stable lorsque  $\Delta G(r)$  atteint son maximum au rayon  $r^*$  critique [127]:

$$r^* = r \left( \left( \frac{\Delta G}{dr} \right) = 0 \right) = \frac{2\gamma_c}{\left[ \frac{RT}{V_{mc}} \ln \left( \frac{P}{P_v} \right) \right]} \quad (\text{III-15})$$

La variation de l'énergie libre de Gibbs au rayon  $r^*$  s'exprime donc:

$$\Delta G^* = \frac{\left( \frac{16}{3} \right) \pi \gamma_c^3}{\left[ \frac{RT}{V_{mc}} \ln \left( \frac{P}{P_v} \right) \right]^2} \quad (\text{III-16})$$

Cette variation de l'énergie libre de Gibbs  $\Delta G^*$  est assimilée à la barrière d'énergie de nucléation [127]. A partir des équations III-15 et III-16, nous constatons que le rayon critique  $r^*$  ainsi que la barrière d'énergie de nucléation sont dépendant de  $P/P_{vm}$  et de la température. Lors de nos synthèses MOCVD,  $P/P_{vm}$  est invariant au cours du procédé. Ainsi, la température est le facteur permettant la nucléations de structures en 3 dimensions.

Nous avons montré qu'à 550°C, pour des temps de réaction faibles, nous observons la formation d'un film à partir duquel des fils se forment après plusieurs minutes de réaction. Ce phénomène nous indique que le mécanisme de croissance intervenant lors de la formation de nano-fils de ZnO par MOCVD suit le modèle de Stranski-Krastanov, illustré sur la Figure III-36.

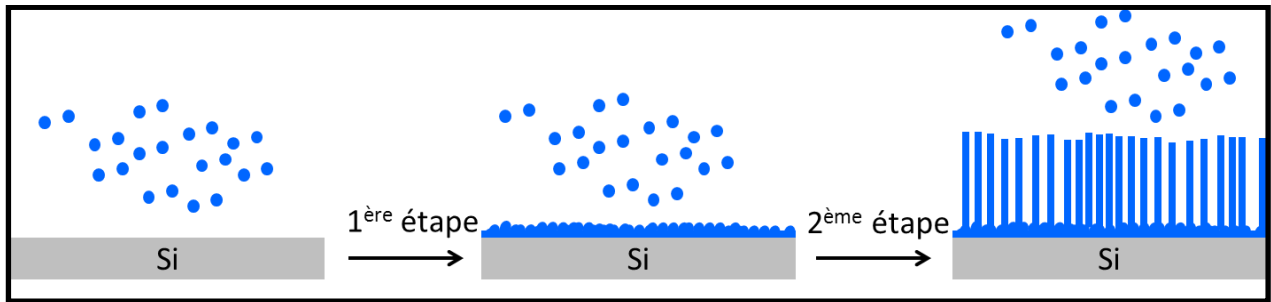


Figure III-36. Mécanisme de croissance de nano-fils à la surface d'un échantillon de silicium.

La température utilisée pour la croissance de nos structures contrôle la diffusion des ad-atomes à la surface du substrat et du film de ZnO. Dans une gamme de température ne favorisant pas la désorption des ad-atomes, plus la température sera importante, plus la migration des ad-atomes à la surface sera favorisée [122]. En dessous de 550°C, l'énergie apportée au système n'est pas suffisante pour atteindre le mécanisme de croissance des fils. La croissance est dans ce cas de type colonnaire. En revanche, à 550°C l'énergie apportée permet de s'affranchir de l'interaction ad-atome/surface et favoriser une migration de ces derniers pour former des nano-fils. Dans ce cas c'est l'interaction ad-atomes/ad-atomes qui permet leur développement.

La forte diminution du taux de croissance au-dessus de 550°C provient d'une réaction en amont dans le réacteur entre les précurseurs. Si la température est trop importante, le précurseur réagit avec l'oxydant trop rapidement à la sortie des injecteurs et mène à la synthèse d'une poudre de ZnO en phase gazeuse aspirée par la pompe à vide. Cette poudre a été observée sur les parois du réacteur proche de l'aspiration de la pompe à vide.

Suivant le modèle de croissance de type Stranski-Krastanov observé, nous envisageons le développement de nano-fils dans les membranes macro et méso-poreuses. En travaillant sous vide, nous espérons permettre une diffusion des réactifs dans les pores des membranes.

#### III.1.2.2.2. Synthèse de ZnO MOCVD sur substrats poreux

A partir des paramètres déterminés sur substrats plans, nous avons étudié la croissance de nano-fils sur substrats poreux. Sur la Figure III-37, les images MEB révèlent les structures obtenues lors de nos expériences.

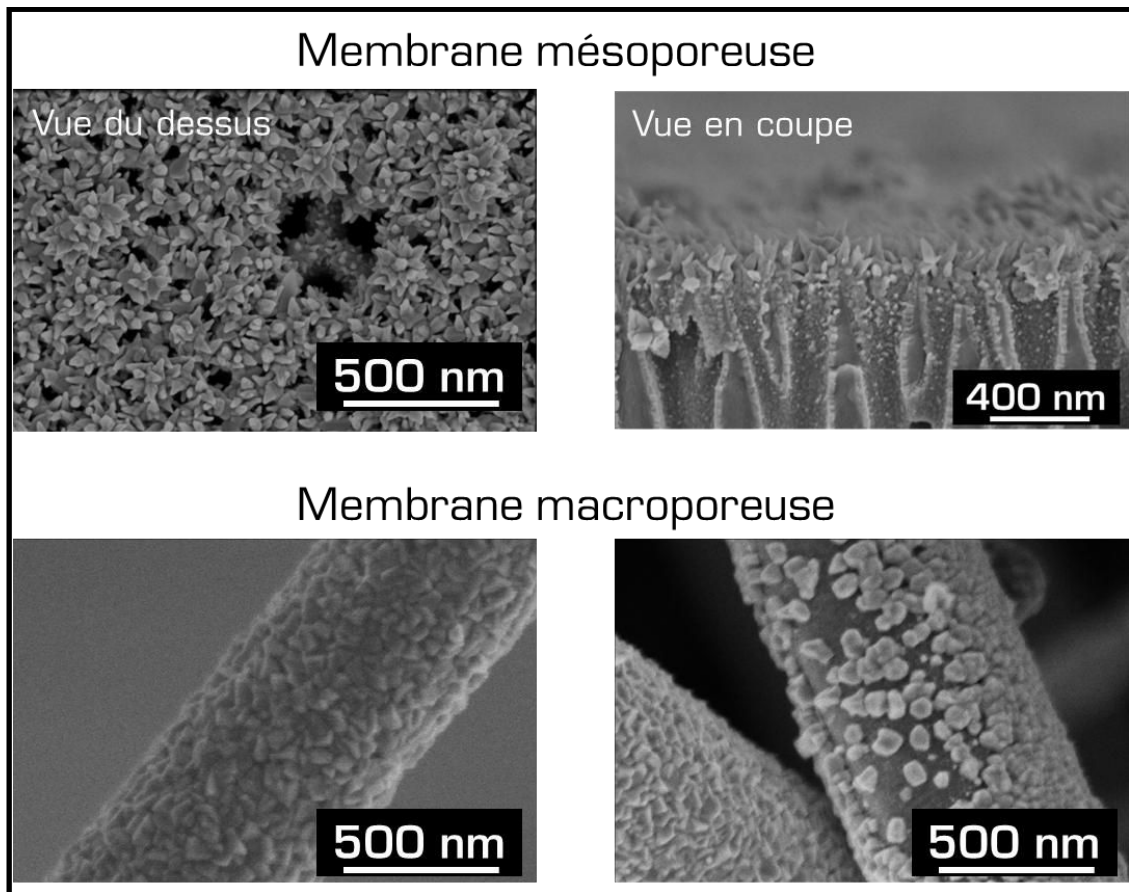


Figure III-37. Photographies MEB des structures de ZnO développées dans des membranes méso-poreuses et macro-poreuses. La température de déposition est de 550°C.

Concernant les membranes méso-poreuses, des structures de type « oursins » se forment sur la surface. Cependant, une image en coupe ne révèle aucune structure à l'intérieur des pores. Dans les conditions utilisées, la température est volontairement ajustée afin de permettre la diffusion des ad-atomes de ZnO à la surface de l'échantillon. Seulement, la forte réactivité de nos précurseurs à cette température empêche la diffusion de ces derniers dans la membrane, mais favorise la croissance de structures aussitôt au contact de la membrane. Ainsi, nous expliquons l'apparition d'une morphologie ressemblant à des « oursins » à la surface de la membrane et non dans les pores. Réduire la température mènerait, comme il l'a été décrit auparavant, à la formation d'une autre structure que des fils. Il ne semble donc pas possible de réaliser des nano-fils le long des parois des pores.

Les résultats relatifs aux membranes macro-poreuses sont bien différents de ceux observés pour les membranes méso-poreuses. Comme on le voit sur la Figure III-37, les fibres sont recouvertes d'un film de ZnO rugueux. De plus, pour les fibres masquées par d'autres, un effet d'écran empêche le développement du film de façon homogène (image en bas à droite).

La technique MOCVD ne semble donc pas la plus adaptée pour travailler sur des membranes poreuses. Toutefois, les nanostructures synthétisées par MOCVD ont été caractérisées

### III.1.2.3. Caractérisation des nano-fils synthétisés par MOCVD

Le diffractogramme enregistré pour les nano-fils synthétisés par MOCVD est représenté sur la Figure III-38. La structure wurtzite du cristal de ZnO est confirmée par la présence des différents plans de diffraction, comme on peut le constater par rapport à un spectre de référence (courbe noire). Si on compare l'intensité de chaque contribution du spectre expérimental par rapport à la référence, celle correspondant au plan de diffraction (002) est de très loin la plus importante. Nous confirmons donc une orientation préférentielle de la structure wurtzite selon le plan (002) (donc suivant l'axe c).

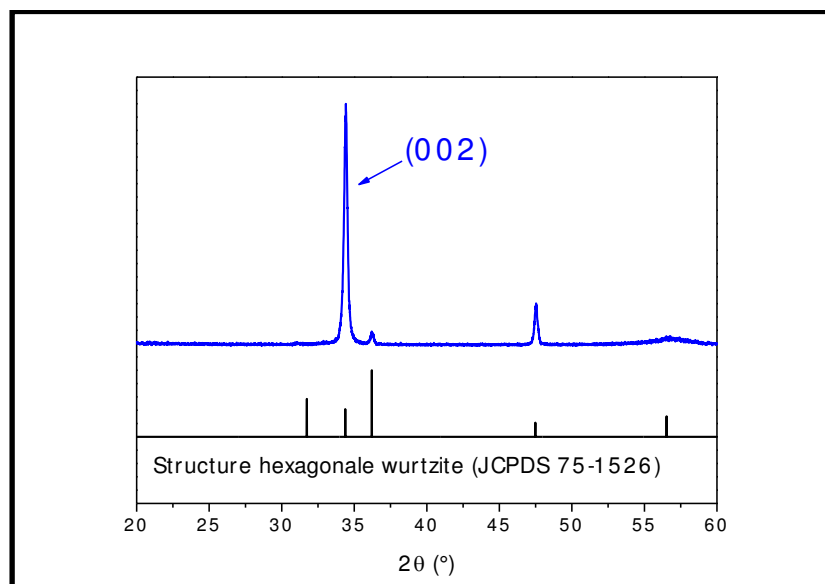


Figure III-38. Diffractogramme de nano-fils de ZnO synthétisés par MOCVD.

Une caractérisation optique par photoluminescence, Figure III-39, montre la présence du pic excitonique très intense vers 380 nm. En revanche, aucune autre contribution dans le domaine du visible n'apparaît. Ce comportement d'émission optique nous oriente donc vers une structure du ZnO qui ne possède que très peu de défauts et qui doit donc être extrêmement active dans le domaine de l'ultra-violet.

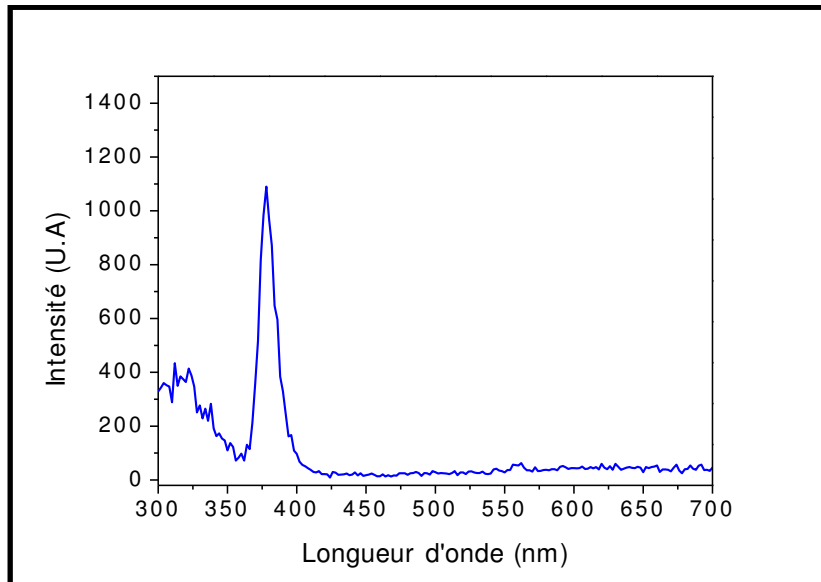


Figure III-39. Spectre de photoluminescence de nano-fils de ZnO synthétisés par MOCVD.

Nous étudions la composition chimique des nano-fils synthétisés par MOCVD à l'aide d'une analyse XPS. Après élimination du carbone de surface par pulvérisation ionique, nous obtenons une estimation de la composition élémentaire des nano-fils présentée dans le Tableau III-4.

Tableau III-4. Quantification par XPS des éléments composant les nano-fils de ZnO synthétisés par MOCVD.

Elément	Contribution relative (%)
Zn	49
O	50
C	1

La stœchiométrie du film est parfaitement respectée avec une contribution relative atomique en zinc et oxygène d'un rapport 1 pour 1. De plus, seulement 1% de carbone est détecté. Cette valeur se situe à la limite de détection de l'équipement.

L'analyse du pic XPS à haute résolution correspondant à l'orbitale 2p du zinc apparaît sur la Figure III-40. Comme dans le cas des analyses réalisées pour les nano-fils synthétisés par voie liquide, le zinc composant les nano-fils créés montre un pic à 1045,31 eV correspondant au couplage spin-orbite de 1/2 et un autre à 1022,21 eV correspondant au couplage spin-orbite de 3/2. La différence d'énergie entre les deux couplages spin-orbite est de 23,08 eV, encore une fois caractéristique d'une liaison Zn-O dans une structure hexagonale wurtzite. Tout



comme pour le cas précédent, une seule contribution apparaît dans le pic, c'est à dire que le zinc n'est engagé que dans une seule liaison : la liaison Zn-O.

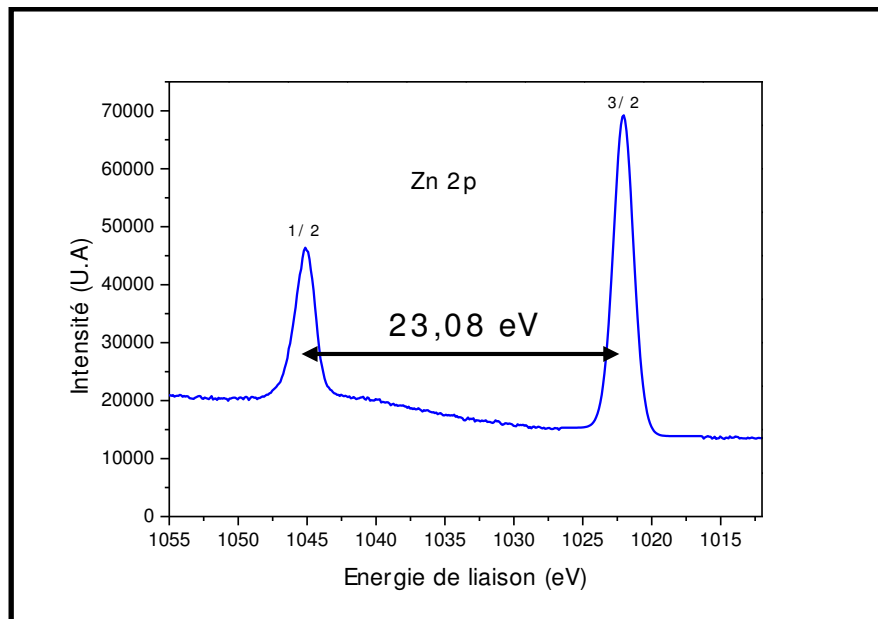


Figure III-40. Spectre XPS enregistré à haute résolution du pic Zn2p des nano-fils de ZnO synthétisés par MOCVD.

Nous confirmons donc la présence de nano-fils de ZnO stœchiométriques, de structure hexagonale wurtzite et possédant des propriétés d'émission optique dans le domaine du proche UV. Ces fils synthétisés sur substrats plans seront dès lors testés pour leur propriétés photocatalytiques (voir Chapitre IV).

### III.1.3. Conclusion partielle

Nous avons, au cours de cette première partie de chapitre, étudié les différentes structures de ZnO synthétisé par voie liquide ou gazeuse sur substrats plans ou dans des membranes poreuses. Nous en concluons que la synthèse de nano-fils sur substrats plans est réalisable par voie liquide et gazeuse, mais que la seconde méthode mène à des structures dont la qualité chimique et structurale est plus intéressante pour nos applications finales, notamment par la technique MOCVD. En revanche concernant le travail dans des membranes macro-poreuses, par la voie liquide nous avons synthétisé avec succès des nano-fils le long des fibres. Concernant les membranes méso-poreuses, aucune des techniques envisagées n'a permis la synthèse de telles structures. La seule méthode permettant la croissance de ZnO à l'intérieur de ces membranes étant la technique ALD pour la croissance de nano-films.

Nous allons donc maintenant réaliser la même étude que celle qui vient d'être faite pour le ZnO, mais cette fois concernant le développement et la caractérisation du SnO<sub>2</sub>.

### **III.2. Synthèse de SnO<sub>2</sub> et de l'hétérostructure ZnO/SnO<sub>2</sub>**

Lors de cette partie, notre objectif est d'étudier le développement de nanostructures de SnO<sub>2</sub> de type nano-films ou nano-particules pouvant être employées pour la réalisation d'une hétérostructure ZnO/SnO<sub>2</sub>. Nous souhaitons donc initier la croissance de SnO<sub>2</sub> sur des structures complexes de ZnO comme les nano-fils synthétisés sur substrats plans ou macroporeux. Pour ce faire, la technique semblant la plus appropriée parmi celles que nous avons décrites dans la partie précédente est l'ALD. Par ALD il devrait être possible de déposer du SnO<sub>2</sub> dans les membranes méso-poreuses comme c'est le cas pour le ZnO.

Ainsi, au cours de cette partie nous verrons dans un premier temps la croissance de SnO<sub>2</sub> sur substrats plans et poreux, pour étudier dans un second temps le développement d'une hétérostructure ZnO/SnO<sub>2</sub>.

#### **III.2.1. Synthèse de SnO<sub>2</sub> par ALD**

##### **III.2.1.1. Synthèse sur substrats plans**

Les substrats plans modèles utilisés pour la réalisation des dépôts de SnO<sub>2</sub> sont également des disques de silicium. Le précurseur choisi comme source d'étain est le SnCl<sub>4</sub> pour les différentes raisons citées lors du Chapitre I. Il est parmi les moins toxiques, facilement accessible et assez bon marché. Les précurseurs chlorés nécessitent en général des températures de travail assez élevées pour favoriser thermodynamiquement la réaction d'oxydation. L'étude en température de la croissance de SnO<sub>2</sub> par ALD est présentée sur la Figure III-41.

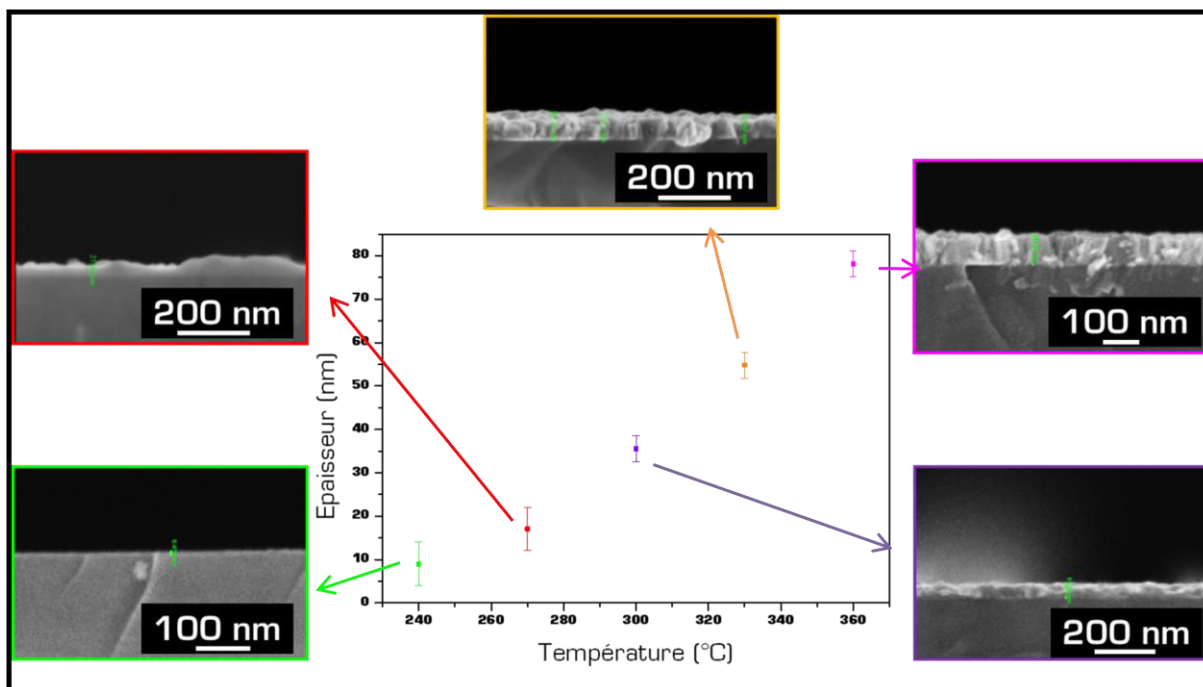


Figure III-41. Evolution de l'épaisseur des films de SnO<sub>2</sub> (estimée par éllipsométrie) en fonction de la température de dépôt pour une synthèse ALD de 3000 cycles. Pour chacun des points, une photographie MEB est associée.

A 240°C, l'épaisseur du film déposé après 3000 cycles de réaction est d'environ 10 nm. Cette épaisseur augmente de façon exponentielle en fonction de la température, comme le montre le tracé linéaire de  $\ln(k) = f(1/T)$  (Figure III-42), où  $k$  (nm par cycle d'ALD) correspond à la cinétique de croissance du film de SnO<sub>2</sub> par cycle. Le coefficient de corrélation linéaire de la droite obtenue est de 0,992.

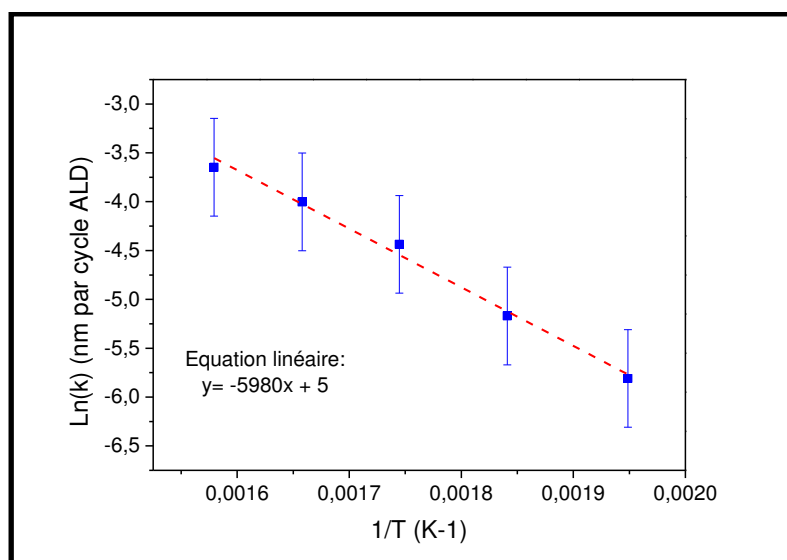


Figure III-42. Tracé de  $\ln(k)$  en fonction de  $1/T$  afin de déterminer l'énergie d'activation de la réaction de synthèse de SnO<sub>2</sub> par ALD.

L'énergie d'activation de la réaction de synthèse du SnO<sub>2</sub>, estimée à partir de la pente de la droite obtenue correspondant à  $-E_a/R$ , est alors d'environ 719,3 J·mol<sup>-1</sup>.

Une telle variation de l'épaisseur en fonction de la température traduit le fait qu'en dessous de 300°C, le régime de croissance ALD n'est pas optimisé. On remarque bien sur les images SEM associées à chaque épaisseur mesurée que les dépôts réalisés à 240°C et 270°C ne sont pas homogènes en épaisseur. En revanche, au-delà de 300°C, les films formés sont conformes, homogènes et on note la présence de grains typiques de structures polycristallines. De plus, une analyse MEB vu du dessus (Figure III-43) met clairement en évidence le fait qu'à basse température le régime de croissance ne correspond pas à un régime ALD. A 270°C, pour un dépôt de 2000 cycles, la surface du silicium est recouverte de cristaux de SnO<sub>2</sub> et non d'un film fermé. Ce n'est pas le cas de la croissance à 330°C où le film est rugueux mais fermé sur l'intégralité de la zone visible, caractéristique d'un régime ALD.

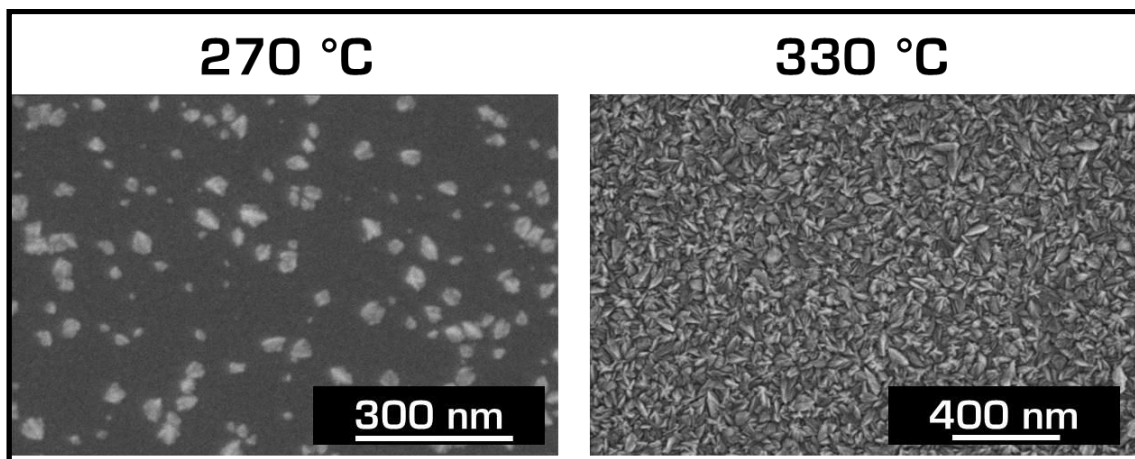


Figure III-43. Photographies MEB vues du dessus pour des dépôts de SnO<sub>2</sub> réalisés à différentes températures après 2000 cycles.

Suite à ces résultats, nous avons choisi 300°C comme température de synthèse. C'est un compromis entre la vitesse de croissance de SnO<sub>2</sub> et les paramètres techniques de l'équipement (la température devient difficilement stable au-dessus de 300°C).

Le transfert de ce procédé a donc été étudié vers les membranes macro et méso-poreuses.

### III.2.1.2. Synthèse sur substrats poreux

La Figure III-44 nous montre la présence de particules dans les membranes d'alumine méso-poreuses, mais aussi de façon plus surprenante dans les membranes macro-poreuses.

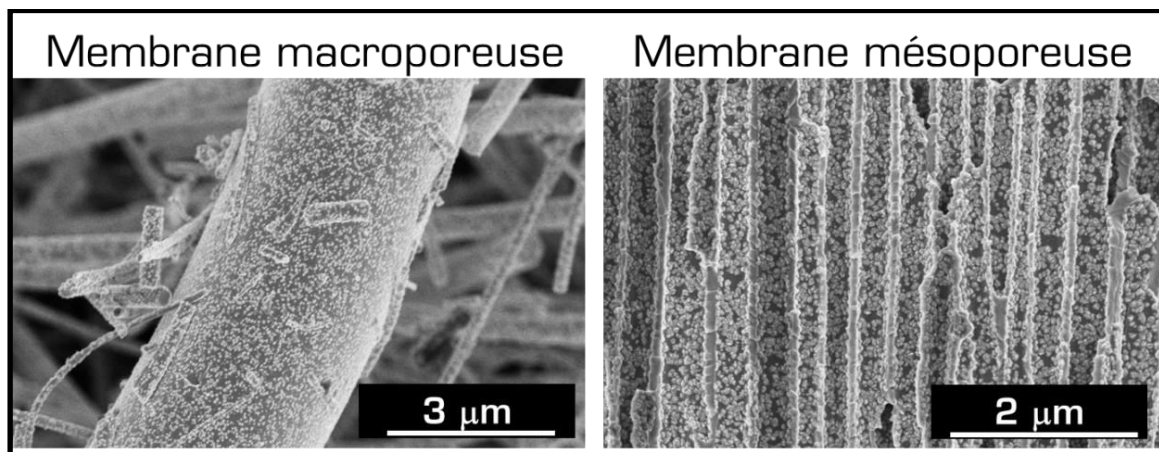


Figure III-44. Photographies MEB de SnO<sub>2</sub> déposé dans des membranes macro et méso-poreuses après 3000 cycles de réaction à 300°C.

Le précurseur utilisé pour nos expériences étant chloré (SnCl<sub>4</sub>), nous supposons que le mécanisme de croissance du SnO<sub>2</sub> est le même que celui observé avec l'utilisation d'HCl lors du développement du ZnO dans les membranes méso-poreuses.

Nous attribuons les structures formées au mécanisme de formation de SnO<sub>2</sub> présenté sur la Figure III-45. Après un premier cycle ALD, de l'acide chlorhydrique HCl est relargué selon la réaction (III-12):



Cet acide est responsable de la dissolution et recristallisation du film SnO<sub>2</sub> sous forme de particules.

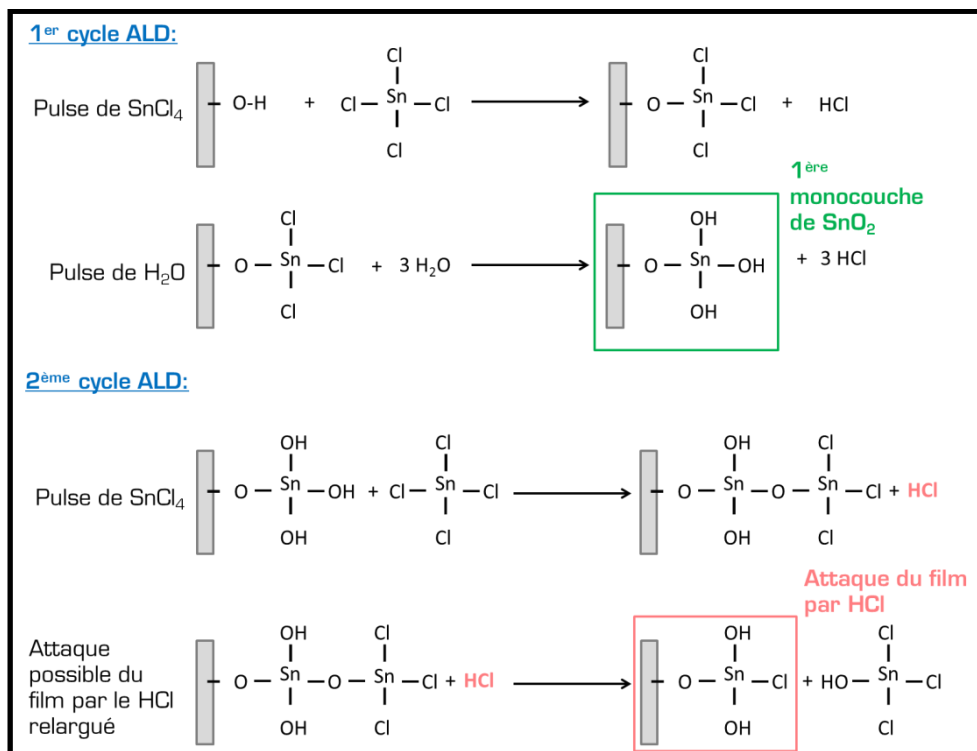


Figure III-45. Représentation de la synthèse de nano-particules de  $\text{SnO}_2$  par ALD avec  $\text{SnCl}_4$  comme précurseur.

Si ce mécanisme est compréhensible lors de l'utilisation d'une membrane méso-poreuse dont les pores jouent le rôle de nano-réacteurs piégeant le  $\text{HCl}$  relargué, il est plus surprenant en présence de membranes macro-poreuses. Etant donné que les films synthétisés sur substrats plans montrent déjà une morphologie rugueuse prononcée, il est possible que l'attaque chimique du  $\text{HCl}$  soit plus importante que nous le pensons et qu'elle limite la formation de films même dans les membranes macro-poreuses.

### III.2.1.3. Caractérisation des films de $\text{SnO}_2$ synthétisés par ALD

Une analyse de la composition chimique par EDX du film de  $\text{SnO}_2$  déposé par ALD sur silicium plan révèle la présence des éléments suivants : O, Si et Sn (Figure III-46). Aucun pic correspondant au carbone ou au chlore n'apparaît.

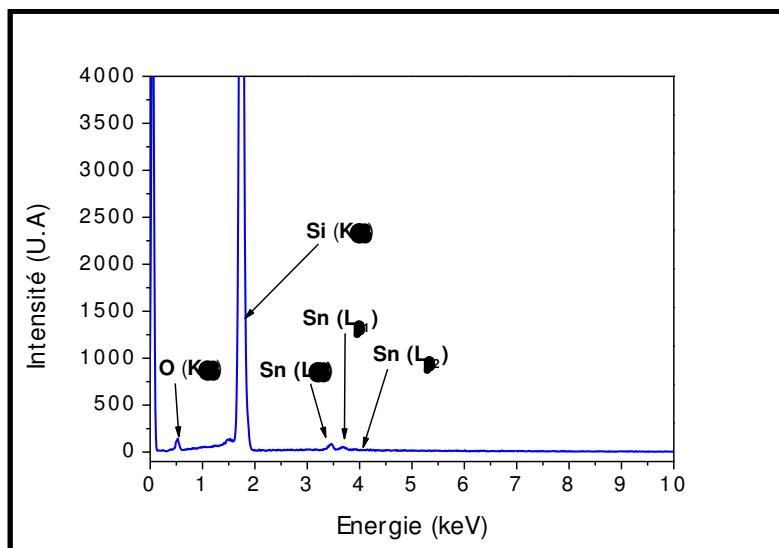


Figure III-46. Spectre EDX des nano-films de ZnO synthétisés par ALD à 300°C sur substrat de silicium.

Ce résultat nous confirme donc la présence d'un film composé d'étain oxydé, mais il est impossible d'en dire plus par rapport au type d'oxyde présent. Afin de confirmer la phase SnO<sub>2</sub> de cet oxyde, des analyses DRX sont nécessaires. Sur la Figure III-47, le diffractogramme du film synthétisé montre la présence de pics à 26,54°; 33,89°; 37,95° et 51,78° correspondant respectivement aux plans de diffraction (110), (101), (200) et (211) de la phase tétragonale rutile du SnO<sub>2</sub>.

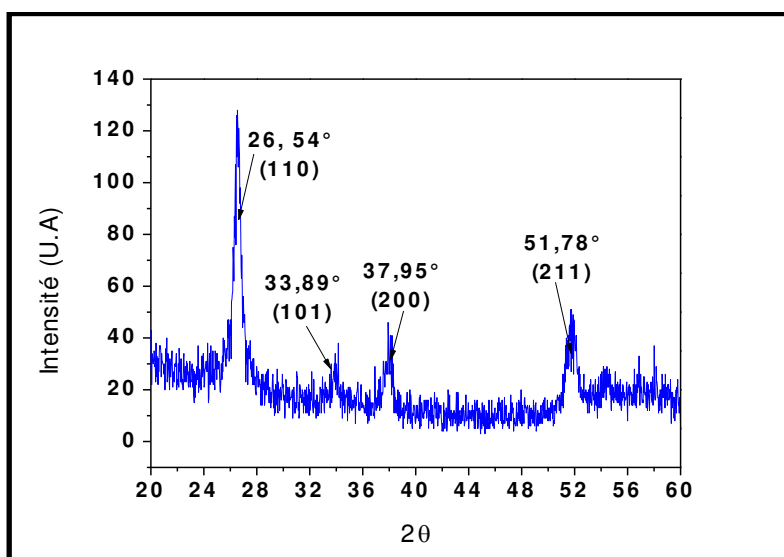


Figure III-47. Diffractogramme d'un nano-film de SnO<sub>2</sub> synthétisé par ALD à 300°C sur substrat de silicium.

Nous confirmons ici la structure cassitérite du dépôt d'oxyde d'étain. Le film est donc bien composé d'étain oxydé sous la forme SnO<sub>2</sub> tétragonal. Les résultats obtenus par la technique XPS, présentés sur la Figure III-48, confirment la présence d'une liaison Sn-O

caractéristique des liaisons présentes dans le matériau SnO<sub>2</sub> tétragonal, avec une différence d'énergie de 8,5 eV entre les différents couplages spin-orbite pour le pic correspondant à l'orbitale 3d de l'étain. La forme du pic, semblable à celle observée dans le cas du ZnO, ne laisse apparaître qu'une seule contribution possible pour les liaisons engagées avec l'étain : la liaison Sn-O.

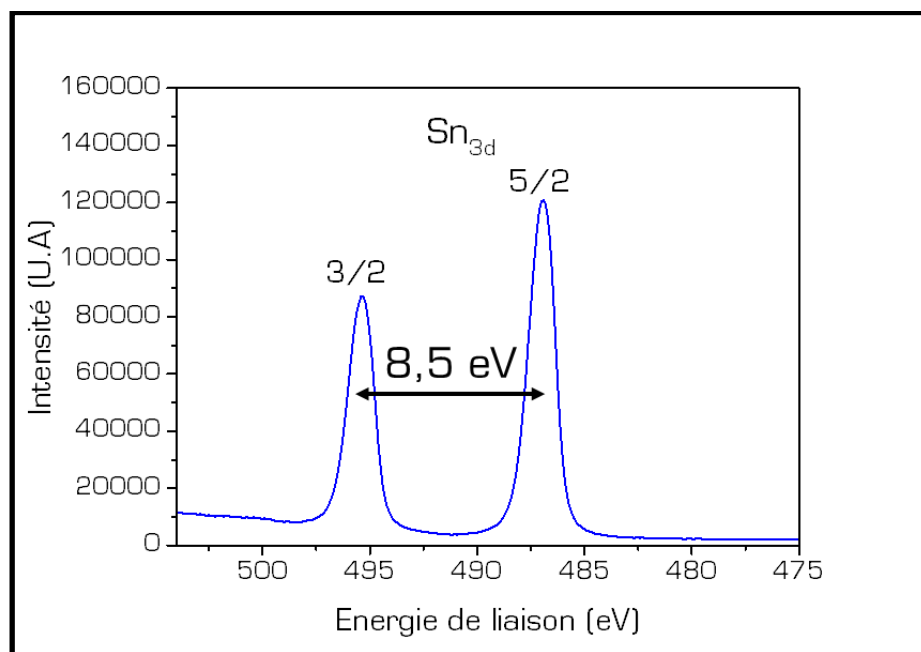


Figure III-48. Spectre XPS des nano-films de SnO<sub>2</sub> synthétisés par ALD à 300°C sur substrat de silicium.

Par ces différentes techniques d'analyses, nous avons mis en évidence la croissance sur substrat plan d'un film de SnO<sub>2</sub> de structure tétragonale et dans lequel on ne retrouve pas de trace de carbone ou même de chlore.

Sachant que dans les membranes poreuses la morphologie du dépôt est totalement différente, il est possible que la chimie du dépôt réalisé soit elle aussi différente. Pour caractériser ce phénomène, nous envisageons dans la prochaine partie d'étudier le développement de l'hétérostructure ZnO/SnO<sub>2</sub> à travers un dépôt de SnO<sub>2</sub> réalisé sur des nano-fils de ZnO synthétisés par la méthode hydrothermale.

### III.2.2. Développement de l'hétérostructure ZnO/SnO<sub>2</sub>

Les nano-fils réalisés par la méthode hydrothermale ont été recuits à 300°C afin d'éliminer au maximum les défauts présents dans la structure. Le recuit est effectué dans le



réacteur ALD pour pouvoir réaliser le dépôt de SnO<sub>2</sub> sur ces structures sans exposer les fils à une contamination atmosphérique. La croissance de structure de SnO<sub>2</sub> a été envisagée suivant deux stratégies différentes. La première consiste à développer des particules de SnO<sub>2</sub> recouvrant de façon partielle les nano-fils de ZnO, la deuxième à les recouvrir totalement par un film de SnO<sub>2</sub>. Il est possible de réaliser ces deux hétérostructures par ALD, en jouant sur le nombre de cycles d'exposition aux précurseurs. Nous avons vu dans la partie précédente que le mécanisme de croissance de SnO<sub>2</sub> dans les membranes macro-poreuses était identique à celui dans les membranes méso-poreuses, c'est à dire que des particules se forment plus facilement que des films. En utilisant ce mécanisme à notre avantage, nous pouvons déposer plus ou moins de particules en fonction du nombre de cycles de synthèse. Les structures obtenues suivant cette stratégie sont illustrées sur la Figure III-49.

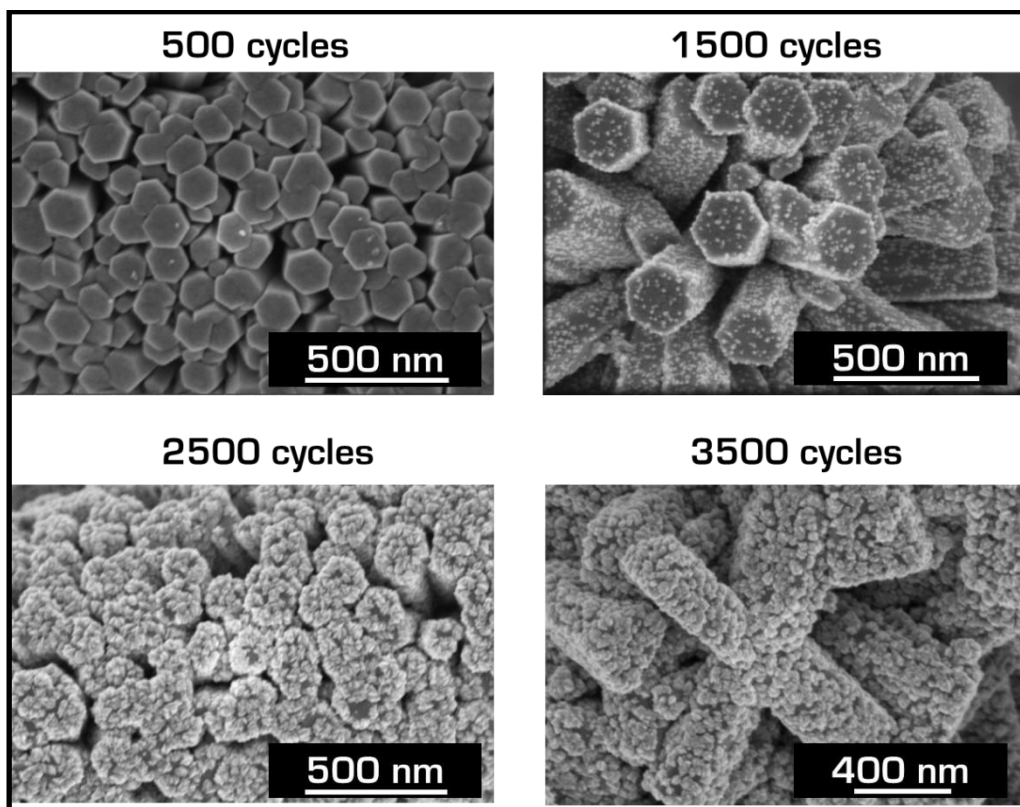


Figure III-49. Photographies MEB de structures de SnO<sub>2</sub> réalisées par ALD pour différents nombres de cycles sur des nano-fils de ZnO synthétisés dans des membranes macro-poreuses.

On distingue clairement la différence de croissance de SnO<sub>2</sub> sur les nano-fils de ZnO en fonction du nombre de cycles appliqués. Pour 500 cycles, on ne voit que très peu de particules. Le taux de recouvrement du SnO<sub>2</sub> est inférieur à 5% (Figure III-50). En revanche,

après 1500 cycles, le taux de recouvrement du ZnO est d'environ 58%. Après 2500 cycles, il est proche des 95% et il est total à 3500 cycles.

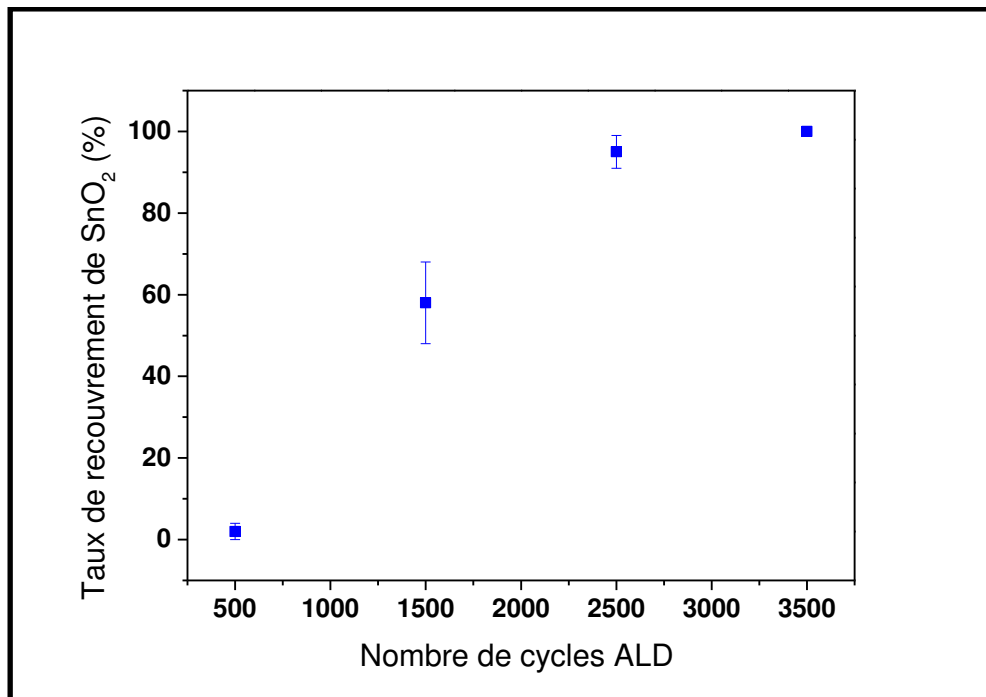


Figure III-50. Evaluation du taux de recouvrement des nano-fils de ZnO par SnO<sub>2</sub> en fonction du nombre de cycles de procédé ALD. Cette estimation est réalisée à partir du logiciel de traitement d'image ImageJ.

Nous allons étudier l'influence du recouvrement du ZnO par SnO<sub>2</sub> sur les propriétés photocatalytiques de l'hétérostructure. D'après le diagramme de bande détaillé lors du Chapitre I, dans le cas de l'hétérostructure ZnO/SnO<sub>2</sub>, les électrons créés migrent vers la bande de conduction du SnO<sub>2</sub> et les trous vers la bande de valence du ZnO. Dans notre cas, nous déposons du SnO<sub>2</sub> sur du ZnO. Ainsi, nous délocalisons électrons vers la surface de la structure et les trous vers le centre du matériau, comme représenté sur la Figure III-51. Sachant que lors d'un procédé de dégradation photocatalytique les trous sont plus actifs que les électrons, les piéger dans le matériau pourrait limiter fortement nos cinétiques de dégradation. En revanche, dans le cas des nano-particules de SnO<sub>2</sub> ne recouvrant pas totalement la surface, les trous dans la bande de valence du ZnO peuvent toujours accéder à la surface, au niveau des zones de ZnO dégagées. Concernant les électrons, ils sont eux aussi accessibles au niveau des particules de SnO<sub>2</sub>. Avec un tel système, il semble possible de profiter à la fois d'une séparation des charges e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup>, tout en maximisant la probabilité qu'ils restent actifs à l'interface matériau/solution.

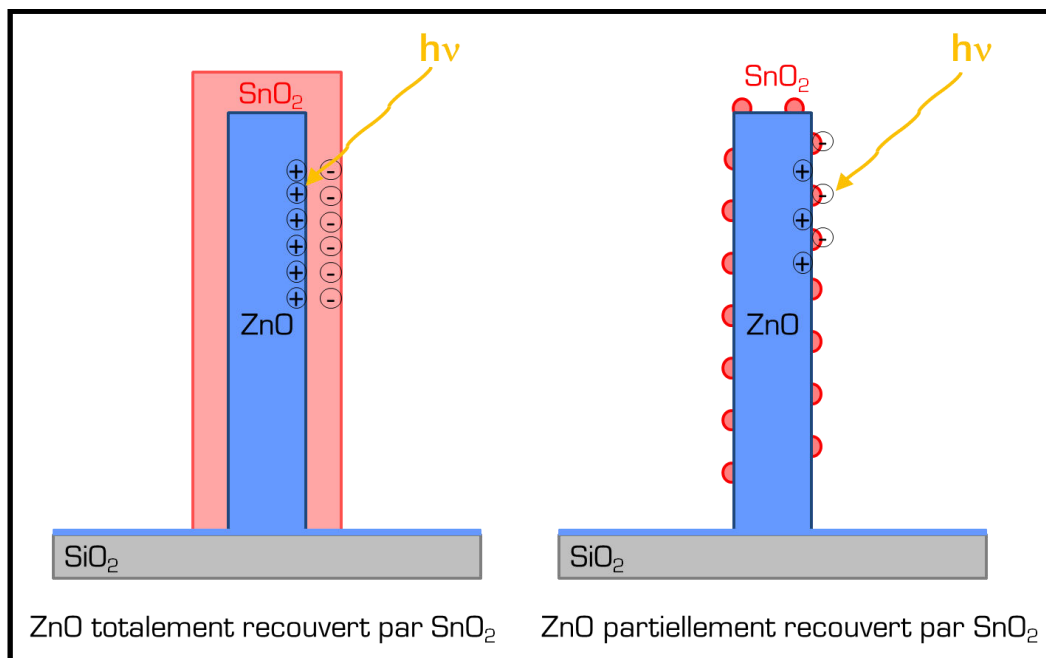


Figure III-51. Représentation de la migration des porteurs de charges électrons/trous dans le cas d'un recouvrement total et partiel de ZnO par SnO<sub>2</sub>.

La photoluminescence de ces systèmes est présentée sur la Figure III-52. Les nano-fils de ZnO synthétisés par voie hydrothermale montrent une émission dans le domaine du visible due aux défauts dans le matériau (comme expliqué lors de la partie précédente). Après recuit, une grande partie des défauts est éliminée et le pic excitonique apparaît de façon très intense.

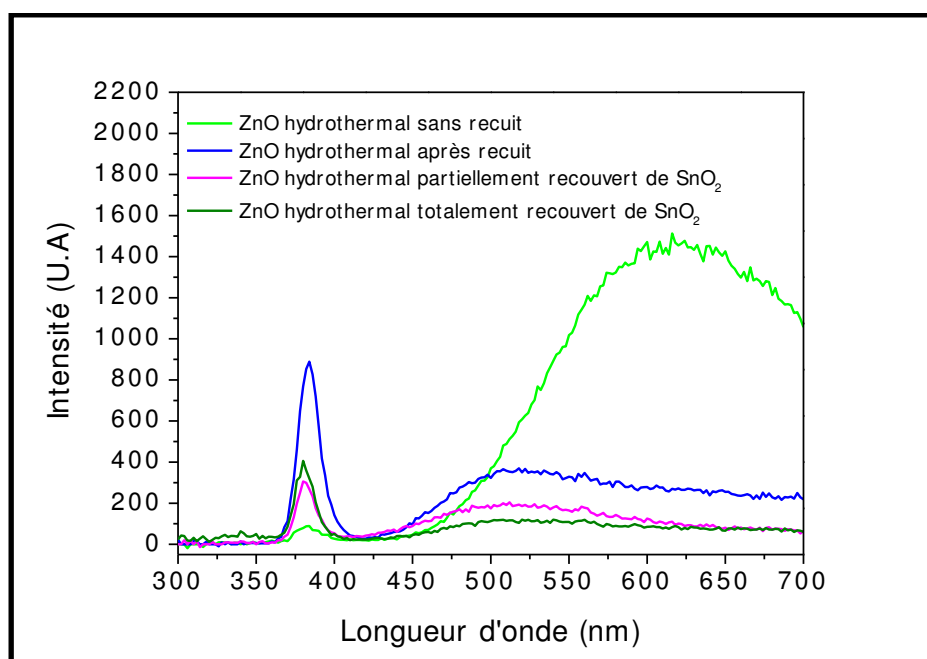


Figure III-52. Spectres de photoluminescence de nano-fils de ZnO recouverts ou non de SnO<sub>2</sub>.

Lorsque les nano-fils de ZnO sont recouverts partiellement ou totalement par SnO<sub>2</sub>, l'intensité du pic excitonique diminue mais il est toujours présent. L'activité photoluminescente dans le domaine du proche UV (300 - 400 nm) du ZnO recouvert de SnO<sub>2</sub> révèle des propriétés de transparence du SnO<sub>2</sub> à ces longueurs d'onde. Cette information est capitale car elle nous confirme que des excitons peuvent être créés dans le ZnO même s'il est recouvert de SnO<sub>2</sub>.

Des analyses de diffraction des rayons X sur nos hétérostructures réalisées à 1500 et 3500 cycles de déposition de SnO<sub>2</sub> sont représentées sur la Figure III-53. Les diffractogrammes enregistrés indiquent une structure cristalline du ZnO correspondant à la structure hexagonale wurtzite. Après 1500 cycles de déposition de SnO<sub>2</sub>, aucun pic correspondant au cristal cassitérite n'est visible, la quantité de matière déposée étant surement trop faible. En effet, des pics de diffraction associés aux plans (100), (101) et (211) du SnO<sub>2</sub> cassitérite tétragonal ne sont observables qu'après 3500 cycles de procédé ALD.

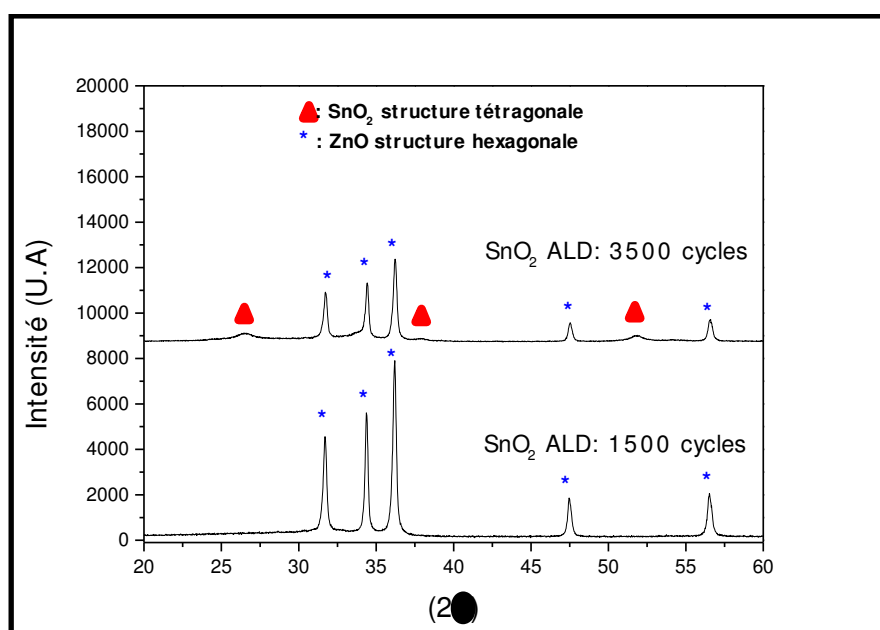


Figure III-53. Diffractogrammes de nano-fils de ZnO recouverts de plus ou moins de particules de SnO<sub>2</sub>.

Afin de vérifier la présence de l'hétérostructure, des analyses XPS ont permis de déterminer précisément les différences d'énergie entre les bandes de valence et de conduction au niveau de l'hétérojonction ZnO/SnO<sub>2</sub>. La Figure III-54 représente les pics enregistrés en haute résolution pour les pics Zn2p<sub>3/2</sub> (a) et Sn3d<sub>5/2</sub> (b), ainsi que le maximum de la bande de valence du ZnO (c) et du SnO<sub>2</sub> (d). Le gap optique du ZnO et du SnO<sub>2</sub> a été déterminé à partir du tracé dit « Tauc plot » (e et f). L'analyse XPS en haute résolution des pic Zn2p<sub>3/2</sub> et Sn3d<sub>5/2</sub> apparaît en (g) et (h). La position exacte de chacun des pics relevés apparaît dans le

Tableau III-5. Le gap optique du ZnO déterminé par absorbance est de l'ordre de 3,3 eV, alors que celui du SnO<sub>2</sub> est de l'ordre de 3,7 eV. Ces valeurs mesurées sont en accord avec celles que l'on peut retrouver dans la littérature, pour le même type de nano-films [128],[129],[28].

La différence d'énergie au niveau des bandes de valence et de conduction à l'interface de l'hétérostructure ZnO/SnO<sub>2</sub> a été déterminé suivant les équations II-2 et II-4 présentées lors du Chapitre II. La différence d'énergie des bandes de valences est estimée à 0,67 eV, alors que celle des bandes de conduction est d'environ 0,24 eV. Des résultats similaires peuvent être trouvés dans la littérature [41] concernant l'alignement des bandes à l'interface ZnO/SnO<sub>2</sub>, ce qui confirme la présence de l'hétérojonction entre le ZnO et le SnO<sub>2</sub>. Avec ces résultats, nous confirmons une hétérostructure entre le ZnO et le SnO<sub>2</sub>, ayant les propriétés électroniques et optiques attendues.

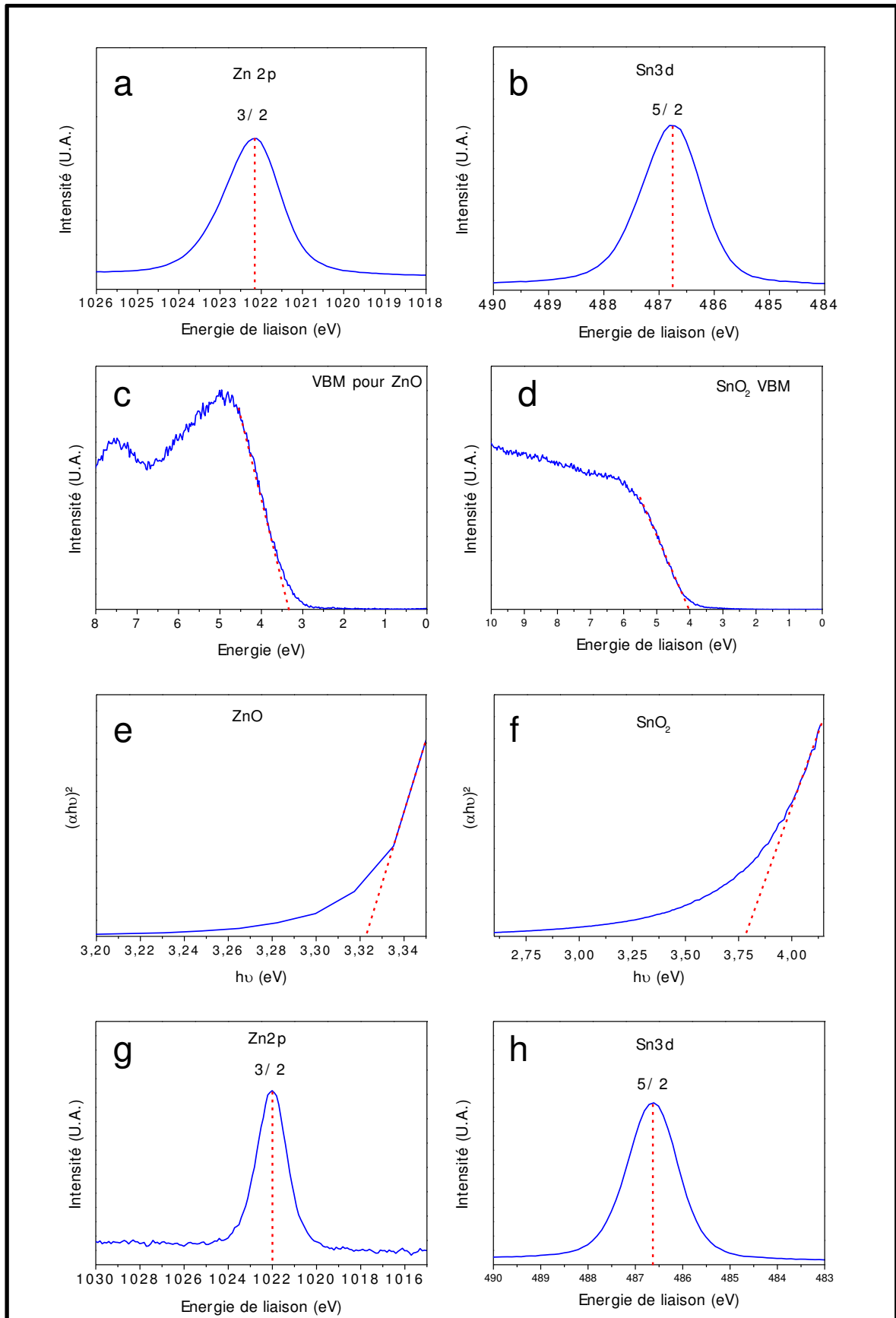


Figure III-54. Analyse XPS en haute résolution du pic Zn2p pour le ZnO (a); Analyse XPS en haute résolution du pic Sn3d pour le SnO<sub>2</sub> (b); Maximum de la bande de valence pour le ZnO (c); Maximum de la bande de valence pour le SnO<sub>2</sub> (d); Tauc plot pour le ZnO (e); Tauc plot pour le SnO<sub>2</sub> (f); Analyse XPS en haute résolution du pic Zn2p pour l'hétérostructure ZnO/SnO<sub>2</sub> (g) ; Analyse XPS en haute résolution du pic Sn3d pour l'hétérostructure ZnO/SnO<sub>2</sub> (h).

Tableau III-5. Energies de liaisons et maximum des bandes de valence déterminées par XPS pour le ZnO, SnO<sub>2</sub> et l'hétérostructure ZnO/SnO<sub>2</sub>.

Matériau	Elément	Energie de liaison (eV)
ZnO	Zn2p <sub>3/2</sub>	1022,12
	VBM <sub>ZnO</sub>	3,31
SnO <sub>2</sub>	Sn3d <sub>5/2</sub>	486,76
	VBM <sub>SnO2</sub>	4,02
ZnO/SnO <sub>2</sub>	Zn2p <sub>3/2</sub>	1022,01
	Sn3d <sub>5/2</sub>	486,61

### III.3. Conclusion

Nous avons vu au cours de ce chapitre le développement et la caractérisation de nano-structures de ZnO et de SnO<sub>2</sub> sur substrats plans et poreux. La croissance de nano-fils de ZnO a été réalisée par voies liquide et gazeuse sur les substrats plans, en revanche pour le développement de ZnO dans les membranes poreuses, seule la méthode hydrothermale a permis la synthèse de nano-fils et uniquement dans les membranes macro-poreuses. Nous avons mis en évidence les limitations concernant la synthèse des nano-fils dans les membranes méso-poreuses, en proposant comme explication une mauvaise régénération de la surface réactive en précurseur dans le cas de la méthode en phase liquide. Concernant la méthode en phase gazeuse, c'est la non diffusion des ad-atomes le long des parois des pores qui est responsable de l'impossibilité de croissance de nano-fils. Une technique dérivée de l'ALD en phase gazeuse en utilisant un procédé de dissolution/recristallisation du ZnO par HCl a été envisagé pour former des nano-fils, mais l'étude n'a pas pu être poursuivie pour des raisons techniques liées à l'agressivité du HCl sur les équipements de synthèse.

La synthèse de nano-films de SnO<sub>2</sub> sur substrats plans a été réalisée à différentes températures. Il a été déterminé que le régime ALD permettant le développement de films cristallins était atteint à partir de 300°C. Les films formés cristallisent sous la forme d'une structure tétragonale cassitérite pour lesquels aucune trace de chlore n'a été détectée en tant que polluant. Lors du transfert de ce procédé vers les membranes méso ou macro-poreuses, les résultats obtenus sont différents. Suite à une attaque chimique due à l'acide chlorhydrique relargué dans les pores à cause du précurseur chloré utilisé (SnCl<sub>4</sub>), des nano-particules se forment à la place des nano-films. Nous avons utilisé ce mécanisme de croissance pour réaliser des hétérostructures de ZnO partiellement ou totalement recouverts de SnO<sub>2</sub>, que nous envisageons de tester en photocatalyse.

Les matériaux photoactifs ayant été développés et caractérisés d'un point de vue physico-chimique, nous allons dans le prochain chapitre tester leur performances photocatalytiques.



## **IV. Résultats expérimentaux obtenus en photocatalyse et tests in-vitro de la biocompatibilité des structures ZnO et ZnO/SnO<sub>2</sub>**

Au cours de ce chapitre nous envisageons d'étudier les performances de dégradation photocatalytique des matériaux synthétisés et caractérisés lors du Chapitre III. Notre ambition étant d'utiliser ces systèmes pour la dépollution de l'eau, nous examinerons aussi leur biocompatibilité lors de tests *in vitro* sur des cellules et bactéries. La première partie de ce chapitre sera consacrée à l'analyse de la dégradation photocatalytique de molécules cibles standard, telles que l'acide salicylique ou le bleu de méthylène, par des systèmes de ZnO synthétisés sur substrats plans et poreux. Grâce à ces analyses, nous déterminerons la cinétique de dégradation photocatalytique de ces polluants. Nous verrons ensuite une application concrète de nos systèmes pour la dégradation de polluants organiques retrouvés dans les eaux de rivières luxembourgeoises ainsi que l'activité photocatalytique de l'hétérostructure ZnO/SnO<sub>2</sub>. Dans une seconde partie nous étudierons la toxicité des systèmes élaborés sur des cellules humaines colorectales de type Caco-2/TC7 ainsi que sur des bactéries de type *Vibrio Fischeri*.

#### **IV.1. Caractérisation photocatalytique des systèmes ZnO et ZnO/SnO<sub>2</sub>**

Les propriétés de dégradation photocatalytique des systèmes de ZnO et ZnO/SnO<sub>2</sub> ont été testées sur les réacteurs décrits lors du Chapitre II. Les échantillons réalisés par la technique MOCVD étant de grandes tailles (disque de silicium de 4 pouces, soit 10 cm de diamètre), ils ont pu être caractérisés dans le réacteur en flux continu. La molécule cible utilisée dans ces conditions est l'acide salicylique. Concernant les échantillons élaborés par voie liquide sur substrats poreux ou par ALD, ils ont été caractérisés dans le réacteur en plaque 6 puits. Ces plaques absorbent dans le domaine de l'ultra-violet, il n'est donc pas possible de travailler avec l'acide salicylique (qui absorbe aux mêmes longueurs d'onde). Le bleu de méthylène est alors dans ce cas préféré.

##### **IV.1.1. Photocatalyse avec des structures de ZnO**

Différentes structures de ZnO ont été créées et présentées lors du chapitre III, telles que les nano-films et nano-fils de ZnO. Au cours de cette partie nous allons étudier la dégradation photocatalytique de l'acide salicylique, du bleu de méthylène ainsi que des différents xénobiotiques, par des systèmes de nano-fils et nano-films de ZnO.

#### **IV.1.1.1. Dégradation photocatalytique de l'acide salicylique et du bleu de méthylène**

##### **IV.1.1.1.1. Photocatalyse avec des nano-fils de ZnO**

- Dégradation photocatalytique de l'acide salicylique

Les nano-fils de ZnO ont été réalisés sur substrats plans par MOCVD et dans des membranes macro-poreuses en fibres de verre par croissance solvothermale en voie liquide. La dégradation photocatalytique de l'acide salicylique (dont la formule semi-développée est représentée Figure I-8) dans le réacteur en flux continu, en utilisant comme catalyseur des nano-fils de ZnO synthétisés sur substrats plans par MOCVD, a permis la caractérisation de la cinétique correspondant à cette réaction. La dégradation photocatalytique de l'acide salicylique pour différentes concentrations initiales est présentée sur la Figure IV-1. La période de -60 minutes (représentée sur les graphiques) à 0 minute correspond à la phase de stabilisation du système en l'absence d'illumination. La solution d'acide salicylique circule sur le catalyseur sans qu'aucun rayonnement lumineux n'entraîne l'activation du ZnO. Cette étape est nécessaire pour permettre que s'établisse l'équilibre adsorption-désorption de la molécule cible à la surface du catalyseur. Il est possible de remarquer sur les courbes obtenues que cette phase initiale n'induit pas une variation importante de la concentration en acide salicylique dans la solution. Nous confirmons par la même occasion la stabilité de la molécule cible au contact du photocatalyseur non activé. A partir de  $t = 0$  minute, l'illumination du ZnO par une lumière ultraviolette (365 nm soit 3,4 eV) initie la réaction de dégradation photocatalytique de l'acide salicylique. La diminution de la concentration en acide salicylique mesurée dans la solution, pour toutes les concentrations initiales testées, met en évidence l'activité du matériau. A partir de ces résultats, la cinétique de dégradation photocatalytique peut être estimée.

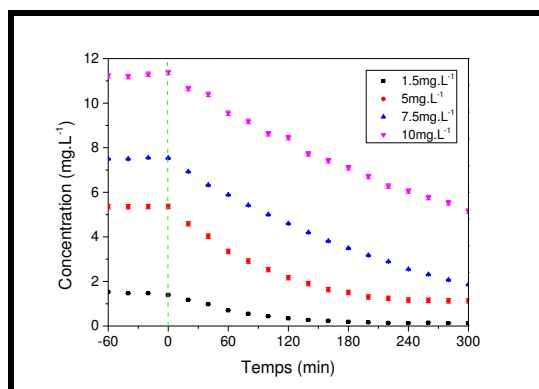


Figure IV-1. Courbes de dégradation photocatalytique de l'acide salicylique pour différentes concentrations initiales. Le photocatalyseur est composé de nano-fils de ZnO synthétisés par MOCVD.

La réaction de dégradation photocatalytique de l'acide salicylique sur le ZnO semble respecter une cinétique d'ordre 1. Dans le cas d'une réaction d'ordre 1, la cinétique dépend de la concentration d'un seul réactif. A l'instant  $t$ , la cinétique de réaction est dictée par la loi :

$$r = -\frac{dC}{dt} = kC \quad (\text{IV-1})$$

Où :

$$[C] = [C_0]e^{-kt} \quad (\text{IV-2})$$

Ou encore :

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = kt \quad (\text{IV-3})$$

Où  $[C]$  correspond à la concentration du réactif à l'instant  $t$ ,  $[C_0]$  est la concentration initiale en réactif,  $k$  est la constante de réaction et  $t$  est le temps. Si notre réaction de dégradation photocatalytique suit une cinétique d'ordre 1, alors en traçant  $\ln(C_0/C)$  en fonction du temps  $t$ , nous devrions obtenir une droite dont la pente correspond à la constante de réaction  $k$ . Le graphique présenté sur la Figure IV-2 décrit l'évolution de  $\ln(C_0/C)$  en fonction du temps  $t$  pour différentes concentrations initiales en acide salicylique. La linéarité est vérifiée pour chacun des cas, mais la pente des droites, et donc la constante de réaction associée, diffère en fonction de la concentration initiale.

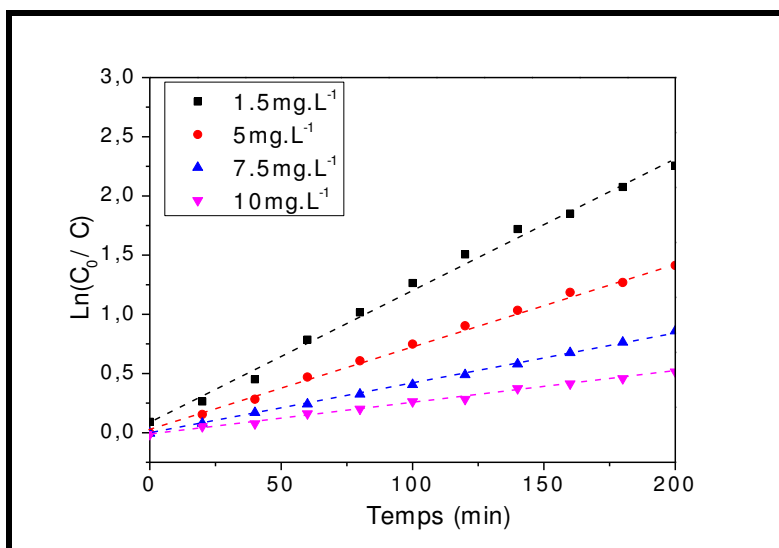


Figure IV-2. Représentation de  $\text{Ln}(C_0/C)$  en fonction du temps de dégradation photocatalytique ( $t$ ) pour différentes concentrations initiales en acide salicylique.

Ce phénomène a déjà été observé lors de réactions photocatalytiques hétérogènes [130]. Nageswara *et al.* ont obtenu les mêmes résultats lors de la dégradation photocatalytique de l'acide salicylique sur des nanoparticules de ZnO [131]. Plus la concentration en acide augmente, plus la constante de réaction diminue. Les valeurs obtenues avec notre système apparaissent dans le Tableau IV-1.

Tableau IV-1. Détermination des constantes de réaction de premier ordre en fonction de la concentration initiale en acide salicylique.

Concentrations initiales en acide salicylique ( $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ )	Constante de dégradation d'ordre 1 : $k$ ( $\text{min}^{-1}$ )
1,5	$1,0\cdot 10^{-2}$
5,0	$7,0\cdot 10^{-3}$
7,5	$5,0\cdot 10^{-3}$
10	$3,0\cdot 10^{-3}$

La constante de dégradation diminue d'un facteur trois entre une concentration initiale de  $1,5 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  et de  $10 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ . Pour expliquer cette diminution, il est nécessaire de décrire de manière plus précise la cinétique de la réaction de photocatalyse. Lors d'une réaction de dégradation photocatalytique, la molécule organique s'adsorbe à la surface du photocatalyseur puis se fait oxyder par des radicaux  $\text{OH}^\bullet$ . Le taux de dégradation est donc intimement lié au nombre de sites actifs disponibles en surface, ainsi qu'à l'interaction molécule-surface du

catalyseur. A de faibles concentrations, les sites actifs sont facilement accessibles aux molécules. Ce n'est plus le cas à fortes concentrations. Le modèle cinétique permettant de prendre en compte l'adsorption des précurseurs en surface du catalyseur est le modèle de Langmuir-Hinshelwood (L-H). Ce modèle est souvent utilisé pour décrire des réactions faisant intervenir une interaction entre un photocatalyseur solide et un liquide [132],[133],[134]. L'équation IV-4 mise en jeu avec le modèle de L-H est la suivante :

$$r = \frac{dC}{dt} = k_r q_x = \frac{k_r K C}{1 + K C} \quad (\text{IV-4})$$

D'après ce modèle, la vitesse de dégradation photocatalytique (r) est proportionnel à la fraction de surface recouverte par la molécule cible ( $q_x$ ).  $k_r$  correspond à la constante de réaction, C à la concentration à l'instant t et K à la constante d'adsorption de la molécule organique à la surface du catalyseur.

La linéarisation de l'équation de L-H (équation IV-4) s'écrit sous la forme:

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{k_r} + \frac{1}{k_r K C} \quad (\text{IV-5})$$

Ainsi, à  $t = 0$ , l'équation IV-5 s'écrit sous la forme:

$$\frac{1}{r_0} = \frac{1}{k_r} + \frac{1}{k_r K C_0} \quad (\text{IV-6})$$

Où  $r_0$  est la vitesse de dégradation photocatalytique à  $t=0$  et  $C_0$  la concentration initiale de la solution.

La valeur du facteur K peut être déterminée expérimentalement en traçant le graphique  $1/r_0 = f(1/C_0)$  [135] (Figure IV-3). La droite de régression linéaire correspondant à  $1/r_0$  en fonction de  $1/C_0$ , nous obtenons une droite dont l'ordonnée à l'origine correspond donc à  $1/k_r$ , et dont la pente est égale à  $1/(k_r K)$ .

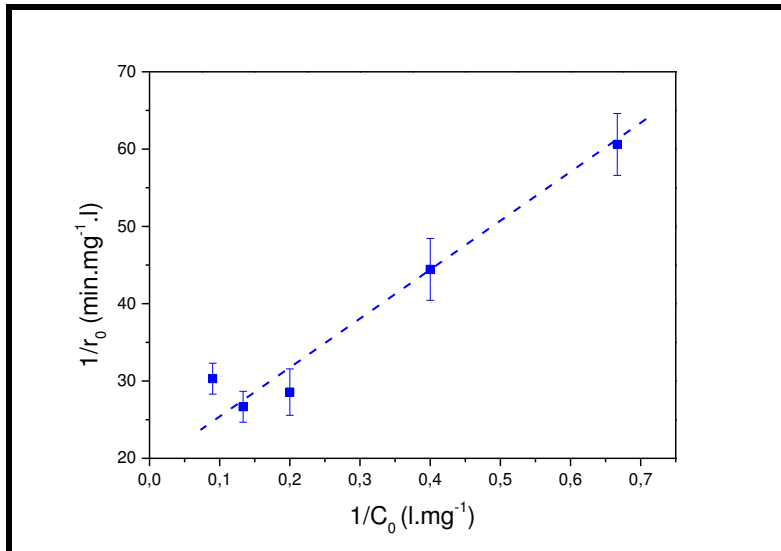


Figure IV-3. Représentation de  $1/r_0$  en fonction de  $1/C_0$  dans le but de déterminer les paramètres de réaction  $k_r$  et  $K$  selon modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood.

Nous obtenons, après régression linéaire, une droite d'équation :  $y = 64,94x + 17,42$   
 Les valeurs des constantes associées au modèle de L-H sont  $k_r = 0,057 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$  et  $K = 0,27 \text{ l}\cdot\text{mg}^{-1}$ .

En écrivant l'équation cinétique selon le modèle de L-H sous la forme:

$$dt = \frac{1+KC}{k_r KC} dC \quad (\text{IV-7})$$

Alors,

$$\int_0^t dt = \int_{C_0}^C \left( \frac{1}{k_r KC} + \frac{1}{k_r} \right) dC \quad (\text{IV-8})$$

$$[t]_0^t = \frac{1}{k_r K} \ln[C]_{C_0}^C + \frac{1}{k_r} [C]_{C_0}^C \quad (\text{IV-9})$$

Nous obtenons donc:

$$t = \frac{1}{k_r K} \ln \frac{C_0}{C} + \frac{1}{k_r} (C_0 - C) \quad (\text{IV-10})$$

Il est aisé d'apercevoir qu'à faible concentration, le second terme de l'équation IV-10 devient négligeable comparé au premier, et donc que l'équation peut se simplifier sous la forme :

$$\ln \frac{C_0}{C} \approx k_r K t = k' t \quad (\text{IV-11})$$

Où  $k'$  correspond à la constante de réaction selon une cinétique de pseudo premier ordre. Sachant que  $k_r$  et  $K$  ont été déterminés par l'expérience, nous pouvons vérifier si la vitesse initiale de réaction ( $r_0$ ) calculé avec chacun des modèles cinétiques (ordre 1 et L-H) sont comparables. Les résultats sont regroupés dans le Tableau IV-2 suivant :

Tableau IV-2. Comparaison des vitesses initiales de réaction calculées pour différentes concentrations initiales en acide salicylique selon le modèle d'ordre 1 et le modèle de Langmuir-Hinshelwood.

Concentrations initiales en acide salicylique ( $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ )	Vitesse initiale de réaction ( $r_0$ ) selon le modèle d'ordre 1 ( $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ )	Vitesse initiale de réaction ( $r_0$ ) selon le modèle de Langmuir-Hinshelwood ( $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ )
1,5	$3,0\cdot 10^{-2}$	$3,0\cdot 10^{-2}$
2,5	$2,5\cdot 10^{-2}$	$2,3\cdot 10^{-2}$
5,0	$3,5\cdot 10^{-2}$	$3,2\cdot 10^{-2}$
7,5	$3,7\cdot 10^{-2}$	$3,8\cdot 10^{-2}$
10,0	$3,0\cdot 10^{-2}$	$4,2\cdot 10^{-2}$

Ce tableau met en évidence l'erreur d'estimation associée aux taux de réaction calculés par le modèle de premier ordre dans le cas de fortes concentrations initiales en acide salicylique. En effet, pour des concentrations de  $1,5 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  jusque  $7,5 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ , les vitesses initiales de réaction estimées par les deux techniques sont très similaires. En revanche, à partir de  $10 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ , l'utilisation de la loi de premier ordre comme modèle cinétique n'est plus possible. La différence entre le  $r_0$  calculé par les deux méthodes est trop importante.

Nous démontrons ainsi que dans nos conditions, à faible concentration (jusque  $7,5 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ), il est possible d'approximer la cinétique de dégradation photocatalytique de l'acide salicylique par une loi d'ordre 1, mais que le modèle de L-H est plus représentatif lorsque la concentration initiale en polluant augmente.

Il est intéressant de noter que si la constante de dégradation  $k$  diminue avec l'augmentation de la concentration, la vitesse initiale de dégradation au contraire augmente. Ce phénomène est explicable par la variation très faible de la constante  $k$  comparé à



l'importante variation de concentration initiale. Ce résultat montre une activité de dégradation photocatalytique rapide du matériau photocatalytique par rapport à la dégradation photocatalytique de l'acide salicylique.

- Dégradation photocatalytique du bleu de méthylène

Pour caractériser la photo-activité des nano-fils de ZnO synthétisés en phase liquide par la méthode solvothermale dans des membranes macro-poreuses en fibres de verre, nous avons utilisé comme polluant cible le bleu de méthylène (dont la formule semi-développée est représentée sur la Figure I-6). Comme nous avons démontré que la cinétique de dégradation photocatalytique d'un polluant faiblement concentré suivait une cinétique de pseudo premier ordre, une solution de  $5 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  de bleu de méthylène a été préparée. La courbe de dégradation photocatalytique, représentée sur la Figure IV-4, du bleu de méthylène ressemble à celle obtenue avec l'acide salicylique. Une différence notable apparaît tout de même. Durant la phase de stabilisation du système, la concentration en bleu de méthylène diminue de manière significative. Pour la membrane sans fils de ZnO (représentée en bleu), la concentration dans le milieu diminue d'environ 80% durant la phase de stabilisation. Cependant, aucun palier de stabilisation n'est atteint avant irradiation sous lumière UV. Concernant la membrane photo-active, la diminution de concentration est légèrement inférieure à 20% après 30 minutes dans le noir. La concentration en bleu de méthylène se stabilise autour de cette valeur avant l'allumage de la lumière UV. A partir du temps  $t = 0$  correspondant à l'allumage de la source UV, une très nette diminution de la concentration en bleu de méthylène est observable pour la membrane recouverte de nano-fils de ZnO. L'allure de la courbe est comparable à celle obtenue dans le cas de la dégradation photocatalytique de l'acide salicylique. En revanche, la courbe bleu correspondant à une membrane témoin ne montre aucune variation particulière suite à l'exposition sous la lumière UV. La disparition du bleu de méthylène exposé avec la membrane témoin est expliquée par un phénomène d'adsorption de la molécule à la surface des fibres de la membrane. Celle-ci ne dégrade pas la molécule mais la piège. Les membranes utilisées sont de couleur blanche. En fin de réaction, la membrane témoin est de couleur fortement bleutée, alors que celle recouverte de ZnO reste blanche, ce qui confirme l'adsorption importante et irréversible dans un cas et la dégradation dans l'autre.

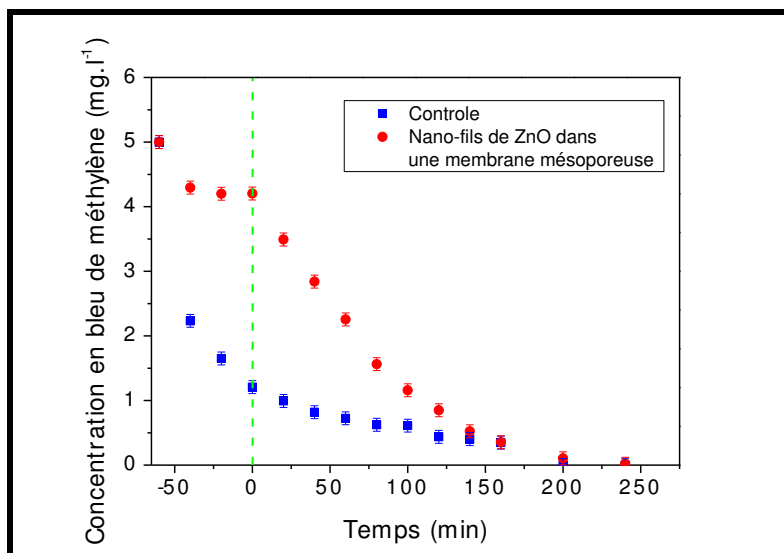


Figure IV-4. Courbe de dégradation photocatalytique du bleu de méthylène par des nano-fils de ZnO intégrés dans une membrane macro-poreuse.

L'estimation de la constante de dégradation photocatalytique  $k$  du bleu de méthylène par les nano-fils de ZnO et suivant un modèle de premier ordre est de l'ordre de  $6 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ . Cette valeur est comparable à celle obtenue dans le cas de la dégradation de l'acide salicylique par les nano-fils synthétisés par MOCVD, et meilleure qu'avec certains systèmes de membranes recouvertes de nano-fils ou nano-films de ZnO référencés dans la littérature, dont  $k$  est compris entre  $1,4 \cdot 10^{-3}$  et  $7 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$  [136],[137].

Nous avons donc démontré au cours de cette première partie que les nano-fils de ZnO élaborés selon une méthode en phase gazeuse ou liquide montraient une activité photocatalytique identique, et comparable avec les systèmes existant dans la littérature. Nous allons maintenant dans la prochaine partie étudier les propriétés de dégradation photocatalytique des nano-films synthétisés par ALD.

#### IV.1.1.1.2. Dégradation photocatalytique avec des nano-films de ZnO

Lors du Chapitre III, nous avons mis en évidence l'influence de la température de croissance du ZnO sur ses propriétés optiques, structurales et chimiques. Nous avons montré qu'à faible température, les films sont non stœchiométriques et composés d'une phase amorphe contenant des cristallites de ZnO. Avec l'augmentation de la température, la phase amorphe a tendance à disparaître au profit d'un film cristallin dont la chimie s'approche d'une stœchiométrie parfaite. Cette différence entre les films influe directement sur leurs propriétés

photocatalytiques. Nous remarquons sur la Figure IV-5 que les films réalisés à 50°C et 100°C semblent montrer une activité photocatalytique bien plus faible que ceux synthétisés à 150°C, 200°C et 250°C. Nous pouvons directement relier la qualité des films de ZnO à leurs propriétés photocatalytiques.

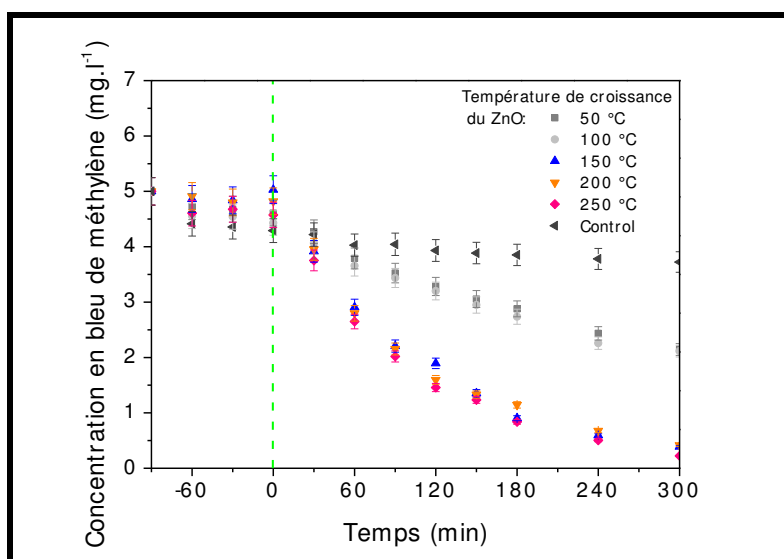


Figure IV-5. Courbes de dégradation photocatalytique du bleu de méthylène par des nano-films de ZnO synthétisés par ALD à différentes températures.

Pour des synthèses dont la température est supérieure à 150°C, les films contiennent peu de défauts. Les analyses en photoluminescence montrent explicitement que la formation d'excitons (paire  $e^-/h^+$ ) dans le matériau est favorisée à haute température et la diffraction des rayons X révèle une amélioration de la cristallinité ainsi qu'une orientation préférentielle selon le plan (002). Si nous calculons les constantes de dégradation photocatalytique, selon un modèle d'ordre 1, pour chacun des films de ZnO, à partir des droites obtenues lors du tracé de  $\ln(C_0/C)$  en fonction du temps  $t$  (Figure IV-6), nous obtenons les résultats présentés dans le Tableau IV-3.

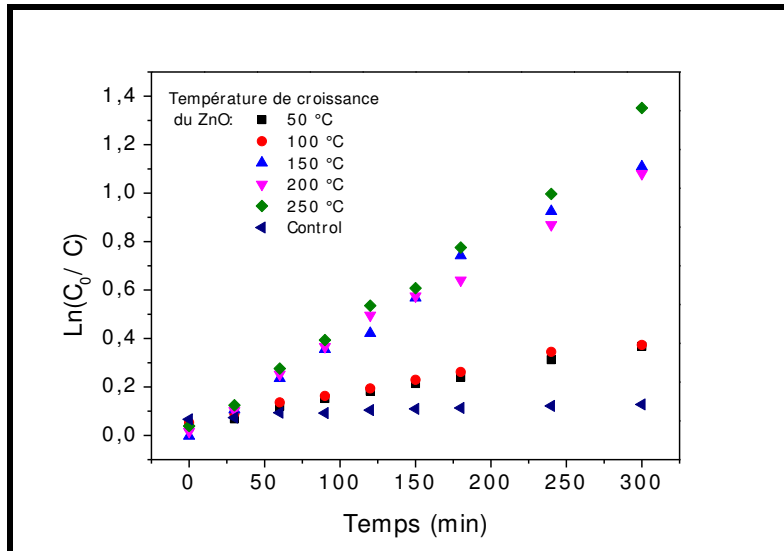


Figure IV-6. Tracé de  $\ln(C_0/C)$  en fonction du temps de dégradation photocatalytique  $t$  pour les nano-films de ZnO synthétisés par ALD à différentes températures.

Tableau IV-3. Constantes de dégradation photocatalytique des nano-films de ZnO synthétisés par ALD à différentes températures.

Température de synthèse du ZnO (°C)	Constante de dégradation photocatalytique (k) normalisée par rapport à la surface exposée ( $\text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ )
50	$5,0 \cdot 10^{-4}$
100	$6,0 \cdot 10^{-4}$
150	$17,5 \cdot 10^{-4}$
200	$19,5 \cdot 10^{-4}$
250	$21,5 \cdot 10^{-4}$
Substrat seul	$2,0 \cdot 10^{-4}$

Les films synthétisés à 250°C montrent une constante de dégradation photocatalytique quatre fois supérieure à ceux synthétisés à 50°C ou 100°C. Ces résultats confirment bien l'importance de la température de croissance du ZnO lors d'un procédé de synthèse par ALD. Nous pouvons donc en conclure que la composition chimique des films de ZnO a un impact direct sur leurs propriétés de dégradation photocatalytique. Pour favoriser la dégradation photocatalytique, les porteurs de charge  $e^-$  et  $h^+$  doivent pouvoir migrer à la surface du matériau sans se recombiner. Or, la présence de cristallites de ZnO agglomérées dans une phase amorphe à basse température semble empêcher cette migration. A hautes températures, les cristallites sont plus larges et la phase amorphe ayant disparue, les électrons et trous migrent plus facilement dans le matériau vers la surface. Un autre facteur influant sur la dégradation photocatalytique du bleu de méthylène est la chimie de surface des films réalisés.

Nous avons montré que les cristallites s'orientent majoritairement selon le plan (002) avec l'augmentation de la température. Or, selon la littérature, le plan (002) possède des propriétés plus hydrophiles que le plan (100) ou (101). Ces propriétés s'expliquent par la terminaison chimique de surface. Le plan (002) est un plan polaire terminé par des atomes de zinc, et possédant une forte énergie de surface. Au contraire, le (100) est terminé par de l'oxygène, et possède une plus faible polarité et une plus basse énergie de surface [63]. Des mesures d'angle de contact ont été réalisées pour mettre en évidence l'importance de la texturation préférentielle selon le plan (002). Nous observons sur la Figure IV-7 une augmentation quasi linéaire de l'hydrophilicité des films de ZnO avec l'augmentation de la température. Cette évolution de l'hydrophilicité correspond parfaitement avec une texturation des films de ZnO vers l'orientation préférentielle en (002), comme le montre la courbe bleue sur la Figure IV-7 traçant le rapport d'intensité des plans (002)/(101). Une surface plus hydrophile favorise la mouillabilité du matériau et améliore donc les propriétés de dégradation photocatalytique.

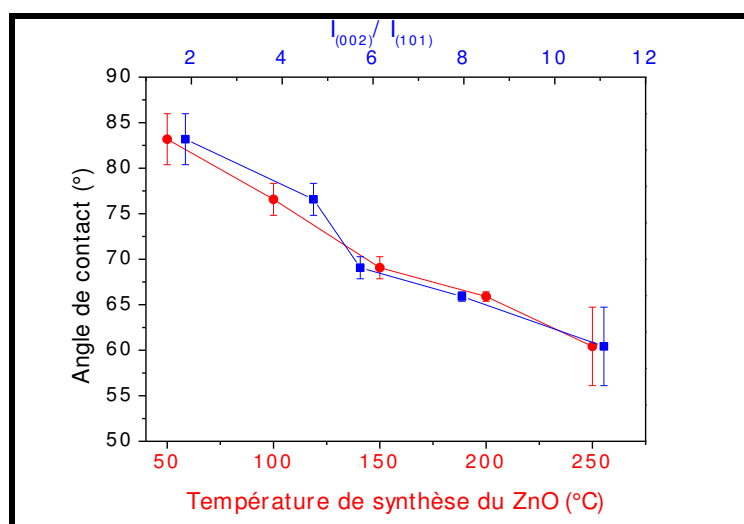


Figure IV-7. Angles de contact pour les nano-films de ZnO synthétisés par ALD à différentes températures. L'évolution des angles de contact en fonction du rapport  $I_{(002)}/I_{(101)}$  apparaît en bleu.

Ainsi, nous montrons que les propriétés photocatalytiques des nano-films de ZnO élaborés par ALD sont influencées dans un premier temps par la composition chimique des films, et la formation/migration des espèces réactives  $e^-$  et  $h^+$ , et dans un second temps par la texturation du film selon un plan menant à une surface plus favorable à l'adsorption des molécules cibles.

Si l'on compare les cinétiques de dégradation photocatalytique de nos systèmes de ZnO avec d'autres référencés dans la littérature, nous remarquons que nos films réalisés par ALD ont une excellente activité photocatalytique. A surface exposée égale, les constantes de dégradation photocatalytique de nos films de ZnO sont comprises entre  $5 \cdot 10^{-4}$  et  $21,5 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$  (Tableau IV-3). L'estimation des constantes obtenues, pour d'autres systèmes apparaissant dans la littérature, normalisées par rapport à la surface exposée sont présentées dans le Tableau IV-4.

Tableau IV-4. Etude bibliographique des constantes de dégradation photocatalytique de différents systèmes de ZnO référencés dans la littérature.

Structure de ZnO	Technique de synthèse	Constante de dégradation photocatalytique (k) ( $\text{min}^{-1}$ )	Surface exposée ( $\text{cm}^2$ )	Constante de dégradation photocatalytique normalisée par rapport à la surface exposée ( $\text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ )	Référence
Nano-film	Electrodéposition	$6,2 \cdot 10^{-03}$	2,0	$3,1 \cdot 10^{-03}$	[138]
Nano-film	ALD	$0,6 \cdot 10^{-03}$	79,0	$7,6 \cdot 10^{-06}$	[139]
Nano-particules	Solvothermale	$8,0 \cdot 10^{-03}$	15360,0	$5,2 \cdot 10^{-07}$	[140]
Nano-particules	Sol-Gel	$16,0 \cdot 10^{-03}$	47300,0	$3,4 \cdot 10^{-07}$	[141]
Nano-particules	Hydrothermale	$50,0 \cdot 10^{-03}$	22950,0	$2,2 \cdot 10^{-06}$	[103]
Tétrapodes	Phase vapeur	$340,0 \cdot 10^{-03}$	1100,0	$3,1 \cdot 10^{-04}$	[103]
Nano-fils	Phase vapeur	$15,0 \cdot 10^{-03}$	20050,0	$7,5 \cdot 10^{-07}$	[106]

Selon ces résultats, nos films possèdent la même photo-activité que d'autres synthétisés par électrodéposition, avec une constante de dégradation photocatalytique autour de  $3 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ . Ils sont cependant trois fois plus actifs que des structures isolées telles que des tétrapodes, des nano-particules ou des nano-fils. Pour Cao *et al.* [139], les nano-films qu'ils ont obtenus par ALD montrent une activité photocatalytique bien inférieure à celle que nous observons dans notre cas, ce qui prouve d'autant plus l'excellente performance de nos films.

Le ZnO, qu'il soit sous forme de nano-fils ou de nano-films permet donc la dégradation photocatalytique de l'acide salicylique et du bleu de méthylène sous lumière UV. Nous avons montré que la cinétique de dégradation photocatalytique ne dépend pas de la technique utilisée, car les nano-fils réalisés par voie gazeuse ou liquide possèdent la même constante de dégradation photocatalytique. Cependant, concernant la technique ALD, la température de croissance joue un rôle crucial sur la qualité des films, d'un point de vue chimique et structural, ce qui influe directement sur leurs propriétés photocatalytiques. Nous allons donc

dans une prochaine partie étudier la dégradation photocatalytique de molécules plus complexes, que l'on peut retrouver en tant que polluants dans les rivières européennes.

#### **IV.1.1.2. Dégradation photocatalytique de xénobiotiques**

Si l'acide salicylique et le bleu de méthylène sont deux molécules intéressantes pour caractériser les performances photocatalytiques de nos systèmes à base de ZnO, il nous reste à prouver leur efficacité sur des échantillons plus proches de cas réels. Une campagne de prélèvement d'eaux dans différentes rivières luxembourgeoises, et notamment l'Alzette, a montré la présence de nombreuses molécules rejetées dans l'environnement suite à l'activité humaine. La majorité de ces molécules sont des résidus médicamenteux, tels que des antidépresseurs, des bêtabloquants, des anti-convulsant, des antibactériens ou des anti-inflammatoires. Les molécules concernées sont les suivantes : la carbamazépine, la lidocaïne, le métoprolol, l'aténolol et la sulfadimidine (représentées dans le Chapitre II). Leur concentration maximale mesurée étant de l'ordre de  $0,1 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ , nous avons préparé une solution contenant l'ensemble de ces composés à cette concentration. Cette solution a été exposée aux nano-fils réalisés par MOCVD dans le réacteur en flux continu et sous lumière UV. Le suivi de la dégradation photocatalytique a été effectué par chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse. Les résultats obtenus sont regroupés sur la Figure IV-8. Nous pouvons voir sur l'ensemble de ces courbes de dégradation photocatalytique que tous les composés initialement présents en solution ont été dégradés. Certaines molécules comme le dichlophénac ou le propranolol semblent déjà se dégrader sous lumière UV, mais d'autres comme la sulfadimidine, la carbamazépine, le métoprolol, l'aténolol ou la lidocaïne restent parfaitement stables en solution. La diminution de leur concentration en solution n'apparaît qu'en présence de ZnO et sous lumière UV, ce qui confirme le processus de dégradation photocatalytique. Les cinétiques de dégradation photocatalytique sont différentes d'une molécule à une autre, mais les constantes de réaction obtenues restent pour la majorité d'entre elles du même ordre, comme nous pouvons le voir dans le Tableau IV-5.

Tableau IV-5. Calcul des constantes de dégradation photocatalytique pour les différentes molécules retrouvées dans l'Alzette.

Polluant	Constante de dégradation photocatalytique (k) en $\text{min}^{-1}$
aténolol	$6,5 \cdot 10^{-3}$
carbamazépine	$7,5 \cdot 10^{-3}$
dichlophénac	$9,0 \cdot 10^{-3}$
lidocaïne	$1,0 \cdot 10^{-2}$
métoprolol	$6,0 \cdot 10^{-3}$
propranolol	$1,6 \cdot 10^{-2}$
sulfadimidine	$2,3 \cdot 10^{-3}$

Le calcul de ces constantes de dégradation photocatalytique permet de mettre en avant l'avantage de la photocatalyse comparé à au procédé de photolyse seul déjà mis en place dans les stations d'épuration pour le traitement de l'eau. Liu *et al.* ont caractérisé les cinétiques de dégradation de bêtabloquants comme le propranolol, le métoprolol et l'aténolol par une source UV de 1,1 kW (1000 fois plus puissante que notre source UV) à 254 nm [142]. Ils ont montré que les constantes de dégradation photocatalytique de ces molécules sont respectivement de l'ordre de  $1 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ,  $2 \cdot 10^{-5} \text{ min}^{-1}$  et  $3 \cdot 10^{-5} \text{ min}^{-1}$ . Ces valeurs sont entre 1 et 3 ordres inférieurs à celles que nous obtenons par la photocatalyse sur le ZnO. Bartels *et al.* ont eux étudié la décomposition du dichlophénac sous rayonnement solaire [143]. Ils ont montré que la cette molécule se dégrade avec une constante k d'environ  $4,7 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ , proche de celle que nous obtenons en photocatalyse. Ce résultat explique la disparition du dichlophénac que nous observons lors de nos procédés sans le catalyseur de ZnO (Figure IV-8). Concernant la carbamazépine, Braschi *et al.* ont obtenu une constante de photolyse de l'ordre de  $3,1 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$  [144]. Par photocatalyse, nous améliorons la constante de dégradation photocatalytique de plus d'un ordre de grandeur, avec une constante de  $7,5 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ .

Par cette expérience, nous mettons en évidence deux informations extrêmement intéressantes. La première est que la dégradation photocatalytique de molécules complexes est possible. La seconde est que nous démontrons que la dégradation photocatalytique est un procédé non sélectif permettant le traitement d'une eau polluée par de nombreuses molécules organiques différentes en un seul procédé.



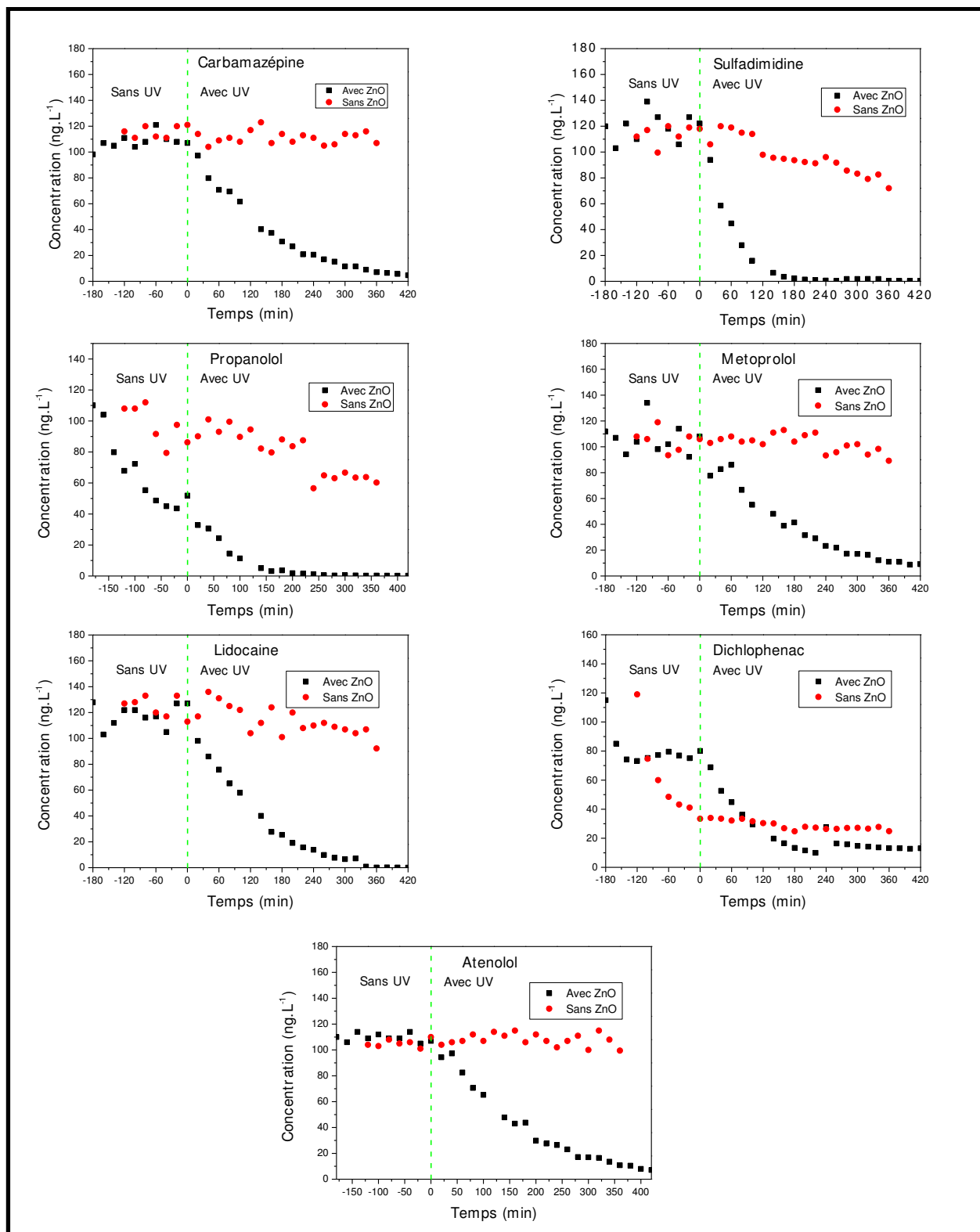


Figure IV-8. Courbes de dégradation photocatalytique de la carbamazépine, sulfadimidine, propanolol, métoprolol, lidocaïne, dichlophénac et atenolol.

Si la dégradation photocatalytique des molécules cibles a été émise en évidence par LC-MS, l'étape de minéralisation complète n'est pas atteinte. Suite à la réaction de dégradation photocatalytique après 24 heures, nous détectons encore de nombreux sous-produits. A partir

d'une masse détectée, nous pouvons déterminer une formule brute associée. Cependant il n'a pas été possible d'en estimer une formule semi-développée car la complexité du milieu réactionnel est trop importante. En effet, différents isomères peuvent correspondre à une seule formule brute. De plus, il est impossible de pouvoir déterminer avec certitude la molécule mère à partir de laquelle le produit de dégradation a été formé, car nous avons initialement 7 molécules différentes en solution, et le processus de dégradation photocatalytique peut mener à la formation d'espèces intermédiaires suite à la fragmentation/recombinaison des différentes molécules.

Nous avons vu au cours de cette seconde partie que le ZnO que nous avons synthétisé est un matériau possédant des propriétés photocatalytiques très performantes permettant la dépollution de différents xénobiotiques dissous dans l'eau en un seul procédé. Nous allons, au cours de la prochaine partie, nous intéresser à l'activité photocatalytique de l'hétérostructure ZnO/SnO<sub>2</sub>.

#### IV.1.2. Photocatalyse avec l'hétérostructure ZnO/SnO<sub>2</sub>

Les deux systèmes décrits lors du Chapitre III, à savoir les nano-fils de ZnO recouverts totalement ou partiellement de SnO<sub>2</sub> ont été étudiés en réactivité lors de procédés de dégradation photocatalytique. Premièrement, nous avons travaillé sur des nano-fils de ZnO synthétisés par MOCVD sur des substrats planaires en silicium, et recouverts de manière homogène par un nano-film de SnO<sub>2</sub> (Figure IV-9). Les nano-fils de ZnO synthétisés sont identiques à ceux précédemment utilisés pour la dégradation de l'acide salicylique.

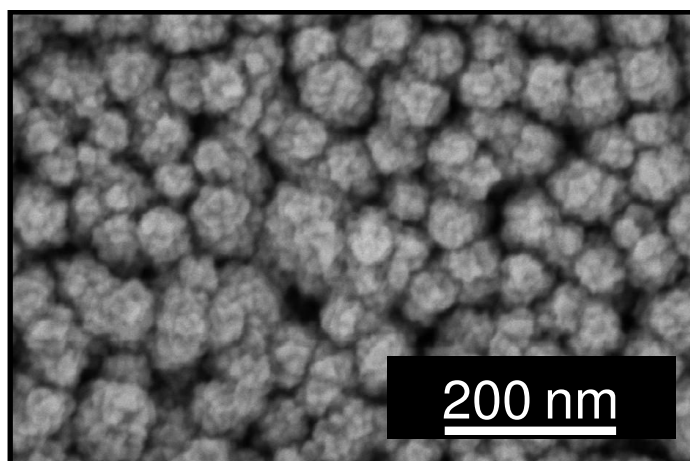


Figure IV-9. Photographie MEB de nano-fils de ZnO synthétisés par MOCVD et recouverts d'un nano-film de SnO<sub>2</sub>.

Nous remarquons, sur la Figure IV-10 correspondant à la dégradation photocatalytique de l'acide salicylique par l'hétérostructure ZnO/SnO<sub>2</sub>, que l'activité photocatalytique des nano-fils de ZnO disparaît totalement après recouvrement par le SnO<sub>2</sub>.

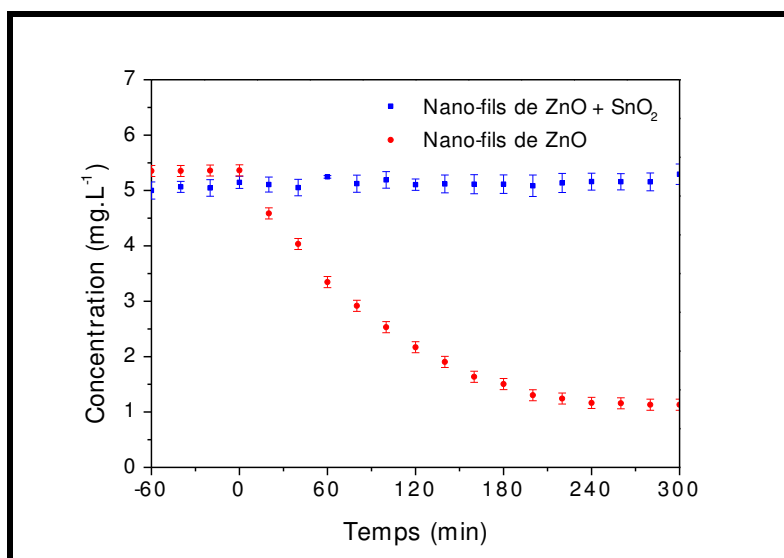


Figure IV-10. Courbes de dégradation photocatalytique de l'acide salicylique par des nano-fils de ZnO élaborés par MOCVD et totalement recouverts par un film de SnO<sub>2</sub>.

Ce résultat est assez inattendu, car il met en évidence non pas une amélioration, mais une détérioration du procédé photocatalytique. Sachant que le ZnO seul est actif, et que le SnO<sub>2</sub> est transparent à la lumière UV à 365 nm (comme l'ont montré les analyses de photoluminescence), les porteurs de charge  $e^-/h^+$  sont bien générés dans le ZnO. Il est alors probable que l'absence de dégradation photocatalytique puisse être expliquée par une mauvaise diffusion des porteurs de charge  $e^-/h^+$  vers la surface. Si on revient vers le diagramme de bande de l'hétérostructure présenté sur la Figure I-13, on aperçoit que les électrons migrent préférentiellement vers la bande de conduction du SnO<sub>2</sub>, et les trous vers la bande de valence du ZnO. Ainsi, selon la conception de notre hétérostructure, nous favorisons la migration des électrons vers la surface, et des trous vers le centre du matériau. Or, ce sont les trous qui permettent une oxydation directe de l'eau ou de l'oxygène adsorbé [145],[146],[147]. Le fait que nous les piégeons au centre des nano-fils peut expliquer la perte des propriétés de dégradation photocatalytique. Selon cette hypothèse, en recouvrant partiellement les nano-fils de ZnO par des nano-particules de SnO<sub>2</sub>, nous devrions permettre aux électrons de générer des radicaux superoxydes  $O_2^{\bullet-}$  à la surface des particules et aux "trous" de générer les radicaux hydroxyles  $OH^{\bullet}$  à la surface des nano-fils. Afin de vérifier

notre hypothèse, nous avons étudié les propriétés de dégradation photocatalytique des nano-fils de ZnO recouverts plus ou moins de particules de SnO<sub>2</sub>. Les matériaux concernés sont ceux présentés et analysés dans le Chapitre III.2.2. Les résultats obtenus lors de la dégradation photocatalytique du bleu de méthylène avec ces systèmes sont présentés sur la Figure IV-11. D'après l'allure des courbes, il semble que le ZnO non recouvert de SnO<sub>2</sub> soit plus performant que l'hétérostructure ZnO/SnO<sub>2</sub> pour la dégradation photocatalytique du bleu de méthylène.

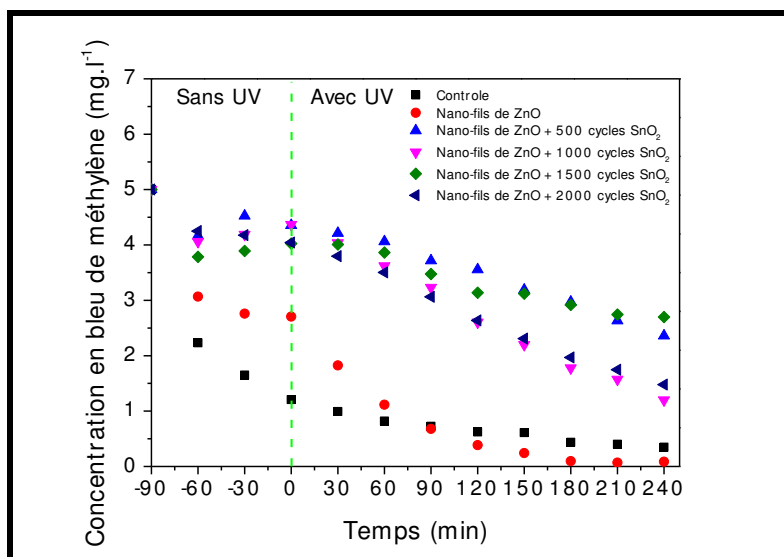


Figure IV-11. Courbes de dégradation photocatalytique du bleu de méthylène par des nano-fils de ZnO recouverts de nano-particules de SnO<sub>2</sub> (matériau analysé dans le Chapitre III.2.2).

En effet, en calculant la constante de dégradation photocatalytique ( $k$ ) (Tableau IV-6) pour chacun des systèmes, il s'avère que le ZnO seul dégrade plus rapidement le polluant que lorsqu'il est recouvert de SnO<sub>2</sub>, avec une constante  $k$  de  $7 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  pour le ZnO seul contre  $1 \cdot 10^{-3}$  à  $2 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  après les différents recouvrements de nano-particules de SnO<sub>2</sub>. Il est intéressant de constater que la diminution de la vitesse de dégradation n'est pas proportionnelle au taux de recouvrement en SnO<sub>2</sub>. Après seulement 500 cycles de croissance de SnO<sub>2</sub>, la constante de dégradation a déjà chuté à  $1 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ .

Tableau IV-6. Constantes de dégradation d'ordre 1 pour des nano-fils de ZnO différemment recouverts de particules de SnO<sub>2</sub>.

Photocatalyseur	Constante de dégradation d'ordre 1 : k (min <sup>-1</sup> )
Nano-fils de ZnO	$7 \cdot 10^{-3}$
Nano-fils de ZnO + 500 cycles de SnO <sub>2</sub>	$1 \cdot 10^{-3}$
Nano-fils de ZnO + 1000 cycles de SnO <sub>2</sub>	$2 \cdot 10^{-3}$
Nano-fils de ZnO + 1500 cycles de SnO <sub>2</sub>	$1 \cdot 10^{-3}$
Nano-fils de ZnO + 2000 cycles de SnO <sub>2</sub>	$2 \cdot 10^{-3}$

Ces résultats ne coïncident pas avec la théorie émise selon laquelle la perte des propriétés photocatalytiques proviendrait uniquement d'un piégeage des trous au cœur du matériau. En effet, nous devrions dans ce cas voir une diminution progressive de la vitesse de dégradation en fonction de l'augmentation du taux de recouvrement du ZnO par SnO<sub>2</sub>. L'absence de propriétés photocatalytiques n'est donc pas uniquement due au piégeage des trous au cœur des nano-fils. Le fait que le ZnO perde ses propriétés photocatalytiques même après un faible recouvrement de SnO<sub>2</sub> laisse penser que sa surface ou l'interface ZnO/SnO<sub>2</sub> doit être passivée suite à l'exposition au précurseur SnCl<sub>4</sub>. En effet, la bonne activité photocatalytique d'une hétérostructure dépend de la possibilité qu'ont les espèces e<sup>-</sup> et h<sup>+</sup> à migrer vers l'un ou l'autre des matériaux, mais aussi de l'état de surface du matériau exposé au milieu à dépolluer. Ainsi, la surface spécifique disponible, la mouillabilité, la rugosité du matériau exposé (ici le SnO<sub>2</sub>) ainsi que sa composition chimique (présence de défauts) sont aussi à prendre en compte. Si l'interface n'est pas transparente pour les espèces e<sup>-</sup> et h<sup>+</sup>, leur recombinaison risque d'être favorisée, et donc la dégradation photocatalytique en sera altérée. Il en est de même, si la surface ne favorise plus l'adsorption des polluants. Une analyse SIMS en profondeur d'un dépôt de SnO<sub>2</sub> réalisé par ALD sur un film de ZnO (Figure IV-12) révèle la présence de chlore dans le film de SnO<sub>2</sub>, ainsi qu'à l'interface ZnO/SnO<sub>2</sub>. La présence de chlore dans notre matériau pourrait expliquer la perte des propriétés photocatalytiques.

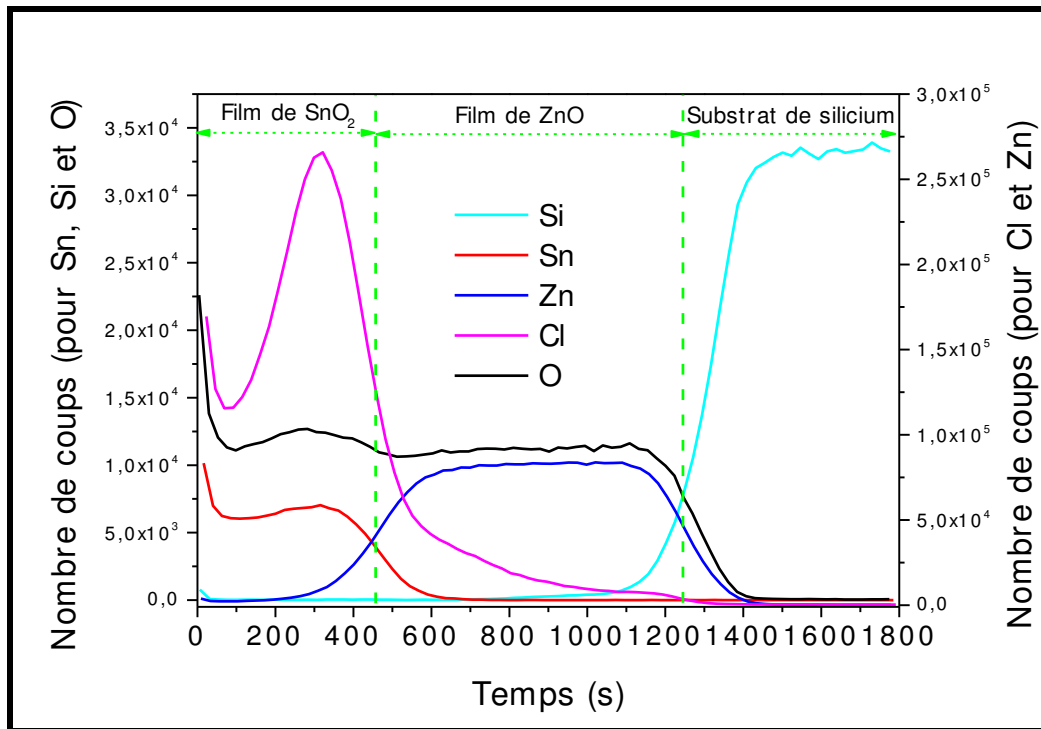


Figure IV-12. Spectres enregistrés à partir d'une analyse SIMS d'un nano-film de SnO<sub>2</sub> déposé par ALD recouvrant un nano-film de ZnO.

Le chlore piégé dans le film peut agir comme un donneur électronique recombinant les trous formés lors de l'excitation sous lumière UV. D. Jousse a montré que le chlore introduit dans la maille du SnO<sub>2</sub> agissait comme donneur électronique [148]. Huang *et al.* [149] ont mis en évidence l'amélioration ou la diminution des performances de dégradation photocatalytique d'un photocatalyseur de type ZnWO<sub>4</sub> en fonction de la quantité de dopage en chlore. Ils ont montré qu'à partir d'un ratio de  $[Cl]/[Zn] > 0,3$  dans le matériau, la probabilité de recombinaison des porteurs de charges augmente car la distance entre les différents sites de recombinaison diminue avec l'augmentation des donneurs électroniques. Il est donc possible que ce type de comportement apparaisse au niveau de l'hétérostructure ZnO/SnO<sub>2</sub>, et que le chlore présent dans le film piège les trous photo-générés.

Suivant cette hypothèse, un traitement ozone/UV a été réalisé afin d'éliminer les défauts présents dans le matériau. Il en résulte une hétérostructure ZnO/SnO<sub>2</sub> possédant une photo-activité identique à celle du ZnO seul (Figure IV-13). Il est donc évident qu'une passivation du matériau apparaît après croissance du SnO<sub>2</sub>.

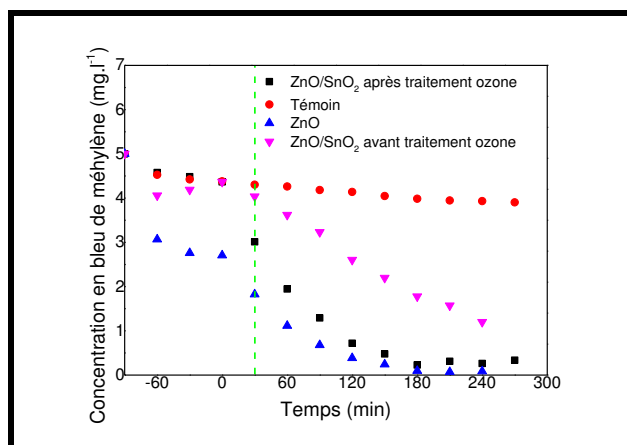


Figure IV-13. Courbes de dégradation photocatalytique sous lumière ultraviolette (365 nm) du bleu de méthylène par des nano-fils de ZnO et une hétérostructure ZnO/SnO<sub>2</sub> (1000 cycles de SnO<sub>2</sub>) avant et après retraitement sous ozone.

Le plus souvent, la synthèse d'hétérostructure ZnO/SnO<sub>2</sub> est réalisée par des procédés de co-précipitation à partir de solutions aqueuses de ZnSO<sub>4</sub> et SnCl<sub>4</sub> et NaOH ou NH<sub>3</sub> [150], [151], [152], de synthèses hydrothermales ou sol-gel [153],[154],[44],[155]. Le précurseur d'étain utilisé est très majoritairement SnCl<sub>4</sub> en solution basique (NaOH). La croissance de SnO<sub>2</sub> en phase gazeuse peut être obtenue suivant les différents procédés cités lors du Chapitre I (CVD, PVD, ALD...) avec comme précurseur SnCl<sub>4</sub>. Cependant, pour la réalisation d'une hétérostructure ZnO/SnO<sub>2</sub> par voie gazeuse, les précurseurs choisis sont majoritairement non-chlorés, comme le tétraméthylétain [156], ou l'évaporation de poudres d'oxydes d'étain [157],[158],[159]. Dans la littérature, il n'est pas fait état de la croissance de SnO<sub>2</sub> sur ZnO par ALD en utilisant le SnCl<sub>4</sub> comme précurseur. Il est ainsi difficile de comparer les résultats de photocatalyse obtenus avec ceux référencés dans la littérature. Quoiqu'il en soit, l'origine exacte de la passivation de nos matériaux par le chlore, ainsi que la raison pour laquelle l'hétérostructure ZnO/SnO<sub>2</sub> n'est pas plus performante que le ZnO seul restent encore à déterminer.

#### IV.1.3. Conclusion partielle

Les propriétés de dégradation photocatalytique des différentes structures de ZnO et ZnO/SnO<sub>2</sub> ont été déterminées sur des polluants modèles comme l'acide salicylique, le bleu de méthylène ou encore des xénobiotiques retrouvés dans les eaux de la rivière Alzette au Luxembourg. Nous avons mis en évidence que la dégradation photocatalytique de l'acide salicylique et du bleu de méthylène par le ZnO suivait une cinétique de type Langmuir-Hinshelwood. La cinétique de dégradation photocatalytique des nano-fils réalisés en voie

liquide dans les membranes méso-poreuses est très comparable par rapport aux cinétiques les plus rapides trouvées dans la littérature pour le même type de structures. Concernant les nanofilms de ZnO synthétisés par ALD, nous avons montré que la température jouait un rôle fondamental sur la composition chimique, la structure et les propriétés de surface des films. Les cinétiques de dégradation photocatalytique les plus rapides étant obtenues avec les films déposés à haute température, autour de 250°C. La dépollution d'une solution contenant un mélange de différents xénobiotiques permet de mettre en avant la performance de nos systèmes pour envisager un traitement de l'eau à plus grande échelle. Enfin, l'activité photocatalytique de l'hétérostructure ZnO/SnO<sub>2</sub> a montré une passivation du matériau après dépôt de SnO<sub>2</sub>. Nous supposons que cette passivation est liée au chlore présent en tant que contaminant provenant du précurseur SnCl<sub>4</sub>. Après traitement de la structure ZnO/SnO<sub>2</sub> sous ozone/UV, une nette amélioration de la dégradation photocatalytique est observée, mais la cinétique n'excède pas celle du ZnO seul.

## **IV.2. Biocompatibilité des structures développées par tests de toxicité in-vitro**

### **IV.2.1. Cytotoxicité et microtoxicité**

L'objectif de nos recherches étant le traitement des eaux de surface à travers des réactions de dégradation photocatalytique sur les photocatalyseurs développés, il est nécessaire d'estimer l'impact des matériaux synthétisés sur la biodiversité fluviatile. Le ZnO est souvent considéré comme un oxyde métallique non toxique [160]. Cependant, les matériaux considérés comme non toxique sont en général de tailles micrométriques ou supérieures. Sous forme nanométrique, le mécanisme de toxicité du ZnO peut différer [161]. Malgré le fait que le ZnO soit de plus en plus utilisé, les informations concernant son impact toxicologique sur des systèmes biologiques sont encore incomplètes. De nombreuses études ont déjà été réalisées pour déterminer la toxicité *in-vitro* et *in-vivo* de nanostructures de ZnO, mais la grande majorité d'entre elles se focalisent sur l'état de nanoparticules seulement. Il a été montré que des nanoparticules composées de matériaux considérés comme inertes pouvaient être hautement actives à cause de leurs petites tailles ainsi que leurs états de surface [162],[163]. Les résultats ont montré que les nanoparticules de ZnO pouvaient présenter des effets oxydants, génotoxiques et cytotoxiques [164],[165],[166]. Comprendre l'origine et le mécanisme du procédé de toxicité apparaît alors comme capital pour l'élaboration de matériaux plus sûrs. Poynton *et al.* ont suggéré que la toxicité provenait des nanoparticules



elles-mêmes, ainsi que des ions  $Zn^{2+}$  résultant de leur dissolution, mais que le mécanisme impliqué dans chacun des deux cas était différent [167]. La croissance de nano-structures de ZnO supportées sur des substrats apparaît alors comme un procédé permettant d'éviter la toxicité liée au matériau lui-même. Mais celle liée à la dissolution du ZnO sous forme d'ions reste dans ce cas encore présente. Une solution à ce problème pourrait résider dans la mise au point d'hétérostructures de types oxydes métalliques/oxydes métalliques dont l'oxyde en surface présente des propriétés d'insolubilité dans l'eau. De nombreux oxydes métalliques sont reconnus comme étant stables chimiquement, et insolubles dans l'eau, tels que le  $TiO_2$ , le  $SnO_2$  ou  $Al_2O_3$  [168],[169]. L'hétérostructure ZnO/ $SnO_2$  a déjà été étudiée précédemment pour son application en photocatalyse. Pour cette raison, la biocompatibilité de cette structure sera testée sur des cellules de type Caco-2/TC7 ainsi que sur des bactéries de type *Vibrio Fischeri*. Le recouvrement de ZnO par de l'alumine a déjà été réalisée par Richter *et al.* pour améliorer les propriétés d'émission excitonique du ZnO [170]. Dans ce cas, des nano-fils ont été synthétisés par PVD sur des substrats de silicium avec des particules d'or comme catalyseur. L'alumine a été déposée autour des fils de ZnO par ALD en phase gazeuse à une température de 70°C. Les auteurs ont remarqué qu'une structure ZnO/ $Al_2O_3$  de type noyau-coquille (core-shell dans le terme anglophone) améliorerait considérablement l'intensité du pic excitonique du ZnO. Des résultats similaires ont été observés par Chen *et al.*, mais la croissance de nano-fils de ZnO ainsi que celle du film d'alumine a dans ce cas été effectuée par une synthèse en voie liquide à basse température [171] avec de l'acétate de zinc et du chlorure d'aluminium ( $AlCl_3$ ) comme précurseur de zinc et d'aluminium respectivement. Ainsi, nous avons synthétisé une structure de type nano-film de ZnO recouvert d'un nano-film d'alumine par ALD en phase gazeuse afin d'en analyser sa biocompatibilité. Les structures ZnO/ $Al_2O_3$  et ZnO/ $SnO_2$  ont été réalisées dans des membranes d'alumine poreuses ainsi que sur des disques de silicium. Les membranes poreuses ont été préférées au silicium pour les analyses toxicologiques car elles présentent une surface spécifique plus importante (environ 150 fois supérieur). En revanche, pour la détermination des propriétés optiques de nos systèmes, les disques de silicium sont plus adaptés à l'instrumentation de mesure.

Des échantillons ont été préparés dans le but de déterminer la biocompatibilité des films de ZnO, ZnO/ $Al_2O_3$  et ZnO/ $SnO_2$  ont été caractérisés afin de déterminer précisément leurs propriétés avant et après exposition au milieu de croissance cellulaire. Une analyse MEB en coupe transverse des dépôts réalisés sur les parois des pores des membranes d'alumine (Figure IV-14) met en évidence la présence du dépôt de ZnO recouvrant l'intégralité de la

membrane de manière conforme et homogène, comme cela a été montré lors du Chapitre III. L'échantillon de ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> révèle la présence d'un film homogène et conforme d'alumine recouvrant le ZnO. Ce résultat était attendu étant donné que le précurseur d'aluminium utilisé (le triméthyle aluminium) n'est pas chloré. Concernant l'échantillon de ZnO/SnO<sub>2</sub>, des particules de SnO<sub>2</sub> se forment sur le film de ZnO, suivant le mécanisme de croissance de SnO<sub>2</sub> à l'intérieur de membranes méso-poreuses proposé lors du Chapitre III.

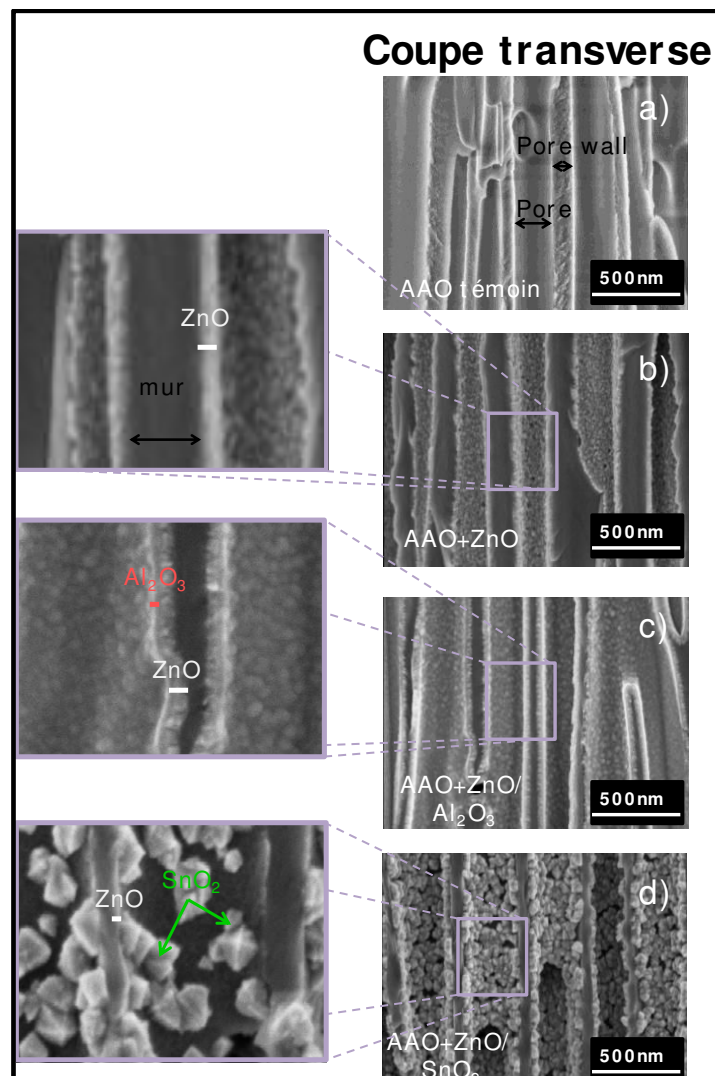


Figure IV-14. Photographies MEB en coupe transversale des membranes d'alumine poreuses (a) recouvertes de ZnO (b), ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (c) et ZnO/SnO<sub>2</sub> (d).

Une analyse XPS de la composition chimique des films créés (Tableau IV-7) atteste de la parfaite conformalité du film de ZnO à l'intérieur des pores de la membrane. En effet, aucune trace d'aluminium provenant de la membrane n'est détectée, seulement le zinc et l'oxygène apparaissent. De plus, la stœchiométrie du film de ZnO est vérifiée avec un ratio 51 - 49 en zinc et oxygène respectivement. Il en est de même pour la croissance d'alumine Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. L'XPS montre un rapport 35/60 en aluminium et oxygène respectivement, caractéristique de

la stœchiométrie de l'alumine. Le recouvrement total du dépôt d'alumine est vérifié par l'absence du signal correspondant au zinc. La quantité de zinc détectée (1%) n'est pas significative par rapport à l'erreur machine de l'analyse XPS, qui est de l'ordre de 1%. Concernant le dépôt de SnO<sub>2</sub>, la stœchiométrie du film est constatée par un rapport 32/64 en étain et oxygène respectivement. Néanmoins, la détection de 4% de zinc prouve que le dépôt de SnO<sub>2</sub> ne couvre pas complètement le film de ZnO, comme les images MEB de la Figure IV-14 le montrent.

Tableau IV-7. Résultats de l'analyse XPS de la composition chimique de films de ZnO, ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et ZnO/SnO<sub>2</sub>.

Echantillons	Eléments (At% ± 1%)				
	Zn	Al	Sn	O	C
ZnO	51	0	0	49	0
ZnO / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	35	0	60	4
ZnO/ SnO <sub>2</sub>	4	0	32	64	0

Les propriétés d'émissions optiques des différents matériaux sont présentées sur la Figure IV-15. Les pics d'émission excitonique des films de ZnO de 20 nm d'épaisseur déposés par ALD sont de très faibles intensités, que ce soit sur substrat de silicium ou dans les membranes poreuses d'alumine. Dans le cas précis de l'alumine, il est même quasiment absent. En revanche, lorsque l'on recouvre le ZnO par un film homogène d'alumine, l'intensité d'émission excitonique est très fortement augmentée. Nous observons pour chacun des substrats utilisés une augmentation de l'émission à 380 nm au moins six fois plus importante après croissance d'une bicouche ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Dans le cas de l'hétérostructure ZnO/SnO<sub>2</sub>, on observe la disparition totale du pic excitonique.

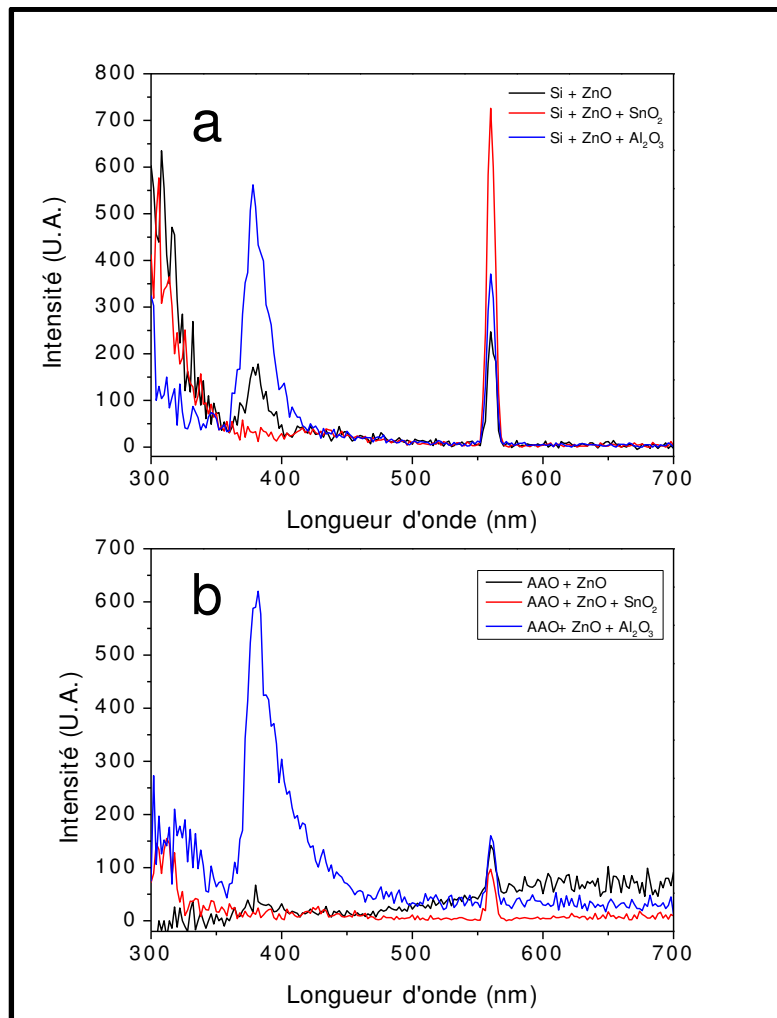


Figure IV-15. Spectres d'émission optique pour des films de ZnO, ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et ZnO/SnO<sub>2</sub> sur substrats de silicium (a) et des films de ZnO, ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et ZnO/SnO<sub>2</sub> dans de l'alumine poreuse (b).

Les deux comportements d'émission opposés rencontrés avec les structures ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et ZnO/SnO<sub>2</sub> peuvent être expliqués de deux manières différentes. Dans le cas de films de ZnO fin (comme c'est le cas ici avec des films d'une épaisseur de 20 nm), l'état de surface joue un rôle prépondérant sur leurs propriétés optiques. La faible intensité d'émission de ces films peut être expliquée par la présence de défauts de surface tels que de l'oxygène adsorbé. Les molécules d'oxygène peuvent piéger les électrons photogénérés dans la bande de conduction pour former des espèces chargées de type O<sub>2</sub><sup>-</sup>, O<sup>-</sup> et O<sup>2-</sup>. Il en résulte une courbure ascendante des bandes de valence et de conduction [170]. La séparation électron/trous est alors amplifiée, ce qui a pour effet d'augmenter leur stabilité. En conséquence, la recombinaison excitonique entre l'électron et le trou n'est plus le mécanisme favorisé, au détriment d'une recombinaison des trous par effet tunnel au niveau des défauts d'oxygène présents dans le "gap". Ainsi, la désexcitation radiative ou non, des électrons vers ces niveaux de transition énergétique devient le mécanisme prépondérant (Figure IV-16). L'épaisseur du film de ZnO apparaît donc

comme un paramètre crucial contrôlant les propriétés d'émission optique dans le domaine de l'ultraviolet.

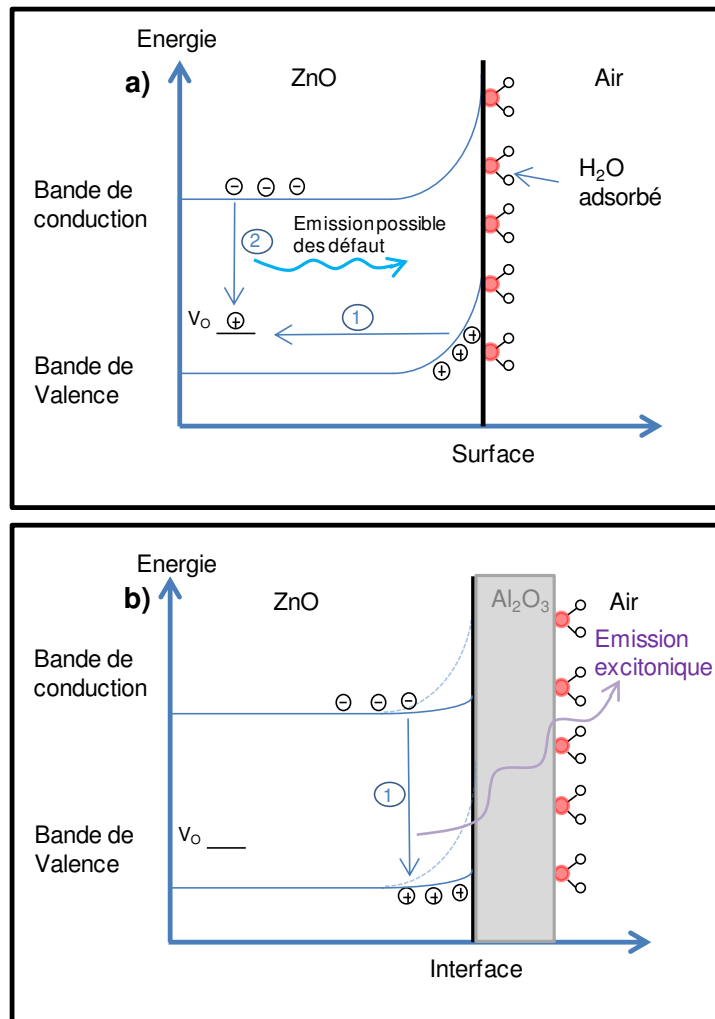


Figure IV-16. Représentation de la courbure de bande dans le cas d'un film fin de ZnO suite à l'adsorption d'eau ou d'oxygène (a). Rôle d'un film fin d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à la surface d'un film de ZnO favorisant la recombinaison excitonique des e<sup>-</sup> et h<sup>+</sup> dans le matériau (b).

Pour confirmer cette hypothèse, le spectre d'émission d'un film de ZnO plus épais (100 nm) a été enregistré. Sur la Figure IV-17, il apparaît que l'intensité de l'émission à 380 nm est au moins six fois supérieure pour un film de ZnO de 100 nm comparée à un film de ZnO de 20 nm, l'impact des défauts de surface étant dans ce cas négligeable comparé à l'épaisseur du film.

Lors de la croissance d'alumine par ALD, l'oxygène adsorbé en surface du ZnO participe à la réaction d'oxydation du précurseur d'aluminium pour former la première monocouche d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ainsi, les défauts initialement présents ne sont plus disponibles pour piéger les électrons photogénérés. La courbure de bande dans le ZnO est empêchée, la recombinaison excitonique est alors fortement favorisée. L'alumine étant un isolant parfait dont le gap

optique est très supérieur à celui du ZnO (environ 6 eV), ce matériau est transparent dans le domaine UV-visible, permettant une absorption et une émission du ZnO dans la gamme de longueur d'onde de 360 - 800 nm.

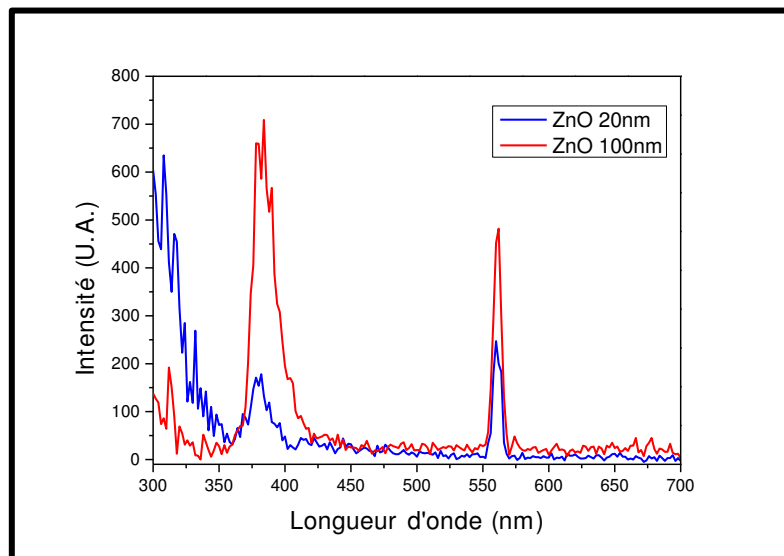


Figure IV-17. Spectres d'émission optique pour deux films de ZnO : un de 20 nm d'épaisseur et un de 100 nm d'épaisseur.

L'hypothèse émise selon laquelle une courbure de bande dans le ZnO est à l'origine de la diminution de l'intensité de l'émission excitonique a été vérifiée par des mesures KPFM (Kelvin Probe Force Microscopy). Le Tableau IV-8 regroupe les différences de potentiels de contact entre la pointe métallique (pointe AFM) et les surfaces de ZnO et ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. On y aperçoit que pour le film de ZnO, la CPD (pour le terme anglais Contact Potential Difference, ou différence de potentiel de contact) est estimée autour de  $-7 \cdot 10^{-2} \pm 2 \cdot 10^{-2}$  V. Dans le cas du film de ZnO recouvert d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, la CPD diminue à  $-3,57 \cdot 10^{-1} \pm 2,3 \cdot 10^{-2}$  V. L'alumine est un isolant parfait, la diminution de la CPD est attribuée à une diminution de la courbure des bandes de valence et de conduction du ZnO. Ce résultat est en parfaite adéquation avec l'hypothèse émise précédemment.

Tableau IV-8. Détermination par KPFM des différences de potentiel de contact entre la pointe d'analyse et les surfaces ZnO et ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Matériau	ZnO	ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Différence de potentiel de contact (V)	$-7,00 \cdot 10^{-2} \pm 2,00 \cdot 10^{-2}$	$-3,57 \cdot 10^{-1} \pm 2,30 \cdot 10^{-2}$

Concernant l'hétérostructure ZnO/SnO<sub>2</sub>, nous avons montré lors du Chapitre III que la différence de position entre les bandes de valence était de 0,67 eV, et que celle entre les

bandes de conduction était de 0,24 eV. La délocalisation des électrons et trous permet alors leur stabilisation, ce qui a pour effet de limiter, voir empêcher la recombinaison excitonique.

Une exposition des cellules Caco-2/TC7 aux films de ZnO (déposés dans les membranes poreuses d'alumine) après 24 h dans le noir et en l'absence de contact direct entre les cellules et le matériau résulte en une diminution statistiquement significative de la viabilité cellulaire d'environ 30% comparée au contrôle ( $P < 0,05$ ) ( $P$  correspond au risque de faire une conclusion erronée si l'on décide de conclure. Le risque est ici inférieur à 5%, nous considérons donc le résultat obtenu comme significatif) (Figure IV-18). Ce résultat met en évidence le comportement toxique de nos films de ZnO envers les cellules colorectales testées. Il a déjà pu être montré que la dissolution rapide de nano-particules de ZnO sous forme de  $Zn^{2+}$  induisait une toxicité sur des cellules de type HaCat (cellules de la peau humaine) [172]. De plus, la dissolution de ZnO en solution peut affecter la viabilité de macrophages, même en absence de contact direct entre ces derniers et le ZnO [173]. Dans notre cas, les films de ZnO sont supportés sur des membranes support. La toxicité observée ne peut donc pas provenir du ZnO lui-même, mais plus probablement d'ions  $Zn^{2+}$  suite à la dissolution du film.

Dans le cas du ZnO recouvert par  $Al_2O_3$  ou  $SnO_2$ , l'activité métabolique des cellules ne diffère pas par rapport au témoin (Figure IV-18). Les films d' $Al_2O_3$  et de  $SnO_2$  semblent donc empêcher l'effet toxique des films de ZnO observé auparavant.

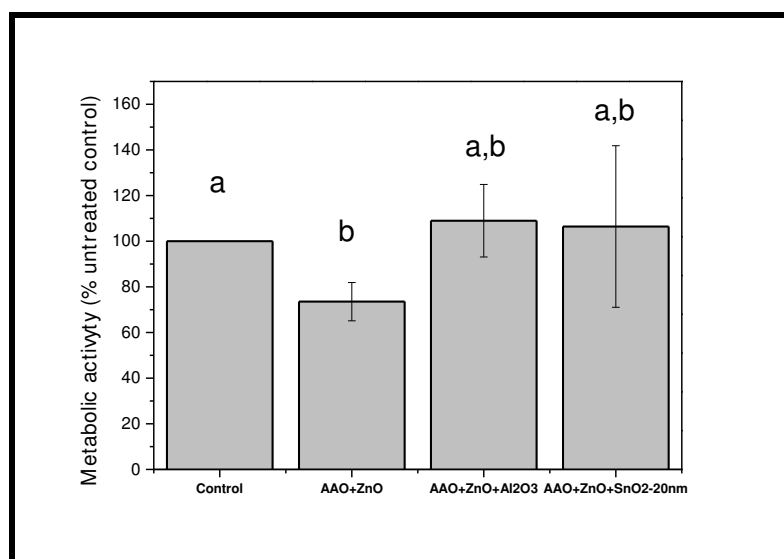


Figure IV-18. Effet des films de ZnO, ZnO/ $Al_2O_3$  et ZnO/ $SnO_2$  déposés dans des membranes d'alumine poreuse sur des cellules de type Caco-2/TC7. Les résultats sont représentés relativement par rapport à un témoin.

L'exposition des bactéries *Vibrio Fischeri* aux différents matériaux synthétisés (Figure IV-19) ne révèle aucun effet néfaste de ces derniers, même dans le cas des films de ZnO seuls. La concentration maximum en ions zinc mesurée dans l'eau après exposition aux différents films est inférieure à  $0,3 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ . Cette concentration semble trop faible pour pouvoir induire un effet toxique sur ces bactéries. En effet, les bactéries sont plus robustes que les cellules Caco-2. Heinlaan *et al.* [174] ont déterminé que la concentration efficace médiane (appelée EC50), concentration à laquelle la moitié de la population testée présente un stress induit par l'agent extérieur, dans le cas d'ions zinc sur des bactéries *Vibrio Fischeri* était d'environ  $1,9 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ , et que la concentration induisant un stress à 20% de la population de bactéries était de  $0,9 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ . Dans notre cas la concentration est bien plus faible, ce qui explique l'absence de stress induit par nos matériaux.



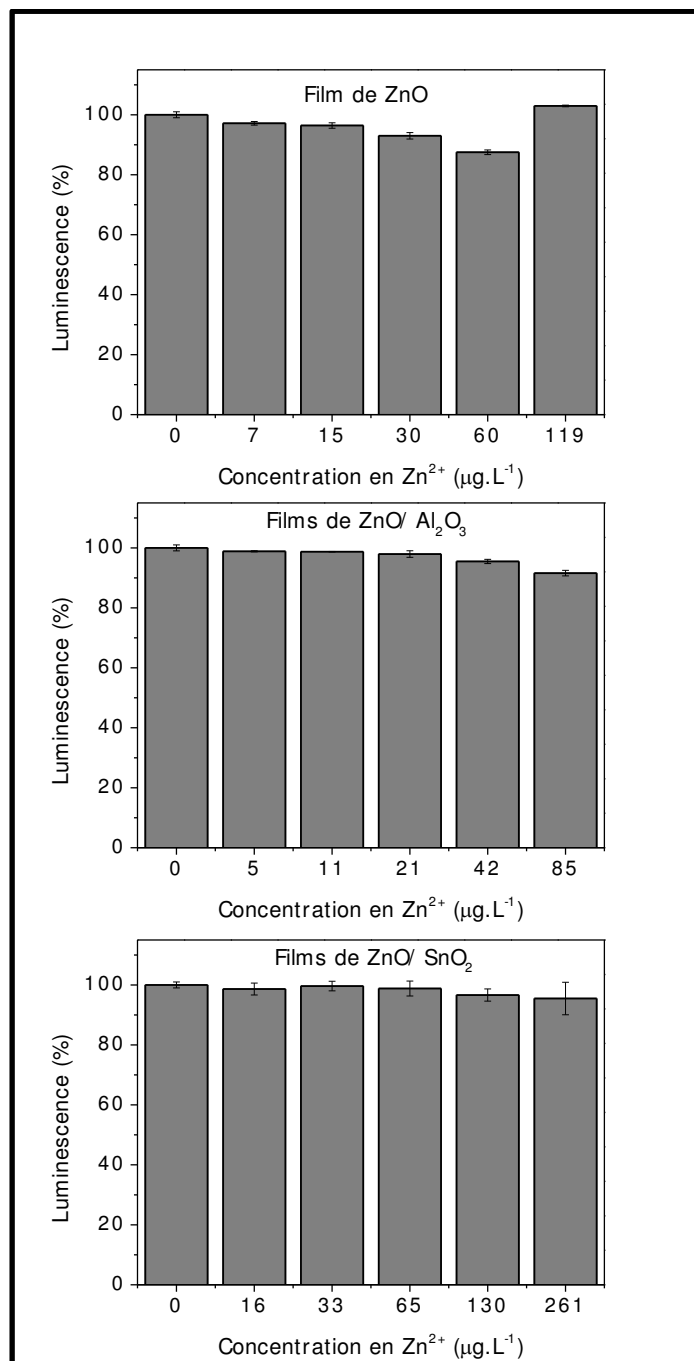


Figure IV-19. Résultats de l'analyse de microtoxicité de nano-films de ZnO, ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et ZnO/SnO<sub>2</sub> sur des bactéries de type *Vibrio Fischeri*. Les résultats sont représentés en pourcentages relatifs par rapport à un témoin.

La concentration en ions zinc, aluminium et étain dans les milieux de culture cellulaire a été analysée par ICP-MS. La concentration en ion zinc après 24 heures d'exposition aux films de ZnO est approximativement de 36,6 mg.l<sup>-1</sup>, soit plus de deux cent fois supérieure à celle mesurée dans un milieu de culture cellulaire témoin (Tableau IV-9). Ce résultat montre clairement l'instabilité des films de ZnO déposés par ALD en solutions aqueuses. Ce comportement peut être très problématique pour l'utilisation de tels matériaux dans le domaine du traitement de l'eau, ou toute autre application en phase liquide pouvant entraîner

un contact avec un être humain. Pour s'affranchir de ce problème, la protection des films de ZnO par d'autres oxydes métalliques non solubles semble être une solution permettant d'améliorer la stabilité du matériau en milieu aqueux. Cependant, les propriétés intéressantes du ZnO (émission optique ou réactivité photocatalytique par exemple) pour l'application souhaitée ne doivent pas être négativement impactées par le matériau de recouvrement. Des films d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et de SnO<sub>2</sub> déposés en surface du ZnO inhibent l'effet cytotoxique. Ce phénomène est expliqué par une forte diminution de la concentration en ions zinc relargués dans le milieu de croissance cellulaire. Après la synthèse de films d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou de SnO<sub>2</sub> sur le ZnO, la concentration en Zn<sup>2+</sup> dans le milieu est diminuée d'un facteur 9 et 6 respectivement pour chacun des oxydes, par rapport aux films de ZnO seuls (Tableau IV-9). De plus, il est intéressant de noter que très peu, voire pas, d'ions aluminium et étain sont relargués dans le milieu après exposition, ce qui confirme la stabilité de ces oxydes en milieu aqueux. Ainsi, en sus d'améliorer les propriétés optiques et opto-chimiques du ZnO, l'alumine et l'oxyde d'étain améliorent aussi la stabilité et la biocompatibilité du dispositif réalisé.

Tableau IV-9. Mesures ICP-MS de la concentration en Zn<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup> et Sn<sup>4+</sup> dans les milieux de culture cellulaire après exposition à différents matériaux.

Matériau	Concentration en Zn <sup>2+</sup> (mg·l <sup>-1</sup> )	Concentration en Al <sup>3+</sup> (mg·l <sup>-1</sup> )	Concentration en Sn <sup>4+</sup> (mg·l <sup>-1</sup> )
ZnO	36,6	0,2	nd
ZnO + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,2	0,1	nd
ZnO + SnO <sub>2</sub>	6,4	nd	nd
Milieu de culture cellulaire (control)	0,2	0,1	nd

Les images MEB des surfaces de ZnO, ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et ZnO/SnO<sub>2</sub> enregistrées après exposition des matériaux aux solutions de croissance cellulaire, Figure IV-20, mettent en évidence la disparition du film de ZnO lorsque ce dernier n'est pas recouvert par un autre matériau insoluble. Ces photographies sont en parfaite adéquation avec les concentrations de Zn<sup>2+</sup> mesurées dans les milieux de croissance cellulaire suite à la dissolution du ZnO en Zn<sup>2+</sup>. A l'inverse, les surfaces de ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et ZnO/SnO<sub>2</sub> sont identiques à celles avant exposition, ce qui explique la diminution de la dissolution du ZnO ainsi que l'absence d'ions aluminium ou étain.

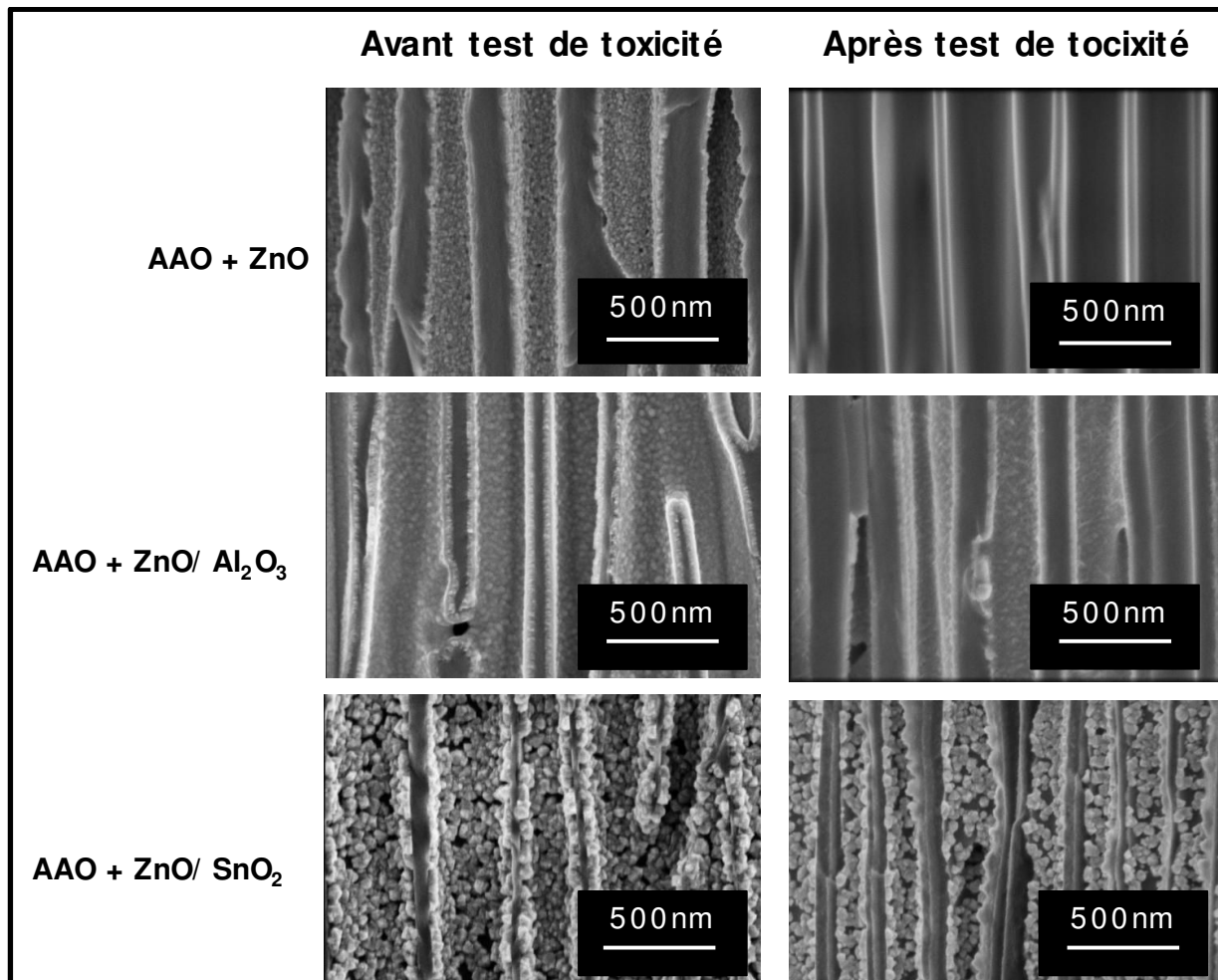


Figure IV-20. Photographies MEB de films de ZnO, ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et ZnO/SnO<sub>2</sub> avant et après tests de toxicité sur cellules Caco-2/TC7.

L'analyse XPS des surfaces corrobore les résultats observés par microscopie électronique à balayage ainsi que par l'ICP-MS. En effet, pour les échantillons de ZnO non recouverts, l'aluminium provenant du substrat est fortement détecté, à hauteur de 11% alors que la quantité de zinc est approximativement divisée par deux (Figure IV-21). L'XPS confirme donc la dissolution du film de ZnO, étant donné que l'aluminium n'était pas détecté avant exposition au milieu de culture cellulaire. Dans le cas des films de ZnO recouverts d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, la signature XPS de la surface reste la même avant et après tests de toxicité. L'insolubilité précédemment observée est alors confirmée. Il en est de même pour l'analyse des films ZnO/SnO<sub>2</sub>. Même si le ZnO est détecté à hauteur de 7%, cette valeur reste très proche de celle observée avant les tests (4%). La quantité d'étain reste elle quasiment identique. Ce résultat ne montre pas une forte perte ZnO, mais au contraire indique la présence du film de ZnO dans les pores de la membrane, même après exposition au milieu de croissance cellulaire.

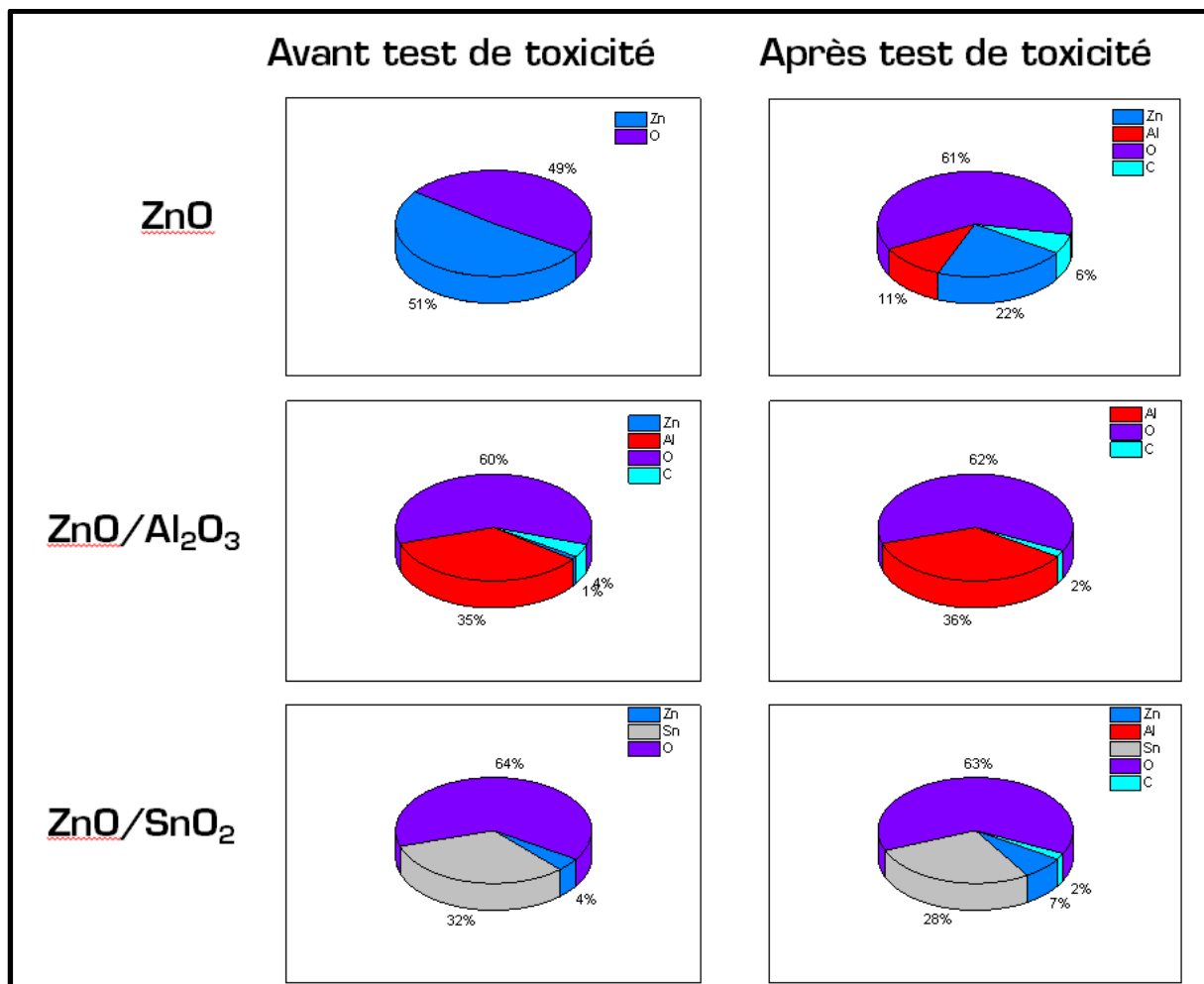


Figure IV-21. Résultats de l'analyse XPS concernant la composition chimique des films de ZnO, ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et ZnO/SnO<sub>2</sub> dans les membranes poreuses d'alumine après tests de toxicités sur cellules Caco-2/TC7.

Par ailleurs, il est intéressant de noter que les propriétés optiques du ZnO recouvert par l'alumine restent supérieures à celles du ZnO seul, même après un temps de résidence de 24 heures dans le milieu de croissance cellulaire (Figure IV-22). L'intensité du pic excitonique à 380 nm diminue d'un facteur trois après tests toxicologiques, mais reste bien supérieure à celle du ZnO seul.

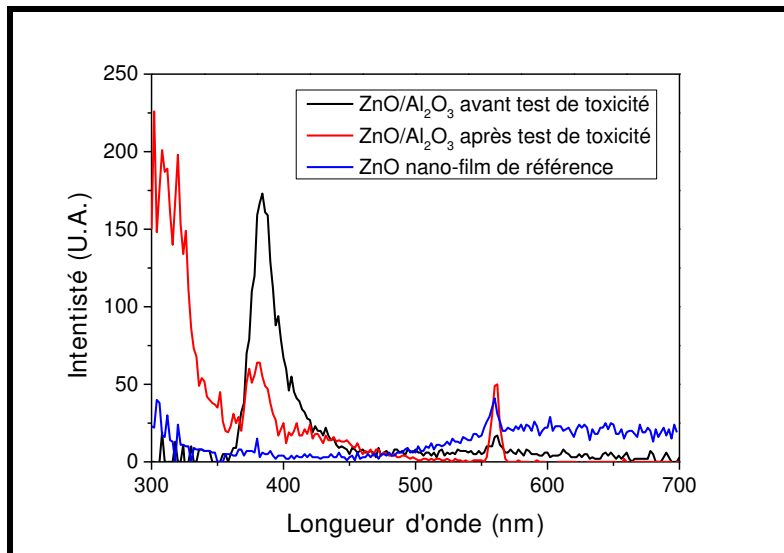


Figure IV-22. Spectre d'émission des nano-films de ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> avant et après tests de toxicité sur cellules Caco-2/TC7.

Nous avons donc mis en évidence l'impact toxique que peut présenter un matériau à base de ZnO lors d'une utilisation en milieu aqueux, à travers des tests de cytotoxicité et sur des cellules colorectales de type Caco-2/TC7 et des tests de microtoxicité sur des bactéries de type *Vibrio Fischeri*. Nous avons montré que la dissolution du ZnO sous forme d'ions Zn<sup>2+</sup> induisait un stress cytotoxique menant à une diminution de la viabilité des cellules de 30%. Cette cytotoxicité peut être évitée en synthétisant des bicouches avec d'autres oxydes insolubles, comme l'alumine ou l'oxyde d'étain. En plus de rendre le dispositif mis au point biocompatible, l'alumine déposée en surface du ZnO permet une forte amélioration des propriétés d'émission excitoniques, alors que l'oxyde d'étain permet la formation d'une hétérostructure ZnO/SnO<sub>2</sub>. Ces deux systèmes ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et ZnO/SnO<sub>2</sub> apparaissent alors comme une possibilité pour la fabrication de dispositifs biocompatibles, notamment le système ZnO/SnO<sub>2</sub> pour le traitement de l'eau par photocatalyse.

### IV.3. Conclusion

Nous avons vu au cours de ce chapitre que le ZnO réalisé par voie liquide ou gazeuse présentait une forte activité photocatalytique sur différents polluants modèles tels que l'acide salicylique, le bleu de méthylène ou un mélange de xénobiotiques. Deux types de structures ont été testés : des nano-fils et nano-films. Dans chacun des cas, nous avons mis en évidence des cinétiques de dégradation photocatalytique au moins dans la même gamme que celles trouvées dans la littérature. Pour les films de ZnO synthétisés par ALD à haute température, il apparaît que la constante de dégradation photocatalytique est bien supérieure à ce qui a déjà

pu être référencé. Cette importante activité photocatalytique est expliquée par une bonne stoechiométrie du film, avec peu de défauts intrinsèques, une structure cristallographique et des propriétés de surface favorables à l'adsorption et à la dégradation de polluants. En revanche, l'activité photocatalytique de l'hétérostructure ZnO/SnO<sub>2</sub> n'a pas montré de réelle amélioration de la cinétique de dégradation photocatalytique. Différentes hypothèses ont été proposées pour expliquer ce phénomène. La première est qu'un recouvrement total du ZnO par SnO<sub>2</sub> piège les trous photogénérés au cœur du matériau, les rendant alors non disponibles en surface pour l'oxydation des molécules d'eau. La seconde est que nous supposons que la présence de chlore à l'interface ZnO/SnO<sub>2</sub>, suite à la réaction avec le précurseur SnCl<sub>4</sub>, inhibe la réaction de photocatalyse. La formation de particules de SnO<sub>2</sub> à la surface de nano-fils de ZnO, suivie d'un nettoyage de l'hétérostructure sous atmosphère d'ozone afin d'éliminer le chlore, a abouti à un matériau possédant une cinétique de dégradation photocatalytique importante, mais pas supérieure à celle du ZnO seul.

La biocompatibilité des structures réalisées a été déterminée à travers des tests de cytotoxicités sur des cellules de type Caco-2/TC7 et des tests de microtoxicité sur des bactéries de types *Vibrio Fischeri*. Il a été montré que le ZnO se solubilise en milieu aqueux induisant une cytotoxicité. Dans le cas de la formation d'une hétérostructure ZnO/SnO<sub>2</sub>, la solubilisation du ZnO est empêchée, ce qui a pour effet d'améliorer la biocompatibilité du système. Nous avons de plus montré l'intérêt de mettre au point un système de type ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pour améliorer les propriétés d'émission optiques du ZnO dans le domaine de l'ultraviolet, ainsi que d'empêcher sa solubilité, tout comme dans le cas du SnO<sub>2</sub>.

## **V. Conclusion générale et perspectives**

Si la dépollution des eaux de surface reste l'un des principaux enjeux du 21<sup>ème</sup> siècle, différentes méthodes traitement des eaux existent déjà pour remédier à ce problème. Nous avons vu au cours de ce travail de thèse que les systèmes de filtrations sur membranes, ainsi que la dégradation photocatalytique de polluants organiques à l'aide de matériaux photocatalytiques pouvaient être deux solutions permettant l'élimination de molécules organiques provenant des rejets domestiques et industriels. Les travaux réalisés dans le cadre du projet *NaneauII* ont permis d'aboutir à la synthèse de photocatalyseurs de type ZnO et ZnO/SnO<sub>2</sub>. La croissance de multiples nano-structures de ZnO a été réalisée par voie liquide et gazeuse. Des synthèses solvothermales et hydrothermales en milieu aqueux à basse température ont permis l'élaboration de nano-fils de ZnO dans des membranes microporeuses en fibre de verre. Ce type de structures n'a cependant pas pu être synthétisé à l'intérieur de membranes en alumine méso-poreuse, conséquence d'une mauvaise diffusion et régénération du précurseur à l'intérieur des pores de la membrane. La fabrication de nano-fils de ZnO a aussi pu être achevée par une technique CVD en voie gazeuse: la MOCVD. Ce procédé à haute température favorise la croissance de nano-fils de ZnO de très haute qualité avec une parfaite stœchiométrie, cristallinité et très peu de défauts intrinsèques. En revanche, ce procédé n'a été applicable que pour des substrats plans et non dans des membranes poreuses. Pour l'élaboration de nano-films de ZnO, la technique ALD en phase gazeuse apparaît comme la plus adaptée aux substrats complexes. Des nano-films conformes et homogènes ont pu être synthétisés sur les parois de membranes micro et méso-poreuses. Il a été mis en évidence que les conditions de synthèse lors du procédé jouaient un rôle fondamentale sur la qualité chimique, cristallographique ainsi que sur les propriétés de surface des films de ZnO, les hautes températures (autour de 200°C) étant les plus adaptées au développement d'un matériau photocatalytique. Des nano-films et nano-particules de SnO<sub>2</sub> ont également été étudiés et synthétisés par ALD, pour aboutir à la formation d'une hétérostructure ZnO/SnO<sub>2</sub>. La présence de l'hétérostructure a été vérifiée par des analyses XPS qui ont déterminé une différence d'énergie entre les bandes de valence de 0,64 eV, et une différence de position des bandes de conduction de 0,24 eV.

Des tests de dégradation photocatalytique sur différents polluants modèles tels que l'acide salicylique, le bleu de méthylène ou encore plusieurs xénobiotiques retrouvés dans une rivière luxembourgeoise (l'Alzette) ont révélé une forte activité photocatalytique de nos nano-fils et nano-films de ZnO sous une lumière ultraviolette de 365 nm. Nous avons déterminé que la dégradation photocatalytique de polluants par le ZnO suivait une cinétique de type Langmuir-Hinshelwood, que l'on peut approximer à une dégradation du premier ordre. Les cinétiques de



dégradation photocatalytique des nano-fils de ZnO synthétisés par voie liquide et gazeuse sont du même acabit (autour de  $6 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ), et supérieures à celles que l'on peut retrouver dans la littérature pour des systèmes identiques, entre  $1,2 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  et  $7 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ . La photoactivité des nano-films de ZnO déposés par ALD est elle aussi très bonne comparé aux résultats apparents dans la littérature. Les constantes de dégradation photocatalytique suivant un modèle de premier ordre pour nos films de ZnO sont comprises entre  $5 \cdot 10^{-4}$  et  $21,5 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ , contre de valeurs de l'ordre de  $3 \cdot 10^{-7}$  à  $3 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$  pour les systèmes référencés dans la littérature. Cette forte réactivité de nos matériaux est expliquée par une très bonne composition chimique des films, avec peu de défauts, ainsi qu'une orientation préférentielle des nano-fils et nano-films dans le plan (002) de la phase cristalline wurtzite, dont la polarité ainsi que l'énergie de surface favorisent l'adsorption des molécules organiques polaires. Après avoir vérifié l'activité photocatalytique des structures de ZnO sur des molécules organiques témoins, nous avons mis en évidence l'applicabilité de ce procédé dans un cas concret, pour la dégradation photocatalytique de polluants organiques retrouvées dans l'Alzette. Une solution contenant 6 polluants différents a été traitée par photocatalyse. L'intégralité des molécules a été dégradée, ce qui prouve la non sélectivité et l'application potentielle de la photocatalyse à plus grande échelle.

La biocompatibilité des matériaux réalisés a été évaluée par des tests de cytotoxicité et microtoxicité. Il en résulte que le ZnO synthétisé induit un stress sur les cellules cibles de type colorectales Caco-2/TC7 suite à une dissolution sous forme de  $\text{Zn}^{2+}$  dans le milieu de croissance cellulaire. Le recouvrement du ZnO par d'autres oxydes métalliques insolubles tels que  $\text{SnO}_2$  ou  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a alors permis une amélioration de la stabilité du matériau formé en milieu aqueux, aboutissant à une inhibition de la toxicité observée précédemment.

De plus, nous avons montré que l'hétérostructure ZnO/ $\text{SnO}_2$ , avec un matériau de ZnO partiellement recouvert de particules de  $\text{SnO}_2$ , possède des propriétés de dégradation photocatalytiques similaires au ZnO seul, tout en améliorant significativement sa biocompatibilité.

Dans le cas de la structure ZnO/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , nous avons vu que les propriétés d'émission optique dans le domaine de l'ultraviolet étaient favorisées. Ce phénomène est expliqué par une élimination de l'eau ou oxygène adsorbé en surface du ZnO menant à une courbure de la structure de bande. Ainsi, en empêchant la courbure de bande, la recombinaison excitonique est privilégiée, ce qui a pour effet d'augmenter l'intensité d'émission du pic excitonique.

A travers ce travail de thèse, nous avons donc présenté l'intérêt de coupler différentes techniques de traitement de l'eau afin d'aboutir à un dispositif compétitif et polyvalent. Par l'association d'une membrane filtrante et de matériaux photocatalytiques comme le ZnO ou ZnO/SnO<sub>2</sub>, nous avons démontré la possibilité de dépolluer une eau de ses molécules organiques dissoutes. Même si ces résultats sont très prometteurs, certaines questions nécessiteraient de plus amples investigations, notamment au niveau de la synthèse et activité de l'hétérostructure ZnO/SnO<sub>2</sub>. L'estimation de l'augmentation de la durée de vie des porteurs de charges e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup> est par exemple un paramètre qu'il serait intéressant de pouvoir caractériser. Améliorer la cinétique de dégradation photocatalytique d'un photocatalyseur est un paramètre clé pour l'utilisation à grande échelle de la photocatalyse comme procédé de décontamination. Un autre paramètre limitant est la gamme spectrale dans laquelle les photocatalyseurs actuels sont opérationnels. Le ZnO et TiO<sub>2</sub> sont les deux principaux photocatalyseurs utilisés. Or, ces deux structures sont actives dans le domaine de l'ultraviolet uniquement. Il en est de même pour ZnO/SnO<sub>2</sub>. En induisant des défauts profonds dans la maille du ZnO, tels que des lacunes d'oxygène, il pourrait être possible de favoriser l'absorbance du matériau dans le visible. L'augmentation de la durée de vie des porteurs de charges, l'activité dans le domaine du visible ainsi que la stabilité et non toxicité du photocatalyseurs sont autant de paramètres qui pourraient permettre dans un future proche d'envisager la photocatalyse comme une solution viable, non coûteuse et peu chère pour la décontamination des eaux de surface.

# Bibliographie

- [1] OCDE, *L'annuel de l'OCDE 2012*, 2012.
- [2] International Energy Agency, Ed., *World Energy Outlook 2012*.
- [3] P.H. Gleick and M. Palaniappan, "Peak water limits to freshwater withdrawal and use," *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 107, no. 25, pp. 11155–11162, 2010.
- [4] G. Miquel, "Rapport d'information n° 261: les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé," 2000.
- [5] B. Van Der Bruggen, C. Vandecasteele, T. Van Gestel, W. Doyenb, and R. Leysenb, "Review of pressure-driven membrane processes," *Environmeltal Prog.*, no. 1, 2003.
- [6] A. Yaroshchuk, "Non-steric mechanisms of nanofiltration: superposition of Donnan and dielectric exclusion," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 22–23, no. 1–2, pp. 143–158, 2001.
- [7] Y. Chang, Z. Ling, Y. Liu, X. Hu, and Y. Li, "A simple method for fabrication of highly ordered porous  $\alpha$ -alumina ceramic membranes," *J. Mater. Chem.*, vol. 22, pp. 7445–7448, 2012.
- [8] J. Zheng, M. Christophersen, and P.L. Bergstrom, "Thick macroporous membranes made of p-type silicon," *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.*, vol. 202, no. 8, pp. 1402–1406, 2005.
- [9] W. Niu, C. Bai, G. Qiu, Q. Wang, L. Wen, D. Chen, and L. Dong, "Preparation and characterization of porous titanium using space-holder technique," *Rare Met.*, vol. 28, no. 4, pp. 338–342, 2009.
- [10] Y. Chen, H. Xia, D. Zhang, Z. Yan, F. Ouyang, X. Xiong, and X. Huang, "A simple route to synthesize hierarchical porous  $ZrO_2$ ," *RSC Adv.*, vol. 4, pp. 8039–8043, 2014.
- [11] A. Bottino, G. Capannelli, V. D'Asti, and P. Piaggio, "Preparation and properties of novel organic–inorganic porous membranes," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 22–23, pp. 269–275, 2001.
- [12] V.B. Brião and C.R.G. Tavares, "Pore blocking mechanism for the recovery of milk solids from dairy wastewater by ultra-filtration," *Brazilian J. Chem. Eng.*, vol. 29, no. 02, pp. 393–407, 2012.
- [13] M. Elimelech, X. Zhu, A.E. Childress, and S. Hong, "Role of membrane surface morphology in colloidal fouling of cellulose acetate and composite aromatic polyamide reverse osmosis membranes," *J. Memb. Sci.*, vol. 127, pp. 101–109, 1997.
- [14] K.C. Khulbe, C. Feng, and T. Matsuura, "The art of surface modification of synthetic polymeric membranes," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 115, pp. 855–895, 2009.
- [15] W.X. Li, "Photocatalysis of oxide semiconductors," *J. Aust. Cer. Soc.*, vol. 49, pp. 41–46, 2013.
- [16] K. Zhang and L. Guo, "Metal sulphide semiconductors for photocatalytic hydrogen production," *Catal. Sci. Technol.*, vol. 3, no. 7, pp. 1672–1690, 2013.
- [17] Y. Yang, Z. Cao, Y. Jiang, L. Liu, and Y. Sun, "Photoinduced structural transformation of  $SrFeO_3$  and  $Ca_2Fe_2O_5$  during photodegradation of methyl orange," *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 132, no. 3, pp. 311–314, 2006.
- [18] Y. Yang, Y. Sun, and Y. Jiang, "Structure and photocatalytic property of perovskite and perovskite-related compounds," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 96, no. 2–3, pp. 234–239, 2006.
- [19] G. Buettner, "The pecking order of free radicals and antioxidants-lipid peroxidation, alpha-tocopherol, and ascorbate," *Arch. Biochem. Biophys.*, vol. 300, no. 2, pp. 535–543, 1993.
- [20] A. Houas, H. Lachheb, M. Ksibi, E. Elaloui, C. Guillard, and J. Herrmann, "Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water," *Appl. Cat. B : Env.*, vol. 31, pp. 145–157, 2001.

- [21] C.I. Kosma, D.A. Lambropoulou, and T.A. Albanis, "Occurrence and removal of PPCPs in municipal and hospital wastewaters in Greece," *J. Hazard. Mater.*, vol. 179, no. 1–3, pp. 804–17, 2010.
- [22] B.T. Mehmet Ali Oturan, J. Pinson, D. Deprez, "Polyhydroxylation of salicylic acid by electrochemically generated OH radicals," *New J. Chem.*, vol. 16, no. 6, pp. 705–710, 1992.
- [23] T. Matsuura and K. Omura, "Photochemical hydroxylation of aromatic compounds," *Synthesis*, vol. 173, 1974.
- [24] G. Albarran and R.H. Schuler, "Concerted effects in the reaction of OH radicals with aromatics: radiolytic oxidation of salicylic acid," *Radiat. Phys. Chem.*, vol. 67, no. 3–4, pp. 279–285, 2003.
- [25] B. Journal and C.L.P.S. Zanta, "Degradation of 2-hydroxybenzoic acid by advanced oxidation processes," *J. Chem. Eng.*, vol. 26, no. 03, pp. 503–513, 2009.
- [26] K. Biernat and A. Malinowski, "The possibility of future biofuels production using waste carbon dioxide and solar energy," ISBN 978-953-51-0950-1, 2013.
- [27] A.B. Djurišić, Y.H. Leung, and A.M. Ching Ng, "Strategies for improving the efficiency of semiconductor metal oxide photocatalysis," *Mater. Horizons*, vol. 1, no. 4, p. 400–410, 2014.
- [28] J. Wang, Z. Wang, B. Huang, Y. Ma, Y. Liu, X. Qin, X. Zhang, and Y. Dai, "Oxygen vacancy induced band-gap narrowing and enhanced visible light photocatalytic activity of ZnO," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 4, no. 8, pp. 4024–30, 2012.
- [29] C. Xu, L. Cao, G. Su, W. Liu, X. Qu, and Y. Yu, "Preparation, characterization and photocatalytic activity of Co-doped ZnO powders," *J. Alloys Compd.*, vol. 497, no. 1–2, pp. 373–376, 2010.
- [30] M-H. Hsu and C-J. Chang, "Ag-doped ZnO nanorods coated metal wire meshes as hierarchical photocatalysts with high visible-light driven photoactivity and photostability," *J. Hazard. Mater.*, vol. 278, pp. 444–53, 2014.
- [31] L-C. Chen, Y-J. Tu, Y-S. Wang, R-S. Kan, and C-M. Huang, "Characterization and photoreactivity of N-, S-, and C-doped ZnO under UV and visible light illumination," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 199, no. 2–3, pp. 170–178, 2008.
- [32] H. Qin, W. Li, Y. Xia, and T. He, "Photocatalytic activity of heterostructures based on ZnO and N-doped ZnO," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 3, no. 8, pp. 3152–3156, 2011.
- [33] A.B. Patil, K.R. Patil, and S.K. Pardeshi, "Ecofriendly synthesis and solar photocatalytic activity of S-doped ZnO," *J. Hazard. Mater.*, vol. 183, no. 1–3, pp. 315–323, 2010.
- [34] A-J. Cheng, "One dimensional zinc oxide nanostructures for optoelectronic applications: solar cells and photodiodes," 2008.
- [35] H. Wang, T. You, W. Shi, J. Li, and L. Guo, "Au/TiO<sub>2</sub>/Au as a plasmonic coupling photocatalyst," *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, pp. 2–6, 2012.
- [36] Y. Zheng, L. Zheng, Y. Zhan, X. Lin, Q. Zheng, and K. Wei, "Ag/ZnO heterostructure nanocrystals: synthesis, characterization, and photocatalysis," *Inorg. Chem.*, vol. 46, no. 17, pp. 6980–6986, 2007.
- [37] Y. Wang, L. Liu, L. Xu, C. Meng, and W. Zhu, "Ag/TiO<sub>2</sub> nanofiber heterostructures: highly enhanced photocatalysts under visible light," *J. Appl. Phys.*, vol. 113, no. 2013, 2013.
- [38] S. Sun, W. Wang, S. Zeng, M. Shang, and L. Zhang, "Preparation of ordered mesoporous Ag/WO<sub>3</sub> and its highly efficient degradation of acetaldehyde under visible-light irradiation," *J. Hazard. Mater.*, vol. 178, no. 1–3, pp. 427–433, 2010.
- [39] F. Xiao, "Construction of highly ordered ZnO–TiO<sub>2</sub> nanotube arrays ( ZnO/TNTs ) heterostructure for photocatalytic application," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 4, no. 12, pp. 7055–7063, 2012.

- [40] M. Lee and K. Yong, "Highly efficient visible light photocatalysis of novel CuS/ZnO heterostructure nanowire arrays," *Nanotechnology*, vol. 23, no. 19, 194014, 2012.
- [41] T. Uddin, Y. Nicolas, T. Toupance, L. Servant, M.M. Mu, H. Kleebe, J. Ziegler, and W. Jaegermann, "Nanostructured SnO<sub>2</sub>-ZnO heterojunction photocatalysts showing enhanced photocatalytic activity for the degradation of organic dyes," *Inorg. Chem.*, vol. 51, no. 14, pp. 7764-7773, 2012.
- [42] Z. Zhang, C. Shao, X. Li, L. Zhang, H. Xue, and C. Wang, "Electrospun nanofibers of ZnO-SnO<sub>2</sub> heterojunction with high photocatalytic activity," *J. Phys. Chem. C*, pp. 7920-7925, 2010.
- [43] X. Huang, L. Shang, S. Chen, J. Xia, X. Qi, X. Wang, T. Zhang, and X-M. Meng, "Type-II ZnO nanorod-SnO<sub>2</sub> nanoparticle heterostructures: characterization of structural, optical and photocatalytic properties," *Nanoscale*, vol. 5, no. 9, pp. 3828-33, 2013.
- [44] L. Zheng, Y. Zheng, C. Chen, Y. Zhan, X. Lin, Q. Zheng, K. Wei, and J. Zhu, "Network Structured SnO<sub>2</sub>/ZnO heterojunction nanocatalyst with high photocatalytic activity," *Inorg. Chem.*, vol. 48, no. 5, pp. 1819-1825, 2009.
- [45] C.W. Bunn, "The lattice-dimensions of zinc oxide," *Proc. Phys. Soc.*, vol. 47, no. 5, pp. 835-842, 1935.
- [46] R.R. Carl, H. Bates, William B. White, "New high-pressure polymorph of zinc oxide," *Science*, vol. 137, no. 3534, 1962.
- [47] P. Erhart, K. Albe, and A. Klein, "First-principles study of intrinsic point defects in ZnO: role of band structure, volume relaxation, and finite-size effects," *Phys. Rev. B*, vol. 73, no. 20, 205203, 2006.
- [48] D.C. Reynolds, D.C. Look and B. Jogai, "Optically pumped ultraviolet lasing from ZnO," *Solid State Commun.*, vol. 99, no. 12, pp. 873-875, 1996.
- [49] A. Kohan, G. Ceder, D. Morgan, and C. Van de Walle, "First-principles study of native point defects in ZnO," *Phys. Rev. B*, vol. 61, no. 22, pp. 15019-15027, 2000.
- [50] R. Dingle, "Luminescent transition associated with divalent copper impurities and the green emission from semiconducting zinc oxide," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 23, no. 11, pp. 579-581, 1969.
- [51] B. Guo, Z.R. Qiu, and K.S. Wong, "Intensity dependence and transient dynamics of donor-acceptor pair recombination in ZnO thin films grown on (001) silicon," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 82, no. 14, 2290, 2003.
- [52] M. Liu, A.H. Kitai, and P. Mascher, "Point defects and luminescence centres in zinc oxide and zinc oxide doped with manganese," *J. Lumin.*, vol. 54, no. 1, pp. 35-42, 1992.
- [53] U. Özgür, Y.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.*, vol. 98, no. 4, 041301, 2005.
- [54] D. Zwingel, "Trapping and recombination processes in the thermo-luminescence of Li-doped ZnO single crystal," *J. Lumin.*, vol. 5, pp. 385-405, 1972.
- [55] X.L. Wu, G.G. Siu, C.L. Fu, and H.C. Ong, "Photoluminescence and cathodoluminescence studies of stoichiometric and oxygen-deficient ZnO films," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 78, no. 16, 2285, 2001.
- [56] 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. Phillips, "Defect emissions in ZnO nanostructures," *Nanotechnology*, vol. 18, no. 9, 095702, 2007.
- [57] L.E. Greene, M. Law, J. Goldberger, F. Kim, J.C. Johnson, Y. Zhang, R.J. Saykally, and P. Yang, "Low-temperature wafer-scale production of ZnO nanowire arrays," *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, vol. 42, no. 26, pp. 3031-3034, 2003.
- [58] C.H. Ahn, Y.Y. Kim, D.C. Kim, S.K. Mohanta, and H.K. Cho, "A comparative analysis of deep level emission in ZnO layers deposited by various methods," *J. Appl. Phys.*, vol. 105, no. 1, 013502, 2009.

- [59] Z. Fang, Y. Wang, D. Xu, Y. Tan, and X. Liu, "Blue luminescent center in ZnO films deposited on silicon substrates," *Opt. Mater.*, vol. 26, no. 3, pp. 239–242, 2004.
- [60] M. Willander, O. Nur, J.R. Sadaf, M.I. Qadir, S. Zaman, A. Zainelabdin, N. Bano, and I. Hussain, "Luminescence from Zinc oxide nanostructures and polymers and their hybrid devices," *Materials*, vol. 3, no. 4, pp. 2643–2667, 2010.
- [61] X. Zhou, Z-X. Xie, Z-Y. Jiang, Q. Kuang, S-H. Zhang, T. Xu, R-B. Huang, and L-S. Zheng, "Formation of ZnO hexagonal micro-pyramids: a successful control of the exposed polar surfaces with the assistance of an ionic liquid," *Chem. Commun. (Camb)*, vol. 1, no. 44, pp. 5572–5574, 2005.
- [62] A. Sacco, A. Lamberti, R. Gazia, S. Bianco, D. Manfredi, N. Shahzad, F. Cappelluti, S. Ma, and E. Tresso, "High efficiency dye-sensitized solar cells exploiting sponge-like ZnO nanostructures," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 14, no. 47, pp. 16203–16208, 2012.
- [63] J.H. Zeng, B. Bin Jin, and Y.F. Wang, "Facet enhanced photocatalytic effect with uniform single-crystalline zinc oxide nanodisks," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 472, no. 1–3, pp. 90–95, 2009.
- [64] A. Kołodziejczak-Radzimska and T. Jesionowski, "Zinc oxide-from synthesis to application: a review," *Materials*, vol. 7, no. 4, pp. 2833–2881, 2014.
- [65] H. Krebs, M. Weisheit, S. Erik, T. Scharf, C. Fuhse, M. St, K. Sturm, M. Seibt, H. Kijewski, D. Nelke, E. Panchenko, and M. Buback, "Pulsed laser deposition ( PLD ) – a versatile thin film technique," *Adv. Solid State Phys.*, vol. 43, pp. 505–517, 2003.
- [66] W. Gao and Z. Li, "ZnO thin films produced by magnetron sputtering," *Ceram. Int.*, vol. 30, no. 7, pp. 1155–1159, 2004.
- [67] R. Al Asmar, D. Zaouk, P. Bahouth, J. Podleki, and A. Foucaran, "Characterization of electron beam evaporated ZnO thin films and stacking ZnO fabricated by e-beam evaporation and rf magnetron sputtering for the realization of resonators," *Microelectron. Eng.*, vol. 83, no. 3, pp. 393–398, 2006.
- [68] H. Hu, X. Huang, C. Deng, X. Chen, and Y. Qian, "Hydrothermal synthesis of ZnO nanowires and nanobelts on a large scale," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 106, no. 1, pp. 58–62, 2007.
- [69] K.D. Bhatte, D.N. Sawant, R.A. Watile, and B.M. Bhanage, "A rapid, one step microwave assisted synthesis of nanosize zinc oxide," *Mater. Lett.*, vol. 69, pp. 66–68, 2012.
- [70] S.W. Ko, D. Lee, H.W. Kang, K.H. Nam, J.Y. Yeo, S.J. Hong, C.P. Grigoropoulos and H.J. Sung, "Nanoforest of hydrothermally grown hierarchical ZnO nanowires for a high efficiency dye-sensitized solar cell," *Nano Lett.*, vol. 11, no. 2, pp. 666–671, 2011.
- [71] F. Solís-Pomar, E. Martínez, M.F. Meléndrez, and E. Pérez-Tijerina, "Growth of vertically aligned ZnO nanorods using textured ZnO films," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 6, no. 1, 524, 2011.
- [72] A. Qurashi, N. Tabet, M. Faiz, and T. Yamzaki, "Ultra-fast microwave synthesis of ZnO nanowires and their dynamic response toward hydrogen gas," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 4, no. 8, pp. 948–954, 2009.
- [73] A.E. Kandjani, M.F. Tabriz, and B. Pourabbas, "Sonochemical synthesis of ZnO nanoparticles: the effect of temperature and sonication power," *Mater. Res. Bull.*, vol. 43, no. 3, pp. 645–654, 2008.
- [74] E. Aparecido, L. Vicente, and D.A. Scalvi, "Evaluation of bulk and surfaces absorption edge energy of sol-gel-dip-coating SnO<sub>2</sub> thin films," *Mater. Res.*, vol. 13, no. 4, pp. 437–443, 2010.
- [75] S. Das and V. Jayaraman, "SnO<sub>2</sub>: a comprehensive review on structures and gas sensors," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 66, pp. 112–255, 2014.
- [76] J. Haines and J.M. Le, "X-ray diffraction study of the phase transitions and structural evolution of tin dioxide at high pressure : relationships between structure types and implications for other rutile-type dioxides," *Phys. Rev. B*, vol. 55, no. 17, pp. 144–154, 1997.

- [77] Z. Nabi, A. Kellou, S. Mécabih, A. Khalfi, and N. Benosman, "Opto-electronic properties of rutile SnO<sub>2</sub> and orthorhombic SnS and SnSe compounds," *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 98, no. 2, pp. 104–115, 2003.
- [78] L. Tan, L. Wang, and Y. Wang, "Hydrothermal synthesis of SnO<sub>2</sub> nanostructures with different morphologies and their optical properties," *J. Nanomater.*, vol. 2011, pp. 1–10, 2011.
- [79] B. Liu, C.W. Cheng, R. Chen, Z.X. Shen, H.J. Fan, and H.D. Sun, "Fine structure of ultraviolet photoluminescence of tin oxide nanowires," *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, no. 8, pp. 3407–3410, 2010.
- [80] R. Helbig, "Impurity transition in the photoluminescence spectra of SnO<sub>2</sub>," *Solid State Commun.*, vol. 33, pp. 341–344, 1980.
- [81] L. Qin, J. Xu, X. Dong, Q. Pan, Z. Cheng, Q. Xiang, and F. Li, "The template-free synthesis of square-shaped SnO<sub>2</sub> nanowires: the temperature effect and acetone gas sensors," *Nanotechnology*, vol. 19, no. 18, 185705, 2008.
- [82] S. Das, S. Kar, and S. Chaudhuri, "Optical properties of SnO<sub>2</sub> nanoparticles and nanorods synthesized by solvothermal process," *J. Appl. Phys.*, vol. 99, no. 11, 114303, 2006.
- [83] R. Drevet, C. Legros, D. Bérardan, P. Ribot, D. Dragoé, C. Cannizzo, M.G. Barthés-Labrousse, A. Chaussé, and M. Andrieux, "Metal organic precursor effect on the properties of SnO<sub>2</sub> thin films deposited by MOCVD technique for electrochemical applications," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 271, no. 15, pp. 234–241, 2014.
- [84] A.A Kelly, K.M. Knowles, "*Crystallography and Crystal defects, Second Edition*," John Wiley & Sons, Inc., 2012.
- [85] S.C. Su, H.Y. Zhang, L.Z. Zhao, M. He, and C.C. Ling, "Band alignment of n-SnO<sub>2</sub>/p-GaN hetero-junction studied by x-ray photoelectron spectroscopy," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 47, no. 21, 215102, 2014.
- [86] R. Schlaf, O. Lang, C. Pettenkofer, and W. Jaegermann, "Band lineup of layered semiconductor heterointerfaces prepared by Van Der Waals epitaxy: charge transfer correction term for the electron affinity rule," *J. Appl. Phys.*, vol. 85, no. 5, pp. 2732–2753, 1999.
- [87] D.K. Bhat, "Facile synthesis of ZnO nanorods by microwave irradiation of zinc-hydrazine hydrate complex," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 3, no. 1, pp. 31–35, 2008.
- [88] C.H. Process, H. Zhang, D. Yang, D. Li, X. Ma, and S. Li, "Controllable growth of ZnO microcrystals by a capping-molecule-assisted hydrothermal process," *Cryst. Growth Des.*, pp. 3–6, 2005.
- [89] J.-J. Dong, C.-Y. Zhen, H.-Y. Hao, J. Xing, Z.-L. Zhang, Z.-Y. Zheng, and X.-W. Zhang, "Controllable synthesis of ZnO nanostructures on the Si substrate by a hydrothermal route," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 8, no. 1, 378, 2013.
- [90] S. Rackauskas, A.G. Nasibulin, H. Jiang, Y. Tian, G. Statkute, S.D. Shandakov, H. Lipsanen, and E.I. Kauppinen, "Mechanistic investigation of ZnO nanowire growth," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 95, no. 18, 2009.
- [91] Y.H. Yang and G.W. Yang, "Temperature dependence and activation energy of ZnO nanowires grown on amorphous carbon," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 494, no. 1–3, pp. 64–68, 2010.
- [92] S.-F. Wang, T.-Y. Tseng, Y.-R. Wang, C.-Y. Wang, and H.-C. Lu, "Effect of ZnO seed layers on the solution chemical growth of ZnO nanorod arrays," *Ceram. Int.*, vol. 35, no. 3, pp. 1255–1260, 2009.
- [93] G. Amin, M.H. Asif, A. Zainelabdin, S. Zaman, O. Nur, and M. Willander, "Influence of pH, precursor concentration, growth time, and temperature on the morphology of ZnO nanostructures grown by the hydrothermal method," *J. Nanomater.*, vol. 2011, 2011.
- [94] X.L. Zhang, H.T. Dai, J.L. Zhao, S.G. Wang, and X.W. Sun, "Surface-morphology evolution of ZnO nanostructures grown by hydrothermal method," *Cryst. Res. Technol.*, vol. 49, no. 4, pp. 220–226, 2014.
- [95] K. Elen, H. Van Den Rul, A. Hardy, M.K. Van Bael, J. D'Haen, R. Peeters, D. Franco, and J. Mullens, "Hydrothermal synthesis of ZnO nanorods: a statistical determination of the significant parameters in view of reducing the diameter," *Nanotechnology*, vol. 20, no. 5, 055608, 2009.

- [96] L. Schlur, A. Carton, P. L  v  que, D. Guillon, and G. Pourroy, "Optimization of a new ZnO nanorods hydrothermal synthesis method for solid state dye sensitized solar cells applications," *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, no. 6, pp. 2993–3001, 2013.
- [97] P. Dhankhar, "Homogenization fundamentals," *J. Eng.*, vol. 04, no. 05, pp. 1–8, 2014.
- [98] C. Pholnak, C. Sirisathitkul, S. Danworaphong, and D.J. Harding, "Sonochemical synthesis of zinc oxide nanoparticles using an ultrasonic homogenizer," *Ferroelectrics*, vol. 455, no. 1, pp. 15–20, 2013.
- [99] S.S. Warule, N.S. Chaudhari, B.B. Kale, and M.A. More, "Novel sonochemical assisted hydrothermal approach towards the controllable synthesis of ZnO nanorods, nanocups and nanoneedles and their photocatalytic study," *Cryst. Eng. Comm.*, vol. 11, no. 12, 2776, 2009.
- [100] K.H. Tam, C.K. Cheung, Y.H. Leung, A.B. Djuri  i  , C.C. Ling, C.D. Beling, S. Fung, W.M. Kwok, W.K. Chan, D.L. Phillips, L. Ding, and W.K. Ge, "Defects in ZnO nanorods prepared by a hydrothermal method," *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, pp. 20865–20871, 2006.
- [101] N.M. Flores, U. Pal, and A. Sandoval, "Effects of morphology, surface area, and defect content on the photocatalytic dye degradation performance of ZnO nanostructures," *RSC Adv.*, vol. 4, pp. 41099–41110, 2014.
- [102] K.D. Bomben, J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, "*Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*," 1992.
- [103] M.Y. Guo, A.M. Ching Ng, F. Liu, A.B. Djuri  i  , W.K. Chan, H. Su, and K.S. Wong, "Effect of native defects on photocatalytic properties of ZnO," *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, no. 22, pp. 11095–11101, 2011.
- [104] D. Chen, Z. Wang, T. Ren, H. Ding, W. Yao, R. Zong, and Y. Zhu, "Influence of defects on the photocatalytic activity of ZnO," *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, 15300, 2014.
- [105] U. Pal and P. Santiago, "Controlling the morphology of ZnO nanostructures in a low-temperature hydrothermal process," *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, pp. 15317–15321, 2005.
- [106] X. Zhang, J. Qin, Y. Xue, P. Yu, B. Zhang, L. Wang, and R. Liu, "Effect of aspect ratio and surface defects on the photocatalytic activity of ZnO nanorods," *Sci. Rep.*, vol. 4, 4596, 2014.
- [107] K-J. Qian, S. Chen, B. Zhu, L. Chen, S-J. Ding, H-L. Lu, Q-Q. Sun, D.W. Zhang, and Z. Chen, "Atomic layer deposition of ZnO on thermal SiO<sub>2</sub> and Si surfaces using N<sub>2</sub>-diluted diethylzinc and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> precursors," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 258, no. 10, pp. 4657–4666, 2012.
- [108] T. Tynell and M. Karppinen, "Atomic layer deposition of ZnO: a review," *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 29, 043001, 2014.
- [109] R. Kotha, D. Elam, G. Collins, N. Guven, A. Chabanov, C. Chen, and A.A. Ayon, "Atomic layer deposited (ALD) zinc oxide film characterization for NEMS and MEMS," *Design Test Integration and Packaging of MEMS/MOEMS (DTIP), 2010 Symposium on*. pp. 185–189, 2010.
- [110] C-S. Ku, H-Y. Lee, J-M. Huang, and C-M. Lin, "Epitaxial growth of ZnO films at extremely low temperature by atomic layer deposition with interrupted flow," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 120, no. 2–3, pp. 236–239, 2010.
- [111] N. Taewook, K. Jae-Min, K. Min-Kyu, K. Hyungjun, and K. Woo-Hee, "Low-temperature atomic layer deposition of TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and ZnO Thin Films," *J. Korean Phys. Soc.*, vol. 59, no. 2, 452, 2011.
- [112] Y.S. Kim, Y.S. Won, H. Hagelin-Weaver, N. Omenetto, and T. Anderson, "Homogeneous decomposition mechanisms of diethylzinc by Raman spectroscopy and quantum chemical calculations," *J. Phys. Chem. A*, vol. 112, pp. 4246–4253, 2008.
- [113] A.Nobel, "*DEZn product data sheet SSG*," no. January, pp. 20–21, 2014.
- [114] D.R. Lide, "*CRC Handbook of Chemistry and Physics*," 2005.



- [115] E. Guzewicz, I.A. Kowalik, M. Godlewski, K. Kopalko, V. Osinniy, A. Wójcik, S. Yatsunenko, E. Łusakowska, W. Paszkowicz, and M. Guzewicz, "Extremely low temperature growth of ZnO by atomic layer deposition," *J. Appl. Phys.*, vol. 103, no. 2008, 2008.
- [116] E. Guzewicz, M. Godlewski, K. Kopalko, I. A. Kowalik, S. Yatsunenko, V. Osinniy, W. Paszkowicz, E. Łusakowska, and P. Dłuzewski, "Extra-low temperature growth of ZnO thin films by atomic layer deposition," *J. Korean Phys. Soc.*, vol. 53, no. 925, 2880, 2008.
- [117] Z. Shi and A.V. Walker, "Room temperature atomic layer-like deposition of ZnO on functionalized self-assembled monolayers," *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, no. 2, pp. 1091–1100, 2015.
- [118] A. Janotti and C.G. Van De Walle, "Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor," *Reports Prog. Phys.*, vol. 72, 126501, 2009.
- [119] J. Shi, C. Sun, M.B. Starr, and X. Wang, "Growth of titanium dioxide nanorods in 3D-confined spaces," *Nano Lett.*, vol. 11, pp. 624–631, 2011.
- [120] X. Wang and J. Shi, "Evolution of titanium dioxide one-dimensional nanostructures from surface-reaction-limited pulsed chemical vapor deposition," *J. Mater. Res.*, vol. 28, no. 03, pp. 270–279, 2013.
- [121] T.D. Steiner, "*Semiconductor nanostructures for optoelectronic applications*," 2004.
- [122] G.A. Somorjai and M.P. Delplancke, "*Chimie des surfaces et catalyse*," Delmas et Cie, 1995.
- [123] I. Petrov, P.B. Barna, L. Hultman, and J.E. Greene, "Microstructural evolution during film growth," *J. Vac. Sci. Technol. A : Vacuum, Surfaces, Film*, vol. 21, no. 5, S117, 2003.
- [124] J.N. Lalena, D.A. Cleary, E.E. Carpenter, and N.F. Dean, "Solid–vapor reactions," in *Inorganic Materials Synthesis and Fabrication*, John Wiley & Sons, Inc., pp. 105–140, 2008.
- [125] A.G. Cullis, D.J. Norris, T. Walther, M.A. Migliorato, M. Hopkinson, "*The mechanism of the Stranski – Krastanov transition*," vol. 190, 2005.
- [126] D. Smith, "*Thin film deposition: principles and practice*," 1st ed. 1995.
- [127] C.C. Weigand, "Zinc oxide nanostructures and thin films grown by pulsed laser deposition," 2012.
- [128] V.B. Kamble and A.M. Umarji, "Defect induced optical bandgap narrowing in undoped SnO<sub>2</sub> nanocrystals," *AIP Adv.*, vol. 3, no. 8, pp. 0–5, 2013.
- [129] P. Chetri and A. Choudhury, "Investigation of optical properties of SnO<sub>2</sub> nanoparticles," *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures*, vol. 47, pp. 257–263, 2013.
- [130] R.B.D. Hussain Al-Ekabi , N. Serpone , E. Pelizzetti , C. Minero , M-A Fox, "Kinetic studies in heterogeneous photocatalysis. 2. Titania-mediated degradation of 4-chlorophenol alone and in a three-component mixture of 4-chlorophenol, 2,4-dichlorophenol, and 2,4,5-trichlorophenol in air-equilibrated aqueous media," *Langmuir*, vol. 5, no. 12, pp. 250–255, 1989.
- [131] A. Nageswara Rao, B. Sivasankar, and V. Sadasivam, "Kinetic study on the photocatalytic degradation of salicylic acid using ZnO catalyst," *J. Hazard. Mater.*, vol. 166, no. 2–3, pp. 1357–1361, 2009.
- [132] I. Poullos and I. Aetopoulou, "Photocatalytic degradation of the textile dye reactive orange 16 in the presence of TiO<sub>2</sub> suspensions," *Environ. Technol.*, vol. 20, no. 5, pp. 479–487, 1999.
- [133] I. Poullos, E. Micropoulou, R. Panou, and E. Kostopoulou, "Photooxidation of eosin Y in the presence of semiconducting oxides," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 41, no. 4, pp. 345–355, 2003.
- [134] S. Zhou and A.K. Ray, "Kinetic studies for photocatalytic degradation of Eosin B on a thin film of titanium dioxide," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 42, no. 24, pp. 6020–6033, 2003.

- [135] M.N. Chong, B. Jin, C.W.K. Chow, and C. Saint, "Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review," *Water Res.*, vol. 44, no. 10, pp. 2997–3027, 2010.
- [136] J. Mu, C. Shao, Z. Guo, Z. Zhang, M. Zhang, P. Zhang, B. Chen, and Y. Liu, "High photocatalytic activity of ZnO-carbon nanofiber heteroarchitectures," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 3, no. 2, pp. 590–596, 2011.
- [137] F. Kayaci, C. Ozgit-Akgun, I. Donmez, N. Biyikli, and T. Uyar, "Polymer-inorganic core-shell nanofibers by electrospinning and atomic layer deposition: flexible nylon-ZnO core-shell nanofiber mats and their photocatalytic activity," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 4, no. 11, pp. 6185–6194, 2012.
- [138] P. Liu, W. Li, and J. Zhang, "Electrodeposition and photocatalytic selectivity of ZnO/methyl blue hybrid thin films," *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, no. 32, pp. 14279–14284, 2009.
- [139] Y. Cao, J. Chen, H. Zhou, L. Zhu, X. Li, and Z. Cao, "Photocatalytic activity and photocorrosion of atomic layer deposited ZnO ultrathin films for the degradation of methylene blue," *Nanotechnology*, vol. 024002, 2015.
- [140] M.J. Height, S.E. Pratsinis, O. Mekasuwandumrong, and P. Praserthdam, "Ag-ZnO catalysts for UV-photodegradation of methylene blue," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 63, no. 3–4, pp. 305–312, 2006.
- [141] W. Shen, Z. Li, H. Wang, Y. Liu, Q. Guo, and Y. Zhang, "Photocatalytic degradation for methylene blue using zinc oxide prepared by codeposition and sol-gel methods," *J. Hazard. Mater.*, vol. 152, no. 1, pp. 172–175, 2008.
- [142] Q.T. Liu and H.E. Williams, "Kinetics and degradation products for direct photolysis of  $\beta$ -blockers in water," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 41, no. 3, pp. 803–810, 2007.
- [143] P. Bartels and W. Von Tümpling, "Solar radiation influence on the decomposition process of diclofenac in surface waters," *Sci. Total Environ.*, vol. 374, no. 1, pp. 143–155, 2007.
- [144] V. Calisto, M.R.M. Domingues, G.L. Erny, and V.I. Esteves, "Direct photodegradation of carbamazepine followed by micellar electrokinetic chromatography and mass spectrometry," *Water Res.*, vol. 45, no. 3, pp. 1095–1104, 2011.
- [145] Y. Nosaka, S. Komori, K. Yawata, T. Hirakawa, and A.Y. Nosaka, "Photocatalytic OH<sup>•</sup> radical formation in TiO<sub>2</sub> aqueous suspension studied by several detection methods," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 5, no. 20, pp. 4731, 2003.
- [146] J.F. Montoya, I. Ivanova, R. Dillert, D.W. Bahnemann, P. Salvador, and J. Peral, "Catalytic role of surface oxygens in TiO<sub>2</sub> photooxidation reactions: aqueous benzene photooxidation with Ti<sup>18</sup>O<sub>2</sub> under anaerobic conditions," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 4, no. 9, pp. 1415–1422, 2013.
- [147] P. Salvador, "On the nature of photogenerated radical species active in the oxidative degradation of dissolved pollutants with TiO<sub>2</sub> aqueous suspensions: a revision in the light of the electronic structure of adsorbed water," *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, no. 45, pp. 17038–17043, 2007.
- [148] D. Jousse, "Transport properties of highly doped polycrystalline and amorphous SnO<sub>2</sub> films," *Phys. Rev. B*, vol. 31, no. 8, 1985.
- [149] G. Huang and Y. Zhu, "Synthesis and photoactivity enhancement of ZnWO<sub>4</sub> photocatalysts doped with chlorine," *Cryst. Eng. Comm.*, vol. 14, no. 23, pp. 8076, 2012.
- [150] W. Cun, Z. Jincai, W. Xinming, M. Bixian, S. Guoying, P. Ping'an, and F. Jiamo, "Preparation, characterization and photocatalytic activity of nano-sized ZnO/SnO<sub>2</sub> coupled photocatalysts," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 39, no. 3, pp. 269–279, 2002.
- [151] C. Wang, X. Wang, B.Q. Xu, J. Zhao, B. Mai, P. Peng, G. Sheng, and J. Fu, "Enhanced photocatalytic performance of nanosized coupled ZnO/SnO<sub>2</sub> photocatalysts for methyl orange degradation," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 168, no. 1–2, pp. 47–52, 2004.
- [152] T. An, M. Zhang, X. Wang, G. Sheng, and J. Fu, "Photocatalytic degradation of gaseous trichloroethene using immobilized ZnO/SnO<sub>2</sub> coupled oxide in a flow-through photocatalytic reactor," *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 80, no. 3, pp. 251–258, 2005.

- [153] W.W. Wang, Y.J. Zhu, and L.X. Yang, "ZnO-SnO<sub>2</sub> hollow spheres and hierarchical nanosheets: hydrothermal preparation, formation mechanism, and photocatalytic properties," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 17, no. 1, pp. 59–64, 2007.
- [154] D. Yundi, S. Zhenya, and Z. Weiyang, "Structure and property investigation of composite ZnO/SnO<sub>2</sub> nanocrystalline particles after high-pressure treatment," *J. Nanomater.*, vol. 2008, no. 1, 2008.
- [155] D.Y. Torres Martínez, R. Castanedo Pérez, G. Torres Delgado, and O. Zelaya Ángel, "Structural, morphological, optical and photocatalytic characterization of ZnO-SnO<sub>2</sub> thin films prepared by the sol-gel technique," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 235, pp. 49–55, 2012.
- [156] I-S. Hwang, S-J. Kim, J-K. Choi, J. Choi, H. Ji, G-T. Kim, G. Cao, and J-H. Lee, "Synthesis and gas sensing characteristics of highly crystalline ZnO-SnO<sub>2</sub> core-shell nanowires," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 148, no. 2, pp. 595–600, 2010.
- [157] T. Tharsika, A.S.M.A. Haseeb, S.A. Akbar, M.F.M. Sabri, and W.Y. Hoong, "Enhanced ethanol gas sensing properties of SnO<sub>2</sub>-core/ZnO-shell nanostructures," *Sensors*, vol. 14, no. 8, pp. 14586–600, 2014.
- [158] R. Imani, M. Pazoki, G. Boschloo, and A. Iglic, "Fabrication of microfibre-nanowire junction arrays of ZnO/SnO<sub>2</sub> composite by the carbothermal evaporation method," *Nanomater. Nanotechnol.*, vol. 4, 21, 2014.
- [159] K-Y. Pan, Y-H. Lin, P-S. Lee, J-M. Wu, and H.C. Shih, "Synthesis of SnO<sub>2</sub>-ZnO core-shell nanowires and their optoelectronic properties," *J. Nanomater.*, vol. 2012, pp. 1–6, 2012.
- [160] T. Hong, N. Tripathy, H. Son, and K. Ha, "A comprehensive in vitro and in vivo study of ZnO nanoparticles toxicity," *J. Mater. Chem*, vol. 1, no. 23, pp. 2985–2992, 2013.
- [161] J.W. Rasmussen, E. Martinez, P. Louka, and D.G. Wingett, "Zinc oxide nanoparticles for selective destruction of tumor cells and potential for drug delivery applications," *Expert Opin. Drug Deliv.*, vol. 7, no. 9, pp. 1063–1077, 2010.
- [162] M.J. Osmond-Mcleod, Y. Oytam, R.I.W. Osmond, F. Sobhanmanesh, and M.J. McCall, "Surface coatings protect against the in vitro toxicity of zinc oxide nanoparticles in human hepatic stellate cells," *J. Nanomed. Nanotechnol.*, vol. 5, no. 5, 232, 2014.
- [163] I. De Angelis, F. Barone, A. Zijno, L. Bizzarri, M.T. Russo, R. Pozzi, F. Franchini, G. Giudetti, C. Uboldi, J. Ponti, F. Rossi, and B. De Berardis, "Comparative study of ZnO and TiO<sub>2</sub> nanoparticles: physico-chemical characterization and toxicological effects on human colon carcinoma cells," *Nanotoxicology*, vol. 7, no. October 2012, pp. 1–40, 2012.
- [164] S. Pokhrel, T. Xia, M. Kovoichich, M. Liong, M. Schowalter, A. Rosenauer, B. Gilbert, J.I. Zink, A.E. Nel, and L. Mädler, "Comparison of the mechanism of toxicity of binary and mixed binary metal oxide nanoparticles based on dissolution and oxidative stress properties," *Chemie Ing. Tech.*, vol. 81, no. 8, pp. 1167–1167, 2009.
- [165] C. Hanley, J. Layne, A. Punnoose, K.M. Reddy, I. Coombs, A. Coombs, K. Feris, and D. Wingett, "Preferential killing of cancer cells and activated human T cells using ZnO nanoparticles," *Nanotechnology*, vol. 19, no. 29, 295103, 2008.
- [166] M. Ahamed, M.J. Akhtar, M. Raja, I. Ahmad, M.K.J. Siddiqui, M.S. AlSalhi, and S.A. Alrokayan, "ZnO nanorod-induced apoptosis in human alveolar adenocarcinoma cells via p53, survivin and bax/bcl-2 pathways: role of oxidative stress," *Nanomedicine Nanotechnology, Biol. Med.*, vol. 7, no. 6, pp. 904–913, 2011.
- [167] H.C. Poynton, J.M. Lazorchak, C.A. Impellitteri, M.E. Smith, K. Rogers, M. Patra, K.A. Hammer, H.J. Allen, and C.D. Vulpe, "Differential gene expression in daphnia magna suggests distinct modes of action and bioavailability for ZnO nanoparticles and Zn ions," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 45, no. 2, pp. 762–768, 2011.
- [168] E. Wiberg, N. Wiberg, and A.F. Holleman, "Inorganic chemistry," New York: Academic Press, De Gruyter, 2001.
- [169] M.W. Hahn, J.R. Copeland, A.H. Vanpelt, and C. Sievers, "Stability of amorphous silica-alumina in hot liquid water," *ChemSusChem*, vol. 6, no. 12, pp. 2304–2315, 2013.

- [170] J.-P. Richters, T. Voss, D.S. Kim, R. Scholz, and M. Zacharias, "Enhanced surface-excitonic emission in ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> core-shell nanowires," *Nanotechnology*, vol. 19, 305202, 2008.
- [171] C.Y. Chen, C.A. Lin, M.J. Chen, G.R. Lin, and J.H. He, "ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> core-shell nanorod arrays: growth, structural characterization, and luminescent properties," *Nanotechnology*, vol. 20, 185605, 2009.
- [172] P.L. Lee, B.C. Chen, G. Gollavelli, S.Y. Shen, Y.S. Yin, S.L. Lei, C.L. Jhang, W.R. Lee, and Y.C. Ling, "Development and validation of TOF-SIMS and CLSM imaging method for cytotoxicity study of ZnO nanoparticles in HaCaT cells," *J. Hazard. Mater.*, vol. 277, pp. 3–12, 2014.
- [173] T.D. Zaveri, N.V. Dolgova, B.H. Chu, J. Lee, J. Wong, T.P. Lele, F. Ren, and B.G. Keselowsky, "Contributions of surface topography and cytotoxicity to the macrophage response to zinc oxide nanorods," *Biomaterials*, vol. 31, no. 11, pp. 2999–3007, 2010.
- [174] M. Heinlaan, A. Ivask, I. Blinova, H.C. Dubourguier, and A. Kahru, "Toxicity of nanosized and bulk ZnO, CuO and TiO<sub>2</sub> to bacteria *Vibrio Fischeri* and crustaceans *Daphnia magna* and *Thamnocephalus platyurus*," *Chemosphere*, vol. 71, no. 7, pp. 1308–1316, 2008.

# Etude, fabrication et caractérisation de nanostructures catalytiques de type ZnO/SnO<sub>2</sub> intégrées à des membranes modèles pour la dépollution de l'eau

La dépollution de l'eau est un des enjeux majeurs du XXI<sup>ème</sup> siècle. Si différentes techniques de traitement existent déjà, nous investiguons une nouvelle méthode associant les propriétés des membranes filtrantes à celles des matériaux photocatalytiques. Ainsi, nous avons étudié la croissance et l'activité photocatalytique de structures de type noyau/coquille de ZnO/SnO<sub>2</sub> intégrées dans des membranes méso-poreuses (alumine poreuse) et macro-poreuses (fibres de verre). L'activité photocatalytique de ces matériaux a été évaluée sur des polluants modèles tels que le bleu de méthylène ou l'acide salicylique, mais aussi sur des polluants organiques identifiés dans les eaux de la rivière luxembourgeoise Alzette. L'impact environnemental des matériaux développés a été déterminé grâce à des analyses de cytotoxicité sur des cellules colorectales de type Caco-2, ainsi que sur des bactéries marines de type *Vibrio Fischeri*.

Mots-clés: ZnO/SnO<sub>2</sub>, hétérostructure, photocatalyse, traitement de l'eau, membranes poreuses

Water treatment is one of the main challenge to overcome on the XXI<sup>st</sup> century. If many different techniques already exist, we investigate a new process associating the properties of porous membranes and photocatalytic materials. Thus, we studied the growth and photoactivity of core/shell structures of ZnO/SnO<sub>2</sub> integrated into mesoporous (AAO) and macro-porous (glass fiber) membranes. The photocatalytic activity of these materials has been evaluated on organic pollutants like methylene blue or salicylic acid, but also on molecules found in the Luxembourgish Alzette river. The environmental impact of the synthesized structures has been determined with cytotoxic analyses on Caco-2 cells and *Vibrio Fischeri* bacteria.

Key-words: ZnO/SnO<sub>2</sub>, heterostructure, photocatalysis, water treatment, porous membranes