



**Films minces micro/nanostructurés : synthèse par ALD
de composites associant opales inverses de TiO₂ et
nanoparticules d'or pour des
applications photocatalytiques.**

Pierre Bernal

► **To cite this version:**

Pierre Bernal. Films minces micro/nanostructurés : synthèse par ALD de composites associant opales inverses de TiO₂ et nanoparticules d'or pour des applications photocatalytiques.. Autre. Université Bourgogne Franche-Comté, 2021. Français. NNT : 2021UBFCK015 . tel-03474859

HAL Id: tel-03474859

<https://theses.hal.science/tel-03474859>

Submitted on 10 Dec 2021

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

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

LABORATOIRE INTERDISCIPLINAIRE CARNOT DE BOURGOGNE
UMR 6303 - UNIVERSITÉ DE BOURGOGNE FRANCHE-COMTÉ- CNRS

Thèse de Doctorat de l'Université de Bourgogne
Mention Sciences, Spécialité Chimie-Physique

présentée par Pierre BIRNAL

**Films minces micro/nanostructurés : synthèse par
ALD de composites associant opales inverses de TiO_2
et nanoparticules d'or pour des applications
photocatalytiques.**

soutenue le 5 mars 2021 devant la commission d'examen :

Mme. Valérie KELLER	Directrice de Recherches CNRS Université de Strasbourg	<i>Rapporteur</i>
M. David HORWAT	Professeur, Université de Lorraine	<i>Rapporteur</i>
M. Abdou DJOUADI	Professeur, Université de Nantes	<i>Président du jury</i>
M. Julien BOUDON	Maître de Conférences, Université de Bourgogne	<i>Examineur</i>
M. Luc IMHOFF	Professeur, Université de Bourgogne	<i>Directeur de thèse</i>
Mme. María del Carmen MARCO DE LUCAS	Professeur, Université de Bourgogne	<i>Co-directrice de thèse</i>

Remerciements

J'aimerais dans un premier temps remercier mes deux directeurs de thèse, María del Carmen MARCO DE LUCAS et Luc IMHOFF, tous deux professeurs à l'université de Bourgogne, pour m'avoir proposé ce projet de thèse. Je les remercie pour la confiance qu'ils m'ont accordée pour mener à bien ce travail, pour leurs précieux conseils et leur soutien pendant les périodes difficiles que cela soit au niveau de la vie professionnelle et personnelle.

Je suis extrêmement honoré que Valérie KELLER, Directrice de Recherches CNRS à l'université de Strasbourg, et David HORWAT, professeur à l'université de Lorraine, aient accepté de rapporter ce travail. Qu'ils soient assurés de ma reconnaissance pour leurs remarques scientifiques très enrichissantes. Je tiens également à remercier les autres membres du jury, à commencer par Julien BOUDON, maître de conférence à l'université de Bourgogne, qui a suivi l'avancement de mon travail en acceptant de faire partie du "comité de mi-thèse" puis du jury final et avec qui j'ai pu échanger plusieurs fois dans l'enceinte de l'université à Dijon. Merci à Abdou DJOUADI, professeur à l'université de Nantes et nommé président du jury de la thèse, pour ses remarques et les discussions menées à propos du travail présenté et des perspectives de celui-ci.

Je tiens à remercier toute l'équipe du département Interfaces du laboratoire ICB à Dijon, notamment Bruno DOMENICHINI, qui m'ont accueilli chaleureusement et avec qui j'ai passé de très bons moments au sein de leur équipe pendant ces quatre années. Je voudrais remercier tout particulièrement Agnès BIROT, secrétaire du département, qui a toujours fait le maximum pour m'aider et qui a été l'écoute et s'est préoccupée de mon moral lors des moments difficiles sur le plan personnel. Merci également à Isabelle POCHARD, maître de conférence à l'UBFC et membre de l'institut UTINAM de Besançon, qui a participé activement à l'avancement de ce projet en élaborant de nombreux substrats utilisés au cours de cette thèse, mais m'a également beaucoup aidé pour l'enseignement que j'ai effectué pendant trois ans à l'université.

Je remercie tout le personnel de l'université avec qui j'ai pu collaborer pendant ces trois ans, particulièrement Frédéric HERBST et Olivier HEINTZ pour leur expertise sur les techniques de caractérisation MEB et à l'XPS et sans qui tout ce travail aurait été beaucoup plus compliqué.

Je tiens également à remercier Alain DEREUX, professeur à l'université de Bourgogne, pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire ICB de l'université à Dijon.

Je remercie les thésards et stagiaires du département Interfaces que j'ai côtoyés pendant ces quatre ans au laboratoire mais également en dehors du cadre universitaire.

Un grand merci à tous mes amis, qui m'ont toujours motivé, boosté et avec qui j'ai passé des moments géniaux pendant toutes ces années d'études. J'ai une pensée particulière pour mes amis de longue date : Valentin, Hugo, Maxime, Pierre, Théo, Manon et Joris, avec qui j'ai grandi et passé les plus belles années de ma vie. Je dédicace aussi ce mémoire à Arnaud, David et Jérôme, les frérots qui m'ont tout appris. Merci à tous ces amis pour leur soutien indéfectible lorsque que j'ai traversé la période la plus compliquée de ma vie, je vous en serai éternellement reconnaissant.

Pour finir, merci à toute ma famille, aux personnes qui m'ont vu grandir, m'ont apporté leur soutien dans tous les domaines depuis toujours. J'ai une pensée particulière pour mon frère Bastien, ma sœur Élodie et mon père Yves avec qui j'ai passé les différentes étapes de ma vie. Merci pour tous ces moments de bonheur que nous avons vécu ensemble, tous ces souvenirs partagés. Ces dernières années n'ont pas été évidentes mais nous nous sommes toujours soutenus pour traverser ces épreuves. Merci pour tout ce que vous avez fait pour moi, je suis fier de vous.

Je dédicace ce mémoire à ma mère, Élisabeth, personne la plus importante de ma vie, qui nous a quittés il y a peu de temps. Je voulais te dire que je suis fier de toi, du combat que tu as mené sans relâche tout en t'occupant de nous, de Cléa et Théo. Tu m'a toujours poussé à donner le meilleur de moi-même, encouragé même quand le coeur n'y était pas. C'est grâce à toi que j'en suis ici et que je suis la personne que je suis aujourd'hui. Merci Maman, je t'aime et je ne t'oublierai jamais.

Table des matières

Remerciements	iii
Table des matières	v
Introduction	1
1 Etat de l'art	7
1.1 Photocatalyse hétérogène	7
1.1.1 Caractéristiques des photocatalyseurs, mécanismes de la photocatalyse .	7
1.1.2 Cinétique de la photocatalyse	10
1.1.3 Applications : dégradation de polluants organiques	13
1.2 Le dioxyde de titane TiO_2	14
1.2.1 Structure et propriétés générales	14
1.2.2 Propriétés photocatalytiques et applications	14
1.3 Stratégies d'amélioration des performances photocatalytiques	17
1.3.1 Augmentation de la surface spécifique : porosité, structuration	17
1.3.2 Augmentation de l'absorption dans le visible	19
1.3.2.1 Dopage de TiO_2 : anions, cations	19
1.3.2.2 Composites TiO_2 -SC (hétérojonctions)	21
1.3.2.3 Sensibilisation de TiO_2 par des absorbants et des nanostructures plasmoniques	22
1.3.2.3.1 Absorbants	22
1.3.2.3.2 Nanostructures plasmoniques	23
1.3.2.4 Composites TiO_2/Au	26
1.4 Opales inverses	27
1.4.1 Structure et propriétés	27
1.4.2 Élaboration des opales inverses et applications à la photocatalyse : état de l'art	29
1.5 Conclusion	31
2 Procédés d'élaboration et de caractérisation	35
2.1 Techniques d'élaboration de couches minces de TiO_2	35

2.2	Le procédé ALD (Atomic Layer Deposition)	37
2.3	Élaboration de films de TiO_2 par ALD	39
2.3.1	Dispositif ALD	39
2.3.2	Choix des précurseurs et substrats employés	40
2.3.3	Optimisation des paramètres ALD pour la synthèse de TiO_2	42
2.3.4	Élaboration de couches poreuses de TiO_2	45
2.3.5	Élaboration de films opale inverse de TiO_2	45
2.3.6	Synthèse de couches nanocomposites TiO_2/Au	46
2.4	Méthodes de caractérisation structurale, chimique et fonctionnelle	48
2.4.1	Microscopie électronique à balayage (MEB)	48
2.4.2	Microscopie Électronique en Transmission (MET)	48
2.4.3	Spectroscopie photoélectronique X (XPS)	49
2.4.4	Spectroscopie Raman	49
2.4.5	Tests photocatalytiques : dégradation de colorants	51
3	Caractérisations morphologiques, chimiques et structurales des structures élaborées	57
3.1	Caractérisation morphologique	57
3.1.1	Films denses et plats de TiO_2	57
3.1.2	Films poreux de TiO_2	58
3.1.3	Opales inverses de TiO_2	60
3.1.4	Structures composites TiO_2/Au	63
3.2	Caractérisation chimique et structurale	64
3.2.1	Analyses par spectroscopie Raman	64
3.2.2	Analyses par spectroscopie de photoélectrons X	66
3.3	Conclusions	68
4	Activité photocatalytique des structures synthétisées	71
4.1	Influence de la morphologie des films de TiO_2	71
4.1.1	Dégradation du bleu de méthylène par irradiation UV du photocatalyseur	71
4.1.2	Étude de la cinétique de dégradation photocatalytique du bleu de méthylène	74
4.2	Effet de l'incorporation de nanoparticules d'or sur les propriétés photocatalytiques de films de TiO_2	79
4.2.1	Résonance plasmonique des nanoparticules d'or	79
4.2.2	Activité photocatalytique des films plats TiO_2/Au sous UV	80
4.2.3	Activité photocatalytique de films opales inverses de TiO_2/Au sous exposition UV	84
4.2.4	Tests préliminaires sous irradiation visible	86

4.3 Conclusions	88
Conclusions et Perspectives	93
Bibliographie	101
A Caractéristiques des instruments utilisés	115
B Valorisations de ces travaux	117
Table des figures	121
Liste des tableaux	127

Introduction

CE travail de thèse a été réalisé au sein du département “Interfaces” du Laboratoire ICB de l’Université Bourgogne Franche-Comté qui s’intéresse à l’étude de la réactivité aux interfaces solide/gaz, solide/liquide ou solide/solide. Les thématiques de recherche se concentrent sur les phénomènes d’adsorption de molécules à la surface d’un substrat, ainsi que sur les mécanismes électrochimiques et le transport qui entrent en jeu lors des processus de dissolution, de nucléation/croissance de couches minces et de solidification.

Les domaines d’applications liés à l’ensemble de ces recherches sont très divers : fonctionnalisation de surfaces, couches minces, corrosion aqueuse, synthèse de nanomatériaux, réactivité des ciments, ou encore dégradation de polluants.

Le contexte de cette étude

La protection de l’environnement a pris une importance majeure ces dernières années et continuera d’être l’un des grands enjeux de ce siècle. Avec la croissance industrielle toujours plus importante se pose la problématique de la gestion des ressources et de la pollution qu’elle engendre. C’est dans ce contexte que des recherches scientifiques se sont développées afin de trouver de nouveaux procédés propres ou de nouvelles techniques de traitement des déchets et de dépollution notamment des eaux usées. L’industrie du textile est aujourd’hui l’une de celles qui produisent le plus de déchets dans l’eau avec l’utilisation de nombreux colorants qui sont rejetés en grande quantité. Ceux-ci sont pour la plupart toxiques et ne se dégradent pas naturellement.

Le traitement des eaux usées est un enjeu majeur des décennies à venir. Afin de limiter l’impact de cette pollution sur l’environnement, il est nécessaire d’optimiser les procédés de traitement existants, voire d’en développer d’autres plus performants. La photocatalyse apparaît actuellement comme une des meilleures solutions pour la dégradation de polluants organiques dans l’eau. La photocatalyse consiste en l’accélération d’une photoréaction en présence d’un catalyseur (un matériau semi-conducteur). Le processus de dégradation photocatalytique des molécules adsorbées à la surface du photocatalyseur s’active lors de l’exposition du celui-ci à la lumière dans un domaine énergétique adapté donnant lieu à la formation de paires électron (e^-)-trou (h^+). Différents mécanismes impliquant les trous et les électrons conduisent ensuite à la dégradation des molécules adsorbées à la surface du photocatalyseur.

L'un des semi-conducteurs les plus utilisés industriellement est le dioxyde de titane (TiO_2) qui présente une très bonne activité photocatalytique. Il est employé à grande échelle et dans de nombreux domaines d'application du fait de son faible coût, de sa stabilité chimique et de sa non-toxicité. Le principal inconvénient de l'utilisation de TiO_2 comme photocatalyseur réside dans le fait qu'il absorbe la lumière ultraviolette uniquement ce qui représente une partie très limitée du rayonnement solaire. Pour remédier à cela, plusieurs approches sont possibles, notamment l'introduction de dopants et de sensibilisateurs qui élargissent l'absorption au domaine visible. Dans cette approche, de nombreuses études ont montré l'effet bénéfique du couplage de TiO_2 avec des nanoparticules de métaux nobles qui conduit à une nette amélioration de l'activité photocatalytique de TiO_2 lors de son exposition à la lumière visible mais aussi ultraviolette.

La photocatalyse hétérogène étant un processus réactionnel s'effectuant à la surface du photocatalyseur, de nombreuses études ont été menées afin d'élaborer des structures poreuses ayant une plus grande surface spécifique. Dans cette approche, le développement de films de structure opale inverse offre des possibilités très intéressantes. Les opales inverses sont constituées d'un arrangement périodique de sphères vides qui peuvent être connectées par des canaux aux points de contact. La porosité de cette structure offre une très grande surface disponible pour les réactions photocatalytiques.

L'élaboration de films minces de structure opale inverse a été abordée le plus souvent par des méthodes sol-gel avec l'imprégnation d'un gabarit de billes en polymère ou en silice. La possibilité d'obtenir ce type de films par d'autres techniques est une voie de recherche à explorer. Dans ce contexte, la technique ALD (Atomic Layer Deposition), dérivée des méthodes de dépôt chimique en phase vapeur CVD, semble particulièrement adaptée à la synthèse de films opales inverses car elle permet d'élaborer des films très minces avec un excellent contrôle de l'épaisseur allant de quelques nanomètres à quelques dizaines de nanomètres, et cela sur des substrats de morphologie complexe. Ces atouts justifient le choix de la technique ALD dans ce travail.

Les objectifs de ce travail

Le but de ce travail est d'améliorer les performances photocatalytiques des films de TiO_2 grâce à la synthèse de films minces micro-/nanostructurés qui conjuguent deux approches complémentaires : l'augmentation de la surface disponible pour les réactions photocatalytiques et le couplage entre la matrice de TiO_2 et des nanoparticules d'or. La dégradation de colorants organiques dans l'eau est étudiée pour évaluer le bénéfice obtenu par ces deux approches sur les performances photocatalytiques des films minces de TiO_2 .

Le premier objectif est d'étudier l'influence de la morphologie des films de TiO_2 sur les propriétés photocatalytiques du matériau sous exposition UV. Pour cela, différents types de films ont été élaborés : des films denses, des films poreux et des opales inverses. La cinétique de photodégradation du bleu de méthylène a été étudiée avec ces différents photocatalyseurs.

En parallèle, le deuxième objectif est la synthèse de films composites incorporant des nano-

particules d'or pre-synthétisées dans une matrice de TiO_2 et l'étude de leur effet sur la cinétique de photodégradation du bleu de méthylène. L'utilisation de nanoparticules d'or pre-synthétisées présente des avantages intéressants par rapport à la croissance de nanoparticules par traitement thermique d'un dépôt d'or métallique. Le principal avantage est le contrôle de la distribution en taille de nanoparticules et donc de leurs propriétés plasmoniques. Maîtriser l'incorporation de nanoparticules d'or dans des films de TiO_2 tout en utilisant le dispositif ALD a été un des challenges majeurs de ce travail.

Enfin, le dernier objectif est de combiner les effets de la morphologie et du couplage entre TiO_2 et des nanoparticules d'or pour optimiser la cinétique de photodégradation du bleu de méthylène.

L'organisation de ce mémoire

Ce mémoire s'articule en quatre chapitres :

- Le premier chapitre est consacré à une synthèse bibliographique constituée de quatre parties. La première présente les mécanismes de la photocatalyse hétérogène appliquée notamment à la dégradation de polluants organiques, la cinétique du processus, et quelques exemples d'études menées sur la dégradation de polluants organiques utilisant la photocatalyse hétérogène. La deuxième partie de ce chapitre se focalise sur le dioxyde de titane, matériau objet de ce travail de thèse. Cette partie s'intéresse aux propriétés générales et structurales de TiO_2 , puis à ses propriétés photocatalytiques et les domaines d'applications associés à celles-ci. La troisième partie présente différentes stratégies d'amélioration des propriétés photocatalytiques de TiO_2 . La dernière partie de ce chapitre présente les caractéristiques et les propriétés de la structure opale inverse qui a été proposée dans cette étude pour augmenter les performances photocatalytiques des films de TiO_2 .
- Le deuxième chapitre concerne les procédés d'élaboration et de caractérisation qui ont été utilisés au cours de cette étude. Une première partie présente un panorama des différentes techniques de synthèse de couches minces de TiO_2 qui justifie le choix de la technique ALD dans cette étude. La deuxième partie se concentre sur les spécificités de cette technique, les caractéristiques du dispositif utilisé, l'optimisation des conditions d'élaboration des films de TiO_2 par ALD, et les protocoles d'élaboration développés pour la synthèse des différents types de films minces (films denses, poreux et opales inverses) et des films composites associant TiO_2 et nanoparticules d'or. La dernière partie présente les différentes techniques de caractérisations structurales, chimiques et fonctionnelles utilisées dans ce travail.
- Le troisième chapitre de ce mémoire présente les résultats des analyses morphologiques, chimiques et structurales des échantillons élaborés qui ont permis de valider les protocoles d'élaboration et qui ont été utilisés lors des tests photocatalytiques. Ce chapitre permet de mettre en évidence l'influence de la morphologie et de la nature chimique des

échantillons sur leur activité photocatalytique déterminée dans le chapitre suivant.

- Le quatrième chapitre aborde l'étude de l'activité photocatalytique des différents types de films élaborés. Pour cela, la cinétique de photodégradation du bleu de méthylène lors d'une exposition aux ultraviolets a été analysée. Ce chapitre présente dans un premier temps l'influence de la morphologie des films de TiO_2 sur la cinétique de dégradation photocatalytique du bleu de méthylène. Dans une deuxième partie, il analyse l'effet de l'incorporation de nanoparticules d'or sur l'activité photocatalytique des films de TiO_2 . Les deux approches précédentes se combinent dans la dernière partie de ce chapitre dans le but d'obtenir la plus grande activité photocatalytique.

Enfin, une conclusion générale fait le bilan des résultats obtenus au cours de cette étude et expose les perspectives de ce travail dans la continuité de cette thèse.

Chapitre 1

Etat de l'art

C E premier chapitre est consacré au travail de recherche bibliographique effectué afin de préciser le contexte général de cette étude, de dresser un bilan de la recherche scientifique existante et portant sur les différents thèmes qui seront abordés tout au long de ce manuscrit. Une première partie introduit le phénomène de photocatalyse hétérogène, comprenant les réactions de dégradations de molécules organiques par un matériau semi-conducteur. Les concepts de catalyse et la définition d'un matériau photocatalyseur seront introduits, ainsi que la cinétique de ces réactions de photocatalyse hétérogène. Une deuxième partie est consacrée à l'état de l'art portant sur le dioxyde de titane, dont les propriétés générales et photocatalytiques ont été très étudiées. Différentes stratégies permettant d'améliorer ces performances photocatalytiques seront présentées, notamment la recherche de nouveaux types de morphologies ou le dopage du matériau. Enfin la dernière partie de ce chapitre porte sur une structure morphologique particulière : la structure opale inverse qui a été étudiée lors de cette thèse.

1.1 Photocatalyse hétérogène

1.1.1 Caractéristiques des photocatalyseurs, mécanismes de la photocatalyse

Depuis une cinquantaine d'années, les recherches dans le domaine de la photocatalyse se sont multipliées car celle-ci est considérée comme un procédé « vert », c'est-à-dire sans danger pour l'environnement [1]. La photocatalyse est un procédé désormais utilisé dans de nombreux domaines tels que la médecine, les technologies environnementales ou encore la synthèse chimique. La photocatalyse peut être définie par l'augmentation de la vitesse d'une réaction provoquée par un rayonnement lumineux en présence d'un catalyseur [2]. C'est en 1972 que Fujishima et Honda ont montré que l'eau pouvait être décomposée en oxygène et hydrogène sous irradiation UV, sans application d'une tension externe, en présence d'un semi-conducteur en l'occurrence le dioxyde de titane [3, 4]. Depuis cette étude, les recherches se sont multipliées et les propriétés des photocatalyseurs ont été exploitées pour des applications variées comme la transformation

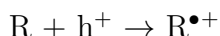
de l'énergie solaire en énergie chimique, la dégradation de polluants ou encore la fabrication de surfaces autonettoyantes [5]. Les matériaux utilisés pour la photocatalyse sont des semi-conducteurs, ceux-ci sont définis par une résistivité comprise entre celle des isolants et celle des conducteurs (10^{-3} à $10^4 \Omega \cdot \text{cm}$). Le passage du courant électrique est effectif grâce à des paires électron/trou. Un semi-conducteur peut être dopé, c'est à dire que l'on introduit des impuretés afin de faciliter la production d'électrons ou au contraire l'en empêcher.

Le phénomène responsable de la photocatalyse est expliqué à partir des niveaux d'énergie du semi-conducteur : ils montrent d'une part le niveau LUMO (lowest unoccupied molecular orbitale) situé sur la bande de conduction qui comme son nom l'indique ne comporte pas d'électron, et d'autre part le niveau HOMO (highest occupied molecular orbital) sur la bande de valence et sur lequel se trouvent les électrons de la couche périphérique. Entre ces deux bandes, nous trouvons la bande interdite qui est un gap énergétique à travers lequel les électrons ne peuvent pas se déplacer sans apport d'énergie. Dans les semi-conducteurs, ce gap énergétique est modéré, de l'ordre de 1 eV (1,1 eV pour Si, 0,7 eV pour Ge, 3,2 eV pour TiO_2 anatase). Lorsqu'un matériau photocatalyseur est irradié par une lumière avec une énergie supérieure à l'énergie du gap énergétique, les électrons se situant sur la bande de valence vont recevoir une énergie suffisante pour passer sur la bande de conduction tout en laissant un trou sur la bande qu'ils quittent. Ce processus va entraîner la création de paires électrons(e^-)/trous(h^+) qui peuvent migrer jusqu'à la surface du semi-conducteur où ils sont susceptibles de réagir avec des molécules organiques adsorbées et conduire à leur minéralisation avec production des espèces inorganiques CO_2 et H_2O (Figure 1.1).

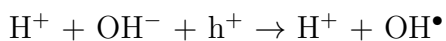
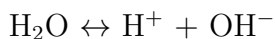
Les mécanismes de dégradation impliquant les trous h^+ et les électrons e^- sont les suivants [6] :

1. Dégradation par les trous h^+ :

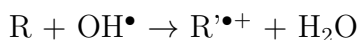
(a) Oxydation directe du composé organique R et formation de radicaux



(b) Formation des radicaux hydroxyle par réaction des trous avec les molécules d'eau adsorbées à la surface

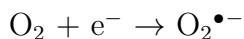


et oxydation du composé organique R par les radicaux hydroxyle

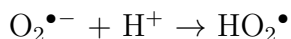


2. Dégradation par les électrons e^-_{BC} :

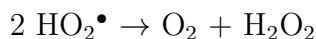
(a) Réduction de l'oxygène libre O_2 adsorbé à la surface du semi-conducteur



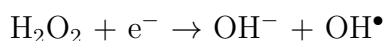
(b) Suivi de la neutralisation de radicaux $\text{O}_2^{\bullet-}$ dans l'eau



(c) Formation du peroxyde d'hydrogène :



(d) Seconde réduction de l'oxygène et formation des radicaux hydroxyle



(e) Dégradation des composés organiques par les radicaux $\text{OH}^\bullet$:

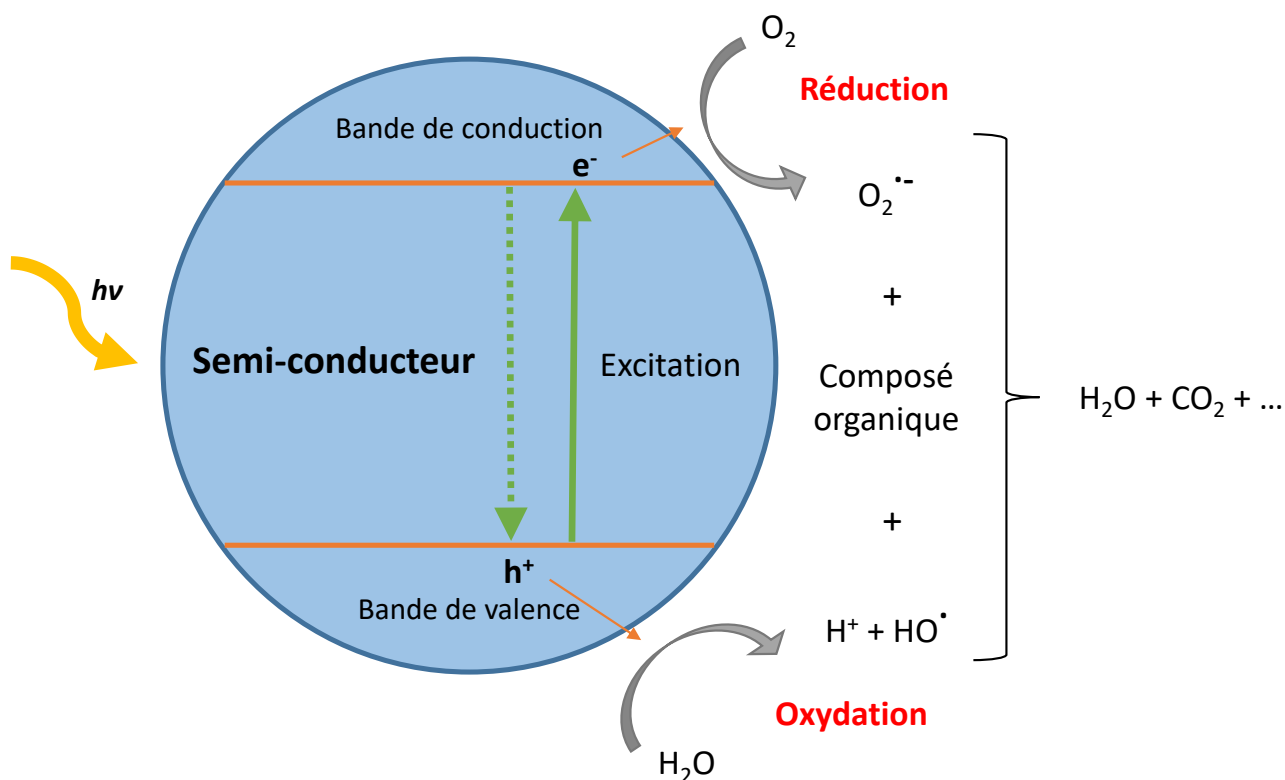
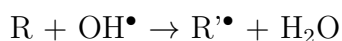


FIGURE 1.1 – Schéma des bandes d'énergies d'un semi-conducteur et du processus de dégradation photocatalytique d'un composé organique sous l'irradiation d'un semi-conducteur.

Certaines conditions doivent être respectées pour qu'une réaction d'oxydation/réduction puisse se produire entre le semi-conducteur et un composé organique : la bande de valence du semi-conducteur doit être suffisamment positive pour créer des radicaux $\text{OH}^\bullet$, sa bande de conduction suffisamment négative pour réduire l'oxygène [7]. Les bandes de valence et de conduction de différents semi-conducteurs sont présentées sur la figure 1.2. Nous pouvons voir que le dioxyde de titane est un bon choix dans le rôle de photocatalyseur.

Le processus de photocatalyse se déroule en cinq étapes indépendantes [9] (Figure 1.3) :

1. Transfert par diffusion des molécules de réactifs se trouvant dans la phase de fluide vers la surface du photocatalyseur grâce au gradient de concentration au sein du système.
2. Adsorption d'au moins un réactif à la surface du photocatalyseur.

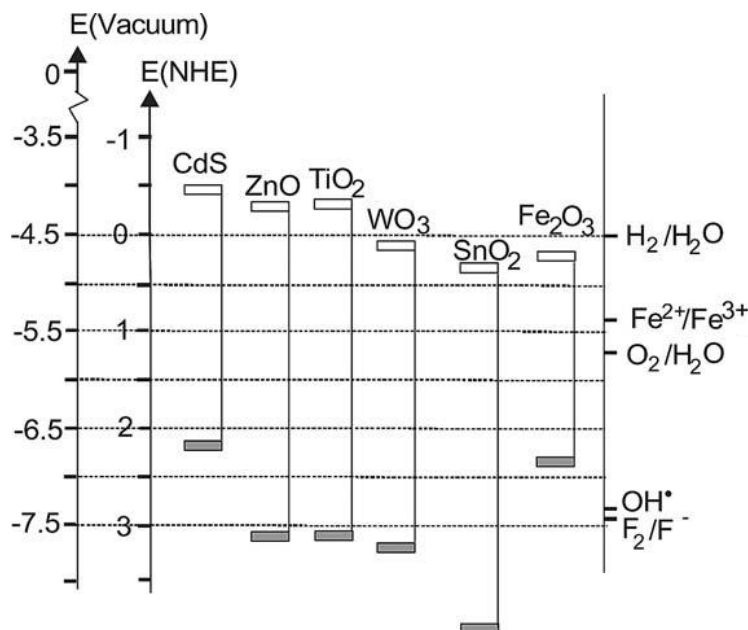


FIGURE 1.2 – Positions des bandes de valence et de conduction de plusieurs semi-conducteurs et quelques potentiels redox sélectionnés [8].

3. Réaction de la molécule adsorbée, c'est l'étape principale du processus, le photocatalyseur est irradié par la lumière et les électrons de sa bande de valence peuvent alors absorber l'énergie des photons si elle est suffisante pour combler le gap énergétique et ainsi transiter sur la bande de conduction. Un trou est ainsi créé sur la bande de valence ce qui induit la création d'une paire électron(e^-)-trou(h^+). Le mécanisme de photocatalyse a lieu comme décrit précédemment avec la dégradation des composés organiques.
4. Désorption des produits de la surface du semi-conducteur. Les sites actifs doivent être libres pour que la réaction se perpétue dans le temps.
5. Diffusion des produits vers la phase de fluide.

1.1.2 Cinétique de la photocatalyse

Dans la grande majorité des cas, la réaction de dégradation de composés organiques correspond à une catalyse hétérogène dont la cinétique est décrite par le modèle de Langmuir-Hinshelwood. Celui-ci s'exprime comme suit (Eq. 1.1) pour expliquer la cinétique de la photocatalyse hétérogène dans le cas où il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées [10, 11] :

$$r = -\frac{dC}{dt} = \frac{kKC}{1 + KC} = k_r\theta \quad (1.1)$$

Avec r représentant la vitesse de réaction au cours du temps (mg/L.min), C la concentration (mg/L) du composé organique en solution au temps t (min), k la constante de vitesse

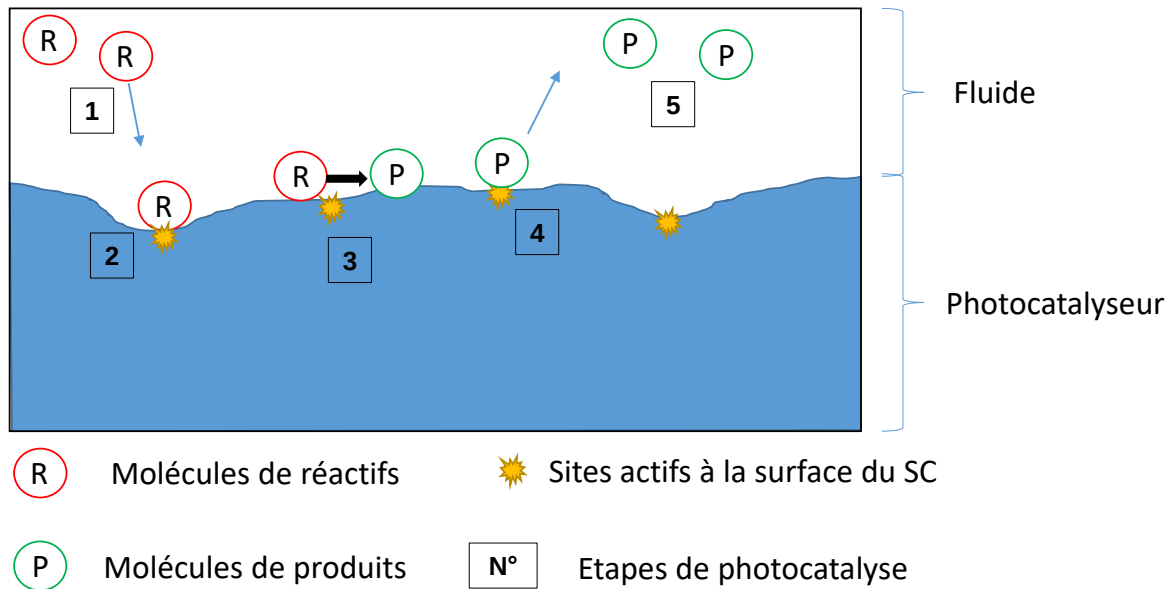


FIGURE 1.3 – Schéma de représentation des différentes étapes du processus de photocatalyse.

de réaction apparente, K le coefficient d'adsorption du réactif sur le photocatalyseur, k_r la constante de vitesse de réaction au maximum de recouvrement de la surface dans les conditions expérimentales. Pour finir, θ est le taux de recouvrement de la surface sur laquelle les molécules organiques peuvent être adsorbées.

Dans le cas d'une concentration initiale faible, l'expression ci-dessus peut être simplifiée comme suit :

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = kK \cdot t \quad (1.2)$$

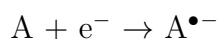
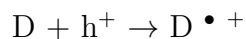
Nous avons ici une expression correspondant à une loi cinétique d'ordre 1. Au contraire, dans le cas d'une concentration initiale importante, l'expression devient alors une équation d'ordre zéro :

$$C = C_0 - k \cdot t \quad (1.3)$$

Plusieurs facteurs autres que la concentration des réactifs peuvent affecter la cinétique de la réaction photocatalytique [12] :

- La quantité du matériau photocatalyseur : plus la quantité du matériau photocatalyseur est importante, plus il y aura de sites actifs disponibles pour que la réaction ait lieu. Il y aura une augmentation de la production de radicaux libres ce qui va donc naturellement faire croître la vitesse de la dégradation des molécules organiques.
- Le pH : la variation de celui-ci modifie les charges de surface du photocatalyseur et peut modifier les interactions potentielles entre celui-ci et les molécules en solution et notamment l'adsorption des composés organiques. Selon le pH du milieu, la surface de certains photocatalyseurs peut être protonée ou déprotonée [13]. On peut prendre

l'exemple du dioxyde de titane présentant des groupements terminaux hydroxyle à la surface qui modifient localement l'énergie du cristal et permettent le piégeage des charges (h^+ et e^-) générés par l'absorption des photons. Les trous h^+ peuvent oxyder les donneurs d'électrons tandis que les électrons e^- peuvent réduire les accepteurs d'électrons adsorbés en surface :



En milieu acide, le TiO_2 va avoir une meilleure faculté d'oxydation mais l'excès d'ions H^+ peut limiter la vitesse de réaction. En milieu basique, il y a une compétition entre l'adsorption de groupes hydroxyles et les molécules organiques à décomposer. Cela va donc tendre à freiner la réaction de photocatalyse souhaitée car les sites actifs sont moins nombreux à être disponibles. On observe également une force de répulsion entre les groupes hydroxyles et les polluants accentuant la diminution de la vitesse de réaction. Il est donc préférable de travailler en milieu acide pour maximiser l'activité photocatalytique du matériau.

- Les paramètres liés à l'irradiation du photocatalyseur : deux facteurs concernant l'exposition lumineuse interviennent dans la cinétique de dégradation des composés organiques [14]. Dans un premier temps, il a été montré que l'intensité lumineuse à laquelle on soumet le photocatalyseur a un impact essentiel sur la cinétique de la réaction. Pour des faibles expositions, la vitesse de dégradation évolue linéairement avec l'augmentation de l'intensité lumineuse (0-25 mW/cm²). Pour des intensités supérieures à environ 25 mW/cm², r est proportionnel à la racine carrée du flux lumineux ($\Phi^{1/2}$) [9] ce qui représente une perte d'efficacité. Il est donc intéressant de travailler avec des puissances lumineuses de l'ordre de 25 mW/cm², proche de la limite supérieure du domaine de variation linéaire. La puissance lumineuse maximale correspond donc à une utilisation dans le domaine où la vitesse de réaction, r , est proportionnelle à Φ c'est-à-dire environ 25 mW/cm². Le second facteur qui a une incidence sur la cinétique de dégradation est le temps d'exposition du semi-conducteur au rayonnement lumineux, le taux de dégradation va diminuer avec le temps dû au fait qu'il suive une cinétique d'ordre 1. De plus, avec l'avancement de la réaction, il se crée un encombrement stérique par les produits de réaction qui sont susceptibles de gêner l'adsorption des molécules du réactif et donc faire ralentir le processus de photocatalyse.
- Le taux d'oxygène dissous en solution : l'oxygène se comporte comme un accepteur d'électrons et peut donc piéger les électrons libérés lors de l'irradiation du semi-conducteur, ceci empêchant donc la recombinaison électron/trou [15]. Il n'en perturbe pas pour autant l'adsorption des molécules organiques car le phénomène de réduction n'a pas lieu sur les mêmes sites actifs que ceux de la dégradation des réactifs. Plus la concentration en oxygène dissous en solution est importante, plus la dégradation des molécules organiques se fera rapidement.

-
- La surface du photocatalyseur est un paramètre prépondérant de la photocatalyse. Celle-ci va naturellement avoir une incidence sur le nombre de sites actifs disponibles pour la dégradation des réactifs, plus elle sera importante, plus le taux de dégradation augmentera. Il faut donc trouver des structures ayant une surface spécifique élevée, par exemple des structures poreuses avec une surface comportant de nombreuses cavités ou encore l'utilisation de nanoparticules les plus petites possibles afin d'avoir une surface spécifique optimisée.
 - La température : il existe une température optimale pour laquelle une réaction de photocatalyse sera maximale. Il a été mis en évidence qu'à trop haute température (supérieure à 80 °C), la recombinaison de charges était favorisée, ce qui freine la formation de radicaux libres et donc la dégradation des réactifs [16]. Au contraire, une température trop basse va avoir pour effet d'augmenter l'énergie d'activation et donc entraîner une augmentation de la consommation d'énergie et une baisse de rendement. Avec TiO_2 il faut se trouver entre 20 et 80 °C pour avoir une cinétique de dégradation optimale des composés organiques [17].

1.1.3 Applications : dégradation de polluants organiques

Comme nous venons de le voir, la photocatalyse peut être utilisée afin de dégrader des molécules organiques polluantes, par exemple des colorants ou des toxines présentes en solution [18, 19]. Il suffit de les mettre en contact avec un photocatalyseur soumis à une exposition lumineuse suffisante pour faire passer des électrons de la bande de valence à la bande de conduction. Cela va former des radicaux libres réagissant avec la molécule organique pour la minéraliser.

Ce processus permet de purifier un milieu pollué (eau ou atmosphère). C'est pour cette raison que des études scientifiques se sont multipliées afin de trouver de nouveaux matériaux propices à la photocatalyse, d'optimiser les paramètres ayant une influence sur la réaction de dégradation (voir 1.2)), et de trouver de nouveaux procédés d'élaboration de structures complexes susceptibles d'accélérer la réaction de dégradation [20]. De nombreuses recherches ont notamment été menées pour étudier la dégradation de différents colorants en milieu aqueux par exemple le bleu de méthylène ou le méthylorange [6, 21, 22].

Le bleu de méthylène est un composé organique très utilisé dans l'industrie textile en tant que colorant bleu, mais aussi dans d'autres domaines tels que la médecine ou l'entretien ménager du fait de ses propriétés antiseptiques [23]. Un problème se pose néanmoins quant au rejet de cette substance chimique et son élimination dans les eaux usées. La photocatalyse apparaît comme un procédé idéal pour la dégradation du bleu de méthylène dans l'eau en raison de son caractère non polluant pour l'environnement.

1.2 Le dioxyde de titane TiO_2

1.2.1 Structure et propriétés générales

Parmi les semi-conducteurs, le dioxyde de titane est un des matériaux les plus utilisés au niveau industriel et les plus étudiés dans le domaine scientifique. On le classe dans les oxydes métalliques. Il est principalement utilisé comme pigment blanc dans les produits cosmétiques, les peintures, les produits alimentaires ou pour les produits textiles [8, 24, 25]. Sa production n'a cessé d'augmenter au cours de ces dernières décennies. La majorité du dioxyde de titane produit est extrait de mines dans lesquelles se trouvent des minerais ayant différentes teneurs en TiO_2 . Ceux-ci sont ensuite traités soit par le procédé au chlore ou par le procédé au sulfate afin d'obtenir un produit pur [8].

Le dioxyde de titane peut exister sous plusieurs formes cristallines dont les trois plus courantes sont le rutile et l'anatase qui ont des structures tétraogonales, et la brookite de type orthorhombique (Figure 1.4, Table 1.1). Pour les applications en photocatalyse, seuls le rutile et l'anatase sont utilisés, leurs structures peuvent être décrites par un cation de titane (Ti^{4+}) lié à six ions O^{2-} eux même entourés de 3 cations. Les deux structures sont différenciées par une distorsion de leurs octaèdres. Le rutile est la plus stable thermodynamiquement à température ambiante tandis que la phase anatase est stabilisée pour des tailles de grains nanométriques, et peut être obtenue par des procédés hors équilibre, comme c'est le cas pour certains dépôts [26].

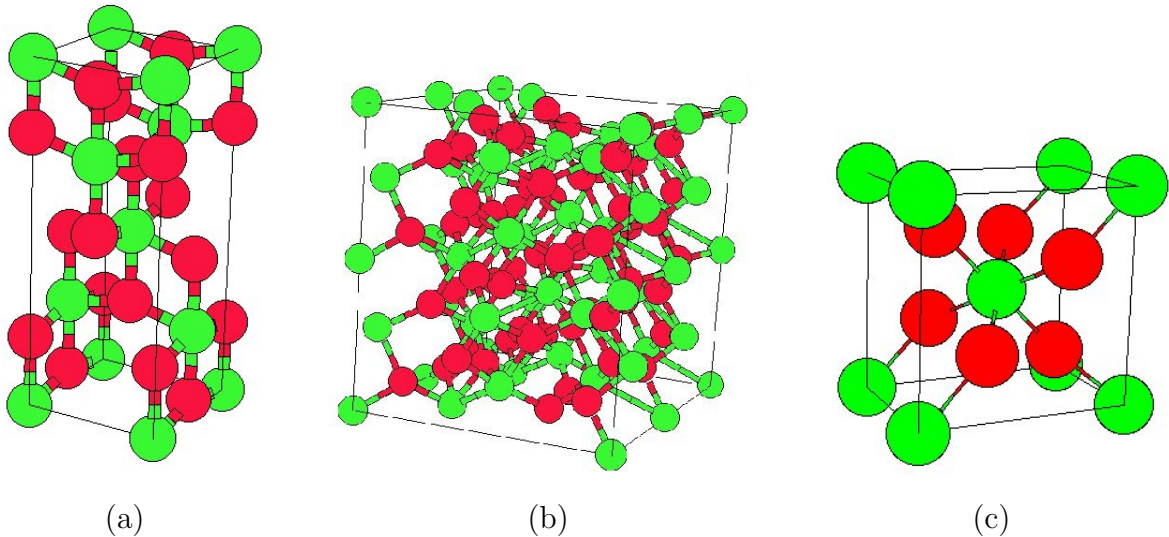


FIGURE 1.4 – Structures cristallographiques de TiO_2 : (a) anatase, (b) brookite, (c) rutile. En clair Ti^{4+} et en foncé O^{2-} [27].

1.2.2 Propriétés photocatalytiques et applications

Dans le domaine de la photocatalyse, TiO_2 est le semi-conducteur le plus utilisé en raison de ses propriétés oxydantes, sa bonne stabilité chimique, son coût raisonnable et sa faible

	Anatase	Rutile	Brookite
Structure	Tétraгонаle	Tétraгонаle	Orthorhombique
Groupe d'espace	$I_{\frac{41}{a}}md$	$P_{\frac{42}{m}}nm$	$Pbca$
Paramètre de maille (Å)	$a = 3,7852$ $c = 9,5139$	$a = 4,5930$ $c = 2,9590$	$a = 5,4558$ $b = 9,1819$ $c = 5,1429$
Nombre de motifs dans la maille	4	2	8
Masse volumique (g.cm ⁻³)	3,9	4,25	
Bande interdite (eV)	3,2	3,0	

TABLE 1.1 – *Données cristallographiques, masse volumique et énergie de la bande interdite des phases anatase, rutile et brookite de TiO₂.*

toxicité [8, 28, 29]. Il est principalement utilisé pour des usages liés au stockage d'énergie et à la purification de l'eau ou de l'air [30–32]. Le dioxyde de titane a un indice de réfraction très élevé ce qui en fait un matériau de choix pour le revêtement de cellules photovoltaïques et pour des instruments optiques. Comme il a été dit précédemment, ce sont les structures anatase et rutile qui sont utilisées pour la photocatalyse, le gap énergétique de la première est de 3,2 eV tandis que celui de la deuxième est de 3,0 eV (Table 1.1). En raison d'une plus grande mobilité des paires électrons-trou ainsi qu'un bon transfert des électrons vers la surface, c'est la structure anatase qui a les meilleures capacités photocatalytiques. Cela s'explique également par une position des ions Ti⁴⁺ qui entraîne des conditions plus favorables pour la réaction avec les molécules organiques adsorbées comparé à la structure du rutile.

D'autre part, le TiO₂ devient hydrophile sous irradiation UV : une partie des trous h⁺ qui ont migré vers la surface va être piégée dans les terminaisons OH de surface (Ti⁴⁺(OH) + h⁺ → Ti⁴⁺(OH)•⁺). Cela affaiblit les liaisons Ti⁴⁺-oxygène. Des molécules d'eau vont alors venir s'accrocher et former des groupes hydroxyles monocoordinés, qui sont moins stables thermodynamiquement et leur énergie de surface est plus élevée. Cela conduit à la formation d'une surface hydrophile, ce qui va rendre plus facile l'adsorption de molécules organiques à la surface [32]. De plus, les performances catalytiques de TiO₂ sont meilleures en milieu acide comme cela a été expliqué dans la partie 1.1.2.

Ces bonnes propriétés photocatalytiques en font un matériau de choix pour la dégradation de polluants dans l'eau et dans l'air. Des études ont montré que dans des conditions d'expositions similaires, il avait une meilleure activité photocatalytique que des semi-conducteurs comme ZrO₂, CdS, WO₃ and SnO₂ [33]. De nombreuses recherches ont été effectuées sur la dégradation de colorants, il est également très utilisé en tant que revêtement pour la fabrication de surfaces autonettoyantes avec une dégradation aisée des composés organiques susceptibles de rester accrochés. En raison de sa grande stabilité chimique qui lui donne une durée de vie importante

et son activité photocatalytique, le dioxyde de titane est également utilisé pour des applications de stockage d'énergie par exemple dans des batteries lithium comme revêtement des électrodes ou de panneaux solaires [34, 35].

En fonction des applications, le dioxyde de titane peut être utilisé sous plusieurs formes. Il peut être sous forme de revêtements avec l'élaboration de couches minces de TiO_2 sur différents substrats. On peut également trouver le dioxyde de titane sous forme de nanoparticules intégrées à une matrice d'un autre matériau afin d'améliorer ses capacités ou dans un fluide afin de produire des réactions avec les molécules présentes dans celui-ci. Il existe également des structures de types nanotubes ou nano-bâtonnets ayant de grandes surfaces spécifiques [36–38]. Comme nous l'avons vu dans la partie 1.1.1 concernant les facteurs influençant la photocatalyse, la forme et la structure du catalyseur vont avoir une importance particulière sur ses propriétés. Pour avoir la meilleure activité photocatalytique possible, la surface spécifique doit être la plus grande possible. Dans le cas de l'utilisation de nanoparticules de TiO_2 , il faut qu'elles soient les plus petites possibles. Pour une couche mince il faudra qu'elle ait une structure lui donnant une grande surface spécifique, avec la plus grande porosité possible pour avoir le plus de sites actifs disponibles en surface.

Le principal inconvénient de TiO_2 en tant que photocatalyseur réside dans le fait que son seuil d'absorption se situe dans l'UV, à une longueur d'onde d'environ 385 nm qui correspond à un gap énergétique de 3,2 eV (Fig 1.5). Dans le domaine visible, on observe une faible absorption qui a été interprétée comme due à des lacunes en oxygène qui créent des centres de couleurs donnant une coloration bleue au TiO_2 [39]. Il a été montré que l'intensité de ces bandes diminue par un recuit sous oxygène [40]. Le spectre d'absorption de TiO_2 montre que celui-ci n'absorbe qu'une partie du rayonnement solaire, en dessous de 500 nm ce qui correspond à environ 5 % de tout le spectre solaire comme nous pouvons le voir sur la Fig 1.6. D'autre part, le taux de recombinaison des paires électron-trou dans TiO_2 est aussi important, ce qui limite son rendement photocatalytique [41, 42].

Pour remédier à ces problèmes et améliorer l'activité photocatalytique du dioxyde de titane, des nombreuses études ont été effectuées que l'on peut classer en deux catégories : celles portant sur une augmentation de la surface spécifique via la mise au point de méthodes d'élaboration de nouvelles structures, et celles portant sur le dopage par certains éléments qui intègrent la matrice de TiO_2 ou le couplage avec des nanoparticules de métaux nobles.

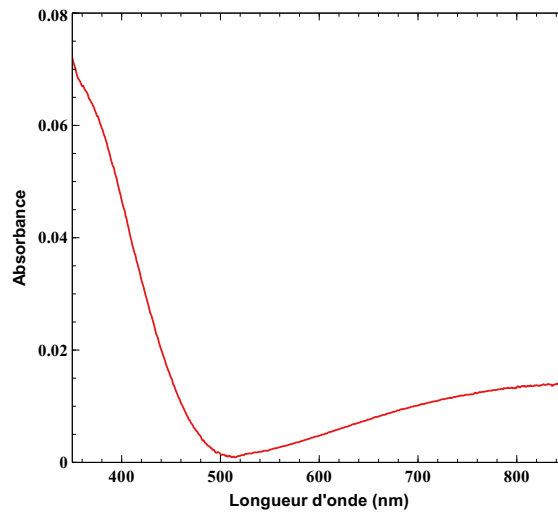


FIGURE 1.5 – Visualisation du spectre d’absorption d’une couche mince de 100 nm de TiO_2 .

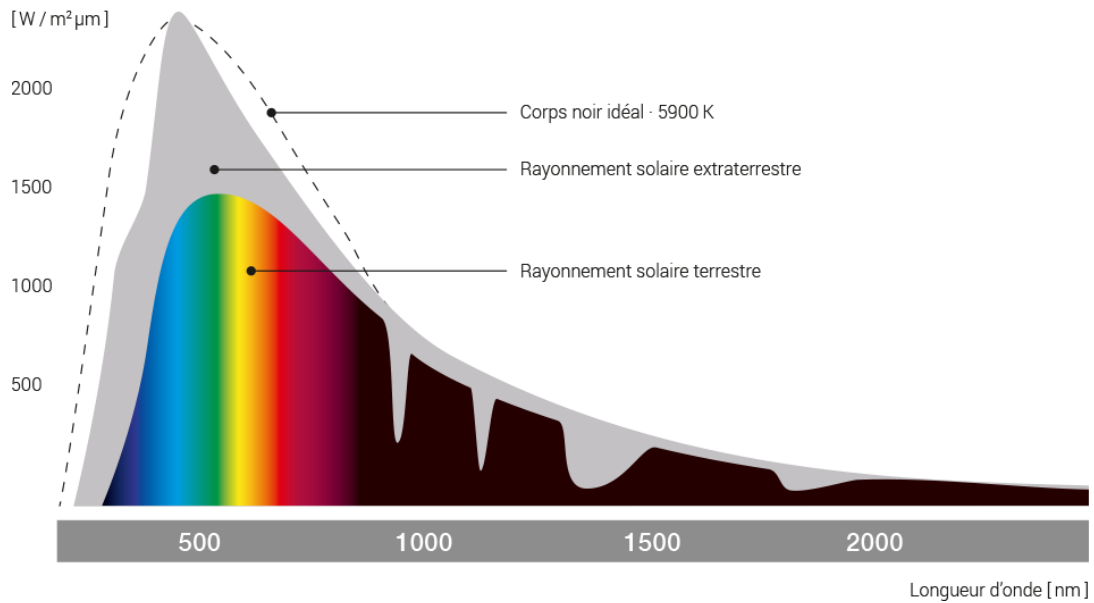


FIGURE 1.6 – Représentation de l’intensité du rayonnement solaire ([43]).

1.3 Stratégies d’amélioration des performances photocatalytiques

1.3.1 Augmentation de la surface spécifique : porosité, structuration

Depuis plus d’une décennie, les études se sont multipliées dans le but de trouver de nouvelles structures à TiO_2 afin d’obtenir les meilleures propriétés photocatalytiques possibles, notamment en maximisant la surface spécifique des échantillons étudiés. Grâce aux différentes techniques

d'élaboration disponibles, il est possible de synthétiser de nombreux types de structures de TiO_2 . On peut par exemple utiliser le dioxyde de titane sous forme de nanoparticules qui auront une surface spécifique plus importante qu'une couche mince conventionnelle pour une même quantité de matière. Celles-ci peuvent être élaborées par différentes méthodes, par exemple l'hydrolyse d'un précurseur de titane en milieu aqueux dont le pH doit être régulé par l'introduction d'un acide ou d'une base afin d'obtenir les nanoparticules optimales [44]. On trouve également TiO_2 sous forme de nanotubes ou nanofils, qui sont souvent élaborées par voies chimiques (synthèse hydrothermale ou méthode sol-gel). Des exemples de ces différents types de structures peuvent être observés sur la Figure 1.7 [37, 38, 45–47].

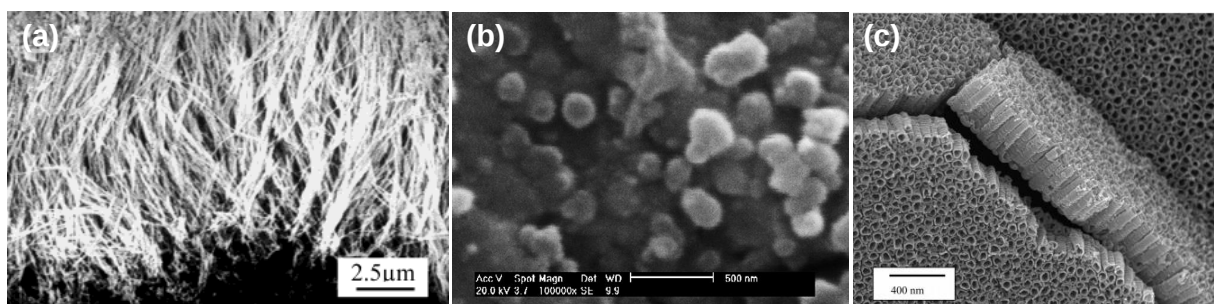


FIGURE 1.7 – Observations MEB de différentes structures de TiO_2 : (a) nanofils synthétisés à travers une membrane de 50 nm de diamètre [45], (b) nanoparticules de TiO_2 préparés à 400 °C par hydrolyse de TTIP [44], (c) vue latérale de nanotubes élaborés à 500 °C [38].

Le TiO_2 pouvant être également utilisé comme revêtement, les études dans ce domaine se sont focalisées sur l'élaboration de couches minces ayant des structures autres qu'un simple film plan et dense. Pour obtenir les meilleures propriétés possibles, il faut en effet maximiser la surface exposée aux ultraviolet et le nombre de sites actifs en contacts avec les réactifs à dégrader, et donc augmenter la surface spécifique du matériau. Grâce aux différentes méthodes de dépôt, il est possible d'élaborer des couches minces micro ou nanostructurées plus ou moins complexes ayant une importante porosité. Certaines techniques permettent la fabrication de films minces poreux dont la surface spécifique est importante [48]. Il est également possible d'effectuer un dépôt directement sur une structure ayant une porosité conséquente telles que des zéolites afin d'obtenir une structure hybride et dont les propriétés photocatalytiques sont très avantageuses [49, 50]. Un autre type de dépôt consiste à synthétiser une couche mince de TiO_2 sur un substrat organique susceptible d'être par la suite soustrait pour ne laisser que la structure de TiO_2 et une porosité importante (Figure 1.8). Cela peut être fait par dilution de la matrice organique dans un solvant ou par combustion de celle-ci à une température relativement basse quelques centaines de degrés) pour ne pas impacter le dioxyde de titane [51, 52]. C'est avec cette méthode que sont élaborés les structures dites "opales inverses" qui seront étudiées par la suite.

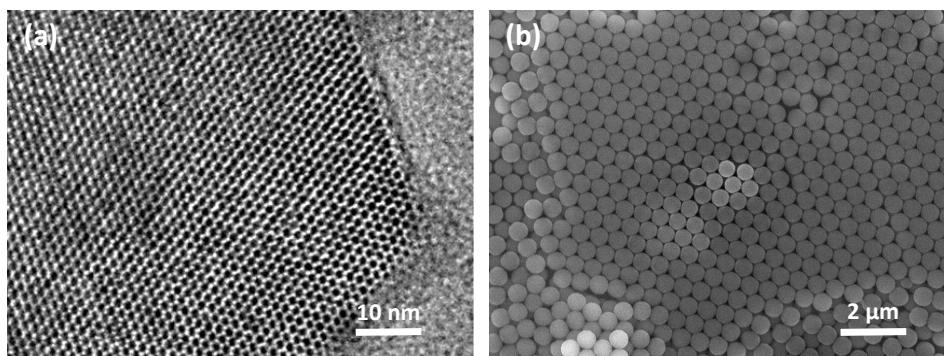


FIGURE 1.8 – (a) Observation au microscope électronique en transmission d’une structure composite zéolite-TiO₂ [49], et (b) observation au microscope électronique à balayage d’un réseau d’opales inverses.

1.3.2 Augmentation de l’absorption dans le visible

En plus de la problématique de la surface spécifique se pose celle de l’absorption du dioxyde de titane qui n’opère que dans la partie ultraviolette du spectre lumineux. Des études ont été menées afin d’accentuer cette absorption mais également d’élargir le spectre d’absorption pour que l’échantillon puisse être actif même pour des longueurs d’onde supérieures à 400 nm. Pour cela, il existe trois types de procédés d’amélioration de ces performances :

1. Dopage de TiO₂
2. Composites TiO₂-SC (hétérojonctions)
3. Sensibilisation de TiO₂ par des absorbants et des nanostructures plasmoniques

1.3.2.1 Dopage de TiO₂ : anions, cations

L’introduction d’un dopant dans la maille de TiO₂ va entraîner une modification des niveaux d’énergie du matériau et donc un changement de la bande interdite. C’est notamment le cas avec l’introduction d’éléments du bloc p par exemple le bore, le carbone, l’azote ou le fluor. Le dopage par introduction d’azote dans la maille de TiO₂ va avoir pour effet de déplacer la bande de valence vers une plus haute énergie et donc de diminuer l’énergie nécessaire pour faire passer les électrons sur la bande de conduction. Du fait de la relative petite taille des atomes de ces éléments, ils peuvent diffuser dans la structure de TiO₂ pour se placer dans les positions interstitielles et se lier aux atomes de la maille originale. Un atome d’azote va s’insérer tout en poussant les atomes d’oxygène et va former un groupement N-O lui-même formant une liaison π avec un atome de titane. Il y a apparition d’une orbitale liante π NO sous la bande de valence et d’une orbitale non liante π^* NO au-dessus de la bande de valence (Fig. 1.9). Cette orbitale va permettre de réduire l’énergie nécessaire aux électrons pour passer de la bande de valence à la bande de conduction en jouant le rôle de niveau intermédiaire. Les électrons peuvent

être excités par une énergie moins importante que dans le cas d'une maille pure de TiO_2 , le matériau peut donc être exposé à des longueurs d'ondes supérieures à 388 nm pour jouer son rôle de photocatalyseur.

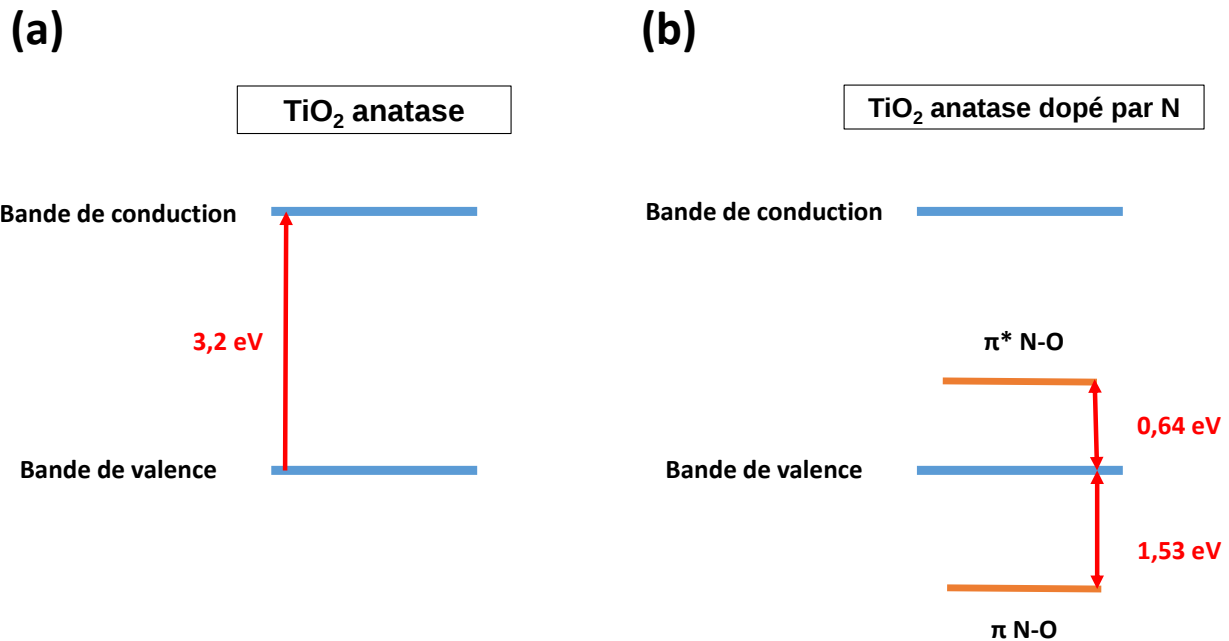


FIGURE 1.9 – Comparaison des gaps énergétiques entre maille pure de TiO_2 (a) et une maille dopée par l'insertion d'atomes d'azote dans la structure (b).

Il existe plusieurs techniques de dopage à l'azote, les plus anciennes consistaient à faire un recuit de poudre de TiO_2 sous flux d'ammoniac à haute température [53]. D'autres études montrent qu'il est possible d'effectuer une nitruration de nanoparticules de TiO_2 grâce à des sels d'ammonium [54] ou encore d'effectuer un broyage de TiO_2 dans une solution d'ammoniac [55].

Les ions associés aux métaux de transitions peuvent aussi servir de dopant à TiO_2 . Ils donnent lieu à des niveaux intermédiaires dans la bande interdite [56–58], comme nous l'avons vu dans le paragraphe sur le dopage à l'azote. Il est aisé pour ce type d'ions d'être incorporés dans la maille cristalline du TiO_2 car ils ont des rayons atomiques similaires à celui de Ti^{4+} ($\text{Ni}^{2+}=0,72 \text{ \AA}$, $\text{Zn}^{2+}=0,74 \text{ \AA}$, $\text{Cr}^{3+}=0,76 \text{ \AA}$ et $\text{Ti}^{4+}=0,75 \text{ \AA}$). Dans le cas d'un dopage par des ions Cr^{3+} , la bande interdite est par exemple réduite de 2,00 eV. Cr^{3+} va également pouvoir accepter un trou h^+ pour donner Cr^{4+} . En surface les ions Cr^{4+} peuvent réagir avec les ions hydroxyles et ainsi produire des radicaux nécessaires à la photocatalyse. Ceux plus en profondeur diminuent la recombinaison électron-trou. D'autres comme Zn^{2+} vont au contraire accepter les électrons générés pour donner Zn^+ qui va ensuite réagir avec O_2 en surface pour produire d'autres radicaux. Le vanadium quant à lui peut participer aux deux processus, avec l'ion V^{4+} qui peut soit accepter un trou h^+ , soit un électron e^- et ainsi participer à la production de radicaux $\text{OH}^\bullet$ ou $\text{O}_2^{\bullet-}$, augmentant la vitesse de réaction.

Il est également possible de doper TiO_2 avec des ions de terres rares (Y^{3+} , La^{3+} , ...) [59].

Les atomes de titane peuvent être substitués par des atomes de terres rares dans les mailles de TiO_2 . L'ion Ti^{4+} va être remplacé par un atome de terre rare dont le nombre d'oxydation est +3, ce qui va engendrer un déséquilibre de charge. Pour y remédier, des ions hydroxydes vont s'adsorber sur la surface. Ceux-ci ont un caractère accepteur de trous h^+ produits lors de l'exposition du semi-conducteur, ce qui va empêcher une recombinaison électron-trou et donc favoriser le processus de photocatalyse. Lors d'un dopage par des ions terres rares par exemple Gd^{3+} , Nd^{3+} , La^{3+} , Pr^{3+} , on remarque également un déplacement du spectre d'absorption vers le rouge dû à un transfert de charge entre les électrons f des ions terres rares et la bande de conduction ou la bande de valence du TiO_2 [59–61].

1.3.2.2 Composites TiO_2 -SC (hétérojonctions)

Pour améliorer les propriétés photocatalytiques du dioxyde de titane, il est également possible de lui associer un autre semi-conducteur en étroit contact par une interface que l'on appelle hétérojonction. Dans ces conditions, les porteurs de charges photogénérés peuvent être transférés d'un semi-conducteur à l'autre. Ceci améliore la séparation de charges, réduit la recombinaison et peut ainsi améliorer l'activité catalytique. Le semi-conducteur joue un rôle de sensibilisateur, c'est à dire qu'il va être susceptible de capter les rayonnements non absorbables par le dioxyde de titane [62]. Pour cela, le semi-conducteur doit avoir une bande interdite réduite, afin d'être plus facilement excité lors de son exposition aux rayonnements solaires. Des études ont montré que certains matériaux étaient particulièrement adaptés tels que Cu_2O , FeTiO_3 , CdTe , CdSe , Bi_2WO_6 [62–64]. Dans la majorité des cas (hétérojonction de type II), la bande de conduction du deuxième semi-conducteur est à un niveau plus haut que celle du TiO_2 . Les électrons générés par l'exposition de ce sensibilisateur vont être transférés vers la bande de conduction du TiO_2 (Figure 1.10), ce qui va provoquer des réactions de réductions avec les molécules organiques adsorbées en surface.

Du fait de l'importante production de trous sur la bande de valence du sensibilisateur et la difficulté pour ce dernier de récupérer des électrons provenant du TiO_2 , la recombinaison électrons-trous est très limitée ce qui améliore les performances photocatalytiques du matériau. Cette génération de trous en excès peut cependant limiter l'efficacité du photocatalyseur lors d'utilisation prolongée de celui-ci s'il ne peut être régénéré en électrons [63].

Différents types de structures peuvent être élaborées avec ce principe d'hétérojonctions : on retrouve dans la littérature la synthèse de films bi-couches avec une couche du sensibilisateur sur laquelle est déposé le dioxyde de titane [64, 65] ; l'élaboration des structures mixtes comprenant des nanoparticules de TiO_2 et des nanoparticules de sensibilisateur [66] ou encore l'élaboration de nanotubes TiO_2 -SC [67]. Le rayonnement du visible ne pouvant être absorbé par le TiO_2 , il est libre d'atteindre la couche inférieure du composite et d'exciter le semi-conducteur à faible bande interdite ce qui va initier le processus de photo-dégradation.

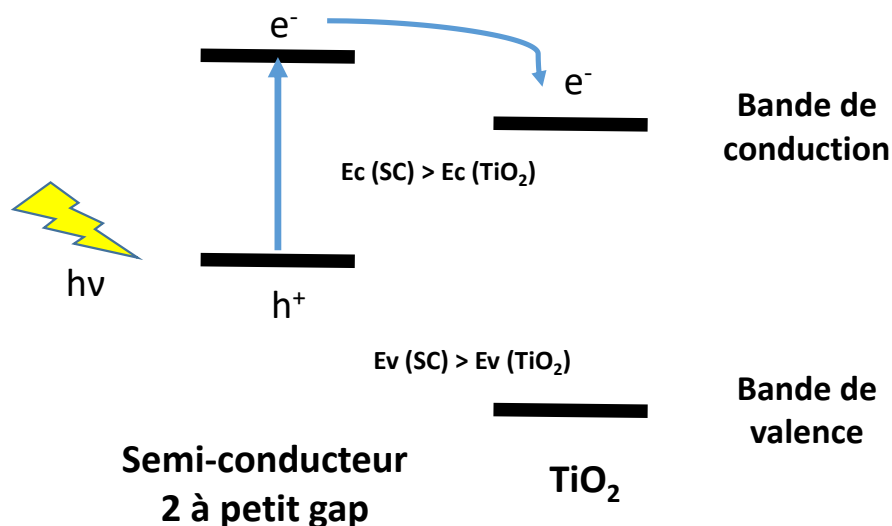


FIGURE 1.10 – Représentation des bandes d'énergies dans le cas d'une hétérojonction de type II, avec une interface entre TiO_2 et un deuxième semi-conducteur à plus petit gap énergétique et un niveau de la bande de conduction plus élevé que celui de la bande de conduction du TiO_2 .

1.3.2.3 Sensibilisation de TiO_2 par des absorbants et des nanostructures plasmoniques

1.3.2.3.1 Absorbants

L'ajout d'absorbants en solution peut également améliorer l'activité photocatalytique de TiO_2 . On parle alors de photo-sensibilisateurs, qui vont être en contact avec le semi-conducteur et qui vont permettre une absorption du rayonnement dans le domaine du visible .

Pour cela, il faut que ce photo-sensibilisateur absorbe l'énergie apporté par le rayonnement afin de la transformer en énergie chimique qui sera transférée à l'oxyde métallique tel que TiO_2 . Ceux-ci peuvent être de différentes natures : sensibilisateurs inorganiques (quantum dots), colorant organiques ou complexes organo-métalliques [42]. Leur gap énergétique doit être proche de celui de semi-conducteurs comme CdS , CdSe , PbS ou ZnS .

Ils ont une bande de conduction plus négative comparée au TiO_2 , ce qui va permettre le transfert d'électrons photogénérés dans le visible vers le gap énergétique de celui-ci. Les quantum dots peuvent être intéressants car leur absorption va dépendre de leur taille, ce qui rend possible l'adaptation de celle-ci au matériau semi-conducteur pour être dans de bonnes conditions de transfert d'électrons [68]. De multiples colorants organiques ont été utilisés pour ce type d'application, on peut citer l'éosine Y [69], le rose Bengale [70] ou le violet de crésyl [71]. Le principal défaut de ces colorants est leur manque de stabilité [72]. Les complexes organo-métalliques peuvent servir de sensibilisateurs car ils possèdent des centres de type chromophores qui permettent d'absorber le rayonnement lumineux. On peut citer en exemple les complexes de ruthénium [73], de platine [74] ou les porphyrines d'osmium [75] qui vont être adsorbés à la surface de TiO_2 .

1.3.2.3.2 Nanostructures plasmoniques

Comme cela a été déjà évoqué, les principaux inconvénients pour l'utilisation de TiO_2 en tant que photocatalyseur sont sa faible absorption dans le domaine du visible et la recombinaison rapide des paires électrons/trous. Pour remédier à cela, il est possible d'associer des métaux à TiO_2 . Il est nécessaire que le métal utilisé soit chimiquement le plus inerte possible, de surcroît sous photo-irradiation afin que la durée de vie de l'échantillon soit la plus importante possible. Pour cela, les métaux nobles sont des candidats idéaux, car résistants à la corrosion et durables dans des milieux pouvant dégrader l'échantillon sur le long terme [76]. Dans ce cadre-là, les atomes de métal noble ne doivent pas se substituer aux atomes de la structure de TiO_2 , une interface entre les deux matériaux est nécessaire pour obtenir une amélioration des propriétés photocatalytiques [77].

Beaucoup de travaux ont été réalisés sur l'incorporation des nanoparticules de métaux nobles dans TiO_2 . Ce type de matériaux composites sont des structures plasmoniques, qui peuvent être utilisées pour améliorer les propriétés photocatalytiques de TiO_2 lors d'une irradiation par la lumière visible, mais aussi UV.

Lorsque la taille des particules de métaux nobles est proche du libre parcours moyen de ses électrons, les interactions lumière-matière ne se font plus en diffusion à l'intérieur du métal mais se produisent à la surface des particules [78]. Si celles-ci sont irradiées par une onde lumineuse ayant une longueur d'onde supérieure à la taille des nanoparticules, il y a apparition d'une résonance stationnaire des électrons de la bande de conduction du métal. La résonance plasmonique de surface correspond à l'oscillation de la densité de charge se produisant lorsqu'elle se polarise en surface des nanoparticules [79]. La longueur d'onde (ou l'énergie) de la résonance plasmonique dépend de la taille et de la forme des nanoparticules, ainsi que de leur composition et celle du milieu environnant. Dans le cas des nanoparticules d'or, la résonance plasmonique de surface se situe dans le domaine visible du spectre lumineux. La résonance plasmonique se situe à 520 nm pour des nanoparticules sphériques de 10 nm de diamètre dans l'eau, et elle se décale vers les grandes longueurs d'onde lorsque le diamètre de la nanoparticule augmente.

Plusieurs mécanismes ont été proposés dans la littérature pour expliquer l'amélioration des propriétés photocatalytiques de TiO_2 par l'incorporation des nanoparticules d'or lors d'une irradiation par la lumière visible, mais il n'y a pas de consensus de la communauté scientifique sur ce point. Trois explications ont été proposées avec différents mécanismes :

1. la première explication est l'injection directe de charges, qui s'apparente au mécanisme de photo-sensibilisation. Lors de l'irradiation du matériau TiO_2 -Au par la lumière visible à la longueur d'onde de la résonance plasmonique, les nanoparticules d'or vont être excitées par l'absorption des photons. La desexcitation non-radiative se produit par le transfert des électrons "chauds" vers la bande de conduction de TiO_2 générant ainsi des trous h^+ dans les nanoparticules d'or. Les deux types de charges vont alors participer aux réactions se faisant à l'interface entre le composite et les molécules organiques comme il est montré

sur la figure 1.11. Les électrons présents sur la bande de conduction de TiO_2 vont réagir avec des accepteurs d'électrons tandis que les nanoparticules d'or vont interagir avec des molécules donneuses d'électrons [76][80]. Ce processus participe grandement à l'activité photocatalytique du matériau avec une dégradation accrue des molécules organiques.

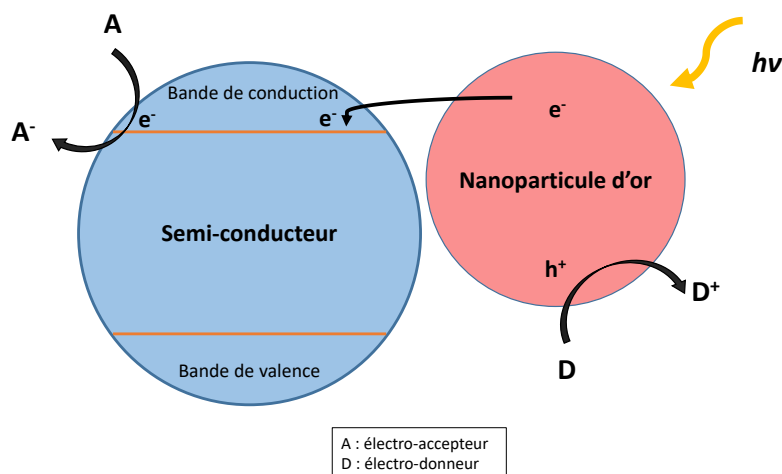


FIGURE 1.11 – Schéma du mécanisme de dégradation de molécules organiques exalté par le phénomène de résonance plasmonique des nanoparticules d'or.

2. Une deuxième hypothèse porte sur le “renforcement de champ proche”, lié au champ électrique associé à l'accumulation de charge à la surface du métal. L'intensité de celui-ci est dépendante de la distance entre la nanoparticule et le semi-conducteur ; en effet, plus la distance entre les deux est petite, plus l'intensité du champ sera importante. La formation des porteurs de charge étant dépendante de ce champ électrique, on peut s'attendre à ce que le nombre d'électrons et de trous générés soit plus important dans le voisinage des nanoparticules. Celles-ci se trouvant en surface de l'échantillon, les charges seront concentrées également au niveau superficiel où auront lieu les réactions de dégradation des produits organiques [81]. La distance nanoparticules/semi-conducteur doit être la plus petite possible en surface afin d'optimiser le processus de dégradation.
3. La dernière hypothèse expliquant l'amélioration de l'activité photocatalytique porte sur le cas de grandes nanoparticules, dont le diamètre est proche de la longueur du rayonnement d'irradiation. Au contraire du cas avec des petites nanoparticules, l'extinction lumineuse s'explique par le phénomène de diffusion. Celui-ci est utilisé pour accroître la distance parcouru par la lumière à l'intérieur du matériau semi-conducteur [42].

Sous exposition UV, les mécanismes liés à la résonance plasmonique des nanoparticules d'or ne sont pas mis en jeu. L'absorption de la lumière UV par TiO_2 fait transiter des électrons à la bande de conduction du semi-conducteur. Les métaux nobles sont capables de capter ces électrons, empêchant la recombinaison électron/trou et ainsi faciliter le transfert d'électrons vers la surface [82].

Lors de la mise en contact d'un semi-conducteur et d'un métal se forme une barrière d'énergie potentielle appelée barrière de Schottky. En effet, les niveaux d'énergie du semi-conducteur ont une énergie plus importante que ceux du métal. À l'interface des deux matériaux et sous irradiation lumineuse, les électrons excités du semi-conducteur passés de la bande de valence à la bande de conduction vont pouvoir transiter vers la bande de conduction du métal (voir Figure 1.12.a). Il y a alors une meilleure séparation des charges ce qui accroît l'efficacité photocatalytique de TiO_2 . Au cours du processus, les niveaux d'énergie de la bande de valence et de conduction du semi-conducteur vont baisser. À l'équilibre, les niveaux de Fermi du métal et du semi-conducteur sont alignés et l'échange d'électrons du semi-conducteur vers le métal ne se fait plus (Figure 1.12.b). Une courbure des bandes de valence et de conduction du semi-conducteur est provoquée par le contact entre les deux matériaux. Celle-ci est dépendante de plusieurs paramètres comme le type et le niveau de polarisation, ce qui va jouer sur la probabilité et la capacité des électrons à franchir cette barrière. La hauteur de la barrière de Schottky a une influence sur le taux de recombinaison des paires électron/trou. Plus la barrière énergétique est importante, plus le taux de recombinaison va être faible ce qui entraîne une amélioration des performances du matériau [83]. Celle-ci dépend du métal et du semi-conducteur utilisés et notamment des niveaux de Fermi de ceux-ci.

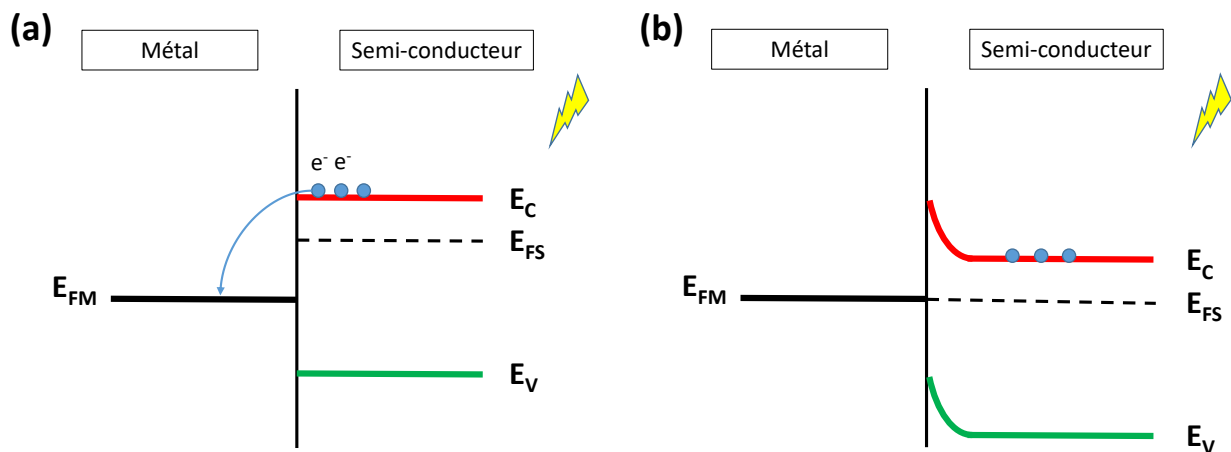


FIGURE 1.12 – Schéma du processus de transition des électrons du semi-conducteur vers le métal sous irradiation (a), schéma du système à l'équilibre avec les niveaux de Fermi des deux matériaux alignés (b).

Le transfert d'électrons se faisant à l'interface entre le semi-conducteur et le métal, la surface en contact des deux matériaux doit être maximisée. Pour cette raison, la taille des nanoparticules a une influence cruciale sur l'activité photocatalytique du matériau composite. En utilisant les plus petites particules possibles, pour une quantité de matière donnée, on optimise la surface de contact entre les matériaux. La taille des particules va également impacter les niveaux de Fermi, plus les particules de métaux sont petites, plus important sera le déplacement de ces niveaux de Fermi ce qui va favoriser le transfert des électrons de la bande de conduction du

semi-conducteur vers le métal noble [77].

Pour une irradiation en dehors de la résonance plasmonique, un autre mécanisme a été proposé aussi dans la littérature selon lequel les nanoparticules de métaux nobles pourraient agir comme co-catalyseurs qui offrent des sites actifs avec des barrières d'activation réduites [42].

Des études ont mis en évidence l'amélioration drastique de l'activité photocatalytique lorsque le dioxyde de titane est combiné aux nanoparticules de métaux nobles. Le choix de celles-ci va dépendre des applications. Du fait de leur faible coût comparé aux autres métaux nobles et leur caractère antibactérien, les nanoparticules d'argent peuvent être associées au dioxyde de titane dans le cadre de dégradation de composés organiques en phase liquide ou gazeuse. Le principal défaut de l'argent est son oxydation plus importante que les autres métaux nobles [84–87]. Le palladium est aussi un candidat de choix car il a l'un des meilleurs rendements, une très bonne sélectivité dans le cas de réactions d'hydrogénation ou de réaction de Heck et permet d'atteindre des vitesses de réactions importantes. C'est également l'un des éléments les plus actifs en association avec les oxydes tels que TiO_2 [88–90]. Son élaboration difficile et son prix en font néanmoins un élément difficile à exploiter. Le platine quant à lui, est le métal noble le plus actif des métaux nobles mais son coût élevé peut être rédhibitoire [91, 92]. L'or est le métal noble le plus utilisé pour l'élaboration de composites SC-métal noble car il est un bon compromis entre le coût et les performances des différents métaux nobles cités précédemment.

1.3.2.4 Composites TiO_2/Au

En 1997, Haruta a montré que l'utilisation d'un composite TiO_2/Au avait un effet très important sur l'oxydation du CO à basse température lorsque les nanoparticules d'or étaient plus petites que 20 nm de diamètre [93]. Cette étude a entraîné un très fort intérêt pour ce type de matériau composite et leur influence sur des réactions impliquant des molécules organiques. De nombreuses études se sont penchées sur l'influence de la taille des particules, leur dispersion et la matrice avec laquelle elles sont en contact. Plus les nanoparticules d'or sont petites, plus l'activité photocatalytique du composite sera importante. Le déplacement du pic d'absorption des particules d'or vers le rouge est d'autant plus fort que le diamètre des particules est important, au delà d'environ 20 nm de diamètre, le pic d'absorption ne se situe plus dans le domaine du visible et les propriétés photocatalytiques du matériau chutent [94]. Il est également nécessaire d'avoir une distribution des nanoparticules homogène sur la surface de TiO_2 et éviter une agglomération de celles-ci afin de maximiser la surface de contact entre l'or et le dioxyde de titane [79].

Plusieurs méthodes d'élaboration existent pour fabriquer le composite Au/TiO_2 . Il est possible de procéder au dépôt des nanoparticules d'or par injection CVD [95], dépôt par laser pulsé [96], ou par différentes élaborations de type dépôt chimique en phase vapeur avec croissance des nanoparticules directement sur la surface de TiO_2 par traitement thermique et dont la taille et

la distribution sont plus ou moins contrôlées [97–99].

La majorité des études sur l’association TiO_2/Au porte sur des utilisations liées à la photocatalyse hétérogène. Il a été montré que le rendement de réactions de dégradations de produits organiques en milieu gazeux ou liquide était accrue en présence de ce composite. C’est le cas par exemple pour des colorants ou polluants dans l’eau comme le methylorange, le 4-nitrophénol [100] ou le 2-naphthol [94]. Le composite peut également être utilisé pour améliorer drastiquement la production de H_2 ou H_2O_2 en accélérant la réduction de l’eau [80, 101, 102]. Il est important de noter que l’irradiation de ces échantillons est effectué sous lumière visible contrairement à la nécessité d’employer des rayons ultraviolet pour activer le TiO_2 pur. En fonction des applications et du modèle de composite utilisé, l’activité photocatalytique de TiO_2/Au peut être jusqu’à plusieurs dizaines de fois plus importante en comparaison avec un échantillon de TiO_2 pur [100].

1.4 Opales inverses

1.4.1 Structure et propriétés

Les structures de type opale inverse sont une alternative intéressante pour augmenter le nombre de sites actifs et ainsi les performances d’un photocatalyseur. Ce type de structure peut être décrite comme un réseau périodique en trois dimensions de sphères vides qui peuvent ou non communiquer entre elles via des tunnels. Ceux-ci permettent un accès facilité d’un fluide au sein de la structure et donc un accès à un nombre de sites actifs très important.

Pour obtenir ce type de structure complexe, le moyen le plus répandu est la croissance contrôlée d’une couche mince sur un gabarit constitué de sphères pouvant être par la suite éliminées (Figure 1.13) [51, 52, 103–105]. Il faut pour cela que le gabarit puisse être brûlé ou dégradé une fois le dépôt effectué. Pour ce faire, on utilise très souvent des matériaux de type polymère comme le polystyrène qui peut être calciné à quelques centaines de degrés. On peut également utiliser des sphères de silice qui peuvent être ensuite éliminées par réaction avec de l’acide fluorhydrique. La nature du matériau obtenu et sa structure finale vont dépendre du mode d’élaboration employé et du processus d’élimination du gabarit [106, 107]. Les tunnels présents à l’intérieur de la structure correspondent aux points de contact entre les sphères du gabarit avant élimination de celles-ci.

Dans le cas d’une structure ayant une périodicité comparable à la longueur d’onde de la lumière visible, on peut considérer les opales inverses comme des cristaux photoniques [108]. Les cristaux photoniques sont des milieux transparents dans lesquels l’indice optique varie de façon périodique selon une, deux ou trois directions (figure 1.14). Si cette variation d’indice optique est suffisante et si la structuration est du même ordre de grandeur que la longueur d’onde de la lumière utilisée, il peut y avoir des directions dans lesquelles des photons d’une certaine énergie n’ont pas la possibilité de se propager.

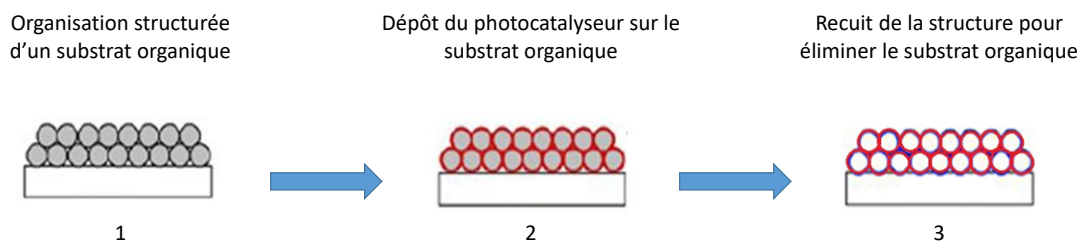
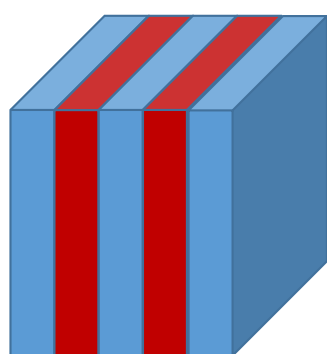
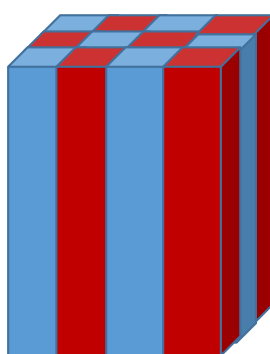


FIGURE 1.13 – Schéma du procédé d'élaboration d'opales inverses.

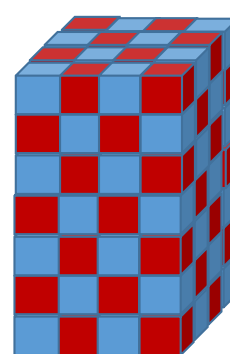
La principale caractéristique d'un cristal photonique est sa bande interdite photonique, la Figure 1.15 représente la structure de bandes d'un cristal photonique à une dimension constitué par une alternance de deux matériaux d'indices différents. Au bord de la zone de Brillouin ($k = \pm \frac{\pi}{a}$), la vitesse de groupe (dérivée locale $\frac{\delta\omega}{\delta k}$, associée à la vitesse de propagation de l'énergie d'un paquet d'ondes) devient nulle, ce qui accroît le libre parcours moyen des photons dans le matériau et entraîne une accentuation de l'absorption lumineuse. Cet effet permettrait d'améliorer les propriétés photocatalytiques du semi-conducteur [109–111]. Dans le cas de films opales inverses de TiO_2 , on peut considérer que la dimension des motifs répétés doit être d'environ 350 nm afin de s'approcher le plus possible de la longueur d'onde d'absorption du matériau de manière à optimiser l'effet du cristal photonique. De même, une structure opale inverse comprenant de multiples couches de sphères aura une meilleure activité photocatalytique qu'un film composé d'une seule couche de sphère, limitant l'une des dimensions du cristal.



Cristal photonique périodique dans une direction



Cristal photonique périodique dans deux directions



Cristal photonique périodique dans trois directions

FIGURE 1.14 – Schéma des trois types de périodicité des cristaux photoniques, dans une, deux ou trois directions.

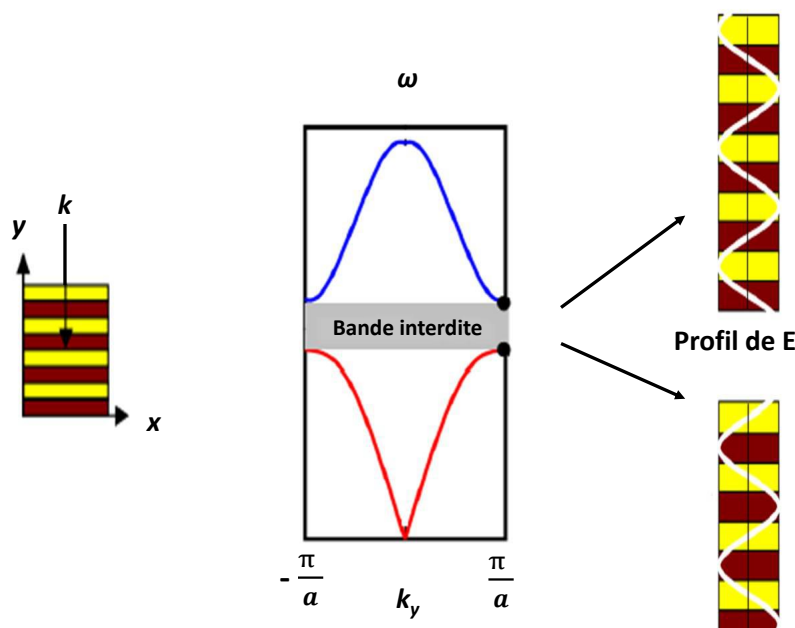


FIGURE 1.15 – Structure de bandes d’un cristal photonique 1D constitué de plusieurs alternances de matériaux d’indices différents, de période a . Le profil de l’amplitude du champ électrique pour chacun des modes en $\frac{\pi}{a}$ est également représenté. La bande interdite autour de l’incidence normale apparaît dès que le contraste d’indice entre les couches est non nul [112].

1.4.2 Élaboration des opales inverses et applications à la photocatalyse : état de l’art

Du fait de l’ensemble des propriétés énoncées précédemment, les opales inverses sont une structure de choix pour améliorer l’activité photocatalytique du matériau sans avoir à le modifier chimiquement. Élaborés en couches minces, ils peuvent être utilisés pour diverses applications en rapport avec la photocatalyse comme le stockage d’énergie, la dégradation de molécules organiques dans un fluide, la fabrication de capteurs, etc. [51, 113, 114]. L’inconvénient majeur à ce type de structures est la difficulté à les obtenir sur des surfaces importantes du fait de leur fabrication bien plus complexe que celle d’une couche mince classique. Elle nécessite d’avoir un contrôle parfait sur le dépôt afin d’obtenir une structure homogène et périodique.

De nombreuses études se sont orientées vers l’élaboration d’opales inverses d’oxydes métalliques ou non métalliques, on peut par exemple citer TiO_2 [51, 106, 111], ZnO [115], Al_2O_3 [52], SnO_2 [116], SiO_2 [117]. Parmi ces matériaux, c’est le dioxyde de titane qui est le plus étudié notamment en raison de son élaboration assez simple avec les techniques de dépôt actuelles, les précurseurs disponibles pour le synthétiser et son faible coût. Le fait qu’il soit un matériau stable fait également partie des critères pour le désigner comme un matériau de choix pour ce type de structure complexe.

L’une des étapes les plus importantes de la fabrication des opales inverses est l’élaboration du gabarit. Il faut que l’assemblage soit parfaitement contrôlé car c’est celui-ci qui donnera la

périodicité finale et les caractéristiques physiques de la structure. Pour cela il existe plusieurs méthodes, on peut par exemple tremper une surface propre et plane dans une solution faiblement concentrée en billes de polystyrène puis procéder à une évaporation de la solution afin d'obtenir une surface sur laquelle sont disposées les billes [51, 111, 118, 119]. Il est également possible de préparer le substrat en amenant les billes de polystyrène à l'intérieur de cellules par capillarité puis d'effectuer un séchage afin d'obtenir une organisation adéquate [113, 114]. Le dépôt des billes peut aussi se faire par spin-coating sur une surface plane avec un dépôt de gouttes de solution faiblement concentrée en billes de polystyrène. C'est une technique similaire à cette dernière qui a été utilisée au cours de cette thèse et sur laquelle nous reviendrons plus tard dans le chapitre 2.

Une fois l'assemblage du modèle structural effectué, plusieurs procédés existent afin de recouvrir les sphères par le composé souhaité. Dans le cas de TiO_2 , il est possible de faire pénétrer le précurseur de titane mis en solution dans un solvant anhydre à l'intérieur de la structure par capillarité, cela plusieurs fois, puis l'échantillon est mis à l'air et chauffé afin que le précurseur réagissent avec les molécules d'eau présentes dans l'atmosphère pour former TiO_2 [113, 114].

Une étude a montré qu'il était possible d'effectuer le dépôt de TiO_2 sur les billes de polystyrène en une seule étape [103]. Il faut pour cela mélanger une solution concentrée en billes de polystyrène et une solution contenant le précurseur de titane, le tout dans un récipient dans lequel est plongé une lame de verre à 65°C pendant trois jours. Il en résulte alors une structure multicouche de billes sur lesquelles est déposé le TiO_2 .

Des méthodes d'élaboration par procédé sol-gel peuvent être employées en déposant un mélange alkoxyde/acétate métallique (utilisé comme précurseur) sur les sphères qui vont ensuite réagir par hydrolyse et condensation pour former le semi-conducteur. L'ensemble est ensuite séché pour éliminer le solvant puis calciné afin d'obtenir les opales inverses [120] (voir Figure 1.16).

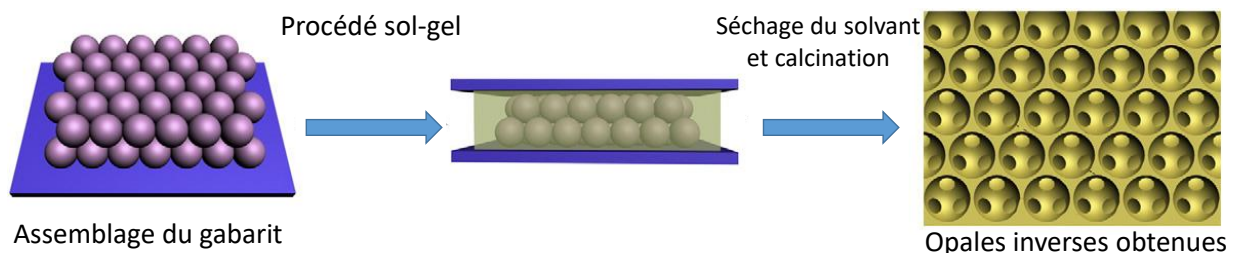


FIGURE 1.16 – Procédé d'élaboration d'opales inverses par procédé sol-gel [121].

Enfin, une méthode d'élaboration très répandue est le dépôt de dioxyde de titane par Atomic Layer Deposition, technique dérivée de la Chemical Vapor Deposition. Lors de ce procédé, qui sera développé dans le chapitre 2, le précurseur de titane est envoyé dans une chambre de réaction pour recouvrir l'échantillon. Par la suite, le précurseur de titane est hydrolysé lors de

l'injection d'oxygène ou d'eau pour être transformé en TiO_2 .

Après l'étape de dépôt, il est nécessaire d'éliminer le gabarit sur lequel est déposé le TiO_2 , soit par calcination lors de l'emploi de billes de polystyrène, soit par attaque chimique dans le cas de billes de silice. Il en résulte alors la structure opale inverse dont le diamètre des trous correspond à celui des sphères utilisées comme gabarit. La température de recuit (calcination) et l'atmosphère dans lequel il est effectué vont quant à elles influencer sur les caractéristiques physiques de la couche. Un recuit à l'air à une température entre 350 °C et 500 °C donne lieu à la formation de l'anatase [113, 114, 116–118], tandis que pour obtenir du rutile, il faut dépasser ces 500 °C [111, 122].

Il a été montré que ces structures complexes de TiO_2 conduisent à une augmentation de l'absorption dans le visible [113]. Elles améliorent de manière significative l'activité photocatalytique de TiO_2 et ce pour différents types d'applications. Pour l'élaboration d'anodes utilisée dans des batteries sodium-ion, il y a par exemple une augmentation de la mouillabilité du solvant sur des électrodes revêtues d'opales inverses de TiO_2 amorphe en comparaison avec une couche simple de TiO_2 ce qui améliore le rendement du stockage d'énergie en augmentant la surface de contact sur l'électrode [51]. Les études montrent également une accélération du processus de dégradation de colorants en solution aqueuse. Pour l'élaboration de cellules photovoltaïques, le rendement peut atteindre 0,6 % pour une structure opales inverses tandis qu'il est d'environ 0,03 % pour une couche mince classique, pour une surface équivalente [113].

1.5 Conclusion

De nombreuses études ont été effectuées sur les semi-conducteurs et notamment sur TiO_2 pour des applications en photocatalyse hétérogène comme la dégradation de polluants organiques dans l'eau. Il présente une bonne stabilité chimique, une faible toxicité et des propriétés oxydantes intéressantes. C'est sous la forme anatase que le TiO_2 a les meilleures propriétés photocatalytiques. Le principal inconvénient de TiO_2 en tant que photocatalyseur est son faible domaine d'absorption qui est limité aux ultraviolets. Le taux de recombinaison des paires électron-trou peut aussi être une limite à son activité photocatalytique.

Différentes approches ont été reportées dans la littérature pour l'amélioration des propriétés photocatalytiques de TiO_2 . L'augmentation de la surface du matériau permet de multiplier le nombre de sites réactifs pour la photocatalyse, améliorant la cinétique de dégradation. Les structures opales inverses, caractérisées par une très grande surface spécifique, répondent parfaitement aux critères exigés pour ce type d'applications.

Plusieurs méthodes ont été proposées pour pallier à la transparence de TiO_2 dans le domaine visible. Il est possible de procéder à un dopage de TiO_2 par des cations ou des anions qui vont s'insérer dans la maille de TiO_2 . Ils peuvent soit induire une diminution de l'énergie nécessaire aux électrons pour passer de la bande de valence à la bande de conduction, soit interagir directement avec les molécules adsorbées à la surface du photocatalyseur. Les propriétés

photocatalytiques de TiO_2 peuvent aussi être améliorées en lui associant un deuxième semi-conducteur en formant une hétérojonction. Lors de la photocatalyse, les porteurs de charge peuvent être transférés du TiO_2 au deuxième semi-conducteur et inversement, améliorant la séparation des charges et réduisant la recombinaison électron/trou qui limite le mécanisme de dégradation.

Des études ont montré que l'association de nanoparticules de métal noble au sein d'une matrice de TiO_2 améliore ses propriétés photocatalytiques grâce au transfert de charges à l'interface entre les deux matériaux lors de l'irradiation du composite. Le mécanisme de résonance plasmonique est également responsable de l'amélioration de l'activité photocatalytique du matériau, notamment grâce à la possibilité d'une absorption dans le domaine visible.

L'objectif de cette thèse est d'améliorer les performances photocatalytiques des films minces de TiO_2 grâce à la synthèse de films minces micro-/nanostructurés qui conjuguent l'augmentation de la surface disponible pour les réactions photocatalytiques et le couplage entre la matrice de TiO_2 et des nanoparticules d'or. La dégradation de colorants organiques dans l'eau sera étudiée pour évaluer le bénéfice obtenu par ces deux approches. Les films opales inverses composite TiO_2/Au sont des excellents candidats pour répondre à la problématique. C'est dans cette démarche qu'on a été menées les différentes expérimentations et analyses, dont les résultats et conclusions seront présentés dans ce manuscrit.

Chapitre 2

Procédés d'élaboration et de caractérisation

La réalisation des différents échantillons a été effectuée par Atomic Layer Deposition (ALD). Après un descriptif des différentes techniques d'élaboration de couches minces de TiO_2 existantes, le procédé de synthèse par ALD sera développé afin de justifier le choix de cette technique.

Ce chapitre décrit le choix du précurseur de titane permettant l'obtention de TiO_2 , la synthèse de différentes structures obtenues par ALD, et l'influence des différents paramètres ALD. Enfin, les différentes techniques de caractérisation employées sont présentées en fin de chapitre.

2.1 Techniques d'élaboration de couches minces de TiO_2

Il existe plusieurs méthodes de synthèse permettant l'obtention de couche minces de dioxyde de titane. On peut les classer en deux grandes catégories : élaboration par voie humide et élaboration par voie sèche.

La voie humide regroupe les procédés d'élaboration de TiO_2 en phase liquide, notamment la synthèse hydrothermale et le procédé sol-gel. La synthèse hydrothermale consiste à synthétiser des nanoparticules de TiO_2 par cristallisation à base d'un précurseur de titane dilué dans un solvant que l'on place dans un autoclave dont la pression interne et la température sont fixées. Ce procédé permet l'obtention de films poreux constitués d'un assemblage de particules sphériques, dont la taille est contrôlée par la température et la pression imposées [88]. Le procédé sol-gel (solution-gélification) permet la synthèse de matériaux à partir de précurseurs en solution et s'appuie sur deux étapes de réaction : la première est une hydrolyse et la seconde est une condensation. Pour l'élaboration de TiO_2 , la solution de départ est composée d'une dispersion stable du précurseur de titane (souvent un alkoxyde de titane) sous forme colloïdale dans un solvant. Ce précurseur va être hydrolysé progressivement et des ponts Ti-O-Ti vont être créés par condensation entre les produits de l'hydrolyse. Au cours du temps, le nombre de liaisons

entre les atomes est de plus en plus important, solidifiant petit à petit la structure, on obtient alors un gel constitué de TiO_2 et d'une petite quantité restante de précurseur et de solvant. Il suffit alors d'associer ce gel au substrat souhaité, on peut effectuer le trempage de la surface sur laquelle on veut déposer le TiO_2 dans la solution au cours de la gélification (dip-coating), ou procéder à un spin-coating en déposant quelques gouttes de la solution initiale sur le substrat. Celle-ci se répartit de façon homogène sur la surface par centrifugation et la condensation peut alors débuter. Contrairement à la synthèse hydrothermale, le procédé sol-gel s'effectue à une température proche de la température ambiante. Cependant, il est souvent nécessaire d'effectuer un traitement thermique de la couche pour cristalliser le dioxyde de titane dans la phase souhaitée. La vitesse de croissance de la couche est importante mais il est difficile d'obtenir une couche dense et homogène sur l'ensemble de la surface. De nombreux paramètres influencent l'état final de la couche : la température de synthèse, le pH de la solution et la nature du précurseur ou du solvant [123].

La voie sèche regroupe les différents procédés d'élaboration en phase vapeur, elle comprend les techniques de dépôts physiques en phase vapeur (PVD) et chimiques en phase vapeur (CVD). Ces procédés ont besoin d'être effectués dans une atmosphère la moins polluée possible et nécessitent donc des équipements sous vide.

La technique PVD peut se résumer par la synthèse d'un film mince par arrachage d'atomes ou de molécules venant d'une cible solide permettant la croissance d'une couche mince sur le substrat. Elle regroupe plusieurs techniques d'élaboration. On peut citer l'évaporation sous vide qui permet l'élaboration d'un film mince par condensation des éléments présents en phase gazeuse sur le substrat lors du chauffage d'un échantillon cible à haute température. Le chauffage de la cible se fait par une montée en température localisée, par exemple par irradiation de celle-ci par un faisceau d'électrons générés par un filament de tungstène (electron beam physical vapor deposition ou EBPVD) [124]. Il est également possible de procéder à un bombardement d'ions à haute énergie sur une cible solide composée du matériau à déposer. Les éléments arrachés vont alors se trouver en phase gazeuse et vont se déposer sur le substrat afin de former la couche mince, c'est la pulvérisation cathodique [125]. On utilise souvent un plasma d'ions d'argon chargés positivement Ar^+ qui vont être attirés par la cible en titane polarisée négativement. On peut également effectuer l'élaboration de la couche grâce à une ablation par laser pulsé (PLD). Un faisceau laser de forte énergie irradie la cible de TiO_2 , des particules en sont alors éjectées et le film mince peut alors croître sur le substrat [126]. Ces techniques PVD permettent l'obtention de films minces de haute pureté du fait que le procédé a lieu dans une enceinte sous vide. La vitesse de croissance de dépôt est importante, il est possible d'atteindre plusieurs nanomètres par minute selon la technique utilisée. Cependant, cette grande vitesse de croissance couplée au caractère directionnel du flux de particules déposées rend difficile le contrôle de l'uniformité du film obtenu sur l'intégralité de la surface du substrat. En effet, la diffusion des atomes en surface est limitée par ces deux facteurs et il arrive que certaines zones du substrat soient plus exposées aux atomes et molécules en phase gazeuse car il est difficile d'être dans les conditions

d'une homogénéisation parfaite du flux de particules à l'intérieur de l'enceinte sous vide.

L'élaboration par CVD consiste à synthétiser une couche mince par réaction d'un ou plusieurs précurseurs injectés sous forme gazeuse dans une chambre de réaction sous atmosphère et températures contrôlées. Il peut y avoir réaction homogène en phase gazeuse conduisant à la production de poudres qui vont se déposer à la surface du substrat, ou une réaction hétérogène directement au niveau du substrat qui fait croître la couche mince. Les précurseurs peuvent être initialement sous forme gazeuse contenues dans des bouteilles sous pression mais également sous forme liquide ou solide. Le système doit alors être muni d'un dispositif de production du précurseur en phase vapeur. Dans le cas de précurseurs liquides, il est possible d'utiliser un bulleur pour vaporiser celui-ci ou un système DLI (Direct Liquid Injection) qui conduit à une vaporisation instantanée. Le dispositif DLI-CVD permet d'injecter simultanément les réactifs sous forme de gouttelettes à l'intérieur de l'enceinte sous vide grâce à un gaz vecteur. Le système est sous pompage dynamique afin de renouveler en continu l'atmosphère de la chambre et assurer l'arrivée des précurseurs avec le gaz vecteur. Les précurseurs solides sont vaporisés par sublimation et amenés dans la chambre de réaction par un gaz vecteur. Il existe des réacteurs CVD à parois chaudes et à parois froides. Le réacteur à parois chaudes permet une uniformité de la température au sein de l'enceinte, les précurseurs réagissent en phase vapeur et les substrats peuvent être orientés dans différentes directions grâce à l'homogénéité de la température dans la chambre de réaction. Au contraire, dans les réacteurs à parois froides, c'est uniquement le substrat qui est chauffé, les réactions se faisant à la surface de celui-ci. Dans ce cas, il y a peu de dépôt sur les parois du réacteur et la vitesse de dépôt est plus importante qu'avec un réacteur à parois chaudes.

Il est possible de contrôler de nombreux paramètres qui influencent le résultat du dépôt : la pression, la quantité des précurseurs injectés, la température de dépôt, le flux gazeux à l'intérieur de la chambre de réaction. Une baisse de la pression permet par exemple d'augmenter le débit de gaz qui passe dans la chambre de réaction. Cette technique permet l'utilisation de précurseurs très réactifs ne pouvant pas être utilisés autrement que sous atmosphère contrôlée. Elle a une bonne reproductibilité et il est possible d'atteindre des vitesses de croissance importantes (plusieurs dizaines de nanomètres par heure). Les films obtenus sont homogènes mais certains produits de décomposition peuvent altérer la couche en raison d'une légère pollution.

Une technique d'élaboration dérivée de la CVD est l'Atomic Layer Deposition (ALD) qui permet aussi l'élaboration de couches minces de TiO_2 . Le principal avantage de cette technique est le contrôle de l'épaisseur du film élaboré et sa capacité à s'adapter à des substrats de morphologie complexe.

2.2 Le procédé ALD (Atomic Layer Deposition)

L'Atomic Layer Deposition est un procédé d'élaboration de films minces à l'échelle atomique. Comme pour la CVD, le processus a lieu dans une chambre de réaction sous vide dans laquelle

vont être injectés des précurseurs sous forme gazeuse qui vont être transportés par un gaz vecteur au niveau du substrat le plus souvent chauffé et maintenu à température constante au cours du dépôt. Il repose sur des réactions de surface auto-limitantes par saturation de la surface du substrat. L'ALD opère par répétition de cycles en quatre étapes successives :

1. une première injection de précurseur qui va venir s'adsorber et saturer la surface du substrat,
2. une première purge est opérée pour éliminer l'excès de précurseur dans la chambre de réaction,
3. une injection du deuxième précurseur qui est introduit pour réagir avec les molécules du premier précurseur adsorbées à la surface du substrat et ainsi synthétiser le matériau voulu,
4. une seconde purge est réalisée pour évacuer l'excédent du second précurseur.

Le processus en quatre étapes est représenté sur la figure 2.1. La répétition de cycles plusieurs dizaines ou centaines de fois fait croître le film mince progressivement jusqu'à atteindre l'épaisseur souhaitée.

En théorie, une couche atomique du matériau est élaborée lors de chaque cycle. En réalité, la vitesse de croissance de la couche est plus faible en raison d'une saturation de la surface par d'autres molécules, ce qui va limiter le nombre de sites d'adsorption disponibles pour les précurseurs. L'encombrement stérique des molécules à la surface peut également expliquer cette différence entre la théorie et l'expérience.

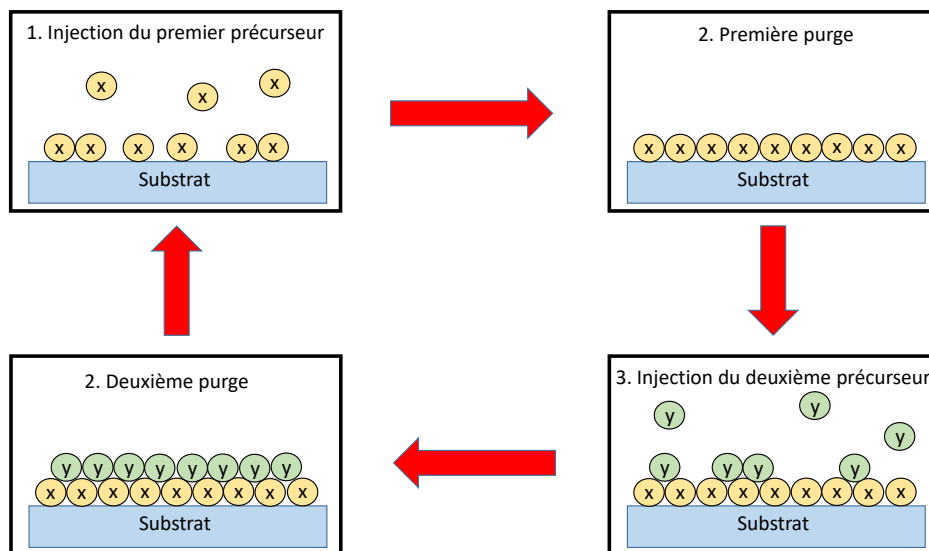


FIGURE 2.1 – Schéma d'un cycle d'élaboration par Atomic Layer Deposition en quatre étapes.

Il est possible de moduler de nombreux paramètres qui vont influencer sur le dépôt élaboré. La température de chauffage du substrat joue un rôle essentiel du fait que l'ALD repose sur des

réactions localisées en surface de l'échantillon et ayant besoin d'une énergie suffisante pour se faire. Il est possible d'utiliser les mêmes précurseurs que pour l'élaboration CVD mais aussi des espèces plus réactives en présence d'oxydants. Celles-ci conduisent à des réactions souvent très exothermiques permettant des dépôt à plus basse température. Il faut optimiser la quantité de précurseur introduit lors des injections, une trop petite quantité ne permettra pas de saturer la surface du substrat tandis qu'une trop importante ne fait qu'entraîner une perte inutile de produit et de temps. Le temps de purge doit être suffisamment important pour évacuer l'intégralité du précurseur dans la chambre de réaction pour éviter une réaction en phase gazeuse tout en étant le plus court possible pour minimiser le temps de dépôt.

Le nombre de cycles à effectuer doit être calculé en fonction de l'épaisseur souhaitée et de la croissance par cycle qui dépend des différents paramètres énoncés précédemment. L'ensemble de ceux-ci est spécifique à chaque couple de précurseurs utilisé.

L'ALD permet d'effectuer des dépôts sur des substrats de morphologies complexes du fait que le flux de gaz vecteur amenant les précurseurs recouvre l'intégralité des surfaces disponibles même à travers les interstices et les pores du substrat. Ce procédé apporte un excellent contrôle des couches élaborées au niveau de l'épaisseur ou de la densité de la couche au détriment d'une croissance de film beaucoup plus lente qu'en CVD classique. La croissance se faisant quasiment couche atomique par couche atomique permet d'obtenir une couche extrêmement homogène et dont l'épaisseur peut être contrôlée au nanomètre près. Le fait que la réaction se fasse à l'extrême surface permet de limiter l'apport d'énergie nécessaire à l'élaboration de la couche, et permet donc de baisser la température de dépôt par rapport à la CVD pour laquelle les réactions se font directement en phase vapeur à haute température. Cela rend possible l'élaboration des dépôts sur des substrats se détériorant à haute température comme le polystyrène ou autres matériaux organiques. Le principal inconvénient de cette technique est la durée de dépôt qui peut durer plusieurs heures pour quelques nanomètres d'épaisseur obtenus.

2.3 Élaboration de films de TiO_2 par ALD

2.3.1 Dispositif ALD

Cette partie décrit le procédé expérimental utilisé pour l'élaboration des films minces de TiO_2 par ALD au cours de cette étude. Les différents échantillons ont été réalisés grâce au dispositif Annealsys MC-050, permettant d'effectuer des dépôts par DLI-MOCVD (Direct Liquid Injection Metal-Organic Chemical Vapor Deposition) et des dépôts par DLI-ALD. La machine est composée de différentes parties : un système de stockage et d'injection des précurseurs et des gaz vecteurs, une chambre de réaction et un système de pompage. La figure 2.2 présente une photographie du dispositif expérimental.

Les précurseurs sont contenus dans des bidons en inox (ou canisters) sous atmosphère inerte. Les précurseurs sont acheminés vers les injecteurs en pressurant les canisters avec de l'azote

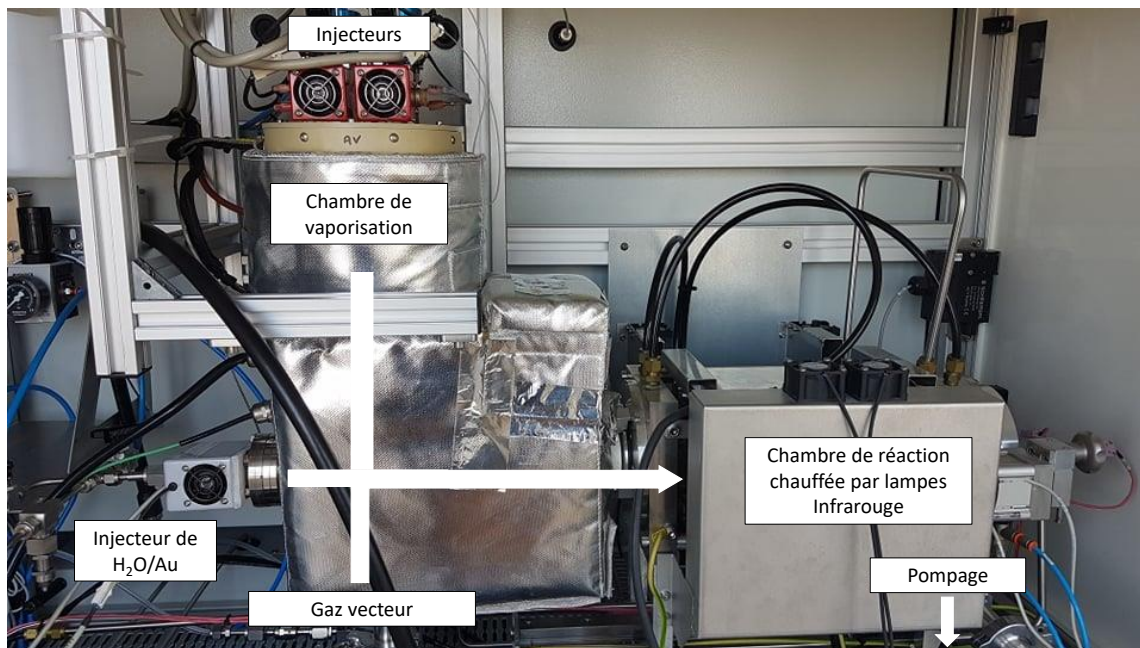


FIGURE 2.2 – Photographie du dispositif CVD-ALD Annealsys MC-050 utilisé pour l’élaboration des échantillons.

à une pression de 3 bars, faisant sortir le précurseur liquide à travers de fins capillaires. Les injecteurs utilisés sont similaires à ceux utilisés dans le secteur automobile pour l’injection de carburant dans les moteurs. L’injection se fait dans une chambre de vaporisation dans laquelle les précurseurs sont nébulisés sous forme de fines gouttelettes. Celles-ci sont ensuite transportées vers la chambre de réaction par un flux contrôlé d’azote. Le substrat est disposé dans la chambre de réaction afin d’être exposé aux différents précurseurs permettant la croissance de la couche. Il est nécessaire que le système soit sous vide, une pompe à palette est donc utilisée afin d’atteindre une pression de l’ordre de 10^{-2} mbar dans la chambre de réaction. Des capteurs manométriques et des thermocouples permettent d’enregistrer la pression et la température dans les différents compartiments du dispositif au cours du dépôt (voir Figure 2.3).

Le substrat est placé sur un suscepteur en carbure de silicium recouvert de graphite lui même posé sur une structure en quartz. Celle-ci est fixée à une paroi du système pouvant se déplacer le long de rails afin de fermer ou d’ouvrir la chambre de réaction. Le chauffage de l’échantillon se fait par rayonnement grâce à des lampes émettant un rayonnement infrarouge qui peut passer à travers les parois de la chambre et un contre-tube de protection, tous deux composés de quartz. Un thermocouple est en contact avec le suscepteur pour suivre l’évolution de la température localement au niveau de l’échantillon.

2.3.2 Choix des précurseurs et substrats employés

Les précurseurs utilisés pour fabriquer les couches minces de TiO_2 par ALD sont le Tetra-kis(diméthylamido)titanium(IV) (TDMAT) fourni par Sigma Aldrich (pur à 99,999 %) ainsi

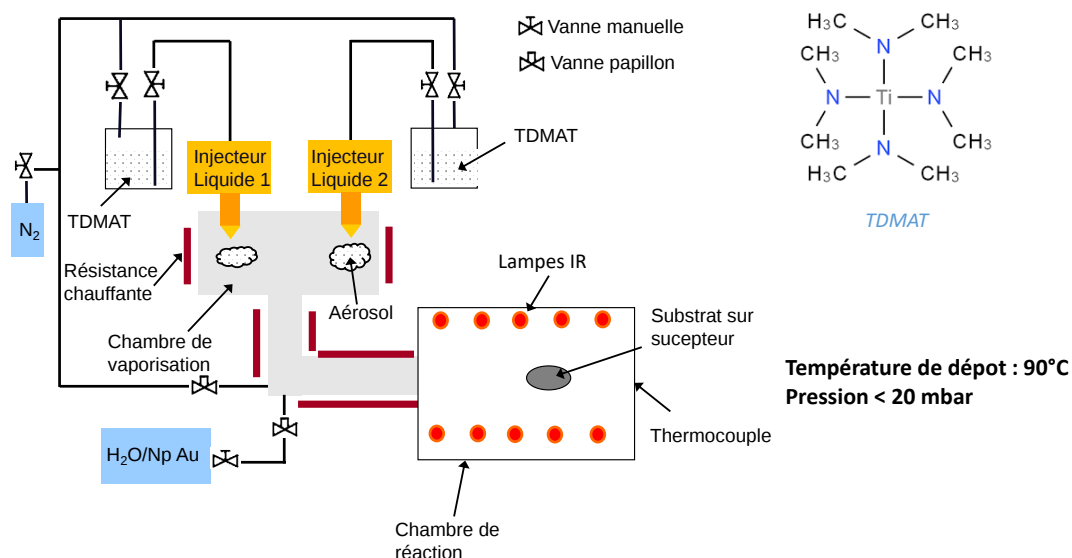


FIGURE 2.3 – Schéma du dispositif CVD-ALD utilisé pour l’élaboration de dépôts de TiO_2 . Formule chimique du TDMAT utilisé comme précurseur.

que de l’eau déionisée. Le TDMAT est dilué dans du cyclohexane anhydre afin d’atteindre une concentration de $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$. Le cyclohexane est choisi comme solvant car il a toutes les caractéristiques requises pour être utilisé en ALD : pas d’interaction du solvant avec le TDMAT, une importante pression de vapeur, une bonne stabilité thermique et une faible viscosité. Le TDMAT a été sélectionné comme précurseur de titane car il permet de travailler à plus basse température que d’autres précurseurs. TiCl_4 demande par exemple une énergie importante pour casser les liaisons Ti-Cl pour synthétiser TiO_2 [127]. De plus, le TDMAT ne rejette pas de produits de dégradation corrosifs comme HCl lors de l’utilisation de TiCl_4 [128, 129]. En comparaison avec un autre précurseur de type métal-organique tel que le tetrakisopropoxyde de titane (TTIP), le TDMAT engendre une pollution au carbone moins importante au sein du film de TiO_2 . L’eau déionisée, utilisée comme second précurseur est stockée dans un bidon inox sous vide afin d’être dans les conditions de pression de vapeur saturante pour être injectée dans la chambre de réaction. Celle-ci tient le rôle d’oxydant lors de la réaction avec les molécules de TDMAT adsorbées à la surface de l’échantillon.

La synthèse du TiO_2 se fait par oxydation du TDMAT par l’eau déionisée. Pour l’élaboration du dioxyde de titane sur le silicium, la première étape du cycle ALD est l’injection du TDMAT, au cours de laquelle les molécules vont saturer la surface du substrat. On procède ensuite à une première purge de quelques secondes en balayant la chambre de réaction avec de l’azote pour évacuer l’excédent de TDMAT dans l’atmosphère. La troisième étape est l’introduction de la vapeur d’eau dont les molécules vont être adsorbées sur la surface et vont oxyder le TDMAT pour former une monocouche de TiO_2 . Une deuxième purge est alors effectuée afin d’évacuer

les molécules d'eau présentes dans l'atmosphère de la chambre de réaction. Ce cycle ALD est répété plusieurs dizaines ou centaines de fois afin d'obtenir l'épaisseur de TiO_2 souhaitée.

Les substrats utilisés pour les dépôts sont clivés à partir d'un wafer (disque poli monocristallin) de silicium Si (100) de 0,1 mm d'épaisseur de manière à être rectangulaires avec une surface d'environ 1 cm^2 . Ceux-ci ont subi différents bains de solvants pour nettoyer sa surface de toute impureté : un premier de cyclohexane, puis un d'acétone et enfin un d'éthanol permettant de sécher l'échantillon en utilisant un flux d'azote à haute pression. Pour la réalisation de films opale inverse, la surface des substrats Si a été recouverte par un dépôt de billes de polystyrène auto-organisé par spin-coating qui constitue le gabarit de la structure opale inverse.

2.3.3 Optimisation des paramètres ALD pour la synthèse de TiO_2

Pour élaborer une couche mince de TiO_2 par ALD, il est d'abord nécessaire d'optimiser les différents paramètres de dépôt qui vont permettre d'obtenir une structure homogène, et de limiter les pertes d'énergie, de produits et de temps. Il faut déterminer la fenêtre de conditions ALD (température, pression, durée de l'injection des précurseurs et temps des purges) qui conduisent à une vitesse de dépôt maximale. Le régime ALD correspond à la zone paramétrique pour laquelle la surface du substrat est entièrement saturée par les précurseurs et un palier de vitesse de croissance est atteint. Celui-ci a été déterminé par un travail préalable pour une température minimale de dépôt de 280°C . Dans le cadre de notre étude, il a été nécessaire d'effectuer les dépôts à plus basse température pour la synthèse de films opale inverse avec un gabarit de billes de polystyrène qui ramollissent à des températures supérieures à 100°C .

La première étape de l'étude a été d'estimer la température minimale pour laquelle le dépôt est réalisé, afin de ne pas faire fondre les billes de polystyrène lors de la fabrication de la structure opales inverses. Pour cela, des tentatives de dépôt sont réalisées en baissant progressivement la température du substrat. En dessous de 90°C , la croissance de la couche chute fortement et le film obtenu n'est pas du tout homogène. A 90°C , la morphologie des billes de polystyrène n'est pas dégradée. Il a donc été décidé de fixer la température pour l'intégralité des dépôts à cette température.

Il faut ensuite déterminer les temps d'injection optimaux des précurseurs pour trouver la zone de saturation, c'est à dire la quantité de matière pour laquelle la surface du substrat est intégralement recouverte par les molécules des deux précurseurs. En effet, la vitesse de croissance de la couche augmente de façon proportionnelle avec l'augmentation du temps d'ouverture des injecteurs jusqu'à atteindre un palier à partir duquel la vitesse de croissance du film est maximale et n'évolue plus. Il est nécessaire de déterminer les temps d'injection des précurseurs pour lesquels le palier de croissance est atteint afin d'éviter une surconsommation de ceux-ci. Dans un premier temps, il est nécessaire de déterminer le temps d'injection du TDMAT. Pour cela, on fixe un temps d'ouverture de l'eau assez important pour s'assurer d'être dans la zone de saturation du deuxième précurseur. On augmente alors progressivement le temps d'ouverture

du TDMAT jusqu'à atteindre le palier et donc la croissance maximale de TiO_2 . Les résultats sont représentés sur la courbe de la figure 2.4 pour des dépôts de 1000 cycles (temps d'ouverture de l'eau déionisée = 150 ms).

La mesure de l'épaisseur du dépôt est effectuée au profilomètre. Pour cela, une marque de feutre est tracée sur le substrat faisant office de masque pendant l'élaboration de la couche. A la fin du procédé, l'échantillon est plongé pendant deux minutes dans un mélange composé à 50 % d'acide nitrique et à 50 % d'acide sulfurique afin d'éliminer le feutre. Cela crée une marche qui est mesurable au profilomètre ($\pm 2\text{nm}$).

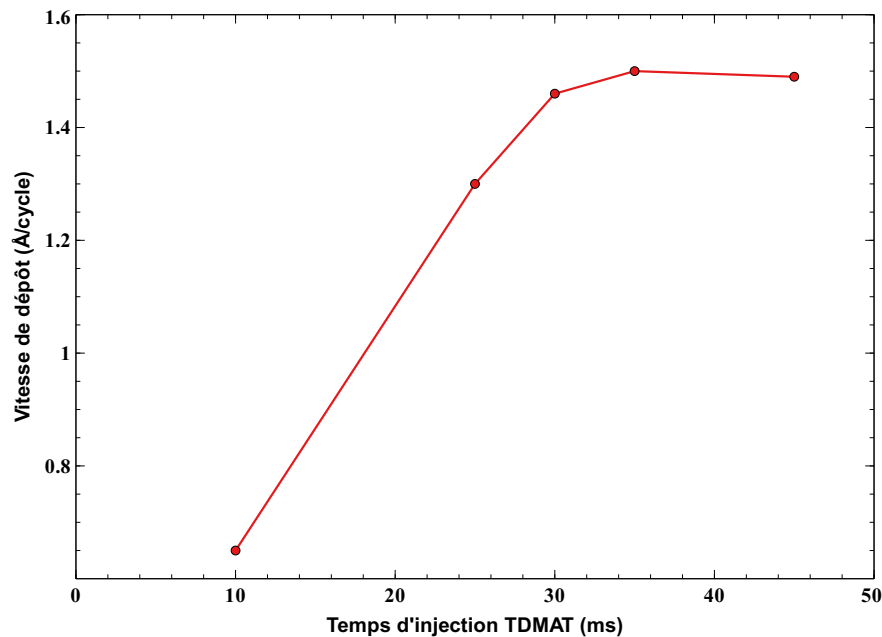


FIGURE 2.4 – Courbe d'évolution de la vitesse de croissance de la couche en fonction du temps d'injection de TDMAT.

On peut remarquer que la croissance de la couche n'évolue plus à partir de 35 ms de temps d'ouverture de l'injecteur de TDMAT, nous sommes dans la zone de saturation. Cette valeur peut être fixée afin de réaliser les dépôts de TiO_2 par ALD.

La même étude est réalisée pour déterminer le temps d'injection optimal du deuxième précurseur, l'eau. Le palier est atteint pour un temps d'ouverture de 75 ms (voir figure 2.5). La valeur de ce paramètre est donc fixée pour les futures élaborations.

Enfin, les derniers paramètres à déterminer sont les deux temps de purge, ceux-ci doivent être assez importants pour évacuer l'intégralité de l'excédent de précurseur dans la chambre de réaction, tout en étant les plus courts possible afin de réduire le temps de dépôt. Il a été remarqué que pour des temps de purges inférieurs à 7 secondes, la reproductibilité du dépôt n'est pas assurée et le film manque d'homogénéité.

La pression dans la chambre de réaction est maintenue en dessous de 20 mbar grâce à une vanne papillon pour éviter les réactions chimiques en phase gazeuse, tandis qu'un flux d'azote

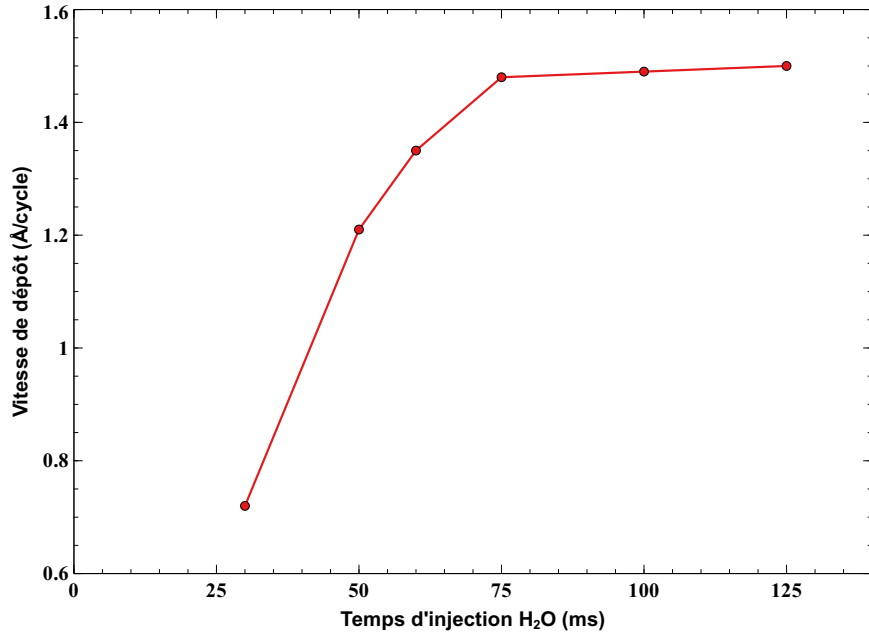


FIGURE 2.5 – Courbe d'évolution de la vitesse de croissance de la couche en fonction du temps d'injection de H₂O.

balaye en continu la chambre avec un débit fixé à 100 sccm (standard cubic centimeters per minute).

L'ensemble des paramètres déterminés précédemment sera utilisé pour les dépôts élaborés lors de cette étude. Ils sont répertoriés dans le tableau 2.1. En utilisant ces paramètres de dépôt, on élabore sur le substrat de silicium une couche mince dense et homogène de TiO₂ dont l'épaisseur dépend du nombre de cycles appliqués (voir caractérisations morphologiques dans la partie 3.1.1). La croissance maximale atteinte est de 1,45 Å/cycle.

Paramètres	Valeurs
Pression	20 mbar
Température du substrat	90 °C
Débit du flux d'azote	100 sccm
Temps d'injection du TDMAT	35 ms
Temps d'injection de l'eau	75 ms
Temps de purges	7 s

TABLE 2.1 – Conditions expérimentales utilisées pour l'élaboration de films minces de TiO₂ sur silicium par Atomic Layer Deposition. Le nombre de cycles varie selon l'épaisseur souhaitée.

2.3.4 Élaboration de couches poreuses de TiO_2

Les couches poreuses de TiO_2 ont été élaborées grâce à un prétraitement du substrat de silicium. Une injection d'eau déionisée est effectuée pendant 40 minutes avec une fréquence de 1 Hz et un temps d'ouverture de l'injecteur de 5 ms. Ce pré-traitement va saturer en eau la surface de l'échantillon, modifiant les interactions entre les molécules de précurseurs adsorbées et la surface de l'échantillon. Les interactions étant changées, la croissance de la couche ne sera pas la même surtout pour les premières dizaines de cycles ALD. L'eau est contenue dans un bidon sous une pression de 1 bar. Juste après cette injection d'eau, le procédé d'élaboration de TiO_2 par ALD est opéré avec les mêmes paramètres de dépôt que pour la synthèse du film dense. Il en résulte une couche de TiO_2 poreuse sur silicium (voir 3.1.2), dont la vitesse de croissance est similaire à celle de TiO_2 dense.

2.3.5 Élaboration de films opale inverse de TiO_2

La première étape de la fabrication des opales inverses est l'élaboration de ce qui servira de gabarit au dépôt de TiO_2 . Pour cela, des billes de polystyrène de 500 nm de diamètre sont déposées sur un substrat de silicium par spin-coating à température ambiante d'une suspension de billes de polystyrène de 500 nm en suspension dans l'eau avec un pourcentage massique égal à 2,5 % (fournies par Alfa Aesar). Le spin-coating est effectué avec une accélération de 100 tr/min/s, puis un maintien à 1500 tr/min pendant 60 secondes. Il en résulte une monocouche de billes structurée comme le plan (111) d'une structure cubique face-centrée (voir Fig 2.6).

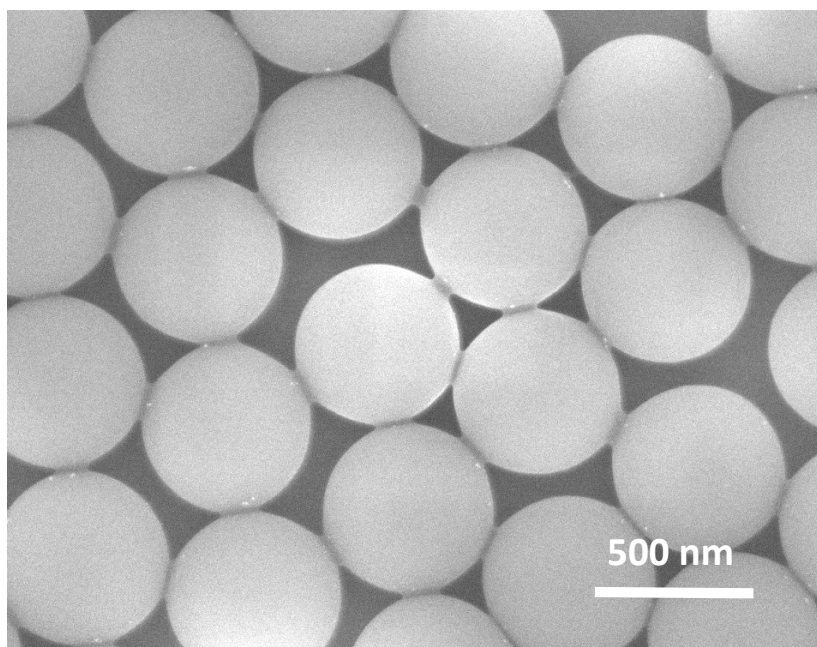


FIGURE 2.6 – Image MEB d'une monocouche de billes de polystyrène déposées par spin-coating sur silicium.

L'étape suivante de l'élaboration d'opales inverses est le dépôt d'un film de TiO_2 sur les

billes de polystyrène par ALD. Pour cela, on utilise les mêmes paramètres que pour la synthèse de TiO₂ dense (voir Tableau 2.1), et ce pour 250 cycles afin d'obtenir une épaisseur d'environ 35 nm.

L'étape finale est l'élimination du gabarit de billes de polystyrène. Pour cela, on procède à un traitement thermique de l'échantillon, celui-ci est effectué dans la chambre de réaction du dispositif DLI-MOCVD décrit précédemment dans la partie 2.3.1. On place l'échantillon sur le suscepteur en graphite qui va chauffer et transmettre la chaleur à l'échantillon par conduction. On fait ensuite le vide jusqu'à atteindre une pression inférieure à 1.10^{-1} mbar. On procède alors au recuit à 380 °C pendant 3 heures, obtenant une structure opale inverse après combustion du polystyrène.

Dans le cadre des tests photocatalytiques, un film opale inverse limité à une monocouche de sphères a été utilisé. Il est possible d'évaluer sa surface réelle de contact et de calculer le rapport de surface entre ce film et un film dense et plat de TiO₂. Pour cela, on considère une couche parfaite de sphères organisées selon un arrangement hexagonal avec contact entre les billes, dont la densité surfacique est de $0,907 \text{ cm}^{-2}$. Sur un substrat de 1 cm^2 , cela représente environ 460 millions de sphères avec un diamètre de 500 nm. On peut alors calculer la surface extérieure et la surface intérieure du film opale inverse avec une épaisseur de TiO₂ de 35 nm.

$$S_{ext} = 4\pi \cdot \left(\frac{535}{2}\right)^2 \cdot 460.10^6 = 4,16 \text{ cm}^2 \quad (2.1)$$

$$S_{int} = 4\pi \cdot \left(\frac{500}{2}\right)^2 \cdot 460.10^6 = 3,67 \text{ cm}^2 \quad (2.2)$$

En additionnant ces deux surfaces, on peut estimer que le film opale inverse constitué d'une monocouche de sphère a une surface environ 7,8 fois supérieure à celle d'un film plat et dense de TiO₂.

2.3.6 Synthèse de couches nanocomposites TiO₂/Au

Deux types d'échantillons composites TiO₂/Au ont été élaborés pour étudier les effets du couplage des deux matériaux. Le premier est constituée d'une couche de TiO₂ élaborée par ALD sur Si, sur laquelle on dépose des nanoparticules d'or. Il faut donc commencer par élaborer un film mince de TiO₂ dense comme décrit dans la partie 2.3.1 et avec la même épaisseur afin de pouvoir comparer les échantillons. Le dépôt des nanoparticules d'or se fait par injection d'or dans la chambre de réaction. Une suspension commerciale de nanoparticules d'or de diamètre 5 nm est fournie par Sigma-Merck et sa concentration est d'environ $5,5.10^{13}$ particules/mL dans une solution de citrate.

Plusieurs tests ont été effectués afin de trouver le meilleur solvant à utiliser pour diluer la suspension de nanoparticules d'or avant injection. Une dilution dans l'eau entraîne une agglomération à la surface de TiO₂ (voir figure 2.7 (a)). Elle perturbe également la croissance de la

couche de TiO_2 qui suit l'injection d'or en rendant le film obtenu poreux. Parmi les solvants testés, l'éthanol est sélectionné car une très bonne distribution des nanoparticules est obtenue en surface de l'échantillon et ne modifie pas la couche de TiO_2 élaborée comme on peut l'observer sur la figure 2.7 (b). Une dilution par dix dans l'éthanol est effectuée et la solution est stockée dans une bouteille reliée à un injecteur du dispositif CVD. La suspension de nanoparticules est pressurisée avec de l'azote sous une pression de 1 bar et des pulses d'injection sont programmés avec une fréquence de 0,5 Hz, un temps d'injection de 5 ms pendant 80 min. Il en résulte une couche de TiO_2 recouverte de nanoparticules d'or dont les propriétés photocatalytiques peuvent être étudiées.

L'élaboration des films composites utilisés pour les tests photocatalytiques s'est faite en 3 étapes : synthèse d'une première couche de TiO_2 , suivie de l'injection des nanoparticules, et enfin le recouvrement de celles-ci par une deuxième couche de TiO_2 d'environ 5 nm. L'épaisseur totale de TiO_2 est égale à celle des films de TiO_2 purs.

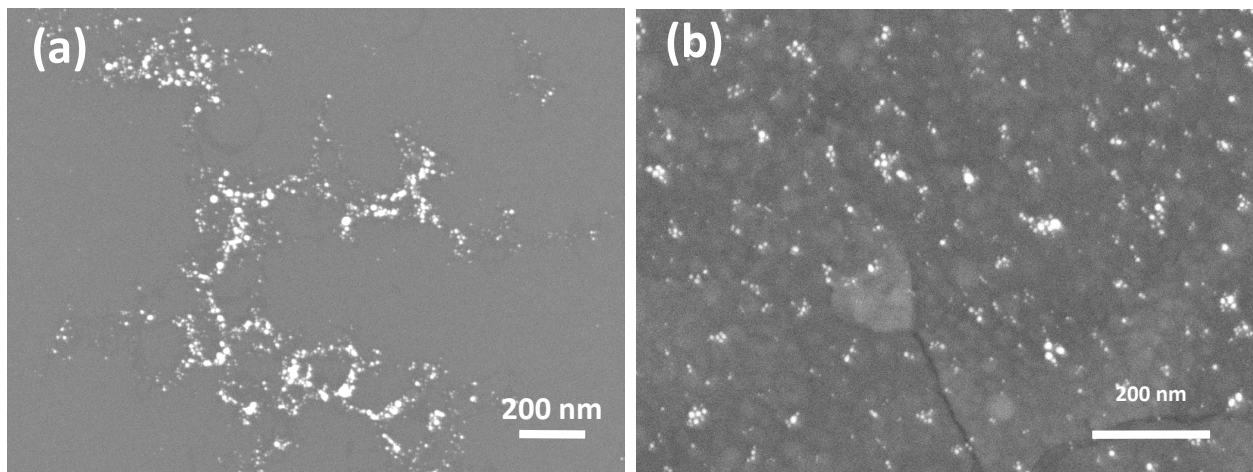


FIGURE 2.7 – Images MEB (électrons rétrodiffusés) de la répartition des nanoparticules d'or sur TiO_2 préalablement diluées dans l'eau (a) ou dans l'éthanol (b).

Le deuxième type d'échantillons composites élaborés sont des structures opale inverse TiO_2/Au . Pour cela, on dépose dans un premier temps une couche de TiO_2 sur un gabarit de billes de polystyrène de 500 nm de diamètre, puis on procède à l'injection des nanoparticules afin qu'elles soient déposées en surface. L'échantillon est alors recuit à 380 °C pendant trois heures afin d'obtenir la structure opale inverse. Les paramètres utilisés pour la fabrication de la couche de TiO_2 sont les mêmes que pour la synthèse des couches planes et denses. Ceux de l'injection de nanoparticules sont identiques à ceux décrits précédemment.

2.4 Méthodes de caractérisation structurale, chimique et fonctionnelle

2.4.1 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les différentes structures élaborées ont été observées par microscopie électronique à balayage. Un faisceau électronique est envoyé par un canon à électrons et est focalisé par différentes lentilles. Celui-ci va balayer la surface de l'échantillon ce qui engendre des interactions électron-matière et permet de récupérer au niveau du détecteur deux types d'électrons provenant de l'échantillon analysé : les électrons secondaires qui sont émis par les couches superficielles, ont une énergie faible et permettent d'avoir une visualisation très précise de la topographie de la surface ; les autres électrons collectés sont les électrons rétrodiffusés qui sont issus d'interactions élastiques entre les électrons incidents et les noyaux atomiques. Ceux-ci ont une énergie plus importante que les secondaires et dépendent de l'élément chimique rencontré. Ils permettent d'avoir un contraste entre différents éléments chimiques en fonction de leur numéro atomique. Plus l'élément est lourd, plus son signal sera brillant sur l'image créée. L'analyse est faite dans une enceinte sous vide afin de limiter toute perturbation du faisceau incidents avec des molécules potentiellement présentes à l'intérieur de la chambre d'analyse.

Au cours de cette étude, les échantillons ont été observés en tranche et en surface grâce à un appareil JEOL 7600F en travaillant à une tension comprise entre 1 et 3 kV. Le mode de détection en électrons rétrodiffusés sera utilisé afin de visualiser la répartition des nanoparticules d'or en surface du TiO_2 tandis que le mode utilisant les électrons secondaires permettra une analyse morphologique précise de l'échantillon.

2.4.2 Microscopie Électronique en Transmission (MET)

La microscopie électronique en transmission permet d'analyser la morphologie, la composition chimique ainsi que la cristallographie d'un échantillon. Son principe consiste à envoyer un faisceau d'électrons accéléré à plusieurs centaines de kV qui va traverser un échantillon aminci. L'épaisseur doit être inférieure à quelques centaines de nanomètres pour le microscope conventionnel et 50 nm pour le microscope à haute résolution. Les images agrandies à une résolution nanométrique sont obtenues grâce à un système des lentilles magnétiques.

Le système peut être muni de différents détecteurs apportant des informations complémentaires à l'imagerie MET. On peut par exemple utiliser la spectroscopie dispersive en énergie pour analyser la composition chimique d'un échantillon (analyse quantitative). Les éléments le constituant sont ionisés par un faisceau d'électrons incident et vont se désexciter en émettant un rayonnement propre à chacun d'entre eux, permettant de les identifier et les quantifier.

Le modèle de MET utilisé lors de ces analyses est le suivant : JEOL 2100 FEG avec une pièce polaire UHR munie d'un spectromètre dispersif en énergie (Bruker Quantax X-Flash

5030 T SDD), d'un dispositif d'imagerie filtrée Gatan et de deux équipement STEM (MET par balayage). Il possède un canon à effet de champ et les électrons émis sont accélérés par une tension de 200 kV. La résolution ponctuelle du microscope est de 0,19 nm.

2.4.3 Spectroscopie photoélectronique X (XPS)

La nature chimique des couches minces a été étudiée par analyse XPS. C'est une technique de caractérisation de surface au cours de laquelle l'échantillon est irradié par un faisceau monochromatique de rayons X, ce qui va provoquer l'ionisation des atomes en surface. L'énergie cinétique des électrons sortant de la structure est mesurée par le détecteur du dispositif ce qui permet l'acquisition d'un spectre qui présente des pics caractéristiques des éléments présents.

Cette technique d'analyse permet une caractérisation des états d'oxydation des éléments en surface de l'échantillon. Une quantification relative des éléments les uns par rapport aux autres peut être conduite en utilisant l'intensité des pics observés et en considérant leur facteur de sensibilité découlant de la probabilité d'ionisation, du libre parcours moyen des électrons ainsi que de la fonction de transmission du spectromètre.

Il est nécessaire de travailler dans une enceinte sous ultravide (10^{-9} hPa ou moins) afin d'optimiser le libre parcours moyen des électrons sortant de l'échantillon et ainsi améliorer leur détection. L'XPS permet l'analyse sur une profondeur s'étendant sur une dizaine de nanomètres mais il est possible de moduler cette épaisseur en modifiant l'angle avec lequel le faisceau incident arrive sur la surface de l'échantillon. En incidence rasante, seule l'extrême surface est analysée tandis qu'en incidence normale, la profondeur d'analyse est maximale et peut atteindre une dizaine de nanomètres.

La caractérisation de la composition chimique des échantillons a été effectuée avec une source de rayons X en aluminium $K\alpha$ à 1486,6 eV. La détection des électrons a été réalisée par un analyseur hémisphérique CLAM 4 MCD (Thermo VG Scientific). Les photoélectrons ont été collectés avec une fente d'analyse de 2 mm et un filtre d'énergie à 100 eV pour le spectre de vue d'ensemble et 20 eV pour des plages d'énergie correspondant aux lignes Ti2p et O1s.

2.4.4 Spectroscopie Raman

La spectrométrie Raman est, comme la spectroscopie IR, une technique d'analyse vibrationnelle de la matière, mais du fait de la nature différente du processus d'interaction lumière-matière mise en jeu dans chacune, certaines vibrations ne sont pas actives pour les deux spectroscopies.

La spectrométrie Raman analyse la diffusion inélastique de la lumière par la matière. Elle permet de caractériser des molécules et des solides par la mesure de l'énergie de leurs modes de vibration. Pour les solides, elle permet de déterminer les phases présentes dans un échantillon à l'aide de spectres de référence et/ou des modélisations théoriques.

Les spectres de référence des différentes phases cristallines de TiO_2 sont présentés ici. La maille de la phase anatase de TiO_2 est tétragonale et appartient au groupe d'espace D_{4h}^{19} ($I_{41}^{41}md$). La maille primitive de l'anatase (et du rutile) possède deux groupements TiO_2 (donc 6 atomes) par maille, ce qui conduit à 15 modes optiques possibles. La théorie des groupes donne la représentation irréductible suivante pour les vibrations optiques de l'anatase :

$$1A_{1g} + 1A_{2u} + 2B_{1g} + 1B_{2u} + 3E_g + 2E_u \quad (2.3)$$

Les modes A_{1g} , B_{1g} et E_g sont actifs en spectroscopie Raman et les modes A_{2u} et E_u sont actifs en spectroscopie infrarouge. Le mode B_{2u} est inactif en spectroscopie Raman et en spectroscopie infrarouge. Il y a donc 9 modes de vibrations permis en spectroscopie Raman [130].

Comme l'anatase, la phase rutile de TiO_2 est tétragonale et appartient au groupe d'espace D_{4h}^{14} ($P_{42}^{42}nm$). Les 15 modes optiques ont la représentation irréductible suivante :

$$1A_{1g} + 1A_{2g} + 1A_{2u} + 1B_{1g} + 1B_{2g} + 2B_{1u} + 1E_g + 3E_u \quad (2.4)$$

Les modes actifs en spectroscopie Raman sont les modes A_{1g} , B_{1g} , B_{2g} et E_g , les autres sont actifs en spectroscopie infrarouge. Le mode A_{2g} est silencieux [131].

La figure 2.8 montre les spectres Raman caractéristiques des phases anatase et rutile de TiO_2 [129, 132]. Pour la phase anatase, le pic E_g à 144 cm^{-1} est le plus intense. Il conduit à une grande sensibilité pour la détection de cette phase par spectroscopie Raman. De plus, de nombreuses études ont été réalisées sur le déplacement et l'élargissement du pic à 144 cm^{-1} dans le cas de nanoparticules [27], afin par exemple de déterminer leur taille [133].

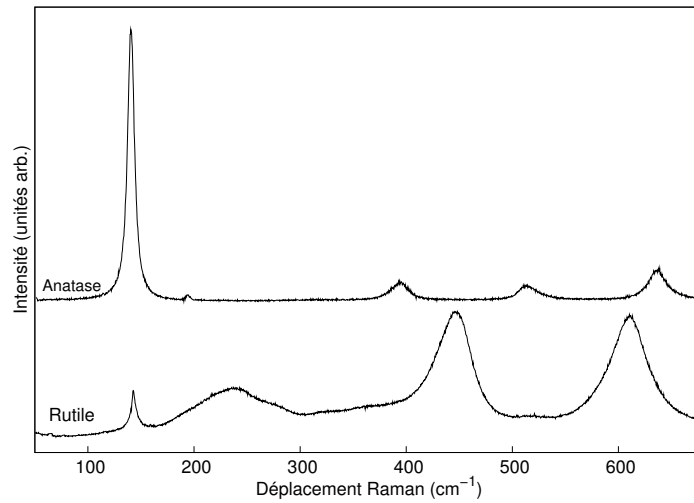


FIGURE 2.8 – Spectres Raman de référence de TiO_2 anatase et rutile [27].

Le tableau 2.2 résume la position des bandes caractéristiques de ces deux structures et leur attribution selon la théorie des groupes.

Anatase [130]		Rutile [131]	
Mode	Fréquence (cm^{-1})	Mode	Fréquence (cm^{-1})
E_g	144	B_{1g}	143
E_g	197	E_g	447
B_{1g}	399	A_{1g}	612
A_{1g}	514	B_{2g}	826
B_{1g}	514		
E_g	639		

TABLE 2.2 – *Fréquences des différents modes de vibration actifs en Raman de TiO_2 cristallisé dans les phases anatase et rutile.*

Dans cette thèse, la spectroscopie Raman a été utilisée pour étudier les propriétés structurales des films élaborés. L'analyse a été effectuée à température ambiante en utilisant un spectromètre inVia micro-Raman de Renishaw en mode rétro-diffusion. Les spectres ont été enregistrés avec un laser de longueur d'onde 532 nm et la puissance du laser a été fixée à 0,5 mW afin d'éviter un échauffement localisé de l'échantillon.

2.4.5 Tests photocatalytiques : dégradation de colorants

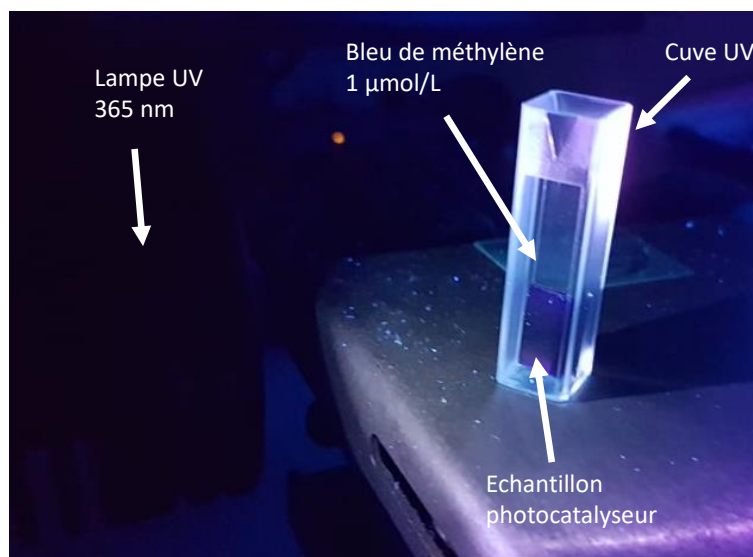


FIGURE 2.9 – Photographie du procédé de dégradation du bleu de méthylène sous exposition UV en présence du photocatalyseur.

Les propriétés photocatalytiques des différents structures ont été étudiées en suivant la

dégradation d'une solution aqueuse de bleu de méthylène (BM) concentrée à $1 \mu\text{mol/L}$. La solution est placée dans une cuve UV de dimension $1 \times 1 \times 4,5 \text{ cm}^3$ avec l'un des échantillons sélectionnés. Le système est agité pendant 10 minutes toutes les heures par ultrasons et est irradié par une lampe UV (voir figures 2.9 et 2.11). Des spectres d'absorption ont été réalisés au cours de l'irradiation de l'échantillon avec un spectromètre Shimadzu UV-2550 à intervalles réguliers pour suivre la diminution de la concentration. La lampe utilisée pour cette exposition est une LED du groupe LedEngin qui irradie à 365 nm. Elle est alimentée avec un courant de 200 mA et l'irradiance mesurée à une distance de 1 cm (utilisée pour l'irradiation des échantillons lors des tests de photodégradation) est d'environ 100 mW/cm^2 . Le spectre d'émission de cette lampe est montré sur la figure 2.10. La dégradation du bleu de méthylène a également été effectuée dans les mêmes conditions avec un cristal de TiO_2 rutile (110) de même surface que les autres échantillons afin de comparer les résultats obtenus.

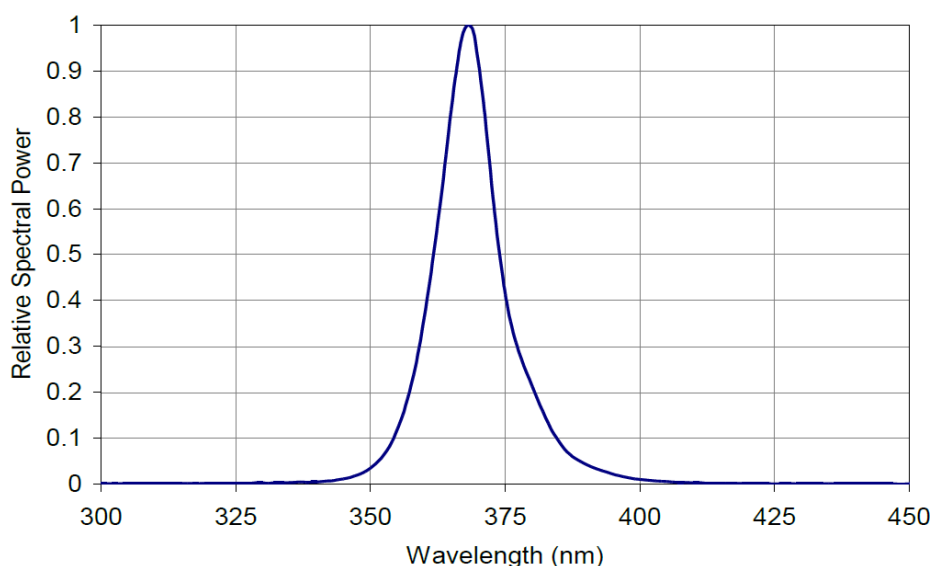


FIGURE 2.10 – Spectre d'émission de la lampe utilisée pour les tests photocatalytiques de dégradation du bleu de méthylène dans l'UV.

Le spectre du bleu de méthylène est présenté sur la figure 2.12 sur laquelle on peut voir que cette molécule absorbe principalement dans le visible de 550 à 700 nm. Elle présente également des bandes d'absorption dans le domaine ultraviolet en dessous de 350 nm. Ce spectre montre qu'une exposition du bleu de méthylène à 365 nm ne devrait pas entraîner de dégradation naturelle, susceptible de perturber l'évaluation de l'activité photocatalytique de nos différents photocatalyseurs contrairement à une exposition dans le visible compte tenu de l'absorption du BM dans ce domaine.

Des tests préliminaires de dégradation du BM dans le domaine du visible ont également été menés afin d'observer les effets du couplage TiO_2 -Au dans le domaine d'excitation de l'or. L'exposition a été faite avec une lampe Philips Tornado présentant une température de couleur de 6500 K. Celle-ci émet avec une irradiation maximale à 450 nm. Le spectre d'émission est

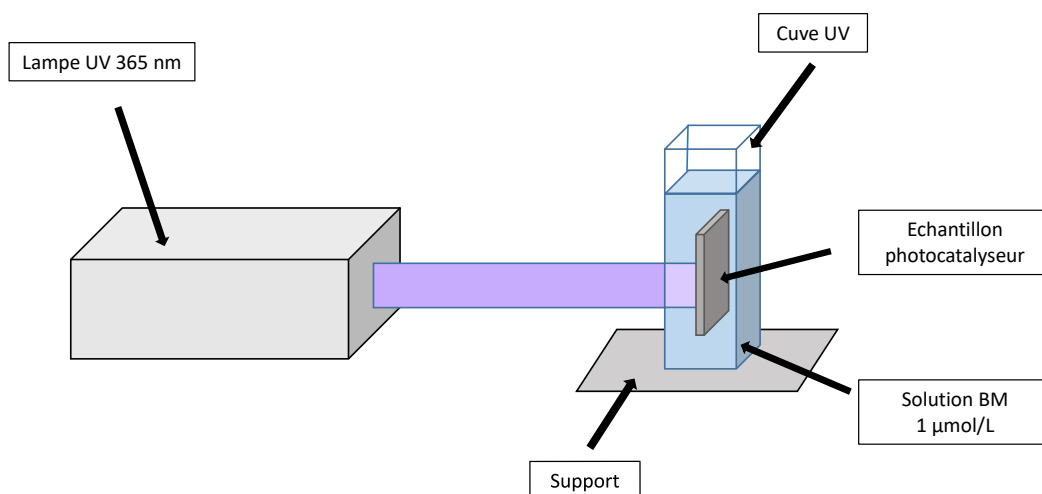


FIGURE 2.11 – Schéma du procédé de dégradation du bleu de méthylène sous exposition UV en présence du photocatalyseur.

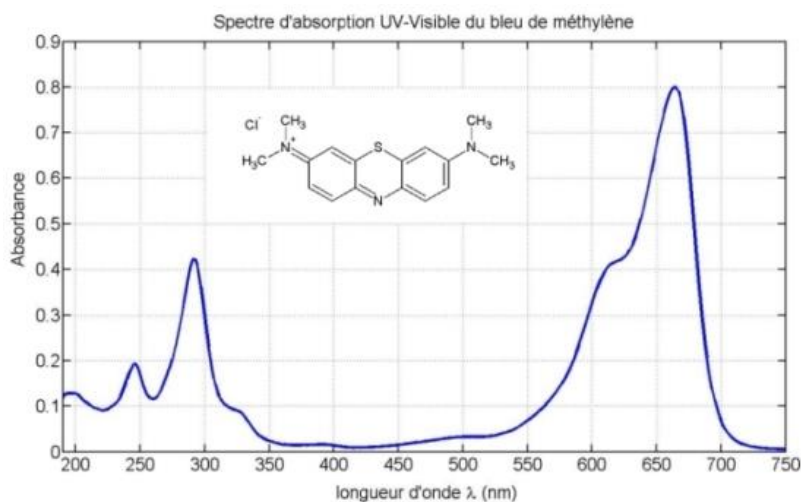


FIGURE 2.12 – Schéma de la molécule de bleu de méthylène et spectre d'absorption de celle-ci.

donné sur la figure 2.13. Une irradiance d'environ 100 mW/cm^2 a été mesurée à 1 cm de la lampe, la même distance celle définie entre les échantillon et la lampe lors des tests photocatalytiques.

La dégradation du bleu de méthylène est un processus complexe qui n'a pas été étudié en profondeur lors de cette thèse. Elle conduit à l'apparition de très nombreux produits de dégradation intermédiaires puis à une minéralisation complète lors d'une exposition prolongée [134, 135].

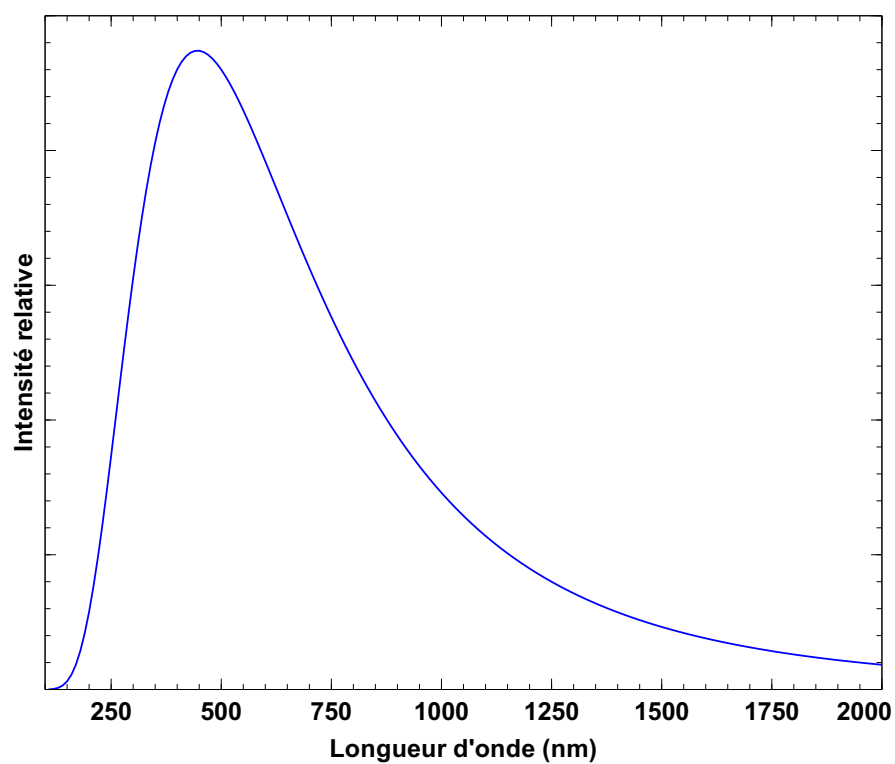


FIGURE 2.13 – Spectre d’émission de la lampe Philips Tornado (6500 K) utilisée pour les tests photocatalytiques dans le visible.

Chapitre 3

Caractérisations morphologiques, chimiques et structurales des structures élaborées

C E troisième chapitre présente les différentes analyses réalisées pour la caractérisation des échantillons synthétisés au cours de cette étude. Il y sera présenté dans un premier temps les résultats des observations morphologiques obtenus par microscopie électronique à balayage (MEB) et l'influence des différentes conditions utilisées pour la réalisation des couches minces. Les observations aux microscopie électronique en transmission (MET) apporteront quant à elles des informations sur la structure et la nature chimique des films constituant les opales inverses de TiO_2 et composite TiO_2/Au . Une partie sera consacrée aux analyses par spectroscopie Raman permettant d'accéder à des informations sur l'état de cristallisation des couches minces et l'effet des recuits réalisés. Pour finir, la spectroscopie de photoélectrons X (XPS) renseignera sur la nature chimique des dépôts et l'état d'oxydation des éléments les constituant.

3.1 Caractérisation morphologique

3.1.1 Films denses et plats de TiO_2

Le premier type de structure observé au MEB en mode électrons secondaires correspond aux couches minces élaborées comme décrit dans la section 2.3.3 qui doit mener à la synthèse d'un film mince dense et homogène sur le substrat de silicium. Les différents échantillons ont été analysés en surface mais également en tranche afin de confirmer l'épaisseur de couche mesurée au profilomètre et d'observer leur compacité.

La figure 3.1 présente les images observées par microscopie électronique à balayage d'un échantillon élaboré par ALD avec 1500 cycles et recuit pendant 3 heures à 380 °C. Les images (a) et (b) de la surface montrent un dépôt de TiO_2 très homogène avec une taille de grains d'environ 10 nm. Le faible contraste observé en mode électrons secondaires est caractéristique

d'une surface sans relief, plutôt lisse. Les images 3.1 (c) et (d) exposent les coupes transversales de ce même type d'échantillon, montrant une couche très dense et homogène en profondeur. La mesure de l'épaisseur donne 217 ± 3 nm, confirmant les résultats obtenus par profilométrie et validant la croissance de couche de $1,45 \text{ \AA/cycle}$. Ces deux images confirment également que la surface de l'échantillon est lisse et plane, en accord avec les images de surface.

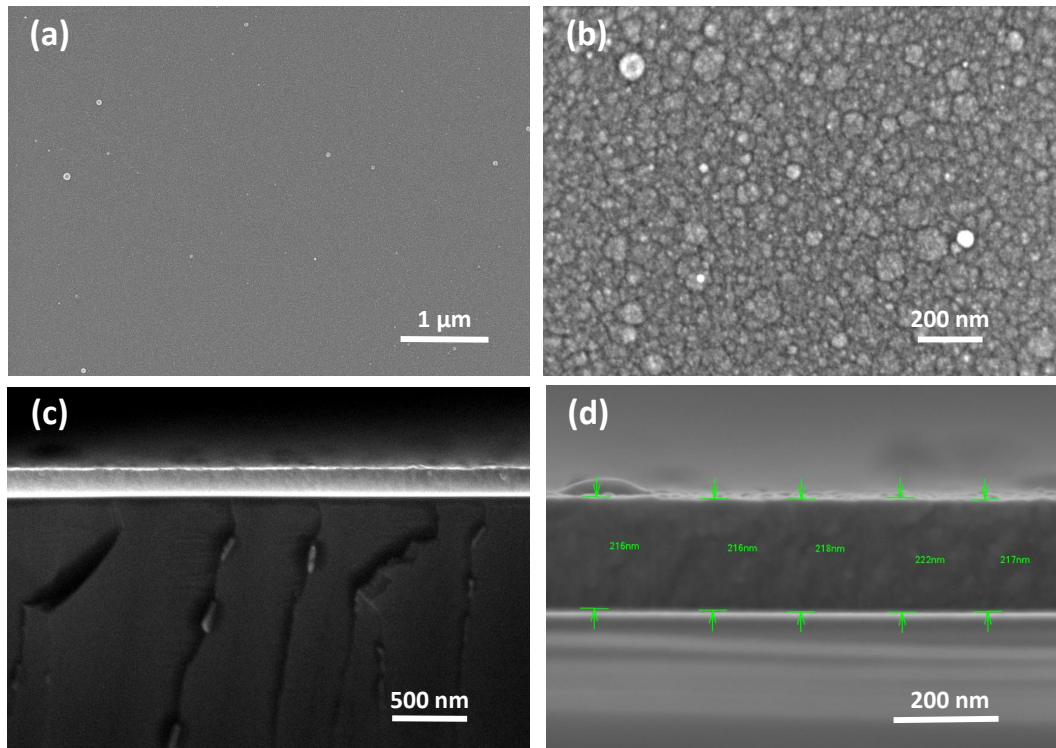


FIGURE 3.1 – Images MEB (électrons secondaires) d'un film de TiO_2 dense et plat élaboré avec 1500 cycles ALD après recuit à 380°C durant 3h. Images en surface (a) et (b), et en section transversale (c) et (d).

Ces observations permettent de valider le procédé d'élaboration décrit dans la partie 2.3.3 pour la synthèse d'une couche dense, homogène en surface et en profondeur avec une vitesse de croissance en épaisseur d'environ $1,45 \text{ \AA/cycle}$.

3.1.2 Films poreux de TiO_2

Le second type de structure analysée morphologiquement correspond aux films poreux synthétisés après une injection d'eau liquide précédant le processus de dépôt ALD sur le substrat de silicium comme expliqué dans la partie 2.3.4.

La figure 3.2 montre une surface très différente de la structure précédente, elle apparaît poreuse avec un aspect rugueux. Celle-ci reste très homogène et la taille de grain est plus importante (environ 25 nanomètres) par rapport à la surface présentée précédemment.

Les observations en coupe transversale (Figure 3.3) montrent également l'effet de l'injection

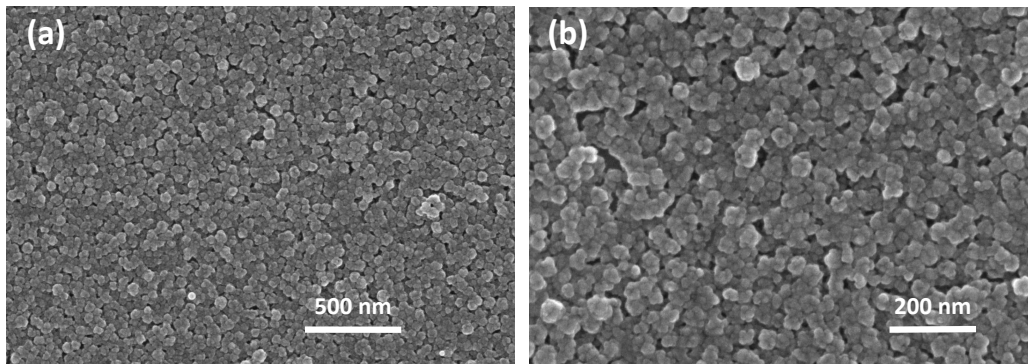


FIGURE 3.2 – Images MEB (électrons secondaires) en surface d'un film de TiO_2 poreux élaboré avec 1500 cycles ALD précédé d'une injection d'eau liquide sur le substrat de silicium. Le film a subi un recuit à 380°C durant 3h.

prolongée d'eau avant le dépôt de TiO_2 . Celles-ci permettent de valider le procédé d'élaboration de couches minces peu denses en profondeur. L'épaisseur de ces films est légèrement plus importante que ceux de films de TiO_2 dense élaborés avec le même nombre de cycles ALD (230 nm). La vitesse de croissance en épaisseur est donc très légèrement supérieure, avec une valeur de $1,53 \text{ \AA/cycle}$, contre $1,45 \text{ \AA/cycle}$ pour le film dense. La couche synthétisée est poreuse au niveau superficiel mais également en profondeur. Le processus de croissance du film est modifié dès les premières étapes de celle-ci qui engendrent une modification de la structure dans sa globalité.

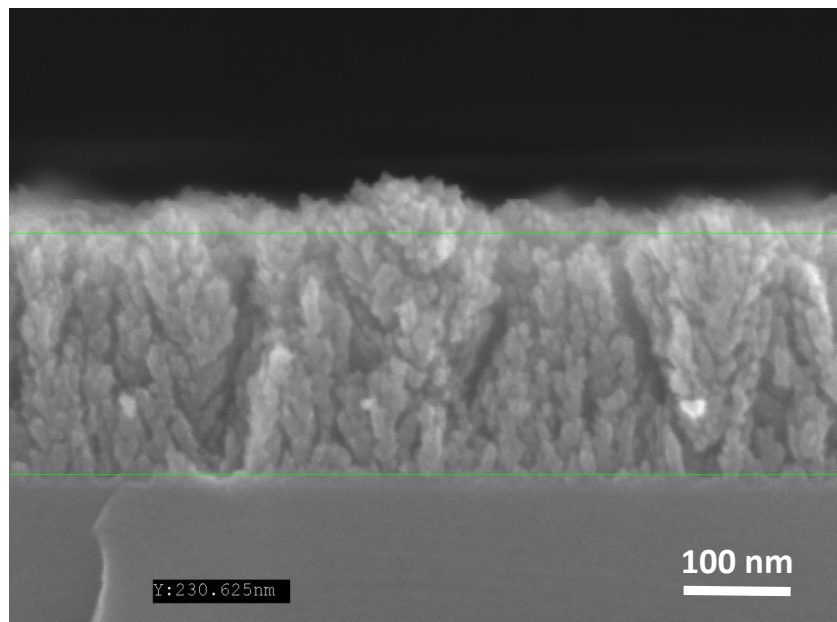


FIGURE 3.3 – Images MEB (électrons secondaires) en coupe transversale d'un échantillon de TiO_2 poreux élaboré avec 1500 cycles ALD précédés d'une injection d'eau liquide sur le substrat de silicium. Le film a subi un recuit à 380°C durant 3 h.

3.1.3 Opales inverses de TiO_2

La troisième structure observée par MEB est la structure opales inverses de TiO_2 , celle-ci est analysée à chaque étape de son élaboration :

1. la distribution des billes de polystyrène sur le substrat de silicium,
2. le dépôt de TiO_2 sur les billes,
3. la structure obtenue après recuit.

Comme cela est expliqué dans la section 2.3.5, le dépôt de billes de polystyrène est effectué par spin-coating. Le résultat de ce processus est observé sur la figure 3.4 et nous montre un arrangement des billes selon un arrangement hexagonal avec contact entre les billes. On constate que la majorité de la surface est constituée d'une monocouche de billes.

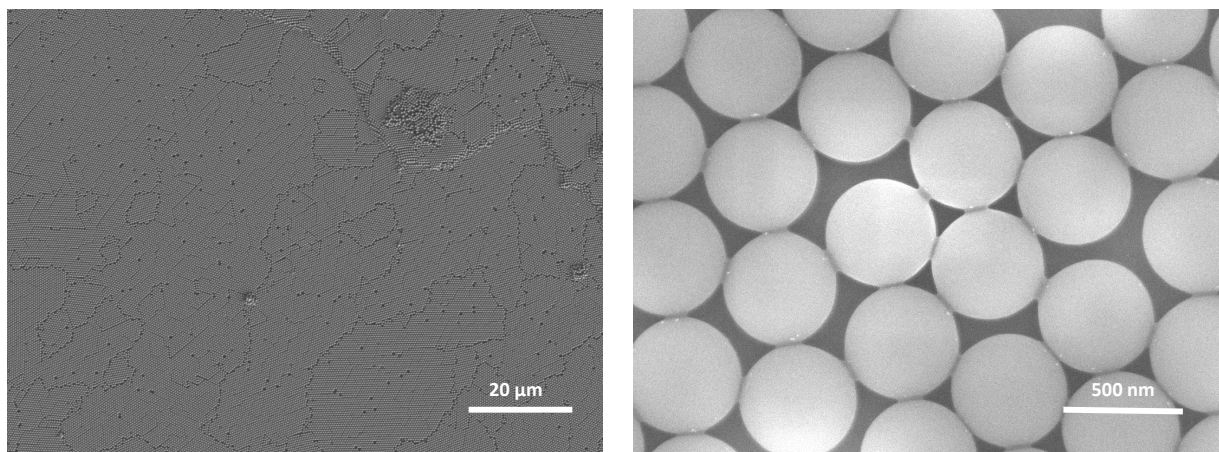


FIGURE 3.4 – Images MEB (électrons secondaires) du dépôt de billes de polystyrène par spin-coating sur un substrat de silicium.

Une couche mince de TiO_2 est alors synthétisée avec 250 cycles ALD sur ce gabarit afin d'obtenir une épaisseur d'environ 35 nm, le résultat est observé sur la figure 3.5. Un dépôt très homogène est observé, semblable à celui élaboré des couches denses et planes de TiO_2 . L'organisation et la morphologie des billes de polystyrène n'a pas été modifiée par le procédé.

Lors de ces observations MEB de surface, un polissage ionique est alors effectué pendant 300 secondes pour observer l'intérieur des sphères. Le résultat peut être visualisé sur la figure 3.6 : le polystyrène n'a pas été impacté par la température à laquelle a eu lieu le dépôt, attestant l'importance d'utiliser le procédé DLI-ALD pour ne pas dégrader le gabarit de billes de polystyrène. Leur surface est recouverte d'un film de 35 nm d'épaisseur hormis aux points de contact entre les billes au niveau du plan équatorial des sphères.

La dernière étape de l'élaboration des opales inverses consiste à éliminer du polystyrène par un recuit à 380 °C pendant 3 heures. La structure finale obtenue correspond à une opale inverse

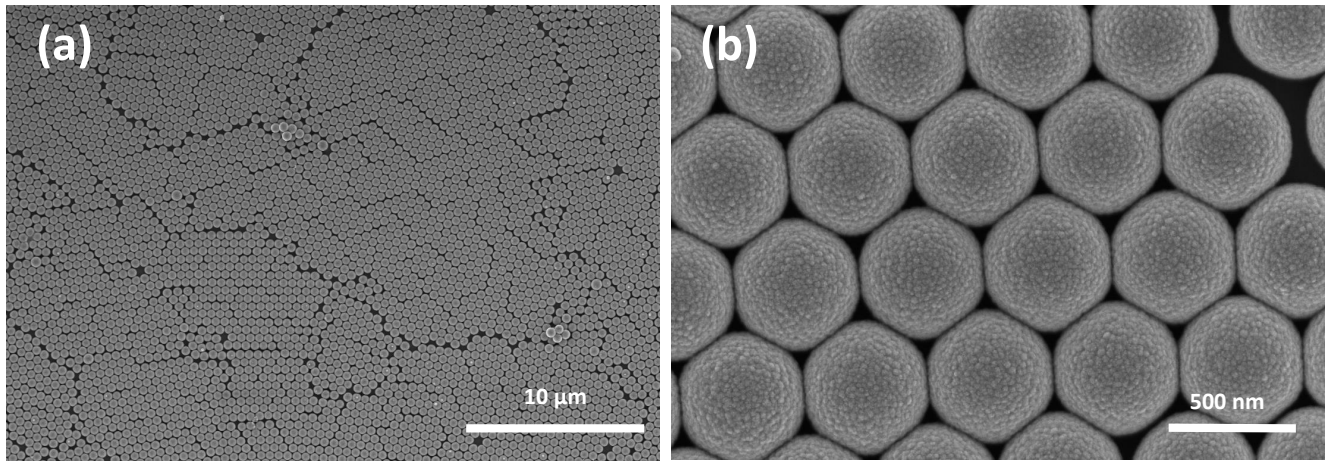


FIGURE 3.5 – Images MEB (électrons secondaires) du dépôt de TiO_2 sur les billes de polystyrène avant recuit.

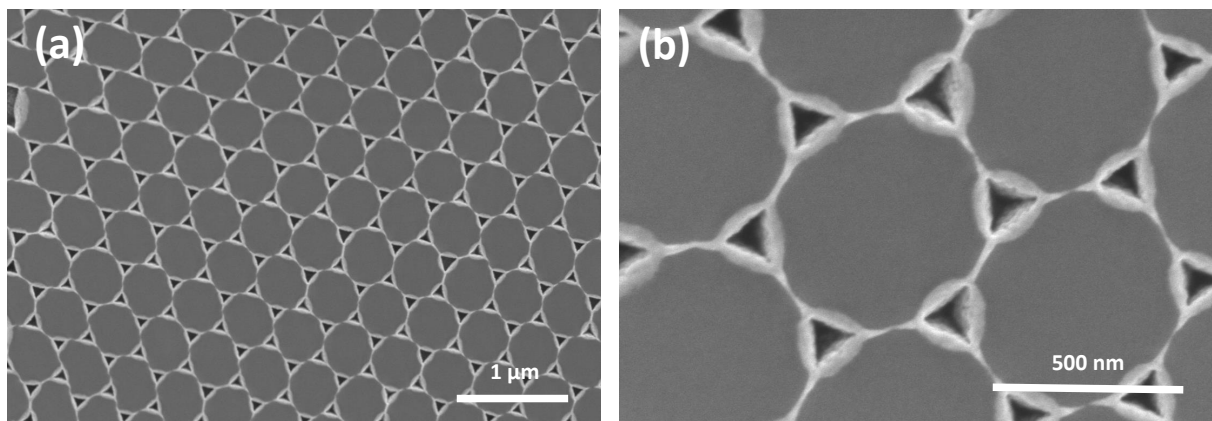


FIGURE 3.6 – Images MEB (électrons secondaires) du dépôt de TiO_2 sur les billes de polystyrène avant recuit et après un polissage ionique de 300 secondes.

de TiO_2 , que l'on peut observer sur les images de la figure 3.7. Celle-ci est composée de sphères de TiO_2 ayant la même organisation et la même structure que le réseau de billes de polystyrène lui servant de gabarit. Nous pouvons remarquer néanmoins quelques déformations aux niveau des sphères adjacentes à un espace vides (trous ou canaux) dues à un léger ramollissement des sphères à ces endroits.

Au MEB, un polissage ionique est progressivement effectué afin de voir l'intérieur de la structure. Des clichés sont alors effectués au niveau d'une double couche de billes afin d'observer le réseau au sein de la structure. Sur l'image 3.8 (a), nous pouvons tirer comme conclusion que l'intégralité du polystyrène a été calciné car il est possible de voir la coque de TiO_2 à travers le trou formé par le polissage ionique de 40 secondes.

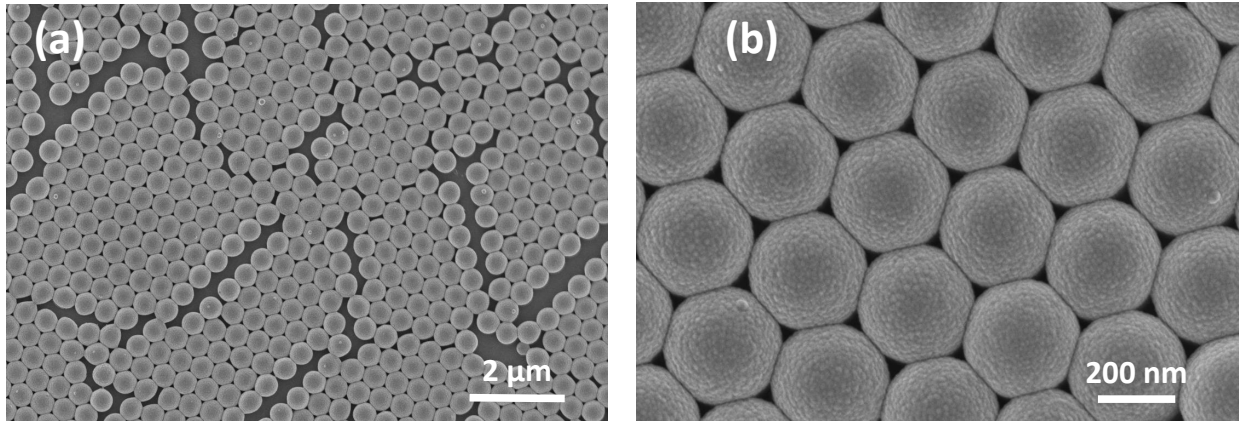


FIGURE 3.7 – Images MEB (électrons secondaires) de la structure opale inverse obtenue après recuit à 380 °C pendant 3 heures.

Un polissage plus long (300 secondes) permet d’abriter environ la moitié d’une sphère de TiO_2 , laissant apparaître la paroi intérieure de celle-ci (Figure 3.8 (b)). Nous remarquons que les points de contacts entre les billes de polystyrène ont empêché le TiO_2 de se déposer, laissant après le recuit des trous qui connectent les sphères entre elles.

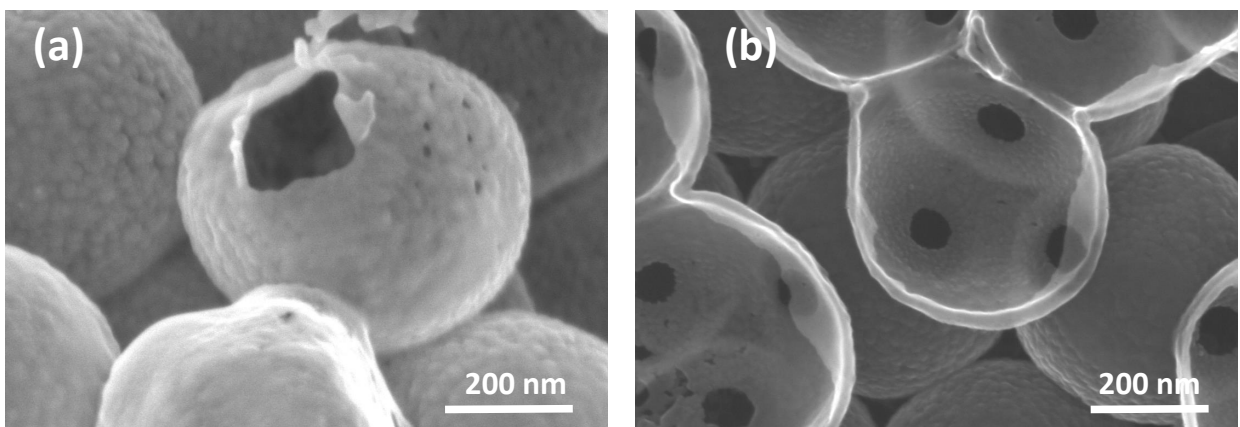


FIGURE 3.8 – Images MEB (électrons secondaires) de la structure opale inverse obtenue après recuit à 380 °C pendant 3 heures et après un polissage ionique de 40 secondes (a) et 300 secondes (b).

Il est intéressant de noter sur les photos de la figure 3.8 que même les couches inférieures de billes au sein de la structure ont été recouvertes de TiO_2 . Le recuit à 380 °C ne les a pas fait s’effondrer, preuve que l’épaisseur de TiO_2 des sphères inférieures est suffisante pour garantir la tenue de la structure, la couche est stable. Cela démontre la faculté du gaz vecteur des précurseurs à s’introduire dans le moindre interstice et valide l’idée selon laquelle l’ALD permet le dépôt du matériau sur toutes les surfaces disponibles dans le système.

3.1.4 Structures composites TiO_2/Au

Les premières structures composite étudiées ont été des couches minces planes de TiO_2 sur lesquelles ont été déposées des nanoparticules d'or comme décrit dans le paragraphe 2.3.6. Les images MEB sont présentées sur la figure 3.9, elles ont cette fois-ci été réalisées en mode électrons rétrodiffusés afin d'exalter le signal de l'or. La morphologie de TiO_2 n'a pas été modifiée lors de l'injection des nanoparticules et le recuit à 380°C pendant 3 heures. À l'échelle de la figure 3.9, nous observons une répartition assez homogène des nanoparticules d'or (5 nm de diamètre) sur la surface de TiO_2 . Avec un grossissement plus important, nous observons à certains endroits des petits agglomérats de nanoparticules individuelles. Le recuit réalisé semble avoir préservé la distribution des nanoparticules déposées.

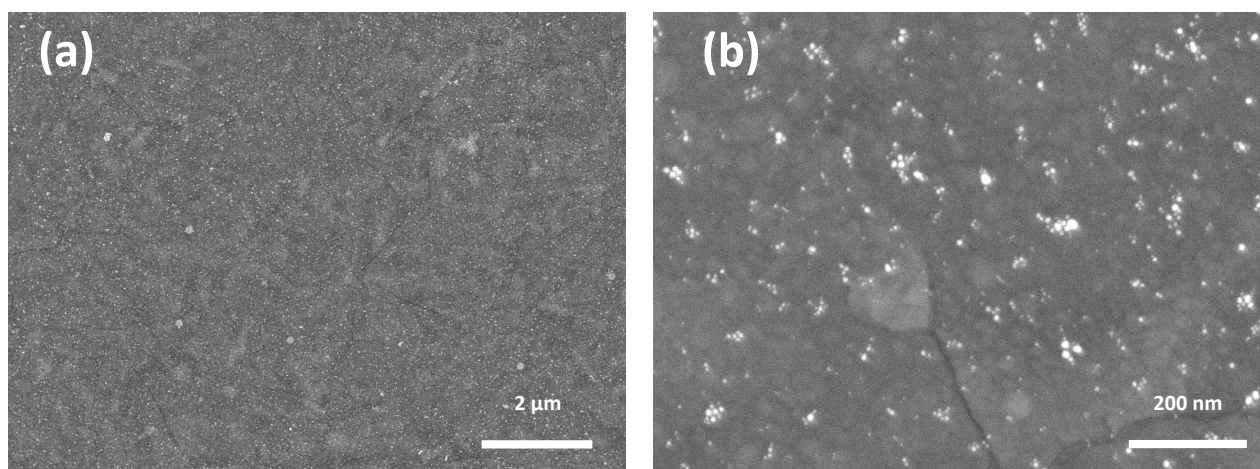


FIGURE 3.9 – Images MEB (électrons rétrodiffusés) d'une couche mince composite TiO_2/Au ayant subi un recuit à 380°C pendant 3h.

Le second type d'échantillon composite observé correspond à une structure opale inverse TiO_2/Au . Les nanoparticules d'or (5 nm) ont été déposées à la surface de la couche de TiO_2 sur les billes de polystyrène avant le recuit de l'échantillon. La structure obtenue est présentée sur la figure 3.10. Nous pouvons observer une répartition assez homogène des nanoparticules à la surface des sphères, sans agglomération de celles-ci même après le recuit. Nous pouvons remarquer cependant une plus forte présence de nanoparticules au niveau des points de contact de ces sphères.

Cette dernière structure a été étudiée au MET afin d'observer en trois dimensions la répartition de l'or à la surface des sphères de TiO_2 . L'analyse a été effectuée sur une bille de polystyrène recouverte de TiO_2 sur laquelle ont été déposées les nanoparticules d'or, avant recuit de l'échantillon. L'image obtenue est présentée sur la figure 3.11, et confirme un dépôt des nanoparticules d'or sur l'intégralité de la surface des billes. La bonne dispersion de celles-ci doit permettre une exaltation des propriétés photocatalytiques de la structure.

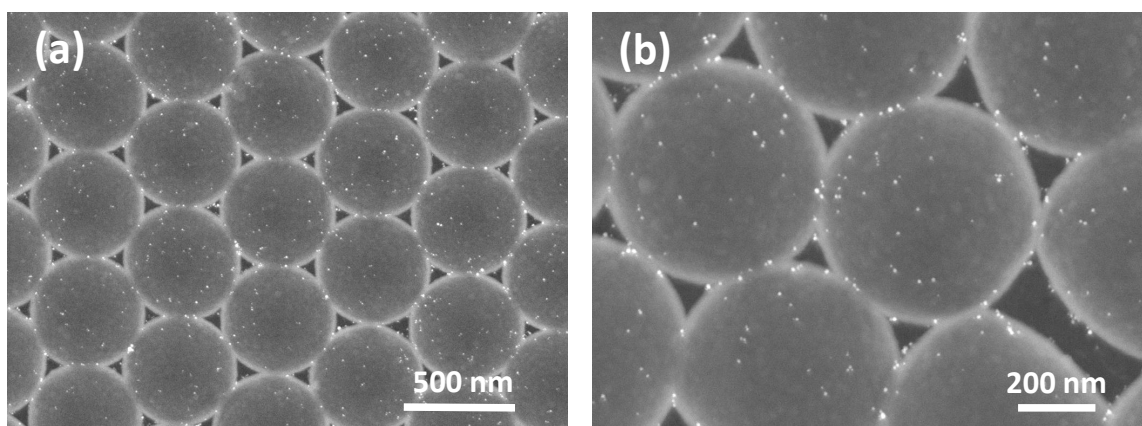


FIGURE 3.10 – Images MEB (électrons rétrodiffusés) d’une structure opale inverse composite TiO_2/Au après un recuit à 380 °C pendant 3h.

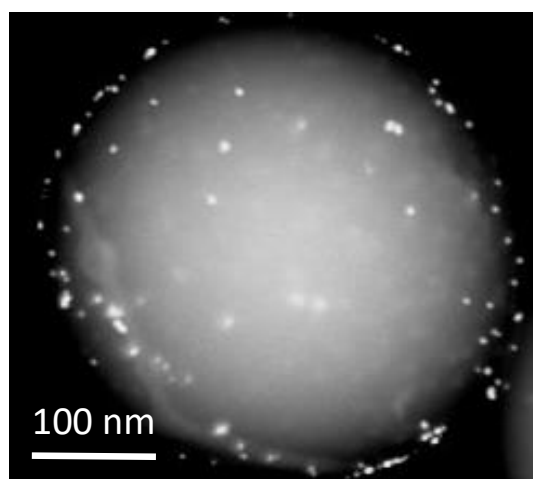


FIGURE 3.11 – Image MET de la répartition des nanoparticules d’or à la surface d’une couche de TiO_2 déposée sur une bille de polystyrène (avant recuit).

3.2 Caractérisation chimique et structurale

3.2.1 Analyses par spectroscopie Raman

Les différents échantillons ont été analysés par spectroscopie Raman afin de déterminer la cristallographie des couches minces élaborées. Ces analyses ont été effectuées pour chaque échantillon avant et après le recuit à 380 °C pendant trois heures. L’évolution des spectres Raman enregistrés permet de déterminer les modifications des phases composant les films. Les échantillons ont été synthétisés avec 250 cycles ALD afin d’avoir une épaisseur équivalente à celle des opales inverses.

Il a fallu dans un premier temps analyser les différences du spectre Raman de l'échantillon dense de TiO_2 sur silicium avant et après recuit (Figure 3.12). Comme il était attendu du fait que le dépôt de TiO_2 ait été fait à 90°C , l'analyse montre que le dioxyde de titane déposé est amorphe, les seuls pics observables sur le spectre correspondent au signal du substrat de silicium (en vert). Après le recuit à 380°C pendant trois heures, le spectre Raman (en bleu sur la Figure 3.12) montre l'apparition d'un pic fin et intense à 145 cm^{-1} et deux plus petits à 400 et 640 cm^{-1} caractéristiques de la phase anatase de TiO_2 [129]. Des résultats similaires ont été obtenus dans le cas du film poreux avant et après recuit. Cette évolution des spectres Raman montre une cristallisation d'une phase amorphe de TiO_2 en phase anatase.

Dans le cas de l'échantillon de structure opale inverse (spectre rouge), l'intensité relative du signal de l'anatase par rapport à celui du silicium est beaucoup plus important que dans le cas des films plats recuits. Cela s'explique par une épaisseur plus importante à traverser par le laser au sein de la structure pour détecter le substrat. On peut également imaginer que certaines zones analysées correspondent à un empilement de quelques couches de sphères, diminuant l'intensité relative du signal du silicium au profit de celui de l'anatase car l'épaisseur de TiO_2 analysée est plus importante que celle des échantillons plats.

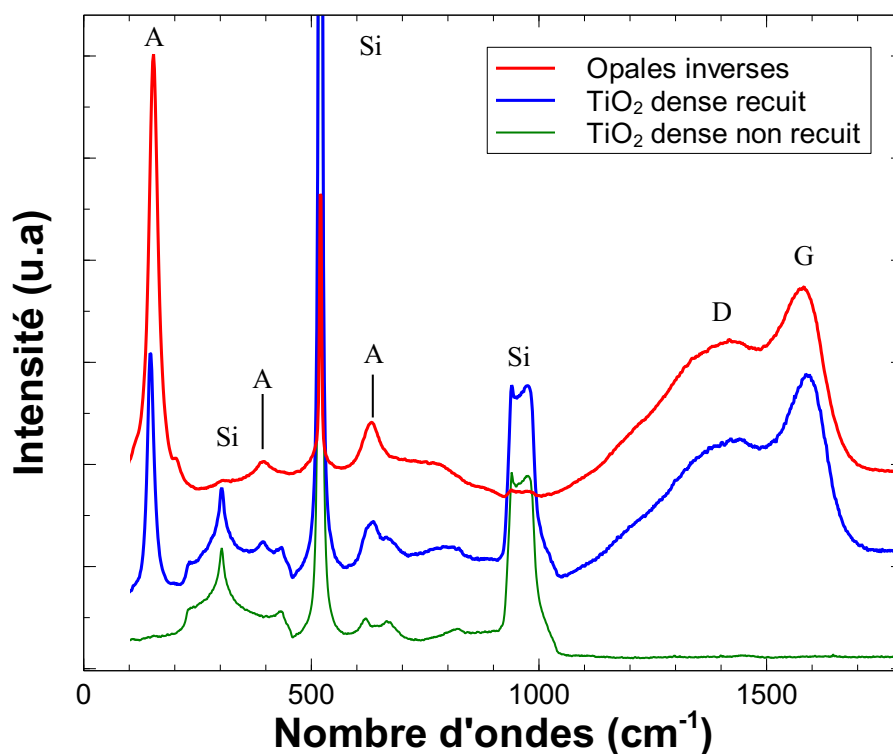


FIGURE 3.12 – Spectres Raman d'un échantillon de TiO_2 dense et plat, avant (vert) et après recuit à 380°C pendant 3 h (bleu) et d'un échantillon en opale inverse après recuit à $380^\circ\text{C}/3\text{ h}$ (rouge).

Pour les fréquences élevées, nous pouvons observer également la présence de larges pics à 1380 et 1590 cm^{-1} sur les spectre des échantillons recuits. Ceux-ci peuvent être assignés aux

bandes D et G du carbone amorphe [136]. Différents fours ont été utilisés pour le recuit afin d’investiguer une possible contamination de la couche de TiO_2 par des résidus présents dans la chambre du dispositif ALD. Les bandes caractéristiques du carbone amorphe ont été observées indépendamment du four utilisé. Leur origine a été attribuée à des résidus du précurseur TDMAT présents dans le film déposé qui donneraient lieu à la formation du carbone amorphe lors du recuit.

Pour résumer, les analyses par spectroscopie Raman montrent que le recuit à 380 °C pendant 3 heures a pour effet de modifier la phase dans laquelle se trouve le TiO_2 . Lors de son élaboration à 90 °C, le dioxyde de titane synthétisé est amorphe et il va cristalliser en phase anatase au cours du traitement thermique. Cette transformation est nécessaire pour les applications en photocatalyse comme nous l’avons vu dans la partie 1.2.1.

3.2.2 Analyses par spectroscopie de photoélectrons X

Les différentes structures élaborées ont été analysées par XPS pour étudier l’état chimique du titane et de l’oxygène avant et après recuit au sein de la couche. Des échantillons correspondant au TiO_2 dense, au TiO_2 poreux et aux opales inverses ont été analysés. Les figures 3.13 et 3.14 présentent les pics XPS $\text{Ti}2p$ et $\text{O}1s$ obtenus sur un échantillon de TiO_2 dense. Des résultats similaires ont été trouvés pour les trois structures.

L’analyse du pic $\text{Ti}2p$ de l’échantillon recuit montre une seule composante (Figure 3.13 (b)). Celle-ci correspond à Ti^{4+} , et les pics $\text{Ti}2p_{3/2}$ et $\text{Ti}2p_{1/2}$ sont respectivement positionnés à 458,80 eV et 464,50 eV. L’intervalle entre les deux pics est égal à 5,7 eV, ce qui atteste qu’au moins 99 % du titane est dans l’état d’oxydation Ti^{4+} [137]. Cela démontre l’obtention d’un TiO_2 stoechiométrique après recuit. Avant celui-ci, le spectre de $\text{Ti}2p$ (Figure 3.13 (a)) montre l’existence de deux faibles composantes supplémentaires dont les pics correspondent à Ti^{3+} et Ti^{2+} [138]. En prenant les aires relatives des composantes de Ti^{4+} , Ti^{3+} et Ti^{2+} , la stoechiométrie peut être estimée à $\text{TiO}_{1,93}$.

L’analyse des spectres $\text{O}1s$ des échantillons non recuit et recuit (Figure 3.14 (a) et (b)) montre une composante principale positionnée à 530,20 eV qui correspond à la valeur espérée pour un TiO_2 stoechiométrique. Une plus petite composante située à 531,80 eV peut être assignée aux groupements OH adsorbés à la surface de l’échantillon [139]. Nous avons observé une intensité relative plus importante de cette composante lors de l’analyse des opales inverses (voir Figure 3.15.b). Cela s’explique par le fait que l’analyse sur cet échantillon prend en compte une plus grande surface que pour les films “plans”. Cela augmente donc la contribution des espèces adsorbées en surface de l’échantillon tels que les hydroxyles. Concernant le pic $\text{Ti}2p$ de l’échantillon opales inverses (Figure 3.15.a), nous observons la même allure de spectre que dans le cas du TiO_2 plat après recuit, preuve que nous avons bien obtenu un TiO_2 stoechiométrique avec le procédé d’élaboration des opales inverses.

Les résultats obtenus par spectroscopie Raman et XPS démontrent que le recuit n’a pas

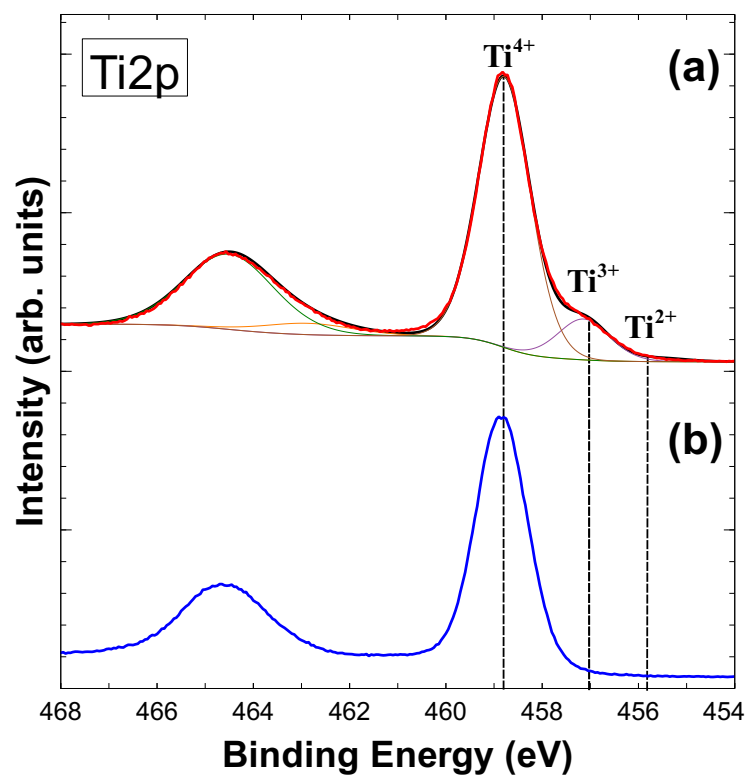


FIGURE 3.13 – Pics XPS de Ti2p d'un échantillon de TiO₂ dense avant (a) et après recuit (b).

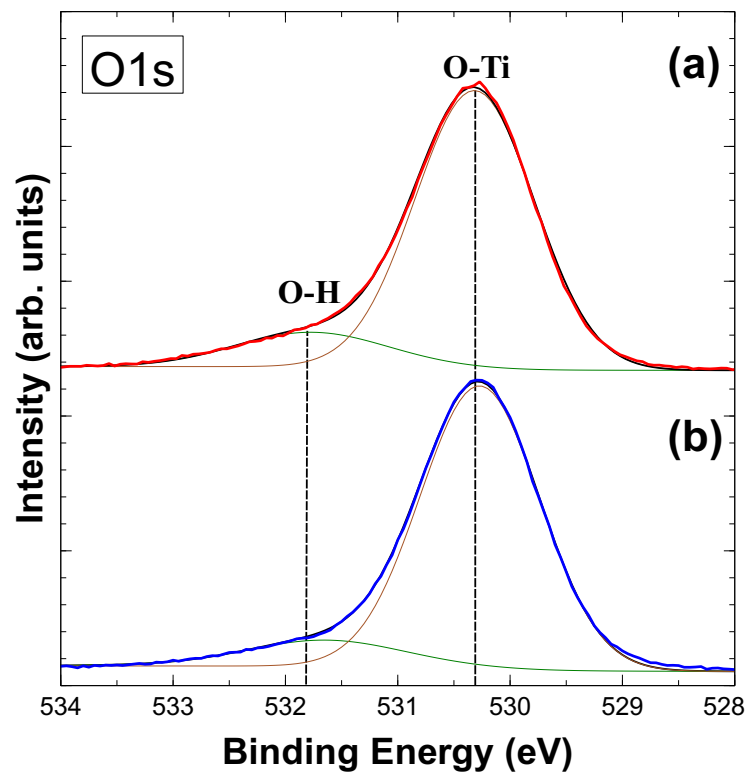


FIGURE 3.14 – Spectre XPS de O1s d'un échantillon de TiO₂ dense avant (a) et après recuit (b).

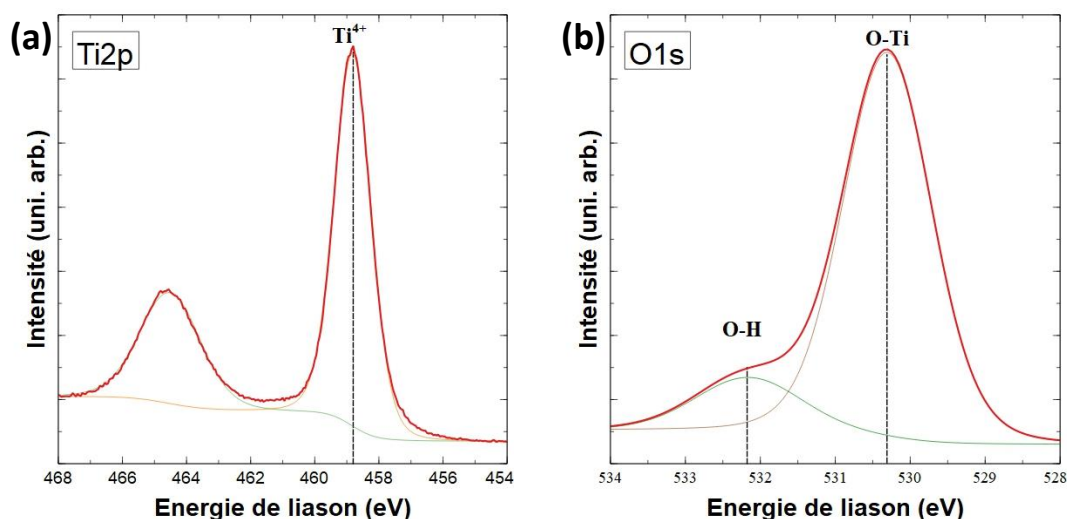


FIGURE 3.15 – Analyse XPS d’un échantillon opales inverses de TiO_2 , pic $\text{Ti}2p$ (a) et pic $\text{O}1s$ (b).

seulement pour effet d’éliminer le gabarit de polystyrène utilisé pour l’élaboration d’opales inverses. Il transforme les films de TiO_2 amorphe en films cristallisés dans la phase anatase et améliore la stœchiométrie du dioxyde de titane.

3.3 Conclusions

Les observations par microscopie électronique et les analyses par spectroscopie Raman et XPS ont permis de valider les protocoles d’élaboration établis pour la synthèse de différents types d’échantillons.

La microscopie électronique à balayage a montré une couche très homogène de TiO_2 dont la porosité dépend de l’état de surface du substrat avant dépôt : un film dense est formé dans les conditions standards de dépôt, tandis que l’on obtient un film poreux en saturant la surface de silicium par une injection d’eau avant d’effectuer le dépôt ALD.

Les analyses XPS et par spectroscopie Raman confirment la synthèse de dioxyde de titane stœchiométrique ($\text{TiO}_{1,93}$ par XPS), mais amorphe, autant pour les couches denses que pour les couches poreuses. Un recuit à 380°C pendant 3 heures permet de transformer la phase amorphe en anatase, phase souhaitée pour les tests photocatalytiques.

Des films opales inverses ont été élaborées par un protocole en deux étapes : 1- dépôt d’une couche de TiO_2 d’environ 35 nm d’épaisseur sur un gabarit constitué par un film des billes de polystyrène de 500 nm de diamètre déposé sur silicium, 2- recuit à 380°C pendant 3 heures afin de brûler le polystyrène et d’induire la cristallisation des coques de TiO_2 dans la phase anatase. Les observations MEB montrent une structure constituée de sphères creuses dont la morphologie n’est pas altérée de façon significative par le traitement de recuit. Les points de contact entre les billes de polystyrène dans le gabarit ne sont pas recouverts de TiO_2 et donnent lieu à des

canaux entre les coques sphériques. Les analyses XPS ont montré la formation de dioxyde de titane stoechiométrique, avec une légère augmentation de l'intensité relative de la composante associée aux liaisons O-H dans le pic O1s. Cet effet a été expliqué par une contribution plus importante des espèces adsorbées à la surface, comme des groupes hydroxyle, en raison de la plus grande surface disponible dans les opales inverses en comparaison à des films plats denses. Les analyses par spectroscopie Raman ont confirmé la formation de la phase anatase après l'étape de recuit.

Enfin des films composites TiO_2/Au ont été obtenus en déposant des nanoparticules d'or à la surface d'une couche ALD de dioxyde de titane synthétisée suivant les protocoles validés précédemment. Le dépôt des nanoparticules d'or s'est réalisé à température ambiante utilisant une suspension commerciale de nanoparticules d'or de 5 nm de diamètre. Ces couches composites ont été élaborées dans la forme de films denses et planes sur Si ainsi que des opales inverses en vue d'une amélioration des propriétés photocatalytiques de TiO_2 .

Chapitre 4

Activité photocatalytique des structures synthétisées

CETTE partie présente les analyses et les résultats des tests photocatalytiques des différents types de structures élaborées. L'activité photocatalytique des échantillons a été évaluée en étudiant la dégradation d'un colorant dans l'eau : le bleu de méthylène. Les différents échantillons ont été élaborés avec 280 cycles ALD afin d'obtenir une épaisseur de TiO_2 de 40 nanomètres suivi d'un recuit à 380 °C pendant trois heures. Nous nous concentrerons dans un premier temps sur l'influence de la structure morphologique sur les propriétés photocatalytiques du matériau par comparaison de la dégradation du colorant en présence des films plats et des opales inverses de TiO_2 . Enfin, nous analyserons les effets du couplage de TiO_2 avec les nanoparticules d'or par l'étude de l'activité photocatalytique de dépôts de TiO_2 et des structures composites TiO_2/Au .

4.1 Influence de la morphologie des films de TiO_2

4.1.1 Dégradation du bleu de méthylène par irradiation UV du photocatalyseur

Afin de déterminer l'influence de la structure morphologique sur l'activité photocatalytique du TiO_2 , les trois types de structures décrites dans la partie 2.3 ont été utilisées : films de TiO_2 dense, TiO_2 poreux et opales inverses de TiO_2 . À ces échantillons a été ajouté un cristal de rutile (1 1 0) afin de comparer la cinétique de dégradation du bleu de méthylène. Comme décrit dans la section 2.4.5, on expose la solution de bleu de méthylène concentrée à 1 $\mu\text{mol/L}$ à un rayonnement ultraviolet de longueur d'onde 365 nm en présence des différents échantillons. On enregistre alors la décroissance de la concentration de BM afin d'étudier la cinétique de dégradation du colorant au cours du temps.

Préalablement à ces différentes analyses, l'évolution de la concentration du bleu de méthylène sous UV et sans photocatalyseur a été étudiée afin de suivre la dégradation naturelle du colorant.

Le résultat est présenté sur la figure 4.1 et montre que la dégradation du bleu de méthylène dans ces conditions d'exposition est de 2,3 % au bout de 48h. On peut considérer cette dégradation comme négligeable en comparaison avec les résultats qui seront présentés par la suite en présence des différents échantillons.

Le spectre de la solution initiale présente un pic d'absorption principal aux alentours de 663 nm qui peut être assigné aux molécules individuelles de bleu de méthylène tandis qu'une bande moins importante à 604 nm environ correspond au phénomène de dimérisation des molécules [140].

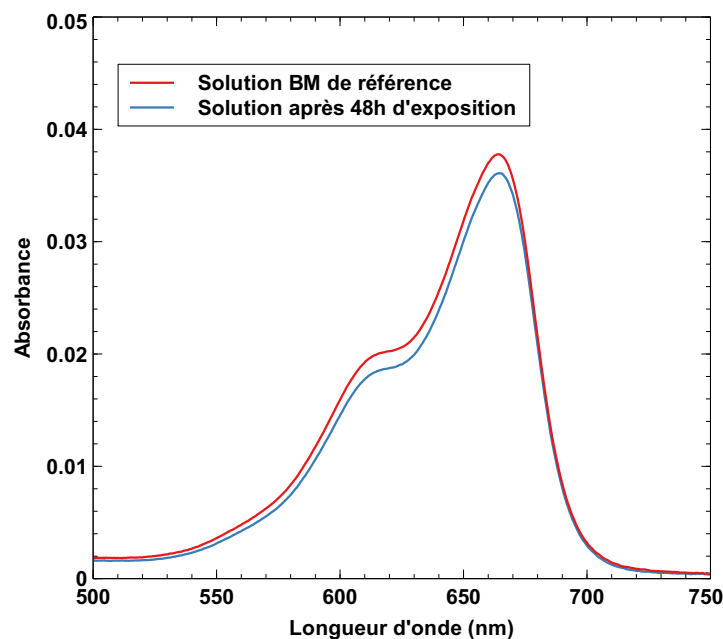


FIGURE 4.1 – Dégradation d'une solution de BM ($1 \mu\text{mol/L}$) sous exposition UV sans photocatalyseur.

Dans un premier temps, un test de dégradation du BM a été effectué en utilisant l'échantillon plat de TiO_2 dense comme photocatalyseur. L'exposition sous UV a duré 49 h et les spectres ont été enregistrés toutes les heures dans un premier temps (de 0 à 10 h) puis toutes les deux ou trois heures à partir de 10 h jusqu'à 49 h d'exposition. Plusieurs de ces spectres sont exposés sur la figure 4.2. En comparant avec la dégradation sans TiO_2 , nous pouvons tirer de ces résultats le fait que la présence d'un échantillon de TiO_2 accélère très fortement la dégradation du bleu de méthylène. Cela met en lumière les propriétés photocatalytiques du semi-conducteur lorsqu'il est exposé à un rayonnement ultraviolet.

Afin d'évaluer l'activité photocatalytique des différents types de structure, nous pouvons comparer le taux de dégradation du bleu de méthylène avec des temps d'exposition équivalents. Les spectres d'absorption de la solution en présence de chacun des quatre échantillons de TiO_2 pur sont représentés sur la figure 4.3 après deux heures de dégradation. Nous pouvons remarquer que l'allure globale des spectres n'est pas modifiée après deux heures de dégradation, seule

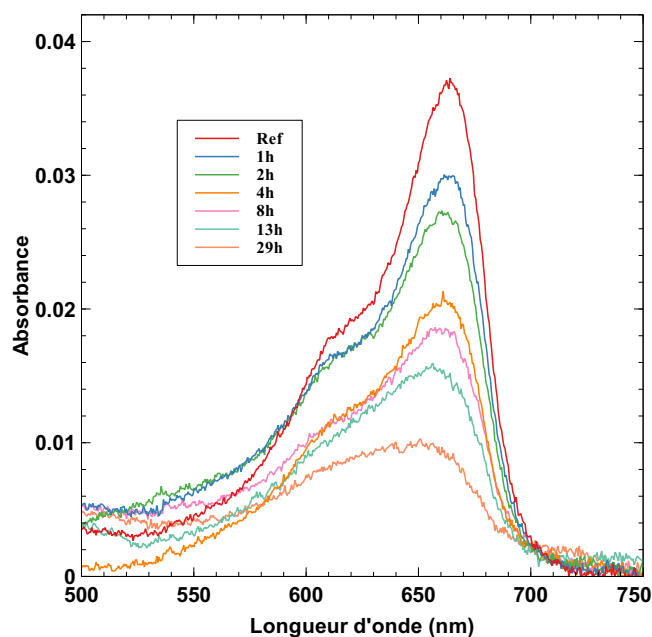


FIGURE 4.2 – Dégradation d’une solution de BM ($1 \mu\text{mol/L}$) au cours du temps sous exposition UV et en présence d’un échantillon de TiO_2 dense et plat (1 cm^2).

l’intensité du signal est diminuée, ceci de manière plus ou moins importante en fonction du photocatalyseur employé.

Nous remarquons que le cristal de rutile a la plus faible activité catalytique en comparaison avec les films minces élaborés au cours de l’étude. En comparant les deux dépôt plats, nous observons que le film poreux entraîne une dégradation plus rapide du bleu de méthylène que le film dense. Cela est cohérent avec le fait que la surface disponible du TiO_2 , où a lieu l’adsorption des molécules de bleu de méthylène, est plus importante dans le cas d’un film poreux plutôt que dense. Enfin, comme nous pouvions l’attendre, la dégradation la plus importante survient lors de l’exposition de la structure opale inverse de TiO_2 en raison d’une surface disponible et un nombre de sites actifs bien plus importants.

Au delà d’une certaine durée d’exposition qui varie selon le photocatalyseur employé, l’allure du spectre d’absorption commence à changer, principalement avec l’utilisation de la structure opale inverse. Ce phénomène est montré sur la figure 4.4 qui présente l’évolution du spectre d’absorption au cours de l’exposition en présence de l’échantillon opales inverses. Nous observons une décroissance plus importante du pic principal situé à 663 nm en comparaison avec la composante à 604 nm . Jusqu’à environ 5 heures d’exposition, l’intensité relative des deux bandes reste quasiment inchangée. Au delà de cette durée, nous pouvons remarquer que l’allure change, avec une très importante diminution du pic à 663 nm , à tel point que celui-ci a une intensité égale puis inférieure à celle du pic à 604 nm . L’analyse de cette évolution nous laisse penser que les molécules monomères de bleu de méthylène sont dégradées plus rapidement que les dimères.

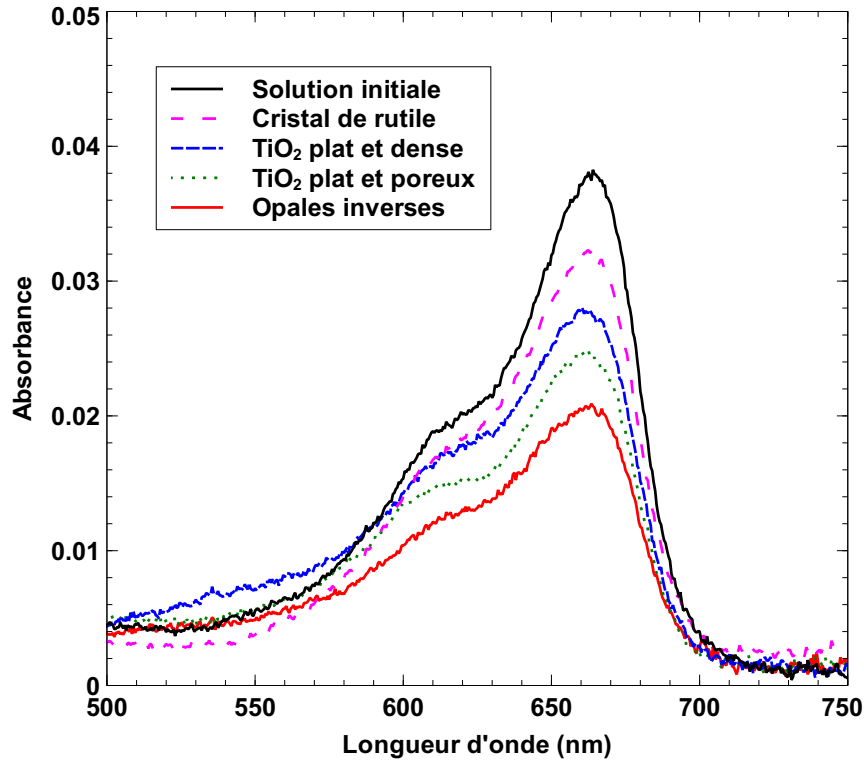


FIGURE 4.3 – Spectres d’absorbance de la solution de bleu de méthylène, initialement concentrée à $1 \mu\text{mol/L}$, après deux heures d’exposition aux ultraviolets en présence de quatre structures de TiO_2 pur : un cristal de rutile, un film dense, un film poreux et une structure opale inverse.

4.1.2 Étude de la cinétique de dégradation photocatalytique du bleu de méthylène

Afin d’analyser plus précisément l’influence du photocatalyseur sur la dégradation du bleu de méthylène, nous nous sommes intéressés à la cinétique de la réaction au cours du temps. Pour cela, l’évolution du pourcentage de dégradation du bleu de méthylène dans le temps a été étudiée. En considérant les molécules monomères du bleu de méthylène responsables de la coloration du composé, c’est l’évolution de la composante correspondante qui a été étudiée afin d’évaluer la dégradation du BM. Ce pourcentage de dégradation est défini par l’équation suivante :

$$\text{Dégradation (\%)} = (C_t/C_0) \cdot 100 \quad (4.1)$$

avec C_t la concentration de la solution de bleu de méthylène au temps t , et C_0 la concentration initiale. En corrélation avec la loi de Beer-Lambert, le rapport C_t/C_0 est équivalent au rapport A_t/A_0 avec A_t et A_0 égales aux absorbances mesurées au niveau du pic principal du spectre de bleu de méthylène à environ 663 nm aux temps t et $t = 0$ respectivement. Le résultat de la comparaison entre les dégradations du colorant en présence des quatre types de structures est présenté sur la figure 4.5.

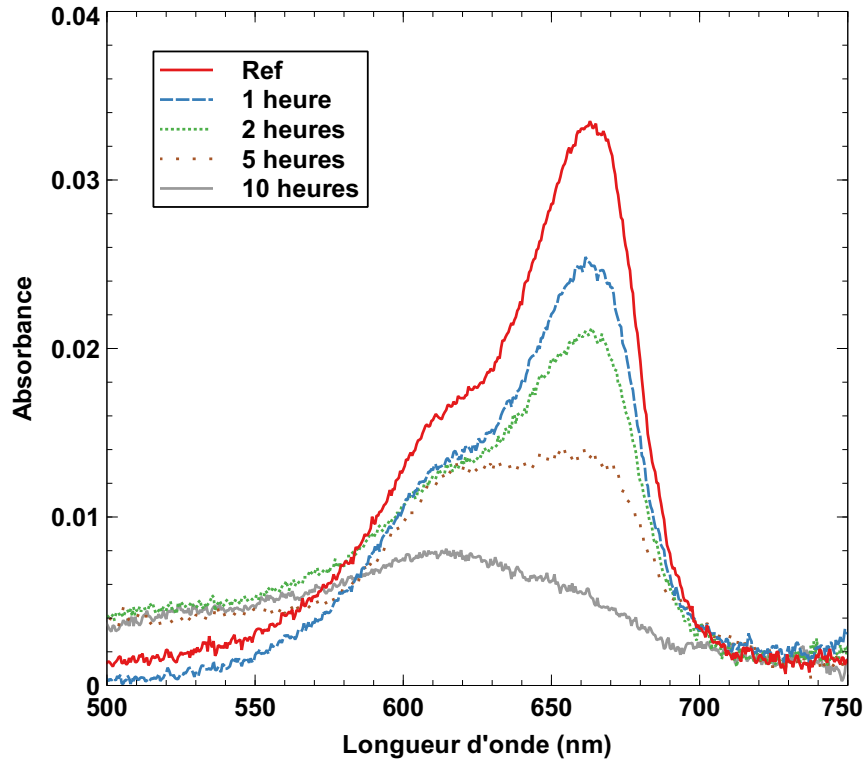


FIGURE 4.4 – Dégradation d’une solution de BM ($1 \mu\text{mol/L}$) au cours du temps sous exposition UV et en présence d’un échantillon opales inverses de TiO_2 (1 cm^2).

La dégradation du bleu de méthylène est beaucoup plus rapide lors de l’utilisation de la structure opale inverse en comparaison avec les autres photocatalyseurs. Après 2 heures d’exposition, environ 42 % de la solution a été dégradée ; et cela atteint approximativement 90 % après 10 heures en présence de l’échantillon opale inverse. Dans le cas des films plats dense et poreux, la dégradation varie, respectivement de 29 % et 24 % après 2 heures, à 67 % et 60 % après 10 heures. La dégradation la plus lente a lieu en présence du cristal de rutile avec moins de 40 % de dégradation après 10 heures.

L’évolution du pourcentage de dégradation du bleu de méthylène est étudiée en échelle logarithmique (figure 4.6). Celle-ci montre une variation linéaire pendant l’intégralité du temps d’exposition en présence de la structure opale inverse. Elle correspond à une réaction obéissant à une loi cinétique d’ordre 1 qui peut être décrit comme suit :

$$\ln \left(\frac{C_0}{C} \right) = k \cdot t \quad (4.2)$$

où k est la constante de vitesse apparente de réaction. Cela est en accord avec l’hypothèse que la réaction de dégradation est une réaction n’impliquant qu’une molécule élémentaire. Dans cette situation, la vitesse de réaction est proportionnel à la concentration du réactif [141, 142].

Dans le cas des autres photocatalyseurs, nous pouvons observer une variation linéaire jusqu’à environ 8 heures d’exposition, suivi d’une diminution de la pente de la droite correspondant à une variation linéaire plus lente. Différentes tentatives de corrélation entre cette allure de

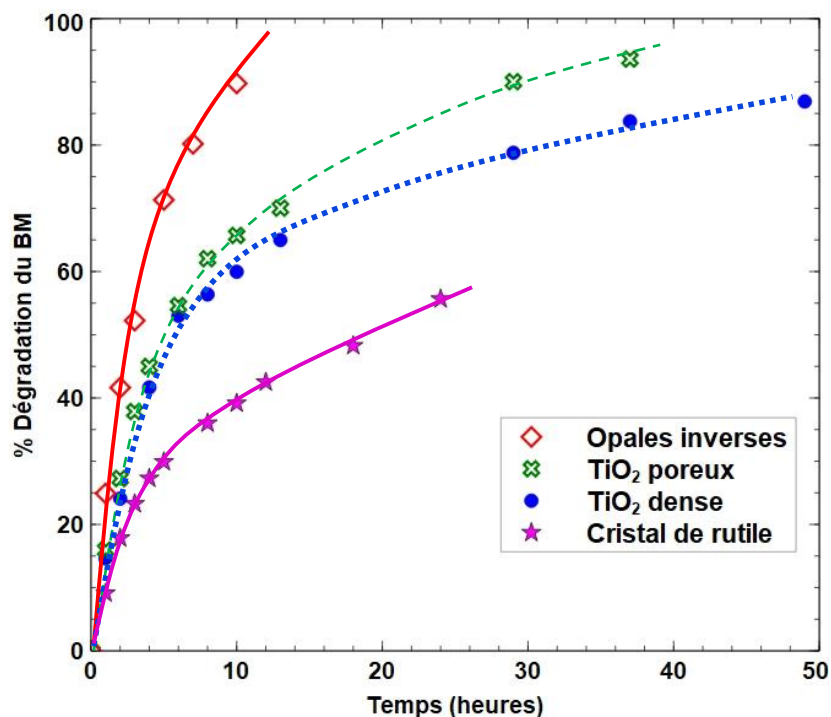


FIGURE 4.5 – Dégradation de la solution de bleu de méthylène initialement concentrée à $1 \mu\text{mol/L}$ au cours du temps en présence de 4 types de photocatalyseurs : opales inverses de TiO_2 , TiO_2 dense, TiO_2 poreux et cristal de rutile, sous exposition UV.

courbe et d'éventuelles réactions d'ordres différents de 1 ont été effectuées, mais n'ont pas amené à un résultat satisfaisant. Les valeurs de constantes de vitesse de réaction obtenues pour les différentes structures sont données dans la tableau 4.1. Pour la structure opale inverse, une seule valeur de constante de vitesse apparente est donnée; tandis que dans le cas des trois autres photocatalyseurs, il existe deux constantes de vitesse apparente : une avant et une après 8 heures d'exposition aux ultraviolets.

On peut remarquer qu'avant 8 heures de dégradation, la réaction ayant la plus faible constante de vitesse apparente a lieu en présence du cristal de rutile ($k_1 = 0,084 \text{ h}^{-1}$). Avec le film de TiO_2 dense et plat, le coefficient est environ 50 % plus important qu'avec le rutile ($k_1 = 0,127 \text{ h}^{-1}$). Dans le cas du film poreux, la constante est encore supérieure ($k_1 = 0,172 \text{ h}^{-1}$) au film dense. Avec le substrat opale inverse, on observe une constante de vitesse apparente beaucoup plus importante qu'avec tout autre structure morphologique ($k_1 = 0,249 \text{ h}^{-1}$).

Après 8 heures d'exposition, on remarque une forte diminution des constantes de vitesse apparente dans le cas des films plats (cristal de rutile, film dense et film poreux). En revanche, dans le cas de l'opale inverse, nous n'observons pas de diminution de la constante k , de 8 à 10 heures d'exposition. Après 10 heures de dégradation, le spectre d'absorption de la solution de bleu de méthylène n'est plus exploitable car le signal enregistré est trop faible.

Le ralentissement de la cinétique de dégradation peut être attribué aux effets de l'adsorption

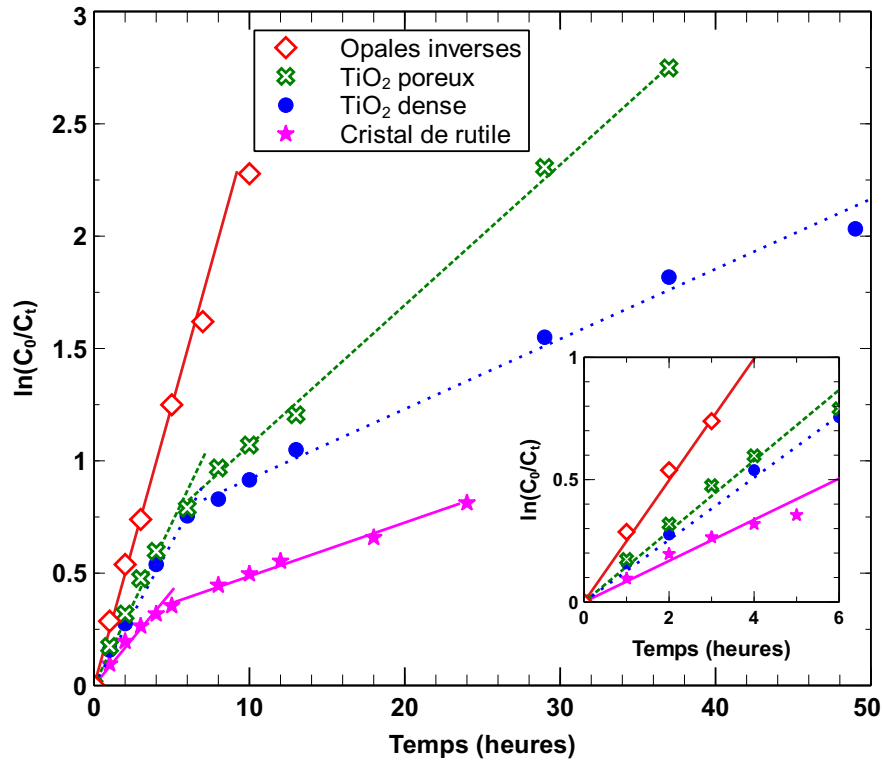


FIGURE 4.6 – Courbes cinétiques de la dégradation de la solution de bleu de méthylène initialement concentrée à $1 \mu\text{mol/L}$ au cours du temps en présence des 4 types de photocatalyseurs.

des produits de réactions à la surface du catalyseurs. La dégradation du bleu de méthylène en présence de TiO_2 est un cas de catalyse hétérogène, et plus particulièrement un processus de catalyse par contact. La réaction a lieu en trois temps : l'adsorption des molécules de réactifs sur la surface du catalyseur, la dégradation des molécules adsorbées et la désorption des produits de réaction. Dans une approche de régime stationnaire, en considérant que l'adsorption est quasiment à l'équilibre, la réaction de surface est le facteur limitant de la réaction. La constante de vitesse apparente peut alors s'écrire :

	Constante de vitesse apparente, k (h^{-1})	
Photocatalyseur	$t < 8 \text{ h}$	$t > 8 \text{ h}$
Cristal de rutile	$k_1 = 0.084 (\pm 0.005)$	$k_2 = 0.024 (\pm 0.008)$
Film TiO_2 dense	$k_1 = 0.127 (\pm 0.005)$	$k_2 = 0.034 (\pm 0.008)$
Film TiO_2 poreux	$k_1 = 0.172 (\pm 0.005)$	$k_2 = 0.089 (\pm 0.008)$
Opales inverses TiO_2	$k = 0.249 (\pm 0.005)$	

TABLE 4.1 – Constantes de vitesse apparentes de dégradation d'une solution de bleu de méthylène concentrée à $1 \mu\text{mol/L}$ en présence des différents photocatalyseurs sous exposition UV.

$$k = k_s \cdot \frac{K_{BM} \cdot C_{BM}}{1 + K_{BM} \cdot C_{BM}} \quad (4.3)$$

avec k la constante de vitesse apparente, k_s la constante de vitesse de réaction, K_{BM} la constante d'équilibre d'adsorption des molécules de bleu de méthylène et C_{BM} la concentration du bleu de méthylène.

La dégradation du bleu de méthylène conduit à l'apparition de plusieurs produits de réactions qui sont susceptibles de s'adsorber à la surface du photocatalyseur sur les mêmes sites actifs que les molécules de BM [6]. Dans le cas où les produits de dégradation s'adsorbent à la surface du catalyseur, la constante de vitesse apparente devient :

$$k = k_s \cdot \frac{K_{BM} \cdot C_{BM}}{1 + K_{BM} \cdot C_{MB} + K_p \cdot C_p} \quad (4.4)$$

avec K_p la constante d'équilibre d'adsorption des produits de réaction et C_p la concentration de ces produits de réaction.

Initialement, la concentration des produits en solution peut être négligée par rapport à la concentration du réactif. Le produit $K_{BM} \cdot C_{BM}$ est excédant par rapport à $K_p \cdot C_p$, et la constante de vitesse apparente est proportionnelle à la constante de vitesse de réaction, k_s .

Dans le cas de la structure opales inverses, on obtient la plus grande constante de vitesse apparente de dégradation de BM (Tableau 4.1), ce qui peut être expliqué par une plus grande surface disponible et donc un nombre de sites réactifs plus élevé. Pour les films plats et poreux, la constante de vitesse est supérieure à celle des films denses, en accord avec une surface disponible pour l'adsorption de BM plus importante.

Pour de plus longues durée de dégradation, lorsque la quantité de produits de réactions entre en compétition avec la quantité de réactif, la constante de vitesse de réaction est réduite. Dans le cas des opales inverses, ce phénomène n'est pas observé ce qui est en accord avec une surface disponible assez importante pour que les sites actifs ne soient pas encombrés par les produits de réaction. Pour les autres photocatalyseurs, la compétition entre réactifs et produits au niveau des sites actifs peut expliquer le ralentissement de la cinétique de dégradation pour des temps de réactions importants. Lorsque l'expression $K_p \cdot C_p$ devient le terme prédominant du dénominateur de la fraction de l'équation 4.4, la constante de vitesse apparente peut être approximée et devient :

$$k = k_s \cdot \frac{K_{BM} \cdot C_{BM}}{K_p \cdot C_p} \quad (4.5)$$

L'augmentation de la concentration de produits dans la solution, C_p entraîne la réduction de la vitesse de réaction. Le ralentissement moins important de la vitesse de réaction pour les films poreux en comparaison avec les films denses, au delà de 8 heures d'exposition, peut être interprété comme dû à la présence d'un nombre de sites actifs disponibles plus important pour ces films poreux, ce qui diminue l'importance du terme C_p .

4.2 Effet de l'incorporation de nanoparticules d'or sur les propriétés photocatalytiques de films de TiO_2

Des tests de dégradation de bleu de méthylène ont été effectués en présence des différentes structures composites TiO_2/Au afin d'observer les effets de l'incorporation de nanoparticules d'or dans TiO_2 sur ses propriétés photocatalytiques.

4.2.1 Résonance plasmonique des nanoparticules d'or

Dans un premier temps, nous avons procédé à des dépôts de TiO_2 pur et composite TiO_2/Au sur des substrats de quartz afin d'analyser par spectroscopie d'absorption l'influence du couplage entre le TiO_2 et les nanoparticules d'or sur l'absorbance du matériau. La couche mince de TiO_2 pur a été élaborée avec 700 cycles afin d'obtenir une épaisseur d'environ 100 nm. Pour le film composite, une première couche de TiO_2 de 85 nm d'épaisseur a été synthétisée, suivie de l'injection des nanoparticules d'or et enfin un recouvrement de celles-ci par une deuxième couche de TiO_2 de 15 nm environ. La mesure de l'absorption de l'or est effectuée avec une suspension de nanoparticules après une dilution par 10 de la solution mère dans l'éthanol. Les résultats sont présentés sur la figure 4.7.

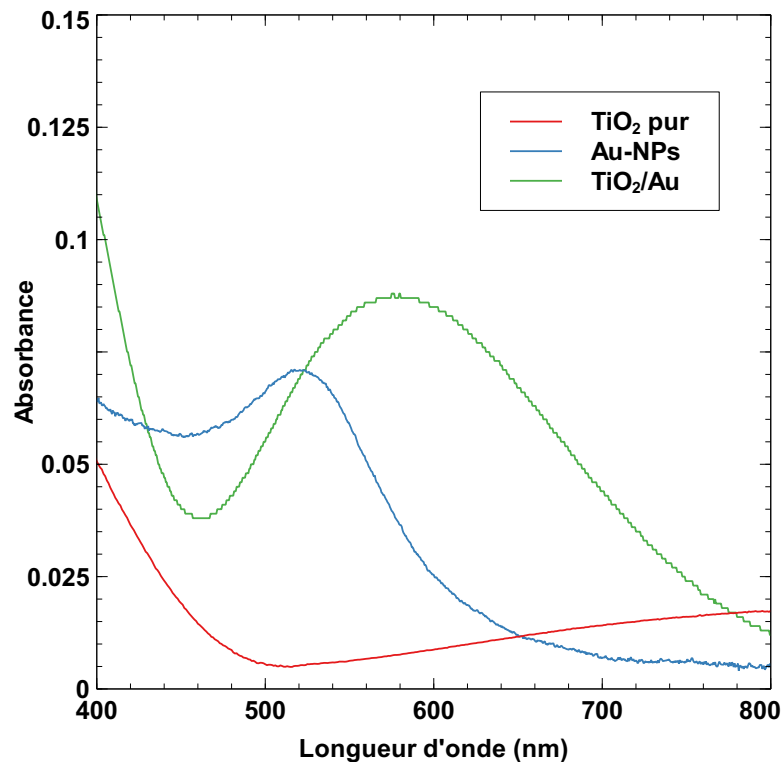


FIGURE 4.7 – Spectres d'absorption des couches minces de TiO_2 pur (rouge) et du composite TiO_2/Au (vert) déposées sur quartz, et de la suspension de nanoparticules d'or (bleu).

Nous pouvons observer que le film de TiO_2 n'absorbe que dans le domaine ultraviolet comme

décrit dans la partie 1.2.2. La suspension de nanoparticules d'or, elle, absorbe dans le visible et présente un pic d'absorption à 530 nm avec une largeur d'environ 80 nm, qui correspond à la résonance plasmonique des nanoparticules d'or.

Le spectre d'absorption des nanoparticules d'or peut être calculé à l'aide de la théorie de Mie [143] qui modélise la diffusion élastique d'une onde électromagnétique par des particules sphériques d'un diamètre de l'ordre de 0,1 à 10 fois la longueur d'onde λ de l'onde électromagnétique. Il est possible de calculer dans ce modèle les spectres d'extinction, d'absorption et de diffusion des nanoparticules en fonction de leur composition, leur taille et l'indice de réfraction du milieu environnant.

Dans notre cas, pour des nanoparticules de 5 nm de diamètre, et un faisceau lumineux dans le visible, on se trouve dans la limite de validité de ce modèle. Malgré cela, nous avons calculé les spectres d'extinction et de diffusion à l'aide du software disponible à la référence [143]. Les constantes optiques n (indice de réfraction) et k de l'or ont été prises de la référence [144]. Le spectre d'extinction pour des nanoparticules d'or dans l'éthanol ($n=1,36$) montre un pic à 524 nm, ce qui est en accord avec le spectre expérimental.

Pour des nanoparticules d'or de 5 nm de diamètre dans une matrice de TiO_2 anatase d'indice de réfraction 2,4 le calcul de Mie donne un déplacement de l'absorption vers le rouge. Ceci est dû à une modification de la densité de charges autour des nanoparticules lorsqu'elles sont en contact avec le semi-conducteur [79]. Cependant, le spectre calculé montre un pic à 630 nm, plus décalé dans le rouge que celui observé expérimentalement vers 580 nm. Ce résultat suggère que les nanoparticules de TiO_2 ne sont pas complètement noyées dans une matrice de TiO_2 avec un contact étroit entre les deux phases.

Le spectre d'absorption expérimental du film composite TiO_2/Au (Figure 4.7) montre également une montée de l'absorption dans l'UV plus forte que le film de TiO_2 de même épaisseur. Cela peut ajouter une contribution bénéfique des propriétés photocatalytiques des films de TiO_2 .

4.2.2 Activité photocatalytique des films plats TiO_2/Au sous UV

Comme expliqué dans la section 1.3.2.3, l'activité photocatalytique du TiO_2 est grandement améliorée lorsqu'il est associé à des nanoparticules de métaux nobles.

Sous irradiation dans le visible, ce sont les mécanismes mettant en jeu la résonance plasmonique qui sont exploités pour étendre l'activité photocatalytique de TiO_2 à ce domaine spectral. Sous irradiation UV, la résonance plasmonique n'est pas excitée. Le mécanisme photocatalytique qui est invoqué le plus souvent dans ce cas s'appuie sur l'absorption du rayonnement UV par TiO_2 , ce qui génère la formation de paires électron-trou dans TiO_2 . Les électrons promus à la bande de valence de TiO_2 migreraient vers les nanoparticules d'or donnant lieu à des nanoparticules chargées négativement. Ce processus diminuerait les recombinaisons électron-trou dans TiO_2 qui nuisent à l'activité photocatalytique [42, 76]. D'autre part, les nanoparticules

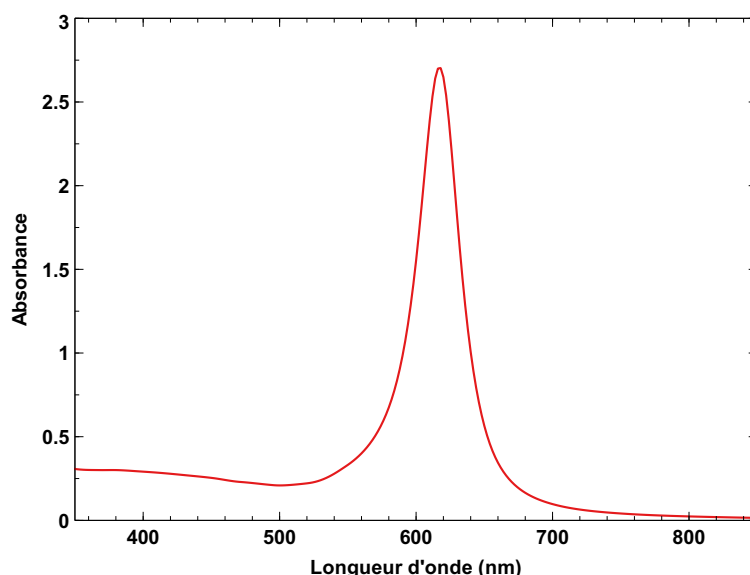


FIGURE 4.8 – Spectre d’absorption des nanoparticules d’or incorporées dans une matrice de TiO_2 , observé par simulation grâce à la théorie de Mie. Le spectre est obtenue pour des nanoparticules d’or de 5 nm de diamètre dans un milieu d’indice de réfraction égal à 2,4 (indice de réfraction de l’anatase).

de métaux nobles pourraient agir comme co-catalyseurs qui offrent des sites actifs avec des barrières d’activation réduites [42].

Afin d’étudier l’effet de l’incorporation des nanoparticules d’or dans des films plats et denses de TiO_2 , la dégradation du bleu de méthylène a été suivie sous irradiation UV de films de TiO_2 pur et de films composite TiO_2/Au . Les résultats obtenus au cours d’une vingtaine d’heures d’exposition aux UV d’un film composite TiO_2/Au sont donnés dans la figure 4.9.

Nous pouvons observer que l’évolution de l’allure du spectre d’absorption est similaire à celle observée lors de tests photocatalytiques des films de TiO_2 pur (Fig 4.2). Pour des temps courts d’exposition aux UV, l’allure du spectre varie peu, mais progressivement l’intensité relative du pic principal à 663 nm diminue face à celle du pic à 604 nm qui conduit à une bande large d’absorption dans le rouge jusqu’à environ 690 nm.

La figure 4.10 présente la comparaison des taux de dégradation du bleu de méthylène en fonction du temps sous irradiation UV en présence des échantillons TiO_2 dense et composite TiO_2/Au plat.

Dans un premier temps, jusqu’à environ 10 heures d’exposition aux UV, la cinétique de dégradation du bleu de méthylène est la même pour les deux types de photocatalyseurs. À ce stade de l’expérience, après 10 heures d’exposition UV, environ 60 % du bleu de méthylène a été dégradé.

En revanche, nous pouvons noter un changement de comportement au-delà de 10 heures. Le taux de dégradation devient rapidement supérieur en présence du film composite, l’écart entre les deux courbes se creusant au fil du temps. Dans le cas de TiO_2/Au , 20 heures suffisent

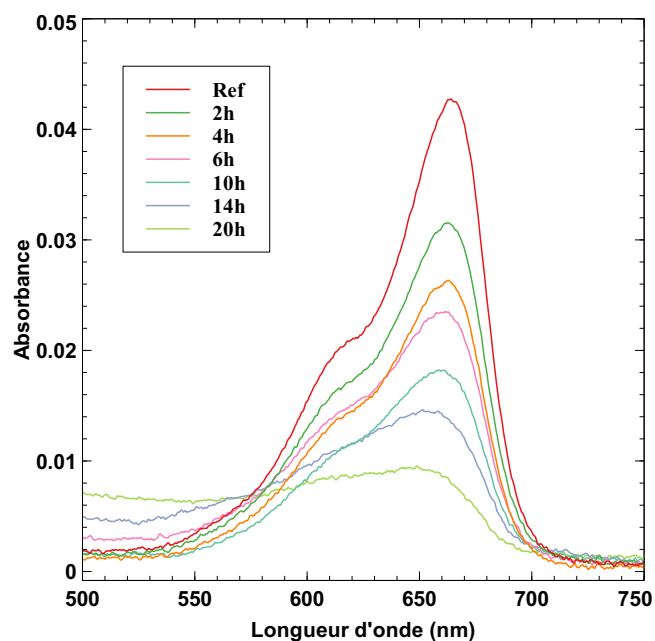


FIGURE 4.9 – Dégradation d’une solution de BM ($1 \mu\text{mol/L}$) au cours du temps sous exposition UV et en présence d’un film composite TiO_2/Au plat et dense (1 cm^2 , épaisseur $\text{TiO}_2 = 100 \text{ nm}$.)

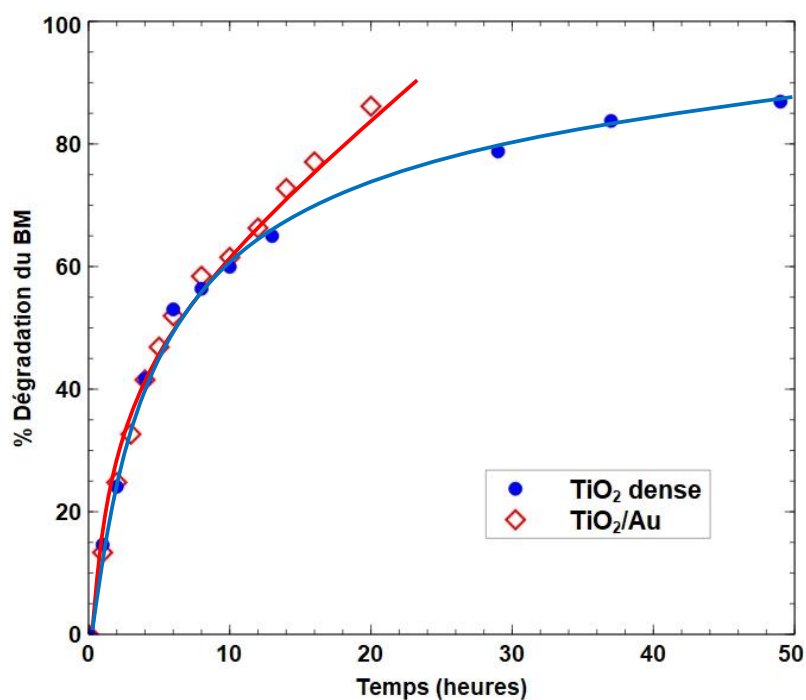


FIGURE 4.10 – Variation du taux de dégradation d’une solution aqueuse de bleu de méthylène initialement concentrée à $1 \mu\text{mol/L}$ au cours du temps d’exposition aux UV d’un film mince de TiO_2 plat et dense et d’un film composite TiO_2/Au .

à dégrader environ 85 % du bleu de méthylène ; tandis qu'il faut attendre près de 50 h pour atteindre le même taux de dégradation en utilisant le film dense de TiO_2 .

La variation avec le temps du taux de dégradation peut être corrélée avec la cinétique des réactions et donc les constantes de vitesse apparente de réaction. La figure 4.11 montre en échelle logarithmique la variation avec le temps du taux de dégradation du bleu de méthylène. Jusqu'à environ 8 h d'expositions aux UV, on observe pour le film de TiO_2 pur et pour le composite TiO_2/Au la même variation linéaire. La constante de vitesse apparente de réaction est $k_1=0,126 \text{ h}^{-1}$.

En revanche, après 10 heures d'exposition on peut observer que les deux courbes ne sont plus superposables. Dans les deux cas, il y a un ralentissement de la dégradation de bleu de méthylène, mais il est plus fort pour le film de TiO_2 pur. La constante de vitesse apparente de réaction se réduit de 73 % ($k_{c2} = 0,034 \text{ h}^{-1}$) pour TiO_2 pur, tandis qu'elle diminue d'environ 20 % pour le film composite TiO_2/Au ($k_{c1} = 0,098 \text{ h}^{-1}$). La vitesse de réaction apparente est presque 3 fois supérieure avec TiO_2/Au comparé à TiO_2 pur. Ce ralentissement de la dégradation de bleu de méthylène observé lors de l'utilisation d'un film plat et dense de TiO_2 a été attribué précédemment à l'adsorption des produits de dégradation à la surface de TiO_2 , ce qui provoque un encombrement des sites actifs disponibles. La présence de nanoparticules d'or dans le cas du film composite semble modifier cette situation. Les électrons transférés depuis la bande de conduction de TiO_2 donnent lieu à des nanoparticules chargées négativement, ce qui peut affecter l'adsorption de produits de dégradation.

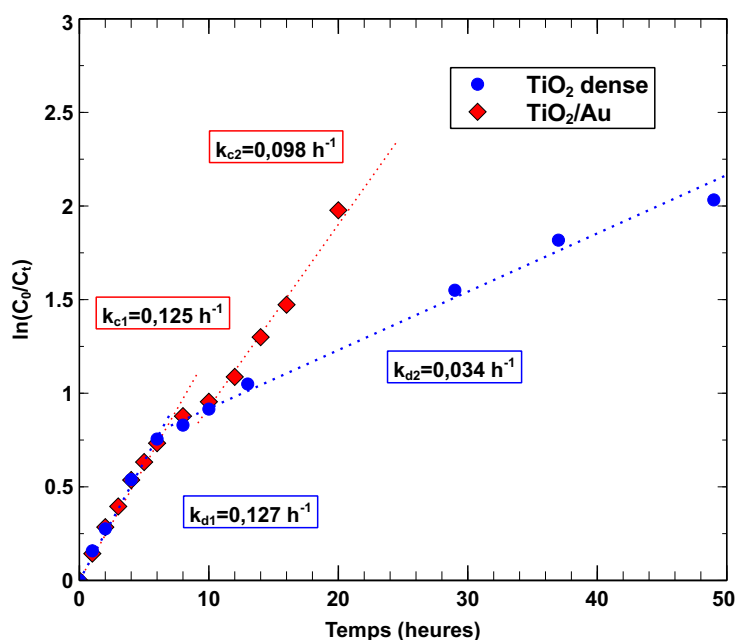


FIGURE 4.11 – Cinétiques de la dégradation d'une solution de bleu de méthylène initialement concentrée à $1 \mu\text{mol/L}$ en présence d'un film de TiO_2 pur et d'un film composite TiO_2/Au . Les constantes de vitesse apparente de réaction sont affichées pour chaque partie de la courbe avec k_c pour le film composite et k_d le film dense de TiO_2 .

4.2.3 Activité photocatalytique de films opales inverses de TiO_2/Au sous exposition UV

La dégradation du bleu de méthylène a été menée utilisant comme photocatalyseur un film opale inverse de TiO_2/Au . L'objectif est de comparer son activité photocatalytique à celle des films opales inverses de TiO_2 pur.

L'exposition aux ultraviolets a duré seulement 7 heures en raison d'une dégradation très rapide du bleu de méthylène. La variation du taux de dégradation au cours du temps est présenté sur la figure 4.12 pour les deux types de photocatalyseurs. La dégradation du bleu de méthylène est bien plus rapide en présence du film composite, dès les premières heures d'exposition. Après une heure, le taux de dégradation est d'environ 33 % avec le film composite, tandis qu'il est de 25 % avec le film de TiO_2 pur. L'écart augmente au cours du temps jusqu'à 6 heures, temps pour lequel on atteint un taux de dégradation supérieur à 90 % avec le film composite, et environ 70 % avec le film de TiO_2 pur.

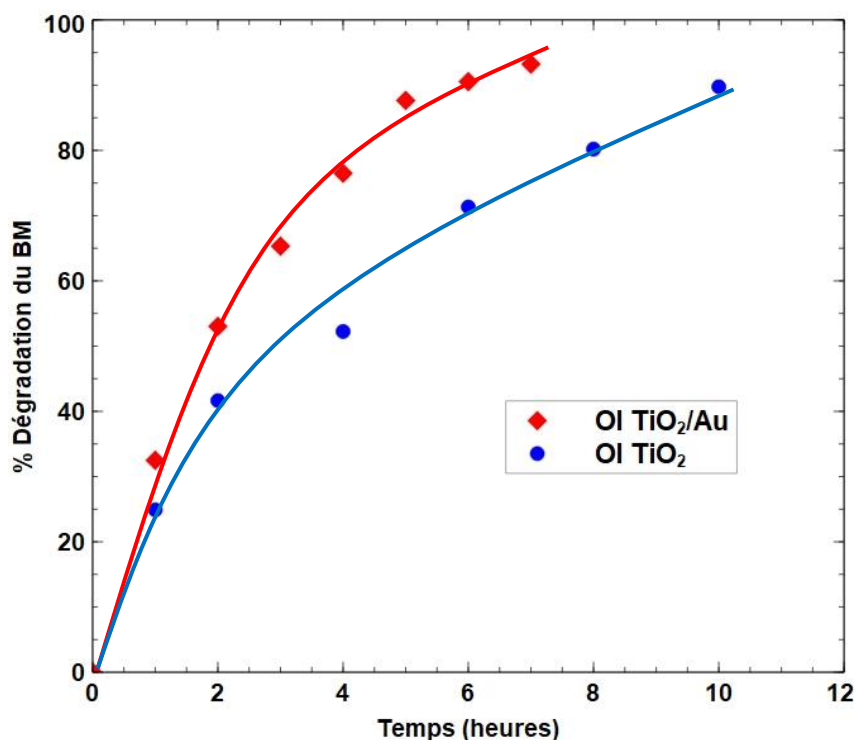


FIGURE 4.12 – Taux de dégradation de la solution de bleu de méthylène initialement concentrée à $1 \mu\text{mol/L}$ au cours du temps en présence d'un film opale inverse de TiO_2 et de celui opale inverse composite TiO_2/Au .

La comparaison des cinétiques de réaction est présentée sur la figure 4.13.

Nous remarquons que la constante de vitesse apparente de réaction est environ 50 % plus élevée dans le cas du film opale inverse composite qu'avec l'opale inverse de TiO_2 ($k_c = 0,381 \text{ h}^{-1}$ et $k_p = 0,249 \text{ h}^{-1}$, respectivement). Cette différence montre que les nanoparticules d'or

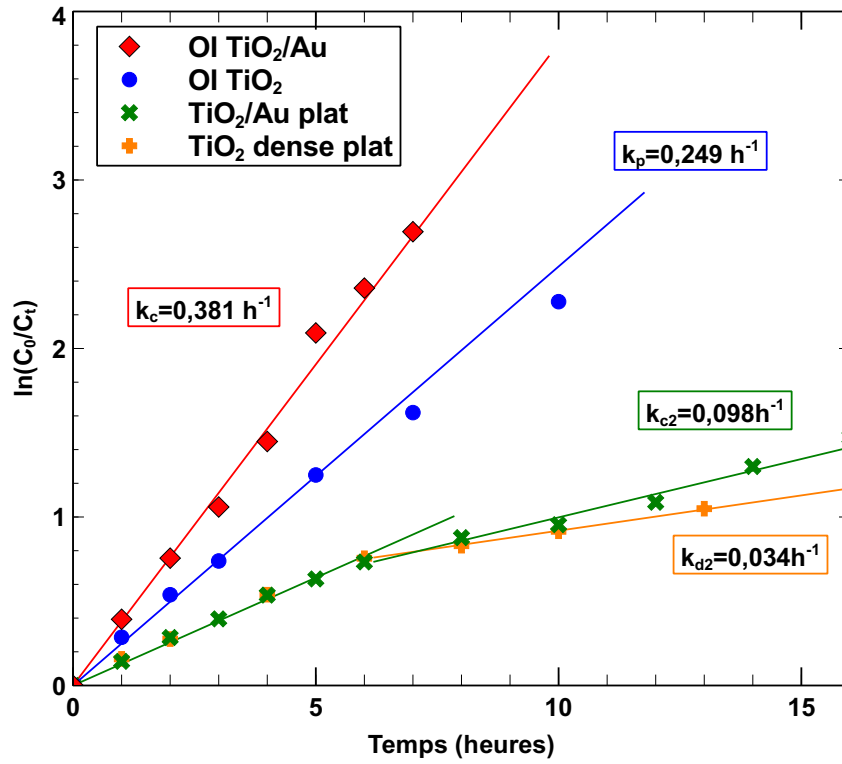


FIGURE 4.13 – Cinétiques de la dégradation de la solution de bleu de méthylène initialement concentrée à $1 \mu\text{mol/L}$ au cours du temps en présence des films opale inverse de TiO_2 pur et du composite TiO_2/Au ainsi que des films plats de TiO_2 pur et composite TiO_2/Au . Les constantes de vitesse apparente de réaction sont affichées pour chaque partie de la courbe avec “ k_c ” pour le film composite opale inverse, “ k_p ” pour le film opale inverse de TiO_2 , “ k_{c2} ” pour le composite TiO_2/Au plat et “ k_{d2} ” pour le film plat TiO_2 pur.

jouent un rôle actif dans la dégradation photocatalytique du colorant. Comme nous l’avons vu dans la partie 4.1.2, dans le cas des films opale inverse, l’encombrement des sites actifs n’a que peu d’importance en raison d’une surface disponible pour les réactions de dégradation très importante.

Sous irradiation UV, les nanoparticules d’or ne sont pas excitées dans leur résonance plasmonique, mais elles peuvent capter des électrons promus à la bande de conduction de TiO_2 , ce qui réduit les recombinaisons électron-trou et augmente ainsi l’activité photocatalytique de TiO_2 . Les nanoparticules d’or peuvent agir aussi comme co-catalyseurs qui offrent des sites actifs avec des barrières d’activation réduites. Ces mécanismes permettent d’expliquer la plus grande vitesse apparente de réaction observée pour les films opaques inverse composite (Figure 4.11) par rapport aux films opaques inverses de TiO_2 pur.

4.2.4 Tests préliminaires sous irradiation visible

La poursuite de l'étude de ces films composites TiO_2/Au passe par la réalisation de tests photocatalytiques de dégradation du bleu de méthylène sous exposition à un rayonnement dans le domaine du visible comme expliqué dans la section 2.4.5. Le but est d'étudier l'effet de l'absorption due à la résonance plasmonique des nanoparticules d'or dans TiO_2 .

Des premiers tests de dégradation du bleu de méthylène ont été menés en utilisant comme photocatalyseurs les différents films de TiO_2 purs et composites que cela soit les couches planes ou les opales inverses.

En préambule, il faut rappeler que le bleu de méthylène a une large bande d'absorption dans le visible de 500 à 700 nm (voir figure 2.12). On peut donc faire l'hypothèse que cette absorption conduit à une dégradation naturelle de celui-ci lors d'une exposition à la lumière dans le domaine du visible.

Il a donc fallu dans un premier temps évaluer cette dégradation naturelle et en prendre compte pour comparer avec la dégradation en présence des différents photocatalyseurs. Le pourcentage de dégradation du BM en présence des différents photocatalyseurs est présenté sur la figure 4.14. Si l'on s'intéresse à la dégradation naturelle sans photocatalyseur, on atteint environ 78% de dégradation après 14 heures d'exposition, signe que l'absorption du BM dans le visible perturbe l'évaluation de l'activité photocatalytique des différents types de film.

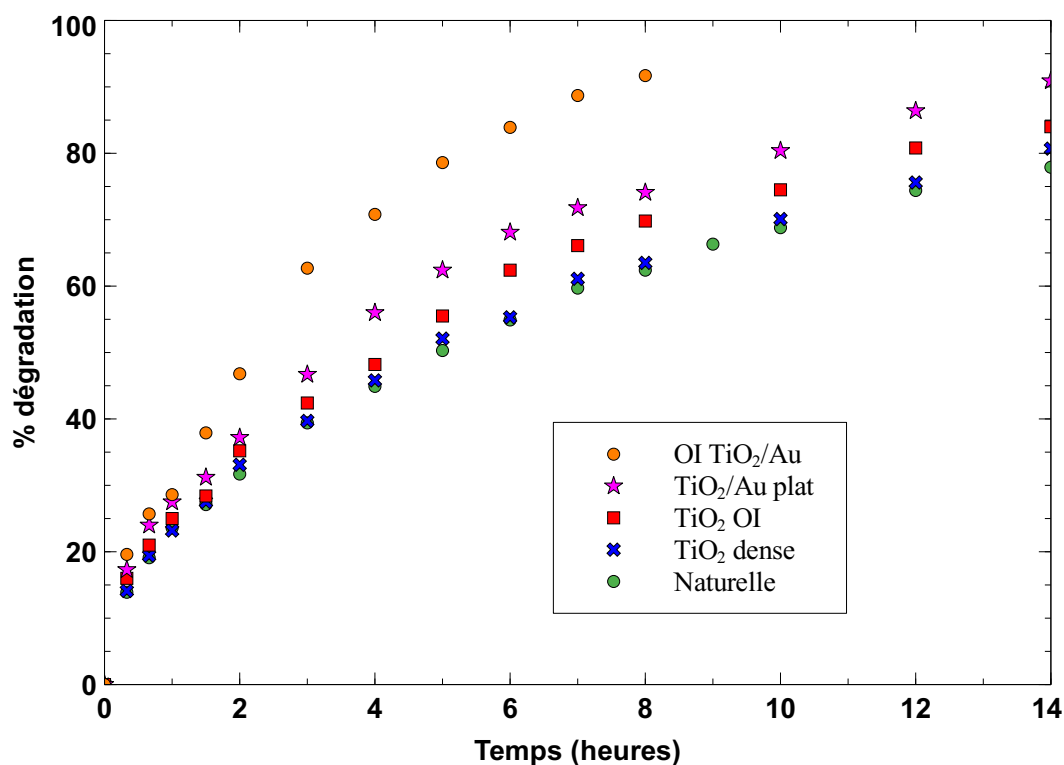


FIGURE 4.14 – Tests de dégradation de la solution de bleu de méthylène initialement concentrée à $1 \mu\text{mol/L}$ sous irradiation visible avec les différents photocatalyseurs.

La comparaison des courbes de dégradation en présence de TiO_2 et la dégradation naturelle montre que l'utilisation du photocatalyseur n'a pas d'impact sur la dégradation du BM, comme l'on pouvait s'y attendre étant donné que TiO_2 est très faiblement activé sous irradiation visible. En utilisant le film opale inverse de TiO_2 , on remarque une très légère augmentation de la dégradation au cours du temps avec environ 84% de dégradation atteint après 14 heures d'exposition. Cette différence s'explique par la très grande surface du film par rapport au film plat qui permet de mettre en évidence une faible activation du matériau dans le visible.

Les échantillons qui nous intéressent le plus sont les films composites car ils permettent d'observer les effets du couplage TiO_2/Au . En présence du film plat composite, la dégradation du BM atteint plus de 90% après 14 heures tandis que ce même pourcentage de dégradation est obtenu après seulement 7 heures d'exposition avec le film opale inverse composite. On peut en conclure que le couplage TiO_2/Au améliore les propriétés photocatalytiques du film.

Ces résultats trouvent leur explication dans l'effet du couplage entre TiO_2 et les nanoparticules d'or comme cela a été expliqué dans le premier chapitre (1.3.2.3.2). Les nanoparticules d'or sont excitées lors de l'exposition dans le visible, entraînant la formation de charges e^-/h^+ au sein de celles-ci. Les électrons peuvent migrer vers le film de TiO_2 en contact direct avec les particules d'or, et se placer dans la bande de conduction de TiO_2 . Ils peuvent alors contribuer au processus de dégradation de BM de la même manière que lors de l'exposition dans l'ultra-violet. De plus, les charges h^+ générées dans les nanoparticules d'or pourraient aussi contribuer à la dégradation du BM en formant des groupement radicaux qui oxyderont les composés organiques comme expliqué dans la section 1.1.1. On peut alors définir les nanoparticules comme "co-catalyseurs" qui participent activement à la réaction de dégradation.

La cinétique de dégradation a été étudiée et est présentée sur la figure 4.15 :

Comme attendu, la cinétique de réaction en présence du film plat de TiO_2 pur est similaire à celle de la dégradation naturelle avec une constante de vitesse apparente $k_{dense} = 0,111 \text{ h}^{-1}$ contre $k_{natu} = 0,101 \text{ h}^{-1}$. Dans le cas du film opale inverse de TiO_2 , on observe une constante de vitesse apparente $k_{OI} = 0,129 \text{ h}^{-1}$ et donc une vitesse de dégradation supérieure d'environ 28%, preuve que le TiO_2 n'a que peu d'effet sur la dégradation du BM lors d'une exposition dans le visible.

Avec le film plat composite, la vitesse de réaction est environ 57% plus importante que dans le cas de la dégradation naturelle ($k_{comp} = 0,157 \text{ h}^{-1}$). La cinétique de dégradation maximale est obtenue avec le film composite avec une constante de vitesse apparente $k_{OIcomp} = 0,280 \text{ h}^{-1}$. L'effet du couplage des nanoparticules d'or combiné avec la très grande surface de l'échantillon conduit à une dégradation très importante du BM lors d'une exposition au visible.

Ces résultats sont très encourageants mais devront être étudiés de manière approfondie afin de mieux comprendre les mécanismes responsables de cette dégradation accrue, ainsi que le rôle de la structure opale inverse comme cristal photonique, et l'influence de la taille des nanoparticules d'or et de leur densité surfacique (ou volumique) dans le composite.

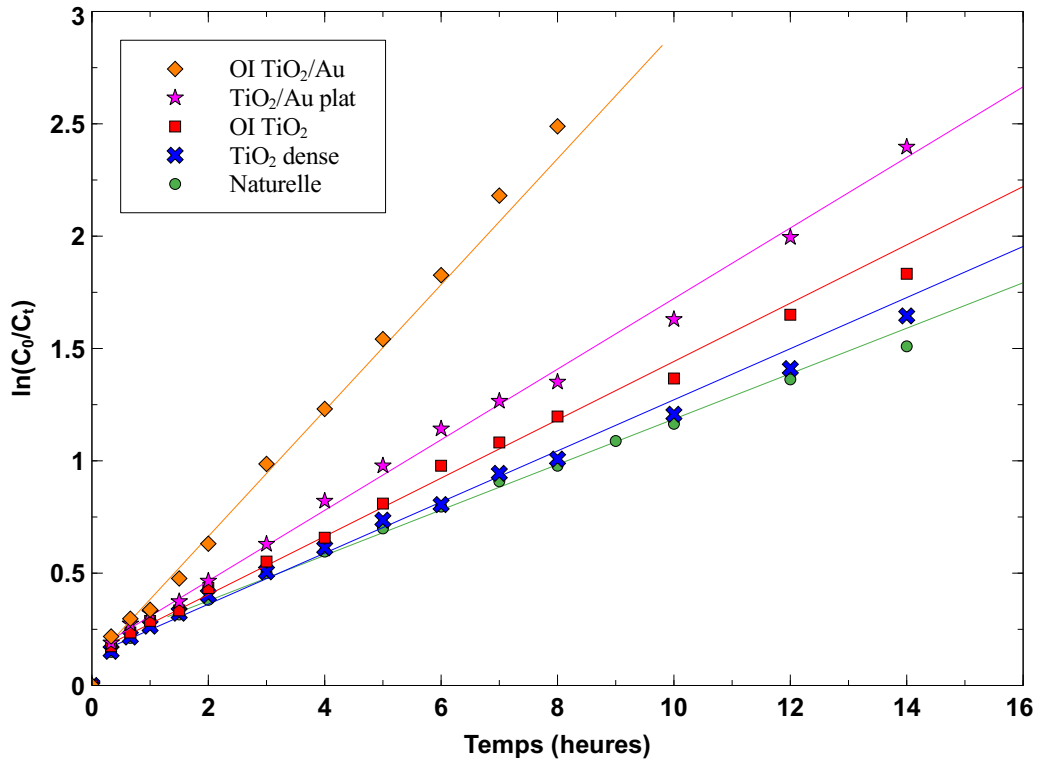


FIGURE 4.15 – Courbes cinétiques de la dégradation de la solution de bleu de méthylène initialement concentrée à $1 \mu\text{mol/L}$ sous irradiation visible avec les différents photocatalyseurs.

4.3 Conclusions

La dégradation du bleu de méthylène en solution aqueuse par l'action photocatalytique des différents types de films à base de TiO_2 élaborés dans ce travail a été étudiée afin d'évaluer leur activité photocatalytique.

Dans un premier temps, l'effet de morphologie et de la compacité des films a été analysé en comparant les cinétiques de dégradation de bleu de méthylène en présence d'un monocristal de rutile, et des films de TiO_2 dense, de TiO_2 poreux et d'opales inverses de TiO_2 sous exposition UV. Les films opales inverses donnent lieu à la cinétique de dégradation la plus rapide, tandis que la plus lente est obtenue avec le monocristal de rutile. Les films poreux ont une activité photocatalytique légèrement supérieure aux films denses. Ces résultats sont en accord avec la différence attendue de la surface spécifique des catalyseurs en fonction de la morphologie et de la compacité des films.

Après 2 h d'exposition UV, la dégradation du bleu de méthylène est d'environ 42 % pour les films opales inverses, alors qu'elle est d'environ 29 % pour les films plans poreux, 24 % pour les films plans denses, et seulement 18 % pour le monocristal de rutile. La photodégradation du bleu de méthylène a atteint 90 % après 10 h en utilisant des films opales inverses comme catalyseur, ce qui est 35 % de plus que ce qui est obtenu avec des films plans poreux. Les pourcentages inférieurs de dégradation de bleu de méthylène, 60 et 40 %, ont été obtenus

respectivement avec des films de TiO_2 dense et le monocristal de rutile, respectivement.

Pour les films opales inverses, il a été démontré que la cinétique de dégradation suit une loi de premier ordre jusqu'à 10 h d'irradiation UV. Pour les autres catalyseurs, la cinétique de dégradation correspond à une loi de premier ordre jusqu'à environ 8 h d'irradiation UV. La constante apparente du taux de réaction dans ce domaine est légèrement plus élevée pour les films plans poreux que pour les films denses. Au-delà de 10 h, la cinétique de dégradation est ralentie, principalement pour les films denses et le monocristal de rutile. Cet effet a été attribué à l'adsorption des produits de dégradation à la surface du catalyseur, ce qui conduit à un encombrement des sites actifs. Pour les films opales inverses la surface réactionnelle disponible est nettement supérieure aux films plats, ce qui minimise cet effet.

En conclusion, les films opales inverses correspondent favorablement à la stratégie d'augmentation de l'activité photocatalytique de TiO_2 par une augmentation de la surface spécifique du photocatalyseur et donc du nombre de sites actifs.

Dans un deuxième temps, l'incorporation de nanoparticules d'or dans TiO_2 a montré aussi un effet bénéfique sur la photodégradation de bleu du méthylène sous exposition UV. Pour des films plats et denses, la cinétique de dégradation du colorant jusqu'à environ 8 h d'exposition UV n'est pas modifiée par l'incorporation des nanoparticules d'or dans TiO_2 . Par contre, au-delà de 8 h, la forte diminution de la vitesse de dégradation observée avec les films de TiO_2 pur se révèle trois fois et demie plus faible que dans le cas des films composites. Ce ralentissement avait été attribué à l'adsorption des produits de dégradation sur les sites actifs à la surface de TiO_2 . La présence de nanoparticules d'or sous irradiation UV pourrait agir sur l'adsorption des produits de réactions, et ainsi libérer les sites actifs à la surface de TiO_2 .

Le bénéfice induit par l'incorporation de nanoparticules d'or est encore plus important dans le cas des films opales inverses de TiO_2 . Dans ce cas, la cinétique de dégradation est plus rapide que pour les films plats et on n'observe pas le ralentissement indiqué précédemment. La constante de vitesse apparente de réaction est 50 % plus élevée pour les films opales inverses composite comparé à celle des films de TiO_2 pur. Pour les premiers, le taux de dégradation atteint ainsi 90 % en seulement 5 h d'exposition UV. Sous irradiation UV, les nanoparticules d'or ne sont pas excitées dans leur résonance plasmonique, mais elles peuvent capter des électrons promus à la bande de conduction de TiO_2 , ce qui réduit les recombinaisons électron-trou dans TiO_2 .

Les résultats d'une étude préliminaire montre une dégradation naturelle importante du bleu de méthylène sous irradiation visible, du fait de l'absorption de la molécule dans ce domaine de longueurs d'onde. Les films de TiO_2 purs n'augmentent pas la vitesse de dégradation du BM, du fait de la faible activation du semi-conducteur dans le visible. En revanche, l'utilisation des films composites mènent à une dégradation accrue avec l'excitation des nanoparticules d'or lors de l'irradiation. Les électrons vont migrer vers le TiO_2 et le processus de photocatalyse peut alors se produire. Les meilleurs résultats sont obtenus avec le film opales inverse composite en raison de sa grande surface spécifique, multipliant les sites actifs disponibles, lieux des processus

de dégradation.

En conclusion, l'effet combiné d'une grande surface spécifique et du couplage TiO_2/Au dans les films opales inverses composite confirme les perspectives initiales de cette étude pour l'amélioration des propriétés photocatalytiques des films de TiO_2 .

Conclusions et Perspectives

L'objectif de cette thèse a été d'améliorer les performances photocatalytiques de films de TiO_2 grâce à la synthèse de films minces micro-/nanostructurés qui conjuguent deux stratégies complémentaires : l'augmentation de la surface disponible pour les réactions photocatalytiques et le couplage entre une matrice de TiO_2 et des nanoparticules d'or. La dégradation de colorants organiques dans l'eau a été étudiée pour évaluer le bénéfice obtenu par ces deux approches sur l'activité photocatalytique des films minces de TiO_2 .

La photocatalyse étant un phénomène de surface, la stratégie basée sur une augmentation de la surface disponible pour les réactions de dégradation photocatalytique est pleinement justifiée. Pour cela, différentes structures morphologiques, allant des films plats plus ou moins poreux à des opales inverses, ont été élaborées et comparées en suivant la dégradation du bleu de méthylène dans l'eau sous exposition ultraviolette du photocatalyseur.

La technique ALD (Atomic Layer Deposition) a été utilisée pour la synthèse de tous les échantillons. Elle permet d'élaborer des films très minces avec un excellent contrôle de l'épaisseur allant de quelques nanomètres à quelques dizaines de nanomètres y compris sur des substrats de morphologie complexe.

Le choix du dioxyde de titane comme matériau objet de cette étude se justifie en raison de ses propriétés photocatalytiques et de sa bonne stabilité chimique. Cependant, le spectre d'absorption de TiO_2 ne couvre qu'une faible partie du spectre du rayonnement solaire, notamment dans le domaine ultraviolet. Pour remédier à cela, l'approche basée sur l'incorporation de nanoparticules d'or dans une matrice de TiO_2 s'appuie sur les nombreuses études qui ont montré une nette amélioration de l'activité photocatalytique de TiO_2 lors de son exposition à la lumière visible, mais aussi ultraviolette. Différents mécanismes ont été proposés dans la littérature pour expliquer cet effet bénéfique, notamment l'injection directe de charges qui s'apparente au mécanisme de photo-sensibilisation, et le renforcement du champ proche lié au champ électrique associé à l'accumulation de charge à la surface du métal. Ces mécanismes entrent en jeu lors de l'excitation de la résonance plasmonique qui se situe dans le domaine visible, mais les effets bénéfiques de l'introduction de nanoparticules de TiO_2 ont aussi été rapportés sous excitation UV. Dans cette thèse, c'est l'exposition ultraviolette qui a été privilégiée dans un premier temps.

La synthèse de films composites incorporant des nanoparticules d'or dans une matrice de TiO_2 a été réalisée en utilisant des nanoparticules d'or pre-formées. La distribution en taille des

nanoparticules et donc leurs propriétés plasmoniques peuvent ainsi être contrôlées aisément. Ici, ce sont des suspensions commerciales de nanoparticules d'or de 5 nm de diamètre qui ont été utilisées. Leur résonance plasmonique se situe autour de 530 nm. Un des challenges majeurs de ce travail a été de maîtriser l'incorporation de nanoparticules d'or dans des films de TiO_2 en utilisant le dispositif ALD.

Une étape préliminaire aux études de cette thèse a été d'optimiser les différents paramètres de dépôt de TiO_2 par ALD sur des substrats de silicium monocristallin (100) en modifiant en particulier les temps d'injection des précurseurs ainsi que les temps de purges nécessaires entre deux injections. La température a été fixée à 90 °C afin de pouvoir utiliser des substrats sensibles à la chaleur comme les billes de polystyrène utilisées comme gabarit pour la synthèse de films opale inverse. Cela a permis d'obtenir des films compacts, homogènes et de contrôler parfaitement leur épaisseur, ce qui a été vérifié par microscopie électronique à balayage et par profilométrie. Les conditions expérimentales utilisées pour l'élaboration des films de TiO_2 sont données dans le deuxième chapitre de ce mémoire.

La structure et la nature chimique des films synthétisés ont été analysées par spectroscopie Raman et par XPS. Les résultats sont détaillés dans le troisième chapitre du mémoire. Les films obtenus sont constitués de TiO_2 stœchiométrique mais amorphe ce qui est cohérent avec la faible température imposée lors de la synthèse. Ces films ont été recuits à 380 °C pendant 3 heures sous vide afin d'obtenir leur cristallisation dans la phase anatase de TiO_2 qui présente les meilleures propriétés photocatalytiques. Les analyses par spectroscopie Raman ont confirmé la formation de cette phase à l'issue du recuit.

Les mêmes conditions de dépôt ont été utilisées pour l'élaboration de films très poreux sur silicium. Un prétraitement de la surface par une injection d'eau dans la chambre de réaction a été mis au point pour modifier les conditions de croissance du film. Les observations par MEB reportées dans le troisième chapitre du mémoire montrent une structure très poreuse qui est conservée après le recuit à 380 °C.

La synthèse de films opaques inverses a été réalisée suivant le même protocole mais en utilisant un gabarit constitué par un film ordonné de billes de polystyrène de 500 nm de diamètre. Un dépôt par ALD d'environ 35 nm d'épaisseur a permis de recouvrir toutes les surfaces disponibles. Les observations MEB montrent une structure constituée de sphères creuses de TiO_2 suite à la combustion du polystyrène au cours du recuit à 380 °C. Les points de contact entre les billes de polystyrène dans le gabarit ne sont pas recouverts et donnent lieu à des canaux entre les sphères. Les analyses XPS ont montré la formation de TiO_2 stœchiométrique avec une légère augmentation de la composante liée aux liaisons O-H au niveau du pic O1s en raison d'une surface bien plus importante que pour les couches déposées directement sur un substrat de silicium.

L'activité photocatalytique de ces différents types de films avec une exposition UV a été étudiée par le suivi de la photo-dégradation de bleu de méthylène. Les résultats sont donnés dans la première partie du quatrième chapitre. Les films opaques inverses présentent la cinétique

de dégradation la plus rapide, tandis que la plus lente est obtenue avec le monocristal de rutile. Les films poreux ont une activité photocatalytique légèrement supérieure aux films denses. Ces résultats sont en accord avec la différence attendue de la surface spécifique des catalyseurs en fonction de la morphologie et de la compacité des films.

Pour les films opaques inverses, il a été démontré que la cinétique de dégradation suit une loi de premier ordre jusqu'à 10 h d'irradiation UV. Pour les autres catalyseurs, la cinétique de dégradation correspond à une loi de premier ordre jusqu'à environ 8 h d'irradiation UV. La constante apparente du taux de réaction dans ce domaine est légèrement plus élevée pour les films plans poreux que pour les films denses. Au-delà de 10 h, la cinétique de dégradation est ralentie, principalement pour les films denses et le monocristal de rutile, ce qui est probablement dû à l'encombrement des sites actifs par les produits de dégradation.

Ces résultats valident l'intérêt des films opaques inverses dans une stratégie d'augmentation de l'activité photocatalytique des films de TiO_2 grâce à l'augmentation de la surface spécifique du photocatalyseur et donc du nombre de sites actifs.

La deuxième approche développée dans cette thèse pour améliorer l'activité photocatalytique des films de TiO_2 a été l'élaboration de films composites incorporant des nanoparticules d'or dans une matrice de TiO_2 . Pour cela, un protocole permettant le dépôt de nanoparticules d'or dans le dispositif ALD entre deux étapes de dépôt de TiO_2 a été mis au point. L'utilisation d'une suspension de nanoparticules d'or pré-synthétisées permet d'avoir un bon contrôle sur la distribution en taille des nanoparticules et leurs propriétés plasmoniques. Pour des nanoparticules d'or de 5 nm de diamètre entourées par une matrice de TiO_2 la résonance plasmonique se situe vers 580 nm.

Afin d'étudier l'effet de l'incorporation des nanoparticules d'or dans des films de TiO_2 , la dégradation du bleu de méthylène a été suivie sous irradiation UV.

Pour les films plats et denses composites TiO_2 -Au, la cinétique de dégradation du bleu de méthylène pour des temps courts, inférieurs à 8 h, est similaire à celle obtenue en absence de nanoparticules d'or. Mais pour des temps plus longs, le fort ralentissement de la dégradation observé pour les films de TiO_2 pur se réduit d'un facteur 3 pour les films composites.

Enfin, les deux stratégies proposées pour l'amélioration des propriétés photocatalytiques des films de TiO_2 ont été combinées lors de la synthèse de films composite opaques inverses. Les tests photocatalytiques de dégradation du bleu de méthylène lors de l'exposition aux ultraviolets montrent l'effet très bénéfique de cette combinaison. La constante de vitesse apparente de la réaction est 50 % plus élevée pour les films opaques inverses composite par rapport à celle des films de TiO_2 pur. Sous irradiation UV, les mécanismes mettant en jeu la résonance plasmonique des nanoparticules d'or ne sont pas actifs, mais les nanoparticules peuvent capter des électrons promus dans la bande de conduction de TiO_2 . Ceci réduit les recombinaisons électron-trou et augmente ainsi l'activité photocatalytique de TiO_2 . Il est possible que les nanoparticules agissent également comme co-catalyseurs qui offrent des sites actifs avec des barrières d'activation réduites. Ces mécanismes permettent d'expliquer l'effet bénéfique observé sur les propriétés

photocatalytiques de films opaques inverses de TiO_2 .

Sous irradiation dans le visible, les résultats d'une étude préliminaire sont très encourageants. Nous avons observé une dégradation naturelle de la solution de bleu de méthylène non négligeable lors d'une exposition prolongée. Les résultats des tests photocatalytiques ont montré que l'utilisation des films de TiO_2 purs n'entraîne pas une augmentation significative de la dégradation dans le visible contrairement aux films composites TiO_2 -Au. Ce phénomène est expliqué par l'activation des nanoparticules d'or dans le visible susceptibles de transmettre leurs électrons excités au TiO_2 , déclenchant le processus de dégradation du BM. Ce mécanisme est d'autant plus important que la surface de l'échantillon est importante, comme l'on montré les tests lors de l'utilisation des films opaques inverses composites, montrant de loin les meilleurs résultats photocatalytiques.

En conclusion, les résultats de cette étude valident la démarche d'amélioration des propriétés photocatalytiques des films de TiO_2 par l'incorporation de nanoparticules d'or dans des films opaques inverses de TiO_2 .

Les **perspectives** de ce travail sont nombreuses. Tout d'abord, l'étude des propriétés photocatalytiques de films composite sous irradiation dans le visible doit se poursuivre avec une étude complète de la cinétique de dégradation du bleu de méthylène. L'influence de paramètres comme la taille de nanoparticules d'or, le nombre de nanoparticules d'or déposées par unité de surface du film de TiO_2 ainsi que l'épaisseur de film de TiO_2 déposé sur les nanoparticules d'or, mérite d'être étudiée.

Il serait également intéressant d'utiliser de plus petites billes de polystyrène comme gabarit pour augmenter la surface disponible des films opaques inverses. Des essais avec des billes de 50 nm de diamètres ont été effectués dans les mêmes conditions de dépôt que pour les billes de 500 nm qui ont servi au cours de cette thèse. Cependant, les observations au MEB ont montré que les billes de plus petites tailles sont plus sensibles à la température et que le procédé ALD à 90 °C provoque une fusion partielle des billes. Cela empêche d'obtenir la structure opale inverse souhaitée en fin de dépôt. Nous avons donc imaginé un chauffage du substrat par intermittence lors du processus. Pour cela, le substrat est chauffé par des pulsations thermiques ciblées de quelques dixièmes de secondes au moment de l'injection des précurseurs. Lors des purges, l'échantillon est laissé au repos, sans chauffage. La puissance développée au moment des pulsations est environ trois fois supérieure à celle d'un chauffage en continu mais elle est effective pendant moins de 5 % du temps. Ces tests seront développés au cours des prochains mois avec l'espoir d'obtenir un film opale inverse possédant une très grande surface tout en conservant les propriétés du TiO_2 et en évitant une fusion des billes de polystyrène. Une telle approche permettrait de diminuer l'apport énergétique au cours du dépôt et donc d'avoir un rendement énergétique beaucoup plus important.

Bibliographie

- [1] A. Mills and S. Le Hunte, “An overview of semiconductor photocatalysis,” *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry* **108**, 1 (1997).
- [2] T. Van Gerven, G. Mul, J. Moulijn, and A. Stankiewicz, “A review of intensification of photocatalytic processes,” *Chemical Engineering and Processing : Process Intensification* **46**, 781 (2007).
- [3] A. Fujishima and K. Honda, “Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode,” *Nature* **238**, 37 (1972).
- [4] A. Fujishima and X. Zhang, “Titanium dioxide photocatalysis : present situation and future approaches,” *Comptes Rendus Chimie* **9**, 750 (2006).
- [5] N. McGuinness, H. John, M. Kavitha, S. Banerjee, D. Dionysiou, and S. C. Pillai, in *Photocatalysis : Applications*, edited by D. D. Dionysiou, G. L. Puma, J. Ye, J. Schneider, and D. Bahnemann (The Royal Society of Chemistry, 2016), vol. 15 of *Energy and Environment Series*, chapter 8, pp. 204–235.
- [6] A. Houas, H. Lachheb, M. Ksibi, E. Elaloui, C. Guillard, and J.-M. Herrmann, “Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water,” *Applied Catalysis B : Environmental* **31**, 145 (2001).
- [7] M. Ghazzal, “Développement et validation d’un test pour déterminer les propriétés photocatalytiques de surfaces autonettoyantes : application aux couches minces de TiO_2 ,” Thèse de doctorat, Université Paul Verlaine de Metz (2008).
- [8] O. Carp, C. Huisman, and A. Reller, “Photoinduced reactivity of titanium dioxide,” *Progress in Solid State Chemistry* **32**, 33 (2004).
- [9] J.-M. Herrmann, “Heterogeneous photocatalysis : fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants,” *Catalysis Today* **53**, 115 (1999).
- [10] Y. Xu and C. H. Langford, “Variation of langmuir adsorption constant determined for TiO_2 - photocatalyzed degradation of acetophenone under different light intensity,” *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry* **133**, 67 (2000).

-
- [11] K. V. Kumar, K. Porkodi, and F. Rocha, "Langmuir-Hinshelwood kinetics - A theoretical study," *Catalysis Communications* **9**, 82 (2008).
- [12] A. Kumar and G. Pandey, "A review on the factors affecting the photocatalytic degradation of hazardous materials," *Material Sci & Eng Int J.* **3**, 106 (2017).
- [13] R. J. Davis, J. L. Gainer, G. O'Neal, and I.-W. Wu, "Photocatalytic decolorization of wastewater dyes," *Water Environment Research* **66**, 50 (1994).
- [14] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, and Y. Taga, "Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides," *Science* **293**, 269 (2001).
- [15] S. Liu, N. Jaffrezic, and C. Guillard, "Size effects in liquid-phase photo-oxidation of phenol using nanometer-sized TiO_2 catalysts," *Applied Surface Science* **255**, 2704 (2008).
- [16] K. Hashimoto, H. Irie, and A. Fujishima, " TiO_2 photocatalysis : A historical overview and future prospects," *Japanese Journal of Applied Physics* **44**, 8269 (2005).
- [17] G. Mamba, M. Mamo, X. Y. Mbianda, and A. K. Mishra, "Nd,N,S- TiO_2 decorated on reduced graphene oxide for a visible light active photocatalyst for dye degradation : Comparison to its MWCNT/Nd,N,S- TiO_2 analogue," *Industrial & Engineering Chemistry Research* **53**, 14329 (2014).
- [18] S. Sun, R. Zhao, Y. Xie, and Y. Liu, "Photocatalytic degradation of aflatoxin b1 by activated carbon supported TiO_2 catalyst," *Food Control* **100**, 183 (2019).
- [19] M. Lai, J. Zhao, Q. Chen, S. Feng, Y. Bai, Y. Li, and C. Wang, "Photocatalytic toluene degradation over bi-decorated TiO_2 : Promoted O_2 supply to catalyst's surface by metallic Bi," *Catalysis Today* **335**, 372 (2019).
- [20] D. Friedmann, C. Mendive, and D. Bahnemann, " TiO_2 for water treatment : Parameters affecting the kinetics and mechanisms of photocatalysis," *Applied Catalysis B : Environmental* **99**, 398 (2010).
- [21] Y. J. Jang, C. Simer, and T. Ohm, "Comparison of zinc oxide nanoparticles and its nano-crystalline particles on the photocatalytic degradation of methylene blue," *Materials Research Bulletin* **41**, 67 (2006).
- [22] L. Lu, R. Shan, Y. Shi, S. Wang, and H. Yuan, "A novel TiO_2 /biochar composite catalysts for photocatalytic degradation of methyl orange," *Chemosphere* **222**, 391 (2019).
- [23] S. Perni, C. Piccirillo, J. Pratten, P. Prokopovich, W. Chrzanowski, I. P. Parkin, and M. Wilson, "The antimicrobial properties of light-activated polymers containing methylene blue and gold nanoparticles," *Biomaterials* **30**, 89 (2009).

-
- [24] J. Schulz, H. Hohenberg, F. Pflücker, E. Gärtner, T. Will, S. Pfeiffer, R. Wepf, V. Wendel, H. Gers-Barlag, and K.-P. Wittern, "Distribution of sunscreens on skin," *Advanced Drug Delivery Reviews* **54**, S157 (2002).
- [25] L. G. Phillips and D. M. Barbano, "The influence of fat substitutes based on protein and titanium dioxide on the sensory properties of lowfat milks," *Journal of Dairy Science* **80**, 2726 (1997).
- [26] A. Nakaruk, D. Ragazzon, and C. Sorrell, "Anatase–rutile transformation through high-temperature annealing of titania films produced by ultrasonic spray pyrolysis," *Thin Solid Films* **518**, 3735 (2010).
- [27] C. Pighini, "Synthèses de nanocristaux de TiO_2 anatase à distribution de taille contrôlée. Influence de la taille des cristallites sur le spectre Raman et étude des propriétés de surface.," Thèse de doctorat/Université de Bourgogne (2006).
- [28] L. Armelao, D. Barreca, G. Bottaro, A. Gasparotto, C. Maccato, C. Maragno, E. Tondello, U. L. Štangar, M. Bergant, and D. Mahne, "Photocatalytic and antibacterial activity of TiO_2 and Au/TiO_2 nanosystems," *Nanotechnology* **18**, 375709 (2007).
- [29] C. G. Silva, R. Juárez, T. Marino, R. Molinari, and H. García, "Influence of excitation wavelength (UV or visible light) on the photocatalytic activity of titania containing gold nanoparticles for the generation of hydrogen or oxygen from water," *Journal of the American Chemical Society* **133**, 595 (2011).
- [30] K. Nakata, T. Ochiai, T. Murakami, and A. Fujishima, "Photoenergy conversion with TiO_2 photocatalysis : New materials and recent applications," *Electrochimica Acta* **84**, 103 (2012).
- [31] J. Löckinger, S. Nishiwaki, T. P. Weiss, B. Bissig, Y. E. Romanyuk, S. Buecheler, and A. N. Tiwari, " TiO_2 as intermediate buffer layer in Cu(In,Ga)Se_2 solar cells," *Solar Energy Materials and Solar Cells* **174**, 397 (2018).
- [32] K. Nakata and A. Fujishima, " TiO_2 photocatalysis : Design and applications," *Journal of Photochemistry and Photobiology C : Photochemistry Reviews* **13**, 169 (2012).
- [33] R. Thiruvengkatachari, S. Vigneswaran, and I. S. Moon, "A review on uv/TiO_2 photocatalytic oxidation process (journal review)," *Korean Journal of Chemical Engineering* **25**, 64 (2008).
- [34] J. Wang, J. Polleux, J. Lim, and B. Dunn, "Pseudocapacitive contributions to electrochemical energy storage in TiO_2 (anatase) nanoparticles," *The Journal of Physical Chemistry C* **111**, 14925 (2007).

-
- [35] K. Zhu, Q. Wang, J. hun Kim, A. A. Pesaran, and A. J. Franck, "Pseudocapacitive lithium-ion storage in oriented anatase TiO₂ nanotube arrays," *The Journal of Physical Chemistry C* **116**, 11895 (2012).
- [36] A. El-Shazly, A. H. Hegazy, M. Rashad, M. El-Shahat, and N. K. Allam, "Ultrathin ALD TiO₂ shells for enhanced photoelectrochemical solar fuel generation," *Journal of Alloys and Compounds* **739**, 178 (2018).
- [37] J. Macak, H. Tsuchiya, A. Ghicov, K. Yasuda, R. Hahn, S. Bauer, and P. Schmuki, "TiO₂ nanotubes : Self-organized electrochemical formation, properties and applications," *Current Opinion in Solid State and Materials Science* **11**, 3 (2007).
- [38] G. K. Mor, K. Shankar, M. Paulose, O. Varghese, and C. A. Grimes, "Use of highly-ordered TiO₂ nanotube arrays in dye-sensitized solar cells," *Nano Letters* **6**, 215 (2006).
- [39] V. Kuznetsov and N. Serpone, "Visible light absorption by various titanium dioxide specimens," *The Journal of Physical Chemistry B* **110**, 25203 (2006).
- [40] T. Sekiya, K. Ichimura, M. Igarashi, and S. Kurita, "Absorption spectra of anatase TiO₂ single crystals heat-treated under oxygen atmosphere," *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **61**, 1237 (2000).
- [41] N. Serpone and A. V. Emeline, "Semiconductor photocatalysis — past, present, and future outlook," *The Journal of Physical Chemistry Letters* **3**, 673 (2012).
- [42] S. W. Verbruggen, "TiO₂ photocatalysis for the degradation of pollutants in gas phase : From morphological design to plasmonic enhancement," *Journal of Photochemistry and Photobiology C : Photochemistry Reviews* **24**, 64 (2015).
- [43] <https://www.bega.com/fr-ch/savoir/lumiere-et-eclairage/11-physikalische-natur-des-lichts/> (12/03/2020).
- [44] S. Mahshid, M. Askari, and M. S. Ghamsari, "Synthesis of TiO₂ nanoparticles by hydrolysis and peptization of titanium isopropoxide solution," *Journal of Materials Processing Technology* **189**, 296 (2007).
- [45] Z. Miao, D. Xu, J. Ouyang, G. Guo, X. Zhao, and Y. Tang, "Electrochemically induced sol–gel preparation of single-crystalline TiO₂ nanowires," *Nano Letters* **2**, 717 (2002).
- [46] Y. Zhang, G. Li, Y. Jin, Y. Zhang, J. Zhang, and L. Zhang, "Hydrothermal synthesis and photoluminescence of TiO₂ nanowires," *Chemical Physics Letters* **365**, 300 (2002).
- [47] B. Liu, H. M. Chen, C. Liu, S. C. Andrews, C. Hahn, and P. Yang, "Large-scale synthesis of transition-metal-doped TiO₂ nanowires with controllable overpotential," *Journal of the American Chemical Society* **135**, 9995 (2013).

-
- [48] H. Choi, E. Stathatos, and D. D. Dionysiou, "Sol-gel preparation of mesoporous photocatalytic TiO_2 films and $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ composite membranes for environmental applications," *Applied Catalysis B : Environmental* **63**, 60 (2006).
- [49] I. Jansson, S. Suárez, F. J. Garcia-Garcia, and B. Sánchez, "Zeolite- TiO_2 hybrid composites for pollutant degradation in gas phase," *Applied Catalysis B : Environmental* **178**, 100 (2015).
- [50] M. Huang, C. Xu, Z. Wu, Y. Huang, J. Lin, and J. Wu, "Photocatalytic discolorization of methyl orange solution by Pt modified TiO_2 loaded on natural zeolite," *Dyes and Pigments* **77**, 327 (2008).
- [51] M. Zhou, Y. Xu, C. Wang, Q. Li, J. Xiang, L. Liang, M. Wu, H. Zhao, and Y. Lei, "Amorphous TiO_2 inverse opal anode for high-rate sodium ion batterie," *Nano Energy* **31**, 514 (2017).
- [52] K. P. Furlan, R. M. Pasquarelli, T. Krekeler, M. Ritter, R. Zierold, K. Nielsch, G. A. Schneider, and R. Janssen, "Highly porous $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ceramics obtained by sintering atomic layer deposited inverse opals," *Ceramics International* **43**, 11260 (2017).
- [53] S. Ida, Y. Okamoto, M. Matsuka, H. Hagiwara, and T. Ishihara, "Preparation of tantalum-based oxynitride nanosheets by exfoliation of a layered oxynitride, $\text{CsCa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10-x}\text{N}_y$, and their photocatalytic activity," *Journal of the American Chemical Society* **134**, 15773 (2012).
- [54] J. L. Gole, J. D. Stout, C. Burda, Y. Lou, and X. Chen, "Highly efficient formation of visible light tunable $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ photocatalysts and their transformation at the nanoscale," *The Journal of Physical Chemistry B* **108**, 1230 (2004).
- [55] C. Shifu, C. Lei, G. Shen, and C. Gengyu, "The preparation of nitrogen-doped photocatalyst $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ by ball milling," *Chemical Physics Letters* **413**, 404 (2005).
- [56] M. A. Rauf, M. A. Meetani, and S. Hisaindee, "An overview on the photocatalytic degradation of azo dyes in the presence of TiO_2 doped with selective transition metals," *Desalination* **276**, 13 (2011).
- [57] U. Akpan and B. Hameed, "The advancements in sol-gel method of doped- TiO_2 photocatalysts," *Applied Catalysis A : General* **375**, 1 (2010).
- [58] D. Dvoranová, V. Brezová, M. Mazúr, and M. A. Malati, "Investigations of metal-doped titanium dioxide photocatalysts," *Applied Catalysis B : Environmental* **37**, 91 (2002).
- [59] A.-W. Xu, Y. Gao, and H.-Q. Liu, "The preparation, characterization, and their photocatalytic activities of rare-earth-doped TiO_2 nanoparticles," *Journal of Catalysis* **207**, 151 (2002).

-
- [60] V. Štengl, S. Bakardjieva, and N. Murafa, "Preparation and photocatalytic activity of rare earth doped TiO₂ nanoparticles," *Materials Chemistry and Physics* **114**, 217 (2009).
- [61] J. Lin and J. C. Yu, "An investigation on photocatalytic activities of mixed TiO₂-rare earth oxides for the oxidation of acetone in air," *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry* **116**, 63 (1998).
- [62] Y. Bessekhoud, D. Robert, and J.-V. Weber, "Photocatalytic activity of Cu₂O/TiO₂, Bi₂O₃/TiO₂ and ZnMn₂O₄/TiO₂ heterojunctions," *Catalysis Today* **101**, 315 (2005).
- [63] B. Gao, Y. J. Kim, A. K. Chakraborty, and W. I. Lee, "Efficient decomposition of organic compounds with FeTiO₃/TiO₂ heterojunction under visible light irradiation," *Applied Catalysis B : Environmental* **83**, 202 (2008).
- [64] Q. C. Xu, D. V. Wellia, Y. H. Ng, R. Amal, and T. T. Y. Tan, "Synthesis of porous and visible-light absorbing Bi₂WO₆/TiO₂ heterojunction films with improved photoelectrochemical and photocatalytic performances," *The Journal of Physical Chemistry C* **115**, 7419 (2011).
- [65] L. Etgar, P. Gao, Z. Xue, Q. Peng, A. K. Chandiran, B. Liu, M. Nazeeruddin, and M. Grätzel, "Mesoscopic CH₃NH₃PbI₃/TiO₂ heterojunction solar cells," *Journal of the American Chemical Society* **134**, 17396 (2012).
- [66] Z. Xi, C. Li, L. Zhang, M. Xing, and J. Zhang, "Synergistic effect of Cu₂O/TiO₂ heterostructure nanoparticle and its high H₂ evolution activity," *International Journal of Hydrogen Energy* **39**, 6345 (2014).
- [67] J. A. Seabold, K. Shankar, R. Wilke, M. Paulose, O. Varghese, C. Grimes, and K.-S. Choi, "Photoelectrochemical properties of heterojunction CdTe/TiO₂ electrodes constructed using highly ordered TiO₂ nanotube arrays," *Chemistry of Materials* **20**, 5266 (2008).
- [68] N. Balis, V. Dracopoulos, K. Bourikas, and P. Lianos, "Quantum dot sensitized solar cells based on an optimized combination of ZnS, CdS and CdSe with CoS and CuS counter electrodes," *Electrochimica Acta* **91**, 246 (2013).
- [69] K. Demeestere, J. Dewulf, T. Ohno, P. H. Salgado, and H. Van Langenhove, "Visible light mediated photocatalytic degradation of gaseous trichloroethylene and dimethyl sulfide on modified titanium dioxide," *Applied Catalysis B : Environmental* **61**, 140 (2005).
- [70] K. Whitehead and J. I. Hedges, "Photodegradation and photosensitization of mycosporine-like amino acids," *Journal of Photochemistry and Photobiology B : Biology* **80**, 115 (2005).

-
- [71] D. Liu and P. Kamat, "Dye-capped semiconductor nanoclusters. one-electron reduction and oxidation of thionine and cresyl violet h-aggregates electrostatically bound to SnO₂ colloids," *Langmuir* **12**, 2190 (1996).
- [72] R. Abe, K. Sayama, and H. Arakawa, "Dye-sensitized photocatalysts for efficient hydrogen production from aqueous I⁻ solution under visible light irradiation," *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry* **166**, 115 (2004).
- [73] F. Liu and G. Meyer, "Remote and adjacent excited-state electron transfer at TiO₂ interfaces sensitized to visible light with Ru(II) compounds," *Inorganic Chemistry* **44**, 9305 (2005).
- [74] G. Sauvé, M. Cass, G. Coia, S. Doig, I. Lauermann, K. Pomykal, and N. Lewis, "Dye sensitization of nanocrystalline titanium dioxide with osmium and ruthenium polypyridyl complexes," *The Journal of Physical Chemistry B* **104**, 6821 (2000).
- [75] P. Jarosz, P. Du, J. Schneider, S.-H. Lee, D. McCamant, and R. Eisenberg, "Platinum(ii) terpyridyl acetylide complexes on platinized TiO₂ : Toward the photogeneration of H₂ in aqueous media," *Inorganic Chemistry* **48**, 9653 (2009).
- [76] A. Primo, A. Corma, and H. García, "Titania supported gold nanoparticles as photocatalyst," *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 886 (2010).
- [77] X. Pan and Y.-J. Xu, "Defect-mediated growth of noble-metal (Ag, Pt, and Pd) nanoparticles on TiO₂ with oxygen vacancies for photocatalytic redox reactions under visible light," *The Journal of Physical Chemistry C* **117**, 17996 (2013).
- [78] S. Eustis and M. A. El-Sayed, "Why gold nanoparticles are more precious than pretty gold : Noble metal surface plasmon resonance and its enhancement of the radiative and nonradiative properties of nanocrystals of different shapes," *Chem. Soc. Rev.* **35**, 209 (2006).
- [79] J. Homola, S. S. Yee, and G. Gauglitz, "Surface plasmon resonance sensors : review," *Sensors and Actuators B : Chemical* **54**, 3 (1999).
- [80] K. Qian, E. W. Zhao, S. He, and W. D. Wei, "The effect of surface electronic structures of AuF/TiO₂ on sonophotochemical reactions," *Chinese Chemical Letters* **29**, 783 (2018).
- [81] K. Awuzu, M. Fujimaki, C. Rockstuhl, J. Tominaga, H. Murakami, Y. Ohki, N. Yoshida, and T. Watanabe, "A plasmonic photocatalyst consisting of silver nanoparticles embedded in titanium dioxide," *Journal of the American Chemical Society* **130**, 1676 (2008).
- [82] G. Lu, T. Neffati, and C. Barret, "Modélisation de la barrière de schottky en présence d'états d'interface distribués spatialement," *Revue de Physique Appliquee* **22**, 1809 (1987).

-
- [83] M. V. Dozzi, L. Prati, P. Canton, and E. Selli, "Effects of gold nanoparticles deposition on the photocatalytic activity of titanium dioxide under visible light," *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11**, 7171 (2009).
- [84] K. Awazu, M. Fujimaki, C. R. J. Tominaga, H. Murakami, Y. Ohki, N. Yoshida, and T. Watanabe, "A plasmonic photocatalyst consisting of silver nanoparticles embedded in titanium dioxide," *Journal of the American Chemical Society* **130**, 1676 (2008).
- [85] L. Zhang, J. C. Yu, H. Y. Ho, Q. Li, K. W. Kwong, A.-W. Xu, and P. K. WONG, "Ambient light reduction strategy to synthesize silver nanoparticles and silver-coated TiO₂ with enhanced photocatalytic and bactericidal activities," *Langmuir* **19**, 10372 (2003).
- [86] O. Akhavan, "Lasting antibacterial activities of Ag-TiO₂/Ag/a-TiO₂ nanocomposite thin film photocatalysts under solar light irradiation," *Journal of Colloid and Interface Science* **336**, 117 (2009).
- [87] V. Iliev, D. Tomova, L. Bilyarska, A. Eliyas, and L. Petrov, "Photocatalytic properties of TiO₂ modified with platinum and silver nanoparticles in the degradation of oxalic acid in aqueous solution," *Applied Catalysis B : Environmental* **63**, 266 (2006).
- [88] H. Safajou, H. Khojasteh, M. Salavati-Niasari, and S. Mortazavi-Derazkola, "Enhanced photocatalytic degradation of dyes over graphene/Pd/TiO₂ nanocomposites : TiO₂ nanowires versus TiO₂ nanoparticles," *Journal of Colloid and Interface Science* **498**, 423 (2017).
- [89] S. K. Mohapatra, N. Kondamudi, S. Banerjee, and M. Misra, "Functionalization of self-organized TiO₂ nanotubes with Pd nanoparticles for photocatalytic decomposition of dyes under solar light illumination," *Langmuir* **24**, 11276 (2008).
- [90] K. H. Leong, H. Y. Chu, S. Ibrahim, and P. Saravanan, "Palladium nanoparticles anchored to anatase TiO₂ for enhanced surface plasmon resonance-stimulated, visible-light-driven photocatalytic activity," *Beilstein Journal of Nanotechnology* **6**, 428 (2015).
- [91] J.-J. Zou, C. Chen, C.-J. Liu, Y.-P. Zhang, Y. Han, and L. Cui, "Pt nanoparticles on TiO₂ with novel metal-semiconductor interface as highly efficient photocatalyst," *Materials Letters* **59**, 3437 (2005).
- [92] J. Puskelova, L. Baia, A. Vulpoi, M. Baia, M. Antoniadou, V. Dracopoulos, E. Stathatos, K. Gabor, Z. Pap, V. Danciu, et al., "Photocatalytic hydrogen production using TiO₂-Pt aerogels," *Chemical Engineering Journal* **2014**, 96 (2014).
- [93] M. Haruta, "Size- and support-dependency in the catalysis of gold," *Catalysis Today* **36**, 153 (1997).

-
- [94] S. ichi Naya and H. Tada, "Dependence of the plasmonic activity of Au/TiO₂ for the decomposition of 2-naphthol on the crystal form of TiO₂ and au particle size," *Journal of Catalysis* **364**, 328 (2018).
- [95] L. Avril, S. Bourgeois, M. M. de Lucas], B. Domenichini, P. Simon, F. Addou, J. Boudon, V. Potin, and L. Imhoff, "Thermal stability of Au-TiO₂ nanocomposite films prepared by direct liquid injection CVD," *Vacuum* **122**, 314 (2015).
- [96] B. R. Bricchi, M. Ghidelli, L. Mascaretti, A. Zapelli, V. Russo, C. S. Casari, G. Terraneo, I. Alessandri, C. Ducati, and A. L. Bassi, "Integration of plasmonic Au nanoparticles in TiO₂ hierarchical structures in a single-step pulsed laser co-deposition," *Materials & Design* **156**, 311 (2018).
- [97] J. Abed, M. AlMheiri, F. Alexander, N. Rajput, J. Viegas, and M. Jouiad, "Enhanced solar absorption of gold plasmon assisted TiO₂-based water splitting composite," *Solar Energy Materials and Solar Cells* **180**, 228 (2018).
- [98] K. Shaoqi, S. Xuanmin, S. Zedong, Z. Chunwang, and Y. Guochao, "Well-aligned Au/TiO₂ nanorods arrays for the photodegradation of mb by magnetron sputtering," *Rare Metal Materials and Engineering* **47**, 1113 (2018).
- [99] M. Rodrigues, D. Costa, R. Domingues, M. Apreutesei, P. Pedrosa, N. Martin, V. Correlo, R. Reis, E. Alves, N. Barradas, et al., "Optimization of nanocomposite Au/TiO₂ thin films towards LSPR optical-sensing," *Applied Surface Science* **438**, 74 (2018).
- [100] M. T. Islam, H. Jing, T. Yang, E. Zubia, A. G. Goos, R. A. Bernal, C. E. Botez, M. Narayan, C. K. Chan, and J. C. Noveron, "Fullerene stabilized gold nanoparticles supported on titanium dioxide for enhanced photocatalytic degradation of methyl orange and catalytic reduction of 4-nitrophenol," *Journal of Environmental Chemical Engineering* **6**, 3827 (2018).
- [101] V. Jovic, W.-T. Chen, D. Sun-Waterhouse, M. G. Blackford, H. Idriss, and G. I. Waterhouse, "Effect of gold loading and TiO₂ support composition on the activity of Au/TiO₂ photocatalysts for H₂ production from ethanol-water mixtures," *Journal of Catalysis* **305**, 307 (2013).
- [102] D. Tsukamoto, Y. Shiraishi, Y. Sugano, S. Ichikawa, S. Tanaka, and T. Hirai, "Gold nanoparticles located at the interface of anatase/rutile TiO₂ particles as active plasmonic photocatalysts for aerobic oxidation," *Journal of the American Chemical Society* **134**, 6309 (2012).
- [103] Z. Hu, L. Xu, L. Wang, Y. Huang, L. Xu, and J. Chen, "One-step fabrication of n-doped TiO₂ inverse opal films with visible light photocatalytic activity," *Catalysis Communications* **40**, 106 (2013).

-
- [104] Y.-R. Liu, Y.-C. Hsueh, and T.-P. Perng, "Fabrication of tin inverse opal structure and Pt nanoparticles by atomic layer deposition for proton exchange membrane fuel cell," *International Journal of Hydrogen Energy* **42**, 10175 (2017).
 - [105] X. Li, M. Puttaswamy, Z. Wang, C. K. Tan], A. C. Grimsdale, N. P. Kherani, and A. I. Y. Tok, "A pressure tuned stop-flow atomic layer deposition process for MoS₂ on high porous nanostructure and fabrication of TiO₂/MoS₂ core/shell inverse opal structure," *Applied Surface Science* **422**, 536 (2017).
 - [106] J. King, E. Graugnard, and C. Summers, "TiO₂ inverse opals fabricated using low-temperature atomic layer deposition," *Advanced Materials* **17**, 1010 (2005).
 - [107] D. A. H. Hanaor and C. C. Sorrell, "Review of the anatase to rutile phase transformation," *Journal of Materials Science* **46**, 855 (2011).
 - [108] J. Joannopoulos, P. R. Villeneuve, and S. Fan, "Photonic crystals," *Solid State Communications* **102**, 165 (1997).
 - [109] X. Dang, Z. Song, and H. Zhao, "Signal amplified photoelectrochemical assay based on polypyrrole/g-C₃N₄/WO₃ inverse opal photonic crystals triple heterojunction assembled through sandwich-type recognition model," *Sensors and Actuators B : Chemical* **310**, 127888 (2020).
 - [110] J. Yu, J. Lei, L. Wang, J. Zhang, and Y. Liu, "TiO₂ inverse opal photonic crystals : Synthesis, modification, and applications - a review," *Journal of Alloys and Compounds* **769**, 740 (2018).
 - [111] Y. Li, F. Piret, T. Léonard, and B.-L. Su, "Rutile TiO₂ inverse opal with photonic bandgap in the uv-visible range," *Journal of Colloid and Interface Science* **348**, 43 (2010).
 - [112] A. Fedaouche, "Application de la méthode des différences finies dans le domaine temporel FDTD-2D pour l'Analyse et l'Optimisation de Composants à base des Cristaux Photoniques Bidimensionnels CPs-2D pour l'Optique Intégrée," (2018).
 - [113] C. L. Huisman, J. Schoonman, and A. Goossens, "The application of inverse titania opals in nanostructured solar cells," *Solar Energy Materials and Solar Cells* **85**, 115 (2005).
 - [114] M. Curti, C. B. Mendive, M. A. Grela, and D. W. Bahnemann, "Stopband tuning of TiO₂ inverse opals for slow photon absorption," *Materials Research Bulletin* **91**, 155 (2017).
 - [115] M. Scharrer, X. Wu, A. Yamilov, H. Cao, and R. P. H. Chang, "Fabrication of inverted opal ZnO photonic crystals by atomic layer deposition," *Applied Physics Letters* **86**, 151113 (2005).

-
- [116] Y. Gun, G. Y. Song, V. H. V. Quy, J. Heo, H. Lee, K.-S. Ahn, and S. H. Kang, "Joint effects of photoactive TiO_2 and fluoride-doping on SnO_2 inverse opal nanoarchitecture for solar water splitting," *ACS Applied Materials & Interfaces* **7**, 20292 (2015).
- [117] A. Cabañas, E. Enciso, M. C. Carbajo, M. J. Torralvo, C. Pando, and J. A. R. Renuncio, "Synthesis of SiO_2 -aerogel inverse opals in supercritical carbon dioxide," *Chemistry of Materials* **17**, 6137 (2005).
- [118] S. Krishna, L. T. Su, A. Chutinan, N. P. Kherani, T. K. Chan, T. Osipowicz, A. Y. Tok, and I. Alfred, "Gradient inverse opal photonic crystals via spatially controlled template replication of self-assembled opals," *Nanoscale* **3**, 4951 (2001).
- [119] L. Liu, S. K. Karuturi, L. T. Su, and A. I. Y. Alfred, " TiO_2 inverse-opal electrode fabricated by atomic layer deposition for dye-sensitized solar cell applications," *Energy Environ. Sci.* **4**, 209 (2011).
- [120] A. Stein and R. C. Schroden, "Colloidal crystal templating of three-dimensionally ordered macroporous solids : materials for photonics and beyond," *Current Opinion in Solid State and Materials Science* **5**, 553 (2001).
- [121] W. Liu, B. Zou, J. Zhao, and H. Cui, "Optimizing sol-gel infiltration for the fabrication of high-quality titania inverse opal and its photocatalytic activity," *Thin Solid Films* **518**, 4923 (2010).
- [122] Y. Wei, J. Jiao, Z. Zhao, J. Liu, J. Li, G. Jiang, Y. Wang, and A. Duan, "Fabrication of inverse opal TiO_2 -supported Au@CdS core-shell nanoparticles for efficient photocatalytic CO_2 conversion," *Applied Catalysis B : Environmental* **179**, 422 (2015).
- [123] M. Grätzel, "Sol-gel processed TiO_2 films for photovoltaic application," *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **22**, 7 (2001).
- [124] M. Rahman, M. Salleh, I. Talib, and M. Yahaya, "Effect of ionic conductivity of a PVC-LiClO_4 based solid polymeric electrolyte on the performance of solar cells of $\text{ITO/TiO}_2/\text{PVC-LiClO}_4/\text{graphite}$," *Journal of Power Sources* **133**, 293 (2004).
- [125] S. Tanemura, L. Miao, W. Wunderlich, M. Tanemura, Y. Mori, S. Toh, and K. Kaneko, "Fabrication and characterization of anatase/rutile- TiO_2 thin films by magnetron sputtering : a review," *Science and Technology of Advanced Materials* **6**, 11 (2005).
- [126] F. F. Ngaffo, A. Caricato, M. Fernandez, M. Martino, and F. Romano, "Structural properties of single and multilayer ITO and TiO_2 films deposited by reactive pulsed laser ablation deposition technique," *Applied Surface Science* **253**, 6508 (2007).

-
- [127] Y. J. Kim, D. Lim, H. H. Han, A. S. Sergeevich, Y.-R. Jeon, J. H. Lee, S. K. Son, and C. Choi, "The effects of process temperature on the work function modulation of ALD HfO₂ MOS device with plasma enhanced ALD TiN metal gate using TDMAT precursor," *Microelectronic Engineering* **178**, 284 (2017).
- [128] B. Abendroth, T. Moebus, S. Rentrop, R. Strohmeyer, M. Vinnichenko, T. Welling, H. Stöcker, and D. C. Meyer, "Atomic layer deposition of TiO₂ from tetakis(dimethylamino)titanium and H₂O," *Thin Solid Films* **545**, 176 (2013).
- [129] S. Boukrouh, R. Bensaha, S. Bourgeois, E. Finot, and M. Marco de Lucas, "Reactive direct current magnetron sputtered TiO₂ thin films with amorphous to crystalline structures," *Thin Solid Films* **516**, 6353 (2008).
- [130] T. Ohsaka, F. Izumi, and Y. Fujiki, "Raman spectrum of anatase TiO₂," *Journal of Raman Spectroscopy* **7(6)**, 321 (1978).
- [131] S. P. S. Porto, P. A. Fleury, and T. C. Damen, "Raman spectra of TiO₂, MgF₂, ZnF₂, FeF₂, and MnF₂," *Physical Review* **154(2)**, 522 (1967).
- [132] M. Vishwas, K. Narasimha Rao, and R. P. S. Chakradhar, "Influence of annealing temperature on raman and photoluminescence spectra of electron beam evaporated TiO₂ thin films," *Spectrochimica Acta Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **99**, 33 (2012).
- [133] H. C. Choi, Y. M. Jung, and S. B. Kim, "Size effects in the raman spectra of TiO₂ nanoparticles," *Spectrochimica Acta Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **37**, 33 (2005).
- [134] A. Sáenz-Trevizo, P. Pizá-Ruiz, D. Chávez-Flores, J. Ogaz-Parada, P. Amézaga-Madrid, A. Vega-Ríos, and M. Miki-Yoshida, "On the discoloration of methylene blue by visible light," *Journal of fluorescence* **29**, 15 (2019).
- [135] D. Matsunami, K. Yamanaka, T. Mizoguchi, and K. Kojima, "Comparison of photodegradation of methylene blue using various TiO₂ films and WO₃ powders under ultraviolet and visible-light irradiation," *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry* **369**, 106 (2019).
- [136] A. C. Ferrari and J. Robertson, "Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond," *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **362**, 2477 (2004).
- [137] A. R. Burke, C. R. Brown, W. C. Bowling, J. E. Glaub, D. Kapsch, C. M. Love, R. B. Whitaker, and W. E. Moddeman, "Ignition mechanism of the titanium-boron pyrotechnic mixture," *Surface and Interface Analysis* **11**, 353 (1988).

-
- [138] F. Werfel and O. Brümmer, “Corundum structure oxides studied by XPS,” *Physica Scripta* **28**, 92 (1983).
- [139] L. D. Setiawan, H. Baumann, and D. Gribbin, “Surface studies of keratin fibers and related model compounds using ESCA. I—intermediate oxidation products of the model compound 1-cystine and their hydrolytical behaviour,” *Surface and Interface Analysis* **7**, 188 (1985).
- [140] N. Florence and H. Naorem, “Dimerization of methylene blue in aqueous and mixed aqueous organic solvent : A spectroscopic study,” *Journal of Molecular Liquids* **198**, 255 (2014).
- [141] M. Davis and R. Davis, *Fundamentals of Chemical Reaction Engineering* (McGraw-Hill, 2003).
- [142] M. Prettre and B. Claudel, *Elements of Chemical Kinetics* (Gordon and Breach Science Publishers, 1970).
- [143] [https ://saviot.cnrs.fr/mie/](https://saviot.cnrs.fr/mie/) (23/09/2020).
- [144] P. Johnson and R. Christy, “Optical constants of the noble metals,” *Physical Review B* **6**, 4370 (1972).

Annexe A

Caractéristiques des instruments utilisés

Technique	Appareil utilisé	Caractéristiques
Atomic Layer Deposition	Annealsys MC-050	-
Spectroscopie micro-Raman	InVia RENISHAW	$\lambda = 532 \text{ nm}$
Microscopie électronique à balayage (MEB)	JEOL 7600F	1-3 kV
Microscopie électronique en transmission (MET)	JEOL 2100 FEG	200 kV
Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)	Analyseur hémisphérique CLAM 4 MCD	Source RX aluminium 1487 eV

Annexe B

Valorisations de ces travaux

Publications avec comité de lecture

1. *Photocatalytic properties of atomic layer deposited TiO₂ inverse opals and planar films for the degradation of dyes.*
P. Birnal, M. C. Marco de Lucas, I. Pochard, B. Domenichini, L. Imhoff, **Applied Surface Science**, 512, 145693, **2020**.

Communications orales

1. *Nanostructured inverse opals of TiO₂ grown by Atomic Layer Deposition.*
P. Birnal, I. Pochard, V. Potin, N. Zanfoni, B. Domenichini, C. Marco de Lucas, L. Imhoff, **European Materials Research Society**, Strasbourg, juin 2018.
2. *Synthesis and characterization of nanostructured TiO₂/Au composite inverse opals by Atomic Layer Deposition.*
P. Birnal, I. Pochard, V. Potin, B. Domenichini, C. Marco de Lucas, L. Imhoff, **European Materials Research Society**, Nice, mai 2019.
3. *Nanostructured inverse opals of TiO₂ grown by Atomic Layer Deposition : synthesis and photocatalytic characterization.*
P. Birnal, I. Pochard, V. Potin, B. Domenichini, C. Marco de Lucas, L. Imhoff, **Journées de l'école doctorale Carnot-Pasteur**, Besançon, juin 2019.

Communications par affiches

1. *Nanostructured inverse opals of TiO₂ grown by Atomic Layer Deposition.*
P. Birnal, I. Pochard, V. Potin, B. Domenichini, C. Marco de Lucas, L. Imhoff, **Journées de l'école doctorale Carnot-Pasteur**, Besançon, juin 2018.

-
2. *Nanostructured inverse opals of TiO_2 grown by Atomic Layer Deposition : synthesis and photocatalytic characterization.*

P. Birnal, I. Pochard, V. Potin, B. Domenichini, C. Marco de Lucas, L. Imhoff, **Summer School : Catalysis : From understanding to application**, Albi, juin 2019.

Table des figures

1.1	Schéma des bandes d'énergies d'un semi-conducteur et du processus de dégradation photocatalytique d'un composé organique sous l'irradiation d'un semi-conducteur.	9
1.2	Positions des bandes de valence et de conduction de plusieurs semi-conducteurs et quelques potentiels redox sélectionnés [8].	10
1.3	Schéma de représentation des différentes étapes du processus de photocatalyse. .	11
1.4	<i>Structures cristallographiques de TiO_2 : (a) anatase, (b) brookite, (c) rutile. En clair Ti^{4+} et en foncé O^{2-} [27].</i>	14
1.5	Visualisation du spectre d'absorption d'une couche mince de 100 nm de TiO_2 . .	17
1.6	Représentation de l'intensité du rayonnement solaire ([43]).	17
1.7	Observations MEB de différentes structures de TiO_2 : (a) nanofils synthétisés à travers une membrane de 50 nm de diamètre [45], (b) nanoparticules de TiO_2 préparés à 400 °C par hydrolyse de TTIP [44], (c) vue latérale de nanotubes élaborés à 500 °C [38].	18
1.8	(a) Observation au microscope électronique en transmission d'une structure composite zéolite- TiO_2 [49], et (b) observation au microscope électronique à balayage d'un réseau d'opales inverses.	19
1.9	Comparaison des gaps énergétiques entre maille pure de TiO_2 (a) et une maille dopée par l'insertion d'atomes d'azote dans la structure (b).	20
1.10	Représentation des bandes d'énergies dans le cas d'une hétérojonction de type II, avec une interface entre TiO_2 et un deuxième semi-conducteur à plus petit gap énergétique et un niveau de la bande de conduction plus élevé que celui de la bande de conduction du TiO_2	22
1.11	Schéma du mécanisme de dégradation de molécules organiques exalté par le phénomène de résonance plasmonique des nanoparticules d'or.	24
1.12	Schéma du processus de transition des électrons du semi-conducteur vers le métal sous irradiation (a), schéma du système à l'équilibre avec les niveaux de Fermi des deux matériaux alignés (b).	25
1.13	Schéma du procédé d'élaboration d'opales inverses.	28

1.14	Schéma des trois types de périodicité des cristaux photoniques, dans une, deux ou trois directions.	28
1.15	Structure de bandes d'un cristal photonique 1D constitué de plusieurs alternances de matériaux d'indices différents, de période a . Le profil de l'amplitude du champ électrique pour chacun des modes en $\frac{\pi}{a}$ est également représenté. La bande interdite autour de l'incidence normale apparaît dès que le contraste d'indice entre les couches est non nul [112].	29
1.16	Procédé d'élaboration d'opales inverses par procédé sol-gel [121].	30
2.1	Schéma d'un cycle d'élaboration par Atomic Layer Deposition en quatre étapes.	38
2.2	Photographie du dispositif CVD-ALD Annealsys MC-050 utilisé pour l'élaboration des échantillons.	40
2.3	Schéma du dispositif CVD-ALD utilisé pour l'élaboration de dépôts de TiO_2 . Formule chimique du TDMAT utilisé comme précurseur.	41
2.4	Courbe d'évolution de la vitesse de croissance de la couche en fonction du temps d'injection de TDMAT.	43
2.5	Courbe d'évolution de la vitesse de croissance de la couche en fonction du temps d'injection de H_2O	44
2.6	Image MEB d'une monocouche de billes de polystyrène déposées par spin-coating sur silicium.	45
2.7	Images MEB (électrons rétrodiffusés) de la répartition des nanoparticules d'or sur TiO_2 préalablement diluées dans l'eau (a) ou dans l'éthanol (b).	47
2.8	<i>Spectres Raman de référence de TiO_2 anatase et rutile [27].</i>	50
2.9	Photographie du procédé de dégradation du bleu de méthylène sous exposition UV en présence du photocatalyseur.	51
2.10	Spectre d'émission de la lampe utilisée pour les tests photocatalytiques de dégradation du bleu de méthylène dans l'UV.	52
2.11	Schéma du procédé de dégradation du bleu de méthylène sous exposition UV en présence du photocatalyseur.	53
2.12	Schéma de la molécule de bleu de méthylène et spectre d'absorption de celle-ci. .	53
2.13	Spectre d'émission de la lampe Philips Tornado (6500 K) utilisée pour les tests photocatalytiques dans le visible.	54
3.1	Images MEB (électrons secondaires) d'un film de TiO_2 dense et plat élaboré avec 1500 cycles ALD après recuit à 380 °C durant 3h. Images en surface (a) et (b), et en section transversale (c) et (d).	58
3.2	Images MEB (électrons secondaires) en surface d'un film de TiO_2 poreux élaboré avec 1500 cycles ALD précédé d'une injection d'eau liquide sur le substrat de silicium. Le film a subi un recuit à 380 °C durant 3h.	59

3.3	Images MEB (électrons secondaires) en coupe transversale d'un échantillon de TiO ₂ poreux élaboré avec 1500 cycles ALD précédés d'une injection d'eau liquide sur le substrat de silicium. Le film a subi un recuit à 380 °C durant 3 h.	59
3.4	Images MEB (électrons secondaires) du dépôt de billes de polystyrène par spin-coating sur un substrat de silicium.	60
3.5	Images MEB (électrons secondaires) du dépôt de TiO ₂ sur les billes de polystyrène avant recuit.	61
3.6	Images MEB (électrons secondaires) du dépôt de TiO ₂ sur les billes de polystyrène avant recuit et après un polissage ionique de 300 secondes.	61
3.7	Images MEB (électrons secondaires) de la structure opale inverse obtenue après recuit à 380 °C pendant 3 heures.	62
3.8	Images MEB (électrons secondaires) de la structure opale inverse obtenue après recuit à 380 °C pendant 3 heures et après un polissage ionique de 40 secondes (a) et 300 secondes (b).	62
3.9	Images MEB (électrons rétrodiffusés) d'une couche mince composite TiO ₂ /Au ayant subie un recuit à 380 °C pendant 3h.	63
3.10	Images MEB (électrons rétrodiffusés) d'une structure opale inverse composite TiO ₂ /Au après un recuit à 380 °C pendant 3h.	64
3.11	Image MET de la répartition des nanoparticules d'or à la surface d'une couche de TiO ₂ déposée sur une bille de polystyrène (avant recuit).	64
3.12	Spectres Raman d'un échantillon de TiO ₂ dense et plat, avant (vert) et après recuit à 380 °C pendant 3 h (bleu) et d'un échantillon en opale inverse après recuit à 380 °C/3 h (rouge).	65
3.13	Pics XPS de Ti2p d'un échantillon de TiO ₂ dense avant (a) et après recuit (b).	67
3.14	Spectre XPS de O1s d'un échantillon de TiO ₂ dense avant (a) et après recuit (b).	67
3.15	Analyse XPS d'un échantillon opaques inverses de TiO ₂ , pic Ti2p (a) et pic O1s (b).	68
4.1	Dégradation d'une solution de BM (1 μmol/L) sous exposition UV sans photocatalyseur.	72
4.2	Dégradation d'une solution de BM (1 μmol/L) au cours du temps sous exposition UV et en présence d'un échantillon de TiO ₂ dense et plat (1 cm ²).	73
4.3	Spectres d'absorbance de la solution de bleu de méthylène, initialement concentrée à 1 μmol/L, après deux heures d'exposition aux ultraviolets en présence de quatre structures de TiO ₂ pur : un cristal de rutile, un film dense, un film poreux et une structure opale inverse.	74
4.4	Dégradation d'une solution de BM (1 μmol/L) au cours du temps sous exposition UV et en présence d'un échantillon opaques inverses de TiO ₂ (1 cm ²).	75

4.5	Dégradation de la solution de bleu de méthylène initialement concentrée à 1 $\mu\text{mol/L}$ au cours du temps en présence de 4 types de photocatalyseurs : opales inverses de TiO_2 , TiO_2 dense, TiO_2 poreux et cristal de rutile, sous exposition UV. . . .	76
4.6	Courbes cinétiques de la dégradation de la solution de bleu de méthylène initialement concentrée à 1 $\mu\text{mol/L}$ au cours du temps en présence des 4 types de phtocatalyseurs.	77
4.7	Spectres d'absorption des couches minces de TiO_2 pur (rouge) et du composite TiO_2/Au (vert) déposées sur quartz, et de la suspension de nanoparticules d'or (bleu).	79
4.8	Spectre d'absorption des nanoparticules d'or incorporées dans une matrice de TiO_2 , observé par simulation grâce à la théorie de Mie. Le spectre est obtenue pour des nanoparticules d'or de 5 nm de diamètre dans un milieu d'indice de réfraction égal à 2,4 (indice de réfraction de l'anatase).	81
4.9	Dégradation d'une solution de BM (1 $\mu\text{mol/L}$) au cours du temps sous exposition UV et en présence d'un film composite TiO_2/Au plat et dense (1 cm^2 , épaisseur $\text{TiO}_2 = 100 \text{ nm}$.)	82
4.10	Variation du taux de dégradation d'une solution aqueuse de bleu de méthylène initialement concentrée à 1 $\mu\text{mol/L}$ au cours du temps d'exposition aux UV d'un film mince de TiO_2 plat et dense et d'un film composite TiO_2/Au	82
4.11	Cinétiques de la dégradation d'une solution de bleu de méthylène initialement concentrée à 1 $\mu\text{mol/L}$ en présence d'un film de TiO_2 pur et d'un film composite TiO_2/Au . Les constantes de vitesse apparente de réaction sont affichées pour chaque partie de la courbe avec k_c pour le film composite et k_d le film dense de TiO_2	83
4.12	Taux de dégradation de la solution de bleu de méthylène initialement concentrée à 1 $\mu\text{mol/L}$ au cours du temps en présence d'un film opale inverse de TiO_2 et de celui opale inverse composite TiO_2/Au	84
4.13	Cinétiques de la dégradation de la solution de bleu de méthylène initialement concentrée à 1 $\mu\text{mol/L}$ au cours du temps en présence des films opale inverse de TiO_2 pur et du composite TiO_2/Au ainsi que des films plats de TiO_2 pur et composite TiO_2/Au . Les constantes de vitesse apparente de réaction sont affichées pour chaque partie de la courbe avec " k_c " pour le film composite opale inverse, " k_p " pour le film opale inverse de TiO_2 , " k_{c2} " pour le composite TiO_2/Au plat et " k_{d2} " pour le film plat TiO_2 pur.	85
4.14	Tests de dégradation de la solution de bleu de méthylène initialement concentrée à 1 $\mu\text{mol/L}$ sous irradiation visible avec les différents photocatalyseurs.	86
4.15	Courbes cinétiques de la dégradation de la solution de bleu de méthylène initialement concentrée à 1 $\mu\text{mol/L}$ sous irradiation visible avec les différents photocatalyseurs.	88

Liste des tableaux

1.1	<i>Données cristallographiques, masse volumique et énergie de la bande interdite des phases anatase, rutile et brookite de TiO_2.</i>	15
2.1	<i>Conditions expérimentales utilisées pour l'élaboration de films minces de TiO_2 sur silicium par Atomic Layer Deposition. Le nombre de cycles varie selon l'épaisseur souhaitée.</i>	44
2.2	<i>Fréquences des différents modes de vibration actifs en Raman de TiO_2 cristallisé dans les phases anatase et rutile.</i>	51
4.1	<i>Constantes de vitesse apparentes de dégradation d'une solution de bleu de méthylène concentrée à 1 $\mu\text{mol/L}$ en présence des différents photocatalyseurs sous exposition UV.</i>	77

Titre : Films minces micro/nanostructurés : synthèse par ALD de composites associant opales inverses de TiO_2 et nanoparticules d'or pour des applications photocatalytiques.

Résumé : L'objectif de cette thèse a été d'améliorer les propriétés photocatalytiques de films minces de dioxyde de titane (TiO_2), semi-conducteur largement utilisé pour des applications de photocatalyse, notamment pour le traitement d'eaux polluées. Pour cela, deux approches complémentaires ont été étudiées : l'augmentation de la surface disponible pour les réactions photocatalytiques et le couplage entre TiO_2 et des nanoparticules d'or. Pour la première approche, des films de TiO_2 avec différentes structures morphologiques ont été élaborées par Atomic Layer Deposition (ALD) : films plats, denses ou poreux, et films en opales inverses.

Afin d'évaluer l'activité photocatalytique des différents films, la dégradation du bleu de méthylène en solution aqueuse a été étudiée sous irradiation UV du photocatalyseur. Les résultats ont montré que la dégradation est maximale en présence de films opales inverses. Les films poreux mènent à une dégradation plus rapide par rapport aux films denses. Cela montre que plus la surface de TiO_2 est importante, meilleure sera l'activité photocatalytique du matériau. Dans le cas des films plats, deux régimes cinétiques sont observés et sont expliqués par un encombrement des sites actifs par les produits de réaction, ce qui limite la vitesse de réaction après quelques heures de dégradation. Dans le cas des films opales inverses, un seul régime cinétique est observé. La surface disponible pour les réactions est suffisamment importante pour que l'encombrement des sites actifs ne joue pas un rôle majeur dans la cinétique globale de la réaction.

Pour la deuxième approche, nous avons cherché à améliorer l'activité photocatalytique par la réalisation de films composites en associant TiO_2 et des nanoparticules d'or. Un protocole permettant le dépôt de nanoparticules d'or dans le dispositif ALD entre deux étapes de dépôt de TiO_2 a été mis au point. Des films composite plats et denses, ainsi que des opales inverses ont été synthétisés. L'étude de la dégradation de bleu de méthylène utilisant ces films comme photocatalyseurs sous exposition UV a montré une vitesse de réaction 50% plus élevée pour les films opales inverses TiO_2/Au par rapport aux opales inverses de TiO_2 pur. Sous exposition UV, le transfert d'électrons promu à la bande de conduction de TiO_2 vers les nanoparticules d'or permet de limiter la recombinaison de charges dans TiO_2 qui nuit au processus photocatalytique. Des tests photocatalytiques sous irradiation dans le visible ont montré une cinétique de dégradation beaucoup plus rapide grâce aux mécanismes mettant en jeu la résonance plasmonique des nanoparticules d'or.

En conclusion, les résultats de cette étude valident la démarche d'amélioration des propriétés photocatalytiques des films de TiO_2 par l'incorporation de nanoparticules d'or dans des films opales inverses de TiO_2 .

Mots clés : Atomic Layer Deposition (ALD), photocatalyse, dioxyde de titane (TiO_2), opales inverses, nanoparticules d'or, films minces nanocomposites.

Title : Thin micro/nanostructured films : synthesis of composites by ALD combining TiO₂ inverse opal and gold nanoparticles for photocatalysis applications.

Abstract : The aim of this work was to improve the photocatalytic properties of titanium dioxide (TiO₂) thin films, a semiconductor that is widely used for photocatalysis applications, particularly for the treatment of polluted water. For this purpose, two complementary approaches were studied : increasing the surface area available for photocatalytic reactions and coupling between TiO₂ and gold nanoparticles. For the first approach, TiO₂ thin films with different morphological structures were fabricated by Atomic Layer Deposition : dense and porous flat films, and inverse opals films.

In order to evaluate photocatalytic activity of the different films, the degradation of methylene blue in aqueous solution was studied under UV irradiation of the photocatalysts. The maximum of degradation was reached using inverse opals films. Porous flat films led to a faster degradation than dense flat films. These results showed that the larger the surface of the photocatalyst is, the higher the photocatalytic activity is obtained. In the case of the plane films, two kinetic regimes were observed. This was explained by a hindrance of the active sites by the reaction products which limits the reaction rate after a few hours of degradation. In the case of inverse opal films, only one kinetic regime was observed. The surface area available for the reactions is sufficiently large that the congestion of the active sites does not play a major role in the overall kinetics of the reaction.

For the second approach, we sought to improve the photocatalytic activity with the synthesis of composite films coupling TiO₂ with gold nanoparticles. A protocol allowing the deposition of gold nanoparticles between two TiO₂ deposition steps using the ALD device has been developed. Flat and dense composite films, as well as inverse opals films were synthesized. The study of the degradation of methylene blue using these films as photocatalysts under UV exposure showed a 50% higher reaction rate for TiO₂/Au inverse opal films compared to pure TiO₂ inverse opals. Under UV exposure, the transfer of electrons promoted at the conduction band of TiO₂ towards the gold nanoparticles limits the recombination of charges in TiO₂ which is detrimental to the photocatalytic process. Photocatalytic tests under visible irradiation have shown a much faster degradation kinetics thanks to the mechanisms involving the plasmon resonance of gold nanoparticles.

The inverse opal composite film presents by far the higher photocatalytic activity with these properties : a very large surface where the degradation reactions take place, and the phenomenon of coupling between Au nanoparticles and TiO₂ which participates in the degradation of the organic molecules and limits the charge carriers' recombination in the material.

Key words : Atomic Layer Deposition (ALD), photocatalysis, titanium dioxide, (TiO₂), inverse opals, gold nanoparticles, nanocomposite thin films.
