

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE FRERES MENTOURI CONSTANTINE 1
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

N° d'ordre :232/Ds/2018

Série:17/phy/2018

THESE

PRESENTEE POUR OBTENIR LE DIPLOME DE DOCTORAT EN SCIENCES
EN PHYSIQUE

SPECIALITE : SCIENCES DES MATERIAUX

THEME

ELABORATION ET CARACTERISATION DES NANO-CRISTAUX A BASE DE
TiO₂

Par

Guitoume Djamel Eddine

Soutenue le: 12 décembre 2018

Devant le jury :

Président :	N. ATTAF	Prof.	Univ. frères Mentouri Constantine 1
Rapporteur :	S. ACHOUR	Prof.	Ecole Nationale Polytechnique de Constantine
Examineurs :	S. BOUDJADAR	Prof.	Univ. frères Mentouri Constantine 1
	M. BOUDISSA	Prof.	Univ. Ferhat Abbes Sétif 1

À mon père,

À *ma* mère,

À *mon* épouse,

À *mes* frères et sœurs,

Remerciements

Je remercie tout d'abord Dieu le tout puissant de m'avoir donné la santé, la force et la patience pour terminer ce modeste travail.

*Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à mon directeur de thèse monsieur **Slimane ACHOUR**, professeur à l'école nationale polytechnique de Constantine, pour sa patience, sa disponibilité, ses conseils précieuses et aussi surtout pour nous avoir transmis sa passion pour la science, qu'il trouve ici l'expression de mes vifs remerciements.*

*Mes vifs remerciements à Monsieur **N. ATTAF** professeur à l'université Frères Mentouri Constantine 1, pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de soutenance.*

*J'adresse également mes vifs remerciements à monsieur **M. Boudissa**, professeur à l'université Ferhat Abbas Sétif 1, et monsieur S. Boudjaadar, professeur à l'université Frères Mentouri Constantine 1, qui ont bien voulu accepter de faire partie du jury et d'examiner mon travail,*

*Je remercie encore une fois monsieur **M. Boudissa** pour avoir mis à ma disposition les équipements de son laboratoire, qu'il soit assuré de toute ma gratitude et de ma reconnaissance.*

Je remercie mes collègues N. Sobti, D. Dergham,, S. Sedira S. Harouni A. Taabouche, C. Sedrati, Y. Bouachiba, D. Daoudi, A. Mouatsi, W. Daoud, S. Cherrad et Omar Jassim qui ont partagé avec moi tant de moments et qui m'ont aidé tout au long de ce travail.

Je remercie enfin toute ma famille, surtout ma mère, pour le constant et précieux soutien, moral et matériel, qu'ils m'ont apporté tout au long de mes études. Tous les mots du monde ne sauraient exprimer ma profonde gratitude pour tous les efforts et les sacrifices que vous n'avez jamais cessé de consentir pour mon bien-être. Que Dieu tout puissant, vous procure santé, bonheur, longue vie et vous protège de tout mal.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE	1
------------------------------	---

CHAPITRE I

GENERALITES ET RECHERCHE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LE TiO_2

I.1	Introduction	5
I.2	Les structures cristallines du TiO_2	5
I.3	Domaines d'application du TiO_2	8
I.4	Propriétés photoinduites du TiO_2	8
	I.4.1 photocatalyse	10
	I.4.1.1 Mécanisme réactionnel de la dégradation d'une molécule organique par photocatalyse	11
	I.4.2 Photocatalyse et activité antibactérienne du TiO_2	13
	I.4.3 Superhydrophilie photoinduite du TiO_2	14
	I.4.4 Les applications des propriétés photoinduites du TiO_2	15
I.5	Corrélation entre propriétés cristallographiques, surface spécifique et propriétés photocatalytiques du TiO_2	16
I.6	Limites d'applications des propriétés photo-induites du TiO_2	17
	I.6.1 Faible absorption dans le domaine de la lumière visible	17
	I.6.2 Recombinaison des porteurs de charges photogénérés	18
I.7	Modifications du TiO_2	19
	I.7.1 Dopage	19
	I.7.1.1 Dopage et co-dopage par éléments non métalliques (dopage anionique)	19
	I.7.1.2 Dopage par éléments métalliques (dopage-cationique)	19
	I.7.2 Couplage avec d'autres semiconducteurs	20
	I.7.3 Photosensibilisation par colorant organique	21
	I.7.4 Modification par des nanoparticules de métaux nobles	21
	Références	22

CHAPITRE II

NANOPARTICULES DE METAUX NOBLES ET L'EFFET DE LA RESONANCE PLASMON DE SURFACE LOCALISE

II.1	Historique	26
------	------------	----

II.2	La résonance plasmon pour les nanoparticules des métaux nobles	27
II.3	Les paramètres influençant la résonance plasmon	29
	II.3.1 Effet de la taille des particules	29
	II.3.2 Effet de la forme	31
	II.3.3 Effet de l'environnement local de la particule métallique	33
II.4	Champ électrique local exalté	34
II.5	Assemblage de nanoparticules métalliques et effet de la distance	35
II.6	Facteur de qualité et choix de l'argent	36
II.7	Diffusion Raman exaltée de surface (effet SERS)	39
II.8	Mécanisme d'amélioration de la photoactivité du TiO ₂ modifié par les nanoparticules de métaux noble	40
	II.8.1 La jonction Schottky et l'augmentation de la durée de vie des porteurs de charges	40
	II.8.2 Amélioration de la photoactivité des structures NPMN/TiO ₂ par les phénomènes liés à la RPSL	41
	II.8.2.1 L'amélioration de l'absorption optique	41
	II.8.2.2 Augmentation du nombre de porteurs de charges dans le TiO ₂	42
	II.8.2.2.1 Transfert électronique de la nanoparticule métallique vers le TiO ₂	42
	II.8.2.2.2 Excitation de paires électron-trous sous l'effet du champ électrique local exalté	43
	II.8.2.2.3 Effet de l'échauffement local par la RPSL des nanoparticules	43
	References	45

CHAPITRE III

TECHNIQUES D'ELABORATION ET DE CARACTERISATION DES COUCHES

MINCES A BASE DE TiO₂

III.1	MÉTHODES D'ELABORATION DES COUCHES MINCES TiO ₂ ET DES NANOPARTICULES D'ARGENT	48
	III.1.1 Le Procédé sol-gel	48
	III.1.1.1 Introduction	48
	III.1.1.2 Les mécanismes réactionnels de la synthèse sol-gel	50
	III.1.1.2.1 L'hydrolyse	50

III.1.1.2.2 La condensation	51
III.1.1.2.2.1 Condensation par alcoxylation	51
III.1.1.2.2.2 Condensation par oxolation	51
III.1.1.2.2.3 Condensation par olation	52
III.1.1.3 Principaux paramètres influençant le déroulement des réactions d'hydrolyse et de condensation	53
III.1.1.3.1 Nature de précurseur	53
III.1.1.3.2 L'influence du taux d'hydrolyse (h)	53
III.1.1.3.3 Influence du solvant et de la dilution	54
III.1.1.3.4 Influence du PH	54
III.1.1.4 Les techniques d'élaboration de couches minces par voie sol-gel	55
III.1.1.4.1 Dépôt par spin-coating (enduction centrifuge)	55
III.1.1.4.2 La technique dip-coating (trempage-retrait)	56
III.1.1.4.2.1 Les différentes étapes de la formation d'un dépôt par la méthode dip-coating	56
III.1.1.5 Description du dispositif expérimental utilisé pour le dépôt des films TiO ₂	59
III.1.1.6 Protocole expérimental suivi pour l'élaboration des couches minces TiO ₂	60
III.1.1.6.1 Composition de la solution de départ	60
III.1.1.6.2 Préparation de la solution de départ	61
III.1.1.6.3 Nettoyage des substrats	61
III.1.1.6.4 Réalisation des dépôts	62
III.1.2 Modification des films TiO ₂ par les nanoparticules d'argent	63
III.1.2.1 Synthèse de nanoparticules d'argent	63
III.1.2.1.1 Approche « top-down »	63
III.1.2.1.2 Approche « bottom-up »	64
III.1.2.1.3 Méthodes de réduction des ions d'argent	64
III.1.2.1.3.1 La réduction thermique	64
III.1.2.1.3.2 La réduction chimique	65
III.1.2.1.3.3 Réduction photochimique ou photoréduction	65

III.1.2.2 Procédure expérimentale de modification de surface des films PTiO ₂ par photoréduction	66
III.2 METHODES DE CARACTERISATION DES COUCHES MINCES A BASE DE TIO ₂	67
III.2.1 Caractérisation des propriétés structurales	67
III.2.1.1 Diffraction des rayons X	67
III.2.1.2 Spectroscopie RAMAN	68
III.2.1.3 Mesure de l'épaisseur	69
III.2.1.4 Caractérisation de la morphologie de surface des films	69
III.2.1.4.1 Microscopie électronique à balayage	69
III.2.1.4.2 Microscope à force atomique	70
III.2.2 Caractérisation des propriétés optiques	70
III.2.3 Caractérisation des propriétés photoélectrochimiques	71
Références	74

CHAPITRE IV

RESULTATS ET DISCUSSION

IV.1 EFFET DE LA TEMPERATURE DE RECUI ET DE L'ÉPAISSEUR SUR LES PROPRIÉTÉS STRUCTURALES ET OPTIQUES DES COUCHES MINCES TIO ₂	77
IV.1.1 effet de la température de recuit	77
IV.1.1.1 propriétés structurales	77
IV.1.1.1.1 mesure de l'épaisseur	77
IV.1.1.1.2 Structure cristalline	77
IV.1.1.2 propriétés optiques	80
IV.1.2 effet de l'épaisseur	82
IV.1.2.1 propriétés structurales	82
IV.1.2.1.1 Structure cristalline	82
IV.1.2.2 propriétés optiques	84
IV.2 COUCHES MINES DE PTIO ₂ MODIFIÉE PAR DES NANOPARTICULES D'ARGENT (Ag/PTIO ₂)	86
IV.2.1 propriétés structurales	86
IV.2.1.1 Structure cristalline	86
IV.2.1.2 Morphologie de surface	88

IV.2.2 propriétés optiques	92
IV.2.3 propriétés photoélectrochimique	94
IV.2.3.1 étude par voltamétrie cyclique	94
IV.2.3.2 Mécanisme suggéré pour l'interprétation de l'amélioration de l'activité photo électrochimique	97
Références	101
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES	103

Introduction générale

Au cours des dernières décennies, le dioxyde de titane a été le sujet de nombreuses études grâce à ses propriétés physico-chimiques intéressantes: c'est un matériau bon marché non toxique et qui a une grande stabilité chimique et mécanique, Il possède aussi un indice de réfraction élevé et une grande transmittance dans le domaine de la lumière visible.

Récemment, Le dioxyde de titane a été intensivement étudié pour ses propriétés photoinduites. Depuis le travail pionnier de Fujishima et Honda [1] et la photo-décomposition de l'eau sur des électrodes en TiO_2 , la recherche dans ce domaine a pris un essor considérable. Comparé à d'autres semiconducteurs, le TiO_2 est considéré comme le photocatalyseur le plus fiable et le plus intéressant industriellement grâce à sa non-toxicité et son inertie chimique. La photocatalyse a des applications environnementales très intéressantes en permettant la minéralisation des polluants existants dans un liquide ou en phase gazeuse. Ce qui pourrait être très utile pour la purification de l'eau et de l'air. En plus, Matsunaga et al. ont démontré en 1985 que le dioxyde de titane irradié par un rayonnement ultraviolet (UV) présente une activité antibactérienne [2], donnant ainsi au TiO_2 la possibilité d'être utilisé dans des applications de désinfection. En 1997, Wang et al. [3] ont rapporté que les surfaces revêtus par TiO_2 et éclairées par UV présentent une grande hydrophilie (superhydrophilie). Combinée à ses propriétés photocatalytiques, la superhydrophilie confère aux couches minces de TiO_2 un grand pouvoir autonettoyant.

Dans ce contexte, de nombreuses recherches ont été consacrées à la l'étude de l'activité photocatalytique des suspensions à base de TiO_2 en poudre. Bien que ces suspensions possèdent une activité photocatalytique relativement élevée, elles présentent un inconvénient majeur qui consiste à la nécessité de la filtration de ces solutions, ce qui augmente considérablement le coût [4]. L'utilisation des films TiO_2 semble être une bonne alternative pour surmonter ce problème [5]. Pour cette raison, de nombreuses méthodes ont été utilisées pour la préparation des films de TiO_2 . Parmi lesquelles la technique sol-gel dip-coating, qui est utilisée dans ce travail. Elle présente de nombreux avantages tels que la simplicité, le faible coût et la possibilité de réaliser des dépôts sur des substrats de formes complexes [6].

Malgré les progrès enregistrés ces dernières années, l'utilisation des couches minces en TiO_2 comme photocatalyseur reste encore limitée. Cela est dû à deux contraintes principales. La première est la nécessité d'utiliser une source du rayonnement UV, qui ne présente que 5% du spectre solaire [7]. La deuxième est la recombinaison rapide des paires

électron-trou photogénérées [8]. Plusieurs approches ont été adoptées pour surmonter ces obstacles, parmi lesquelles: le dopage par des éléments métalliques et non métalliques [9], coupler avec d'autres semiconducteurs pour former des composites à base de TiO_2 [10] et la modification par des nanoparticules (NPs) des métaux nobles. La décoration du TiO_2 par des NPs de métaux nobles (Au, Ag, Pt...) est considérée comme l'une des approches les plus intéressantes qui permet d'augmenter le rendement des propriétés photocatalytiques dans le domaine de la lumière visible [11]. Parmi les métaux nobles, l'argent a suscité un grand intérêt qui est dû à son abondance et à son coût relativement faible [12]. De plus, l'argent présente une activité antibactérienne et une performance plus élevée pour la décomposition des polluants organiques présents dans les solutions aqueuses [13].

Les nanoparticules d'argent sont souvent élaborées à partir de solutions colloïdales. L'inconvénient de ces méthodes est la nécessité d'ajouter de stabilisateurs organiques et l'instabilité de ces solutions au cours du temps [14]. La photodéposition des NPs d'argent (méthode adoptée dans ce travail) paraît comme une alternative intéressante grâce à sa simplicité et son faible coût. Elle est aussi considérée comme une méthode bénigne pour l'environnement puisque elle permet la synthèse des NPs d'argent sans l'utilisation des stabilisateurs organiques.

Les propriétés photocatalytiques sont souvent caractérisées par le taux de dégradation d'un composé organique. Récemment, les méthodes de caractérisation des propriétés électrochimiques sont de plus en plus utilisées. Outre que la précision présentée par ces dernières, elles permettent aussi de mieux comprendre les mécanismes réactionnels du processus photocatalytique du TiO_2 car elles permettent d'étudier le mécanisme de transfert des porteurs de charges (paires électrons-trous) photogénérés par le TiO_2 .

Dans ce travail, notre attention s'est portée sur l'oxyde de titane en couches minces décorées par des nanoparticules d'argent. D'abord, des couches minces de TiO_2 avec une surface poreuse ont été élaborées par voie sol-gel dip-coating. Puis, des nanoparticules d'argent ont été déposées sur les films préparés par la méthode de photo-déposition, en variant la durée d'irradiation des films TiO_2 par UV. L'effet de la durée d'irradiation par UV (t_{UV}) (utilisé pour le dépôt des particules d'argent) sur les propriétés structurales, optiques et photoélectrochimiques a été étudié.

Le présent manuscrit comprend, outre que l'introduction et la conclusion, quatre chapitres :

- Le premier comporte une recherche bibliographique sur les propriétés physiques et chimiques du TiO_2 et ses applications, avec un rappel sur les différentes approches adoptées pour l'amélioration du rendement des propriétés photoinduites dans la partie visible du spectre optique. Tout en s'intéressant à la décoration par les NPs des métaux nobles
- Le deuxième chapitre porte sur les propriétés des NPs des métaux nobles et l'effet de la résonance plasmon de surface localisée (RPSL) qu'elles présentent. Les mécanismes d'amélioration des propriétés photoinduites du TiO_2 modifié par les nanoparticules d'argent sont aussi développés.
- Le troisième chapitre concerne les méthodes d'élaboration (sol-gel pour les couches minces de TiO_2 et la photo-déposition pour les NPs d'argent) ainsi qu'un rappel des différentes techniques de caractérisation utilisées et les protocoles expérimentaux suivis.
- Dans Le quatrième chapitre les résultats expérimentaux obtenus sont présentés avec leurs interprétations.

Références

- [1] A. Fujishima, K. Honda, *Nature* 238 (1972) 37-38.
- [2] T. Matsunaga, R. Tomoda, T. Nakajima, H. Wake, *FEMS Microbiology Letters* 29 (1985) 211-214.
- [3] R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, E. Kojima, A. Kitamura, M. Shimohigoshi, T. Watanabe, *Nature* 388 (1997) 431-432.
- [4] A.Y. Shan, T.I.M. Ghazi, S. Abdul Rashid, *Applied Catalysis A: General* 389 (2010) 1–8.
- [5] T. Sreethawong, S. Ngamsinlapasathian, S. Yoshikawa, *Journal of Colloid and Interface Science* 430 (2014) 184–192.
- [6] Y.Wang, Y. He, Q. Lai, M. Fan, *Journal of Environmental Sciences* 26 (2014) 2139- 2177.
- [7] R. Fagan, D.E. McCormack, D.D. Dionysiou, S.C. Pillai, *Materials Science in Semiconductor Processing* 42(2016)2–14.
- [8] Morgan GOHIN, *Films photocatalytiques par voie sol-gel pour applications vitrages en intérieur*, thèse de doctorat, Ecole polytechnique, Palaiseau, 2009
- [9] M. Pelaez, N.T. Nolan, S.C. Pillai, M.K. Seery, P. Falaras, A.G. Kontos, P.S.M. Dunlop, J.W.J. Hamilton, J.A. Byrne, K. O’Shea, M.H. Entezari, D.D. Dionysiou, *Applied Catalysis B: Environmental* 125 (2012) 331– 349.
- [10] M. Dahl, Y. Liu, Y. Yin, *Chem. Rev.* 114 (2014) 9853–9889.
- [11] A. Bumajdad, M. Madkour, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 7146-7158.
- [12] X. Wang, Z. Zhao, D. Ou, B. Tu, D. Cui, X. Wei, M. Cheng, *Applied Surface Science* 385 (2016) 445–452.
- [13] Y.C. Yao, X.R. Dai, X.Y. Hu, S.Z. Huang, Z. Jin, *Applied Surface Science* 387 (2016) 469–476.
- [14] I. Piwoński, K. Kądzioła, A. Kisielewska, K. Soliwoda, M. Wolszczak, K. Lisowska, N. Wrońska, A. Felczak, *Applied Surface Science* 257 (2011) 7076–7082.

CHAPITRE I

GENERALITES ET

RECHERCHE

BIBLIOGRAPHIQUE SUR

LE TIO₂

Ce chapitre présente une recherche bibliographique sur le TiO_2 . D'abord, les propriétés physico-chimiques du TiO_2 sont présentées. Puis les applications des couches minces du TiO_2 sont rappelées tout en se concentrant sur les applications liées à ses propriétés photoinduites. Finalement, les contraintes limitant ces applications sont abordées ainsi que les différentes stratégies adoptées pour les surmonter.

I. Généralités et recherche bibliographique sur le TiO_2

I.1 Introduction

Le dioxyde de titane TiO_2 est l'un des matériaux les plus étudiés grâce à ses propriétés physicochimiques intéressantes. Depuis sa découverte en 1821 et sa production industrielle en 1918 [1], le TiO_2 est parmi les vingt premiers matériaux inorganiques en termes d'importance industrielle [2]. A l'état massif, le TiO_2 est une substance inorganique blanche, thermiquement stable, chimiquement inerte, ininflammable et peu soluble. Le TiO_2 ne figure pas parmi les substances considérées dangereuses selon le système général harmonisé de classification et d'étiquetage des produits chimiques, du Conseil économique et social des Nations Unies (ONU) [3]. Le TiO_2 n'existe pas en forme pure dans la nature, il est extrait des minerais tels que l'ilménite, rutil et leucoxène [4].

I.2. Les structures cristallines du TiO_2

Dans les conditions ambiantes de température et de pression le dioxyde de titane peut se cristalliser dans quatre structures principales: rutil (tétragonal), anatase (tétragonale), brookite (orthorhombique) et srilankite ou TiO_2 (B) (monoclinique) [4].

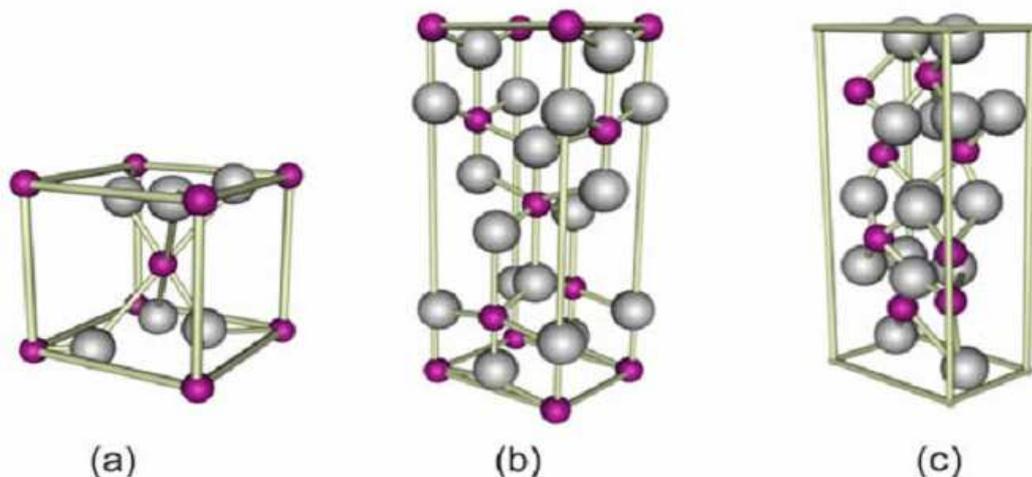


Figure 1.1 : structures cristallines du TiO_2 : (a) anatase, (b) rutil et (c) brookite, avec les atomes de Ti en violet et ceux de O en gris [1]

Sous haute pression l'oxyde de titane peut avoir d'autres structures : baddeleyite [5] et la structure cottunite, le TiO_2 cristallisant dans cette dernière est l'un des matériaux polycristallins les plus durs [6]. Dans les trois structures anatase, rutile et brookite, l'unité principale de l'édifice cristallin est un octaèdre constitué d'un atome de titane entouré de six atomes d'oxygène (TiO_6). Dans le cas de la structure rutile les octaèdres s'enchaînent en partageants des sommets et pour l'anatase ils partagent des arêtes.

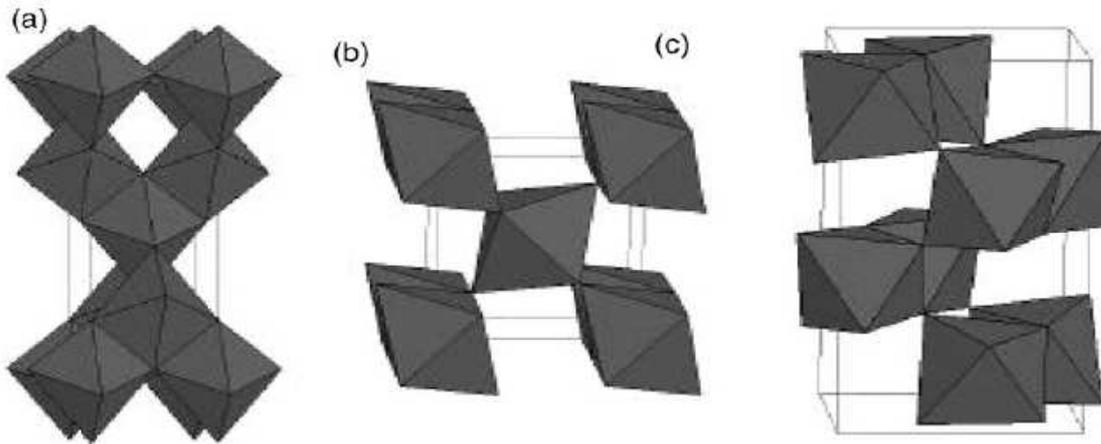


Figure 1.2: structure en octaèdres de: (a) anatase, (b) rutile et (c) brookite [4]

Pour la structure brookite les octaèdres (TiO_6) partagent des arêtes et des coins, formant ainsi une structure orthorhombique [1]. Les structures cristallines d'anatase, rutile et brookite sont présentées dans la figure 1.1 et les structures en octaèdres sont représentées dans la figure 1.2. Cependant, seulement les structures anatase et rutile jouent le rôle le plus important dans la plupart des applications du TiO_2 . Thermodynamiquement, La structure rutile est la structure la plus stable, elle peut exister à toute température inférieure à 1870°C (la température de fusion de TiO_2) et sous les pressions inférieurs 60 Kbar, au-delà de cette valeur la structure srilankite (TiO_2II) devient la plus favorable [7]. La structure anatase est généralement présente à basse température [8]. Elle est aussi la structure la plus stable pour les petites particules. Selon Zhang et al. les structures anatase et brookite sont favorisées pour les tailles de particule inférieurs à 14 nm [9]. Une transformation irréversible anatase-rutile est généralement observée aux alentours de 650° à l'air libre [9,10]. Cette température varie de 400 à 1200°C selon les conditions de préparation du TiO_2 [11-13]. En plus, la phase rutile est plus compacte et dense que l'anatase (tableau 1.1). Ces différences cristallographiques et structurales induisent également des différences de propriétés optiques et électroniques. Le TiO_2 est un semiconducteur du type n avec des valeurs du gap égale à 3.20 eV pour

l'anatase et 3.0 eV pour le rutile, les seuils d'absorption de ces derniers correspondent à des longueurs d'onde de 380 et 410 nm, respectivement.

Propriétés	Anatase	Rutile
Structure cristalline [8]	Tétragonale	Tétragonale
Groupe d'espace [8]	$I4_1/amd$	$P4_2/mnm$
Paramètres de maille (nm) [8]	a = 0.3785 c = 0.9514	a = 0.4594 c = 0.29589
Volume de la maille élémentaire (nm^3) [8]	0.1363	0.0624
Densité (g/cm^3) [8]	3.894	4.250
Longueur de liaison Ti-O (nm) [16]	1.937 1.965	1.949 1.980
L'angle O-Ti-O [16]	77.7° 92.6°	81.2° 90.0°
Gap optique (eV) (expérimental) [8]	3.2 (indirect)	3.0 (direct)
Indice de réfraction [16]	$n_g = 2.5688$ $n_p = 2.6584$	$N_g = 2.9467$ $n_p = 2.6506$
Mobilité électronique ($10^{-4} \text{ m}^2/\text{Vs}$) [17]	Massif (cristal) : 15-550 Couches minces : 0.1-4	Massif (cristal) : 0.1-10 Couches minces : 0.1
Constante diélectrique [17]	\perp à l'axe c : 31 // à l'axe c : 48	\perp à l'axe c : 89 // à l'axe c : 173

Tableau 1.1 : propriétés structurales, optiques et électroniques des phases anatase et rutile.

En outre, la structure anatase présente la meilleure activité photocatalytique par rapport à celle du rutile [14] et elle la plus favorable pour les applications dans le domaine des cellules solaires [15]. Cela est dû à une mobilité électronique supérieure, une constante diélectrique inférieure et une densité plus faible.

Les propriétés structurales, optiques et électroniques des phases anatase et rutile sont résumées dans le tableau 1.1.

Il est important aussi de noter que lorsque la stœchiométrie du dioxyde de titane varie de 0 à 2, les composés Ti_2O , TiO , Ti_2O_3 , Ti_3O_5 , $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ et TiO_2 peuvent être rencontrés (figure.1.3).

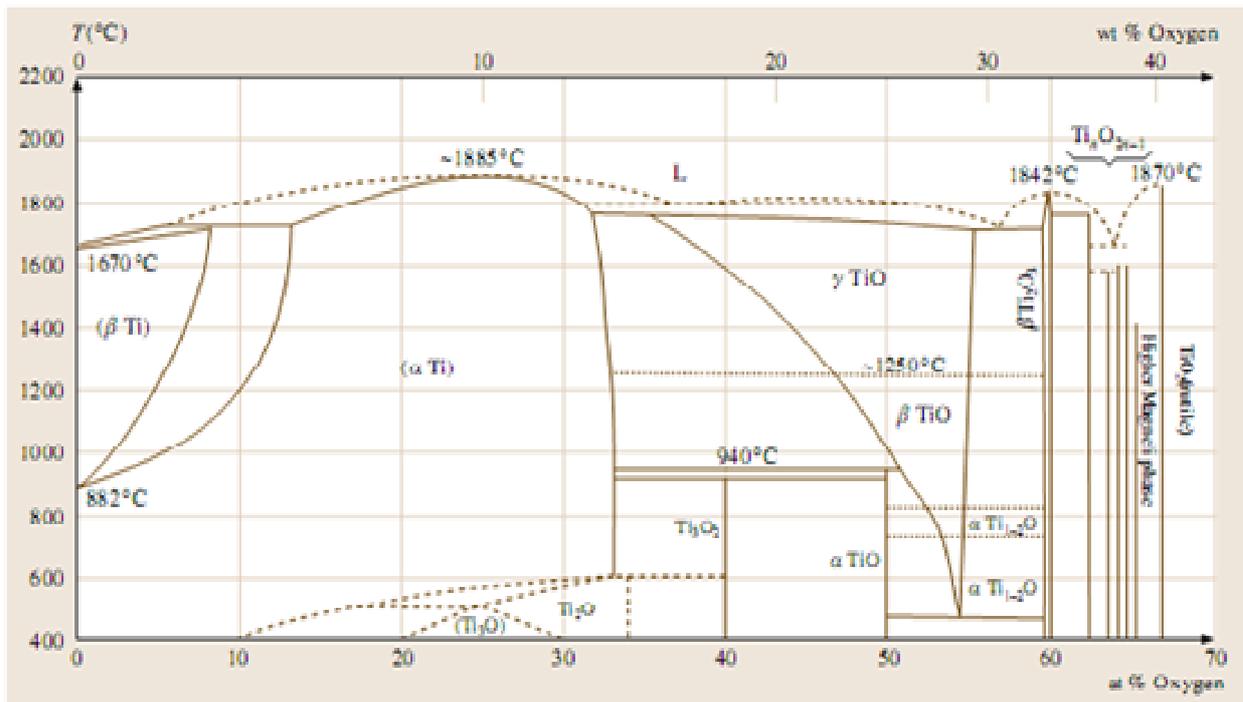


Figure 1.3 : le diagramme d'équilibre titane–oxygène [18]

I.3 Domaines d'application du TiO_2 :

Le TiO_2 en poudre est massivement utilisé comme pigment blanc, appelé aussi “*Titanium White*” et “*Pigment White 6*”, le TiO_2 est considéré comme le pigment blanc le plus utilisé dans le monde [19]. Et ce grâce à son indice de réfraction élevé qui se traduit par une grande réflectivité et un grand pouvoir opacifiant. Ces propriétés ont permis l'utilisation du TiO_2 dans différents domaines industriels, parmi lesquels on peut citer :

- Comme pigments pour l'industrie des peintures: plus de 7.2 millions de tonnes par année de ces pigments sont produites au niveau mondial [20]
- Dans la fabrication du papier: le TiO_2 est utilisé comme agent opacifiant.
- Utilisé aussi dans la fabrication des abrasifs.
- dans l'industrie pharmaceutique où l'oxyde de titane est utilisé pour la fabrication des pâtes dentaires, les revêtements de comprimés et aussi dans la fabrication des crèmes écran soleil grâce à la forte absorption des rayonnements UV que présente ce matériau.
- Il est également largement utilisé comme additif alimentaire connu par l'appellation E171.

I.4 Propriétés photoinduites du TiO_2

Durant les dernières années, un effort considérable a été consacré à l'étude des propriétés photoinduites du dioxyde de titane.

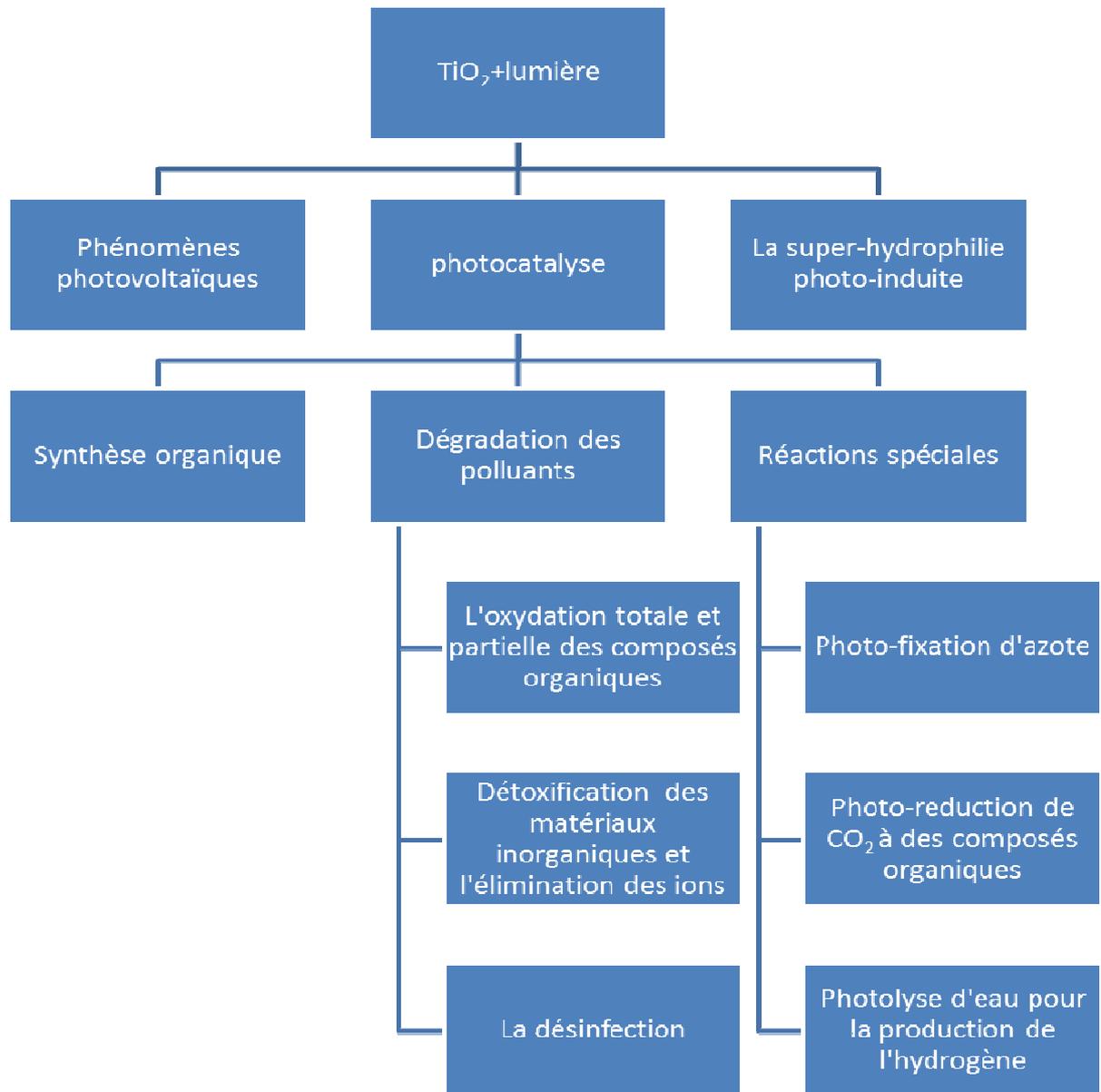


Figure 1.4: phénomènes phot-induits de l'oxyde de titane

Les processus photo-induits reposent sur l'excitation du TiO₂ par un rayonnement lumineux de longueur d'onde inférieure à 380 nm, qui correspond à une énergie supérieure ou égale à la largeur de sa bande interdite. Un électron est promu à la bande de conduction (e^-_{bc}) avec formation d'un trou positif dans la bande de valence (h^+_{bv}).



L'électron promu à la bande de conduction peut être directement utilisé pour la production de l'électricité (dans les cellules solaires photovoltaïques) [21], ou à l'induction d'une réaction chimique (photocatalyse) qui peut aussi mener à la dégradation de certaines bactéries (activité antibactérienne du TiO₂). En plus, Wang et al. [22] ont observé que les surfaces en oxyde de titane irradiées par UV présentent une haute mouillabilité. Ce

phénomène est connu par la superhydrophilie. Dans ce qui suit, nous allons rappeler les mécanismes de la photocatalyse, l'activité antibactérienne et de la superhydrophilie.

I.4.1 photocatalyse

Avant que son mécanisme soit compris, la photoactivité du TiO_2 a été considérée comme un grand inconvénient pour les peintures qui contiennent des particules de TiO_2 . Cela est dû à la dégradation par photocatalyse de certaines molécules organiques présentes dans la peinture suite à son exposition à la lumière, entraînant la formation d'une couche blanche sur leurs surfaces. Ce phénomène est connu par le "*chalking effect*" [23,24].

En 1972 Fujishima et Honda ont réussi la photo-décomposition de l'eau sur une électrode en TiO_2 irradiée par l'UV [25]. Depuis cet exploit, un intérêt grandissant a été attribué aux propriétés photocatalytiques que présente le TiO_2 .

Par définition, la photocatalyse est l'induction d'une réaction chimique par un matériau solide, appelé photocatalyseur (généralement un semiconducteur), lorsqu'il absorbe la lumière. Le photocatalyseur reste inaltéré pendant la réaction. Cependant, selon Ohtani et al., un photocatalyseur ne peut pas être considéré comme un catalyseur. D'un point de vue thermodynamique, un catalyseur classique agit en diminuant l'énergie d'activation de la réaction ce qui n'est pas le cas du photocatalyseur [26]. Pour qu'un semiconducteur soit un photocatalyseur efficace, certains critères doivent être pris en considération. D'abord, les positions de la bande de valence et de la bande de conduction, car l'énergie la plus basse de la bande de conduction définit le potentiel de réduction des photo-électrons et l'énergie la plus haute de la bande de valence détermine la capacité d'oxydation des photo-trous [4], les positions relatives des bandes de conduction et de valence de différents semiconducteurs sont présentées dans la figure 1.6. En plus, la valeur du gap est également un critère très important car elle va déterminer la longueur d'onde excitatrice : un semiconducteur absorbant dans le visible est préférable puisque il permet de déclencher le processus photocatalytique sans apport énergétique en exploitant le rayonnement solaire. Finalement, le semiconducteur idéal devrait également être facile à élaborer avec faible coût, chimiquement stable et non nocif pour l'environnement [4]. Plusieurs semiconducteurs ont été testés comme photocatalyseurs comme le TiO_2 , ZnO , ZnS , WO_3 , GaP , Fe_2O_3 et CdS [27-32]. Parmi ces derniers, le TiO_2 est le semiconducteur qui présente le meilleur compromis entre les critères mentionnés ci-dessus.

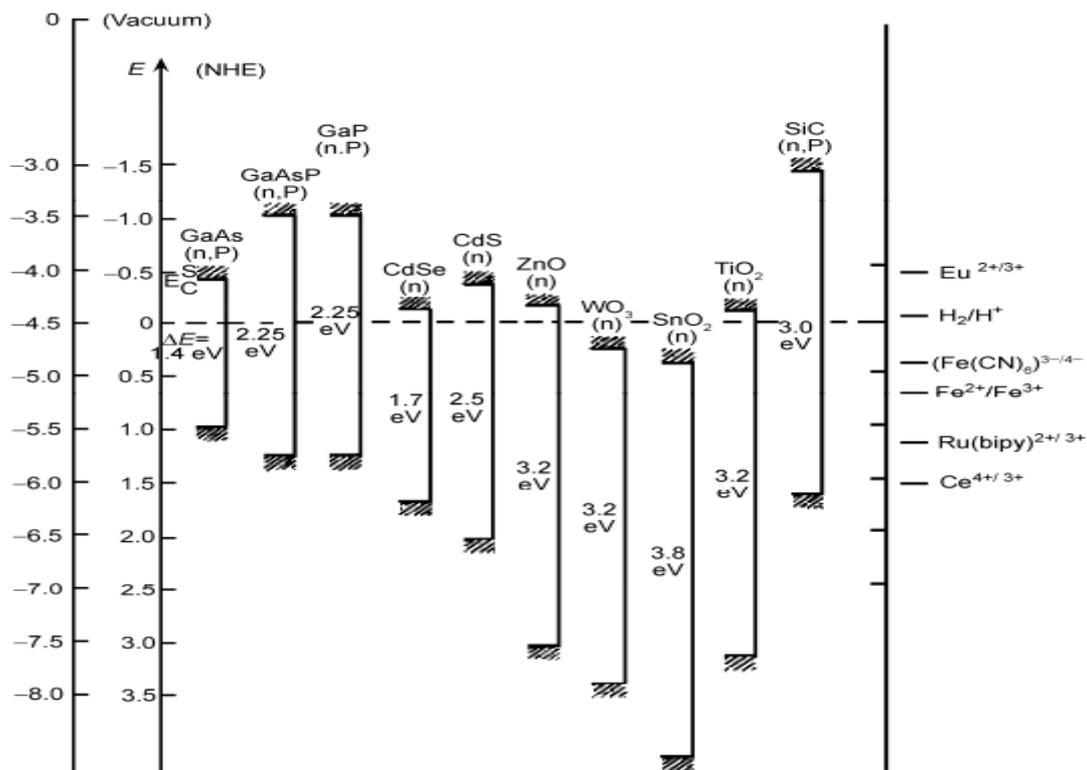
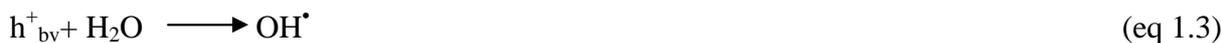


Figure 1.6 : les positions de bandes de certains semiconducteurs dans une solution aqueuse avec un PH=1 [33]

I.4.1.1 Mécanisme réactionnel de la dégradation d’une molécule organique par photocatalyse

Lorsque le TiO₂ est illuminé par un rayonnement électromagnétique dont l’énergie est supérieure ou égale à son gap (3.2 eV pour l’anatase qui correspond à 385 nm), des paires électron-trou sont générées dans tout le volume du TiO₂ (eq 1).

Les électrons et les trous photogénérés, qui sont respectivement des espèces avec un pouvoir réducteur et oxydant élevé, peuvent migrer vers la surface. Les trous vont par la suite réagir directement avec la molécule cible M_{ads} et avec les molécules d’eau adsorbées:



Les radicaux hydroxyles hautement oxydant OH[•] formés par la réaction (eq 1.3) sont connus par leur pouvoir hautement oxydant avec un potentiel d’oxydation égale à 2.80 V. Seulement le fluor présente un pouvoir oxydant supérieur à celui de OH[•] [4]. Les radicaux OH[•] vont participer à la dégradation des molécules organiques en CO₂ et H₂O (eq 1.4)



Les électrons photogénérés e^-_{bc} vont à leur tour réagir avec les molécules O_2 adsorbées pour former des radicaux superoxydes $\text{O}_2^{\bullet -}$ (eq 1.5),



Cette réaction va contribuer ainsi à la diminution du taux de recombinaison des paires électron-trou et à augmenter leur durée de vie [34]. En plus, les radicaux $\text{O}_2^{\bullet -}$ vont également réagir avec l'eau pour former des radicaux hydroxyles supplémentaires (eq 1.6) capable de décomposer d'autres molécules organiques (eq 1.4).

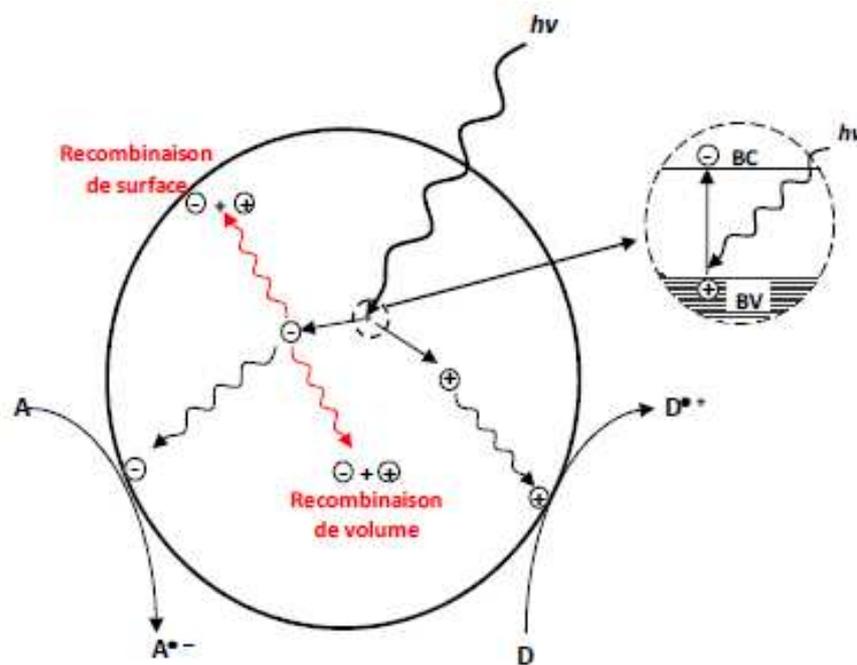


Figure 1.7 : Mécanisme réactionnel de la dégradation d'une molécule organique par photocatalyse [35]

Le tableau suivant présente les différentes molécules qui peuvent être oxydées, réduites ou dégradées par le processus photocatalytique du TiO_2 [36].

groupe	molécules
Anions inorganiques	NO ₂ ⁻ , NH ₄ ⁺ , H ₂ S, SH ⁻ , S ₂ ⁻ , SO ₃ ²⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻ , H ₃ PO ₄ , CN ⁻
Métaux lourds	Dichromate, Cr(VI), Pb ²⁺ , Mn ²⁺ , Ti ⁺ , Co ²⁺ , Hg ²⁺ , Hg(II), HgCl ₂ , CH ₃ HgCl, Ag(I), Cu(II), Cd(II), Au(III), Pt(VI), Pd(II), Ni(II)
alcanes	pentane, heptane, cyclohexane, paraffine, chlorométhane, bromométhane, chloroéthane
Alcène	Cyclohexène, chloroéthène,
Composés aromatiques	Benzène, Toluène, Xylène, Naphtalène, chlorobenzène, Chloronitrobenzène, Biphényle, Polychlorobiphényle, acides : (benzoïque, aminobenzoïque, phthalique, salicylique, hydroxybenzoïque)
Les composés phénoliques	Phénol, chlorophénol, fluorophénol, hydroquinone, catéchol, methylcatéchol, crésol, nitrophénol
Surfactants	dodécylsulfate de sodium, polyéthylène glycol, dodécylbenzènesulfonate de sodium, triméthylphosphate
Herbicides et pesticides	Atrazine, prométron, prométryne, bentazone, monuron, DDT, parathion, lindane
Colorants	bleu de méthylène, rhodamine B, méthylorange, rouge de Congo
Micro-organismes	Escherichia coli, Bacillus pumilus, phage

Tableau 1.1: types de molécules dégradées par le processus photocatalytique du TiO₂

I.4.2 Photocatalyse et activité antibactérienne du TiO₂

L'activité antibactérienne du TiO₂ par processus photocatalytique a été observée pour la première fois en 1985 par Matsunaga et al. [37] en utilisant des poudres de TiO₂-Pt comme photocatalyseur pour la destruction des cellules microbiennes dans l'eau. Les radicaux hydroxyles hautement oxydants OH[•], formés lors du processus photocatalytique du TiO₂, peuvent décomposer non seulement des polluants organiques mais aussi des micro-

organismes tels que les bactéries les champignons, les virus, les algues et même les cellules cancéreuses [4,38]. Ce qui permet l'utilisation du TiO_2 pour la désinfection et le traitement antibactérien. En ce qui concerne le processus de dégradation, plusieurs auteurs suggèrent que l'endommagement de la paroi cellulaire par les radicaux oxydants OH^\bullet est la principale cause de l'inactivation bactérienne [39,40]. Lors du contact de la cellule avec les particules du TiO_2 photo-activées, les radicaux oxydants vont attaquer la paroi cellulaire. Ensuite, la membrane cytoplasmique est attaquée par ces espèces réactives. Cela va entraîner la perte de l'intégrité de la membrane cytoplasmique qui est impliquée dans le processus de respiration cellulaire [41,42]. Provoquant ainsi la perte l'activité respiratoire et l'éventuelle fuite de la matière intracellulaire et par conséquent la mort de la cellule. Il est à noter que les radicaux oxydants peuvent également pénétrer à travers la membrane cellulaire déjà endommagée et attaquer les composants intracellulaires, ce qui peut accélérer la mort de la cellule [41]. Le mécanisme d'attaque de la paroi cellulaire est illustré dans la figure 1.8.

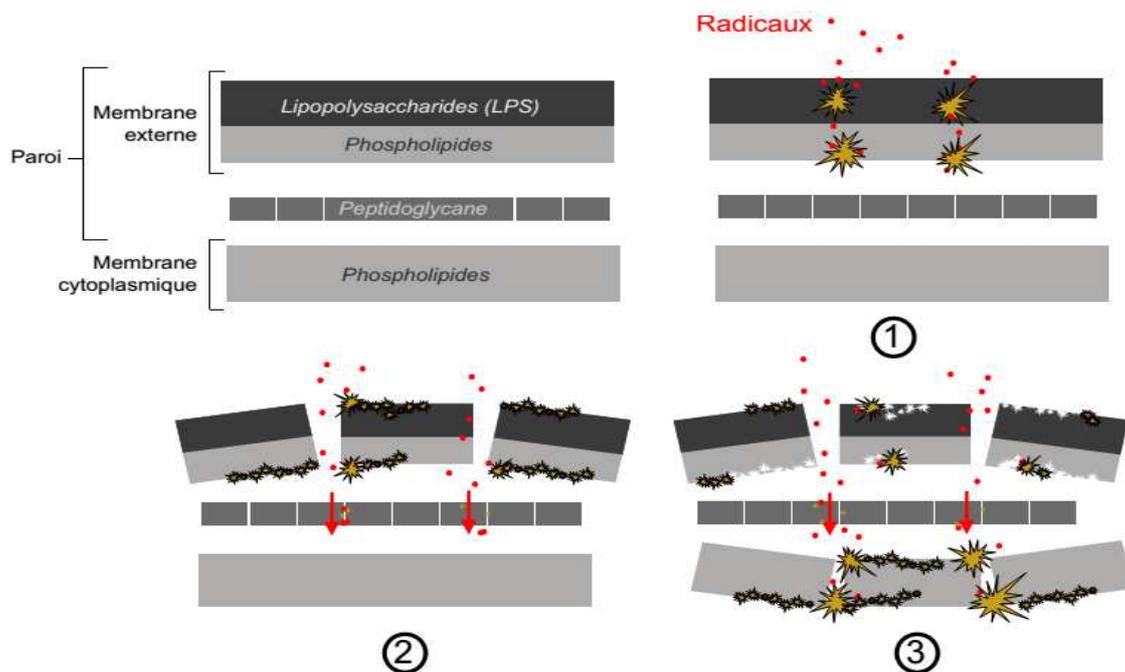


Figure 1.8: mécanisme d'attaque de la paroi cellulaire par des radicaux oxydants (cas d'une cellule bactérienne Gram -) [43]

I.4.3 Superhydrophilie photoinduite du TiO_2

Par définition, l'hydrophilie d'un matériau est l'affinité que présente ce dernier pour l'eau. Elle se manifeste par l'étalement d'une goutte d'eau sur sa surface conduisant à un angle de contact très faible et à la formation d'un film d'eau (figure 1.9). En 1997, Wang et al ont observé que le TiO_2 éclairé par UV présente une grande mouillabilité (superhydrophilie) [22]. L'angle de contact est alors presque nul et l'eau s'étale parfaitement sur les surfaces

revêtues par TiO_2 (figure 9). Ce phénomène n'est pas observé en absence de l'éclairement en UV, la superhydrophilie du TiO_2 et donc photoinduite. Selon Wang et al., [44,45] le mécanisme du superhydrophile est basé sur la formation des défauts de surface suite à l'illumination par UV. Les électrons photogénérés vont contribuer à la réduction des ions Ti^{4+} , présents en surface du réseau cristallin, en Ti^{3+} et les trous vont permettre l'oxydation des anions O^{2-} . Au cours de ce processus des molécules d'oxygène seront libérées en formant des lacunes. Les lacunes à la surface vont être occupées par des molécules d'eau, produisant ainsi des groupements hydroxyles (OH) en surface [46]. Ce qui permet d'avoir une grande affinité à l'eau et donc conférer au TiO_2 sa superhydrophilie.

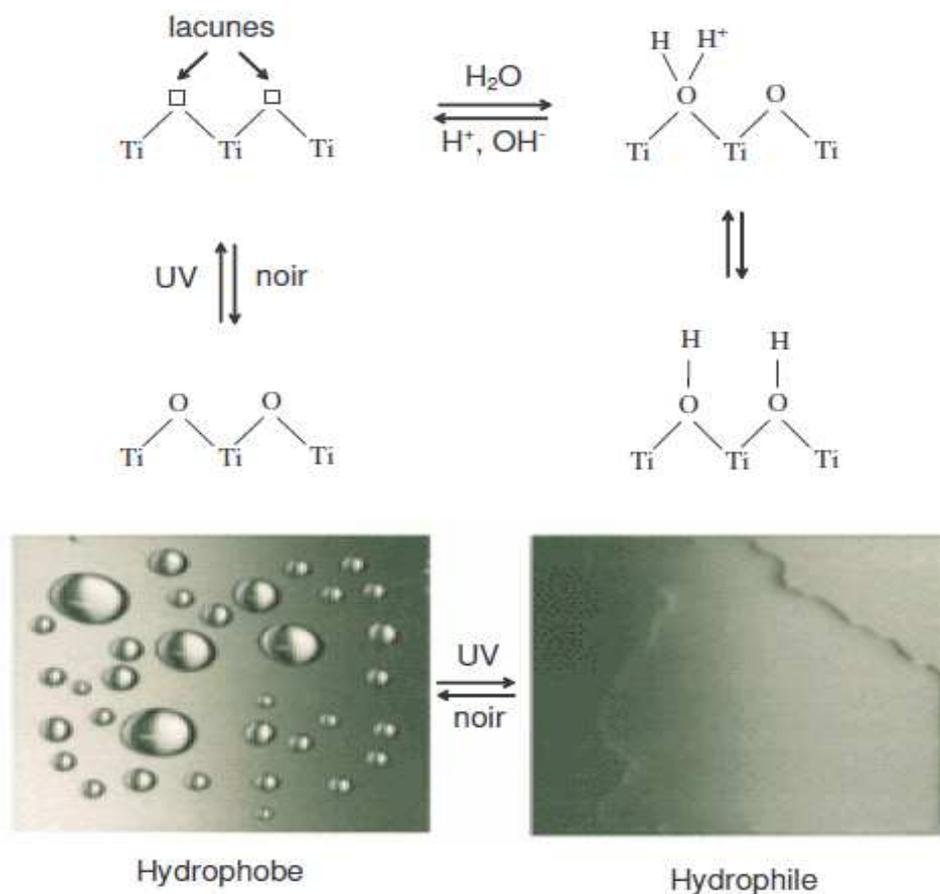


Figure 1.9: Mécanisme de superhydrophilie photoinduite [46]

1.4.4 Les applications des propriétés photoinduites du TiO_2

Les couches minces photocatalytiques de dioxyde de titane présentent de nombreuses applications, elles sont essentiellement utilisées comme photocatalyseur pour la dégradation des polluants organiques qui peuvent exister dans un liquide ou en phase gazeuse. Le champ d'application des réactions impliquant la photocatalyse ne se limite pas à la dégradation des polluants organiques. De nombreuses technologies faisant appel au dioxyde de titane en

couche minces, en exploitant son pouvoir photocatalytique et la superhydrophilie qu'il présente, sont actuellement en cours de développement voire même commercialisées. Ces applications sont résumées dans le schéma de la figure 1.10.

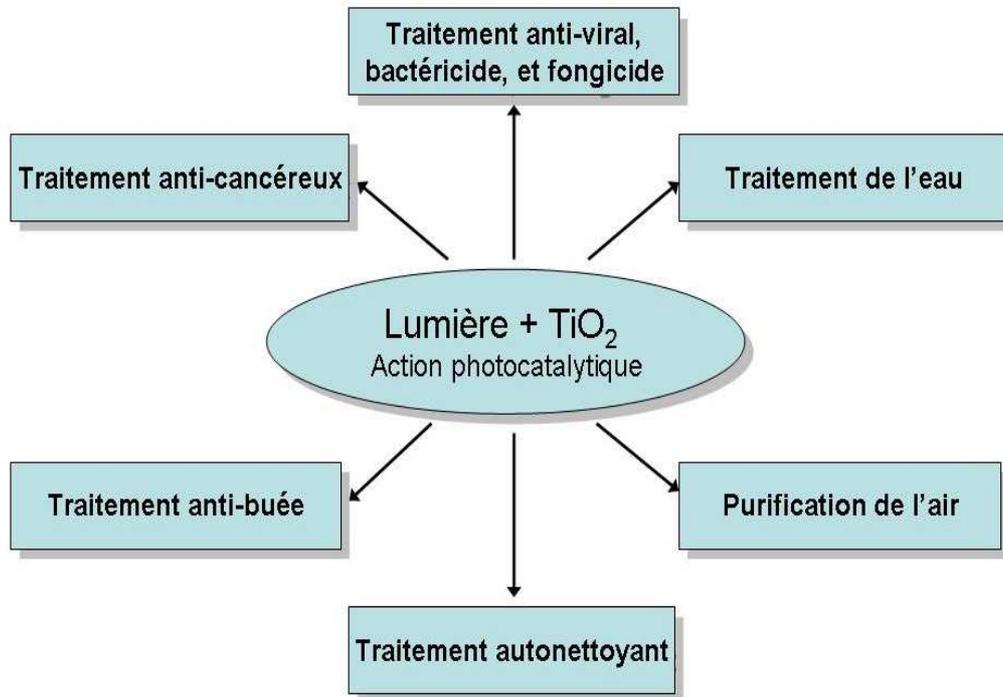


Figure 1.10 : Domaine d'application des propriétés photocatalytiques du TiO_2

1.5 Corrélation entre propriétés cristallographiques, surface spécifique et propriétés photocatalytiques du TiO_2 :

La structure cristalline du TiO_2 à une grande influence sur le rendement photocatalytique. Les structures anatase et rutile jouent le rôle le plus important dans les applications photocatalytiques du TiO_2 . Bien que la structure rutile soit la plus stable, La structure anatase est favorisée car elle présente une photo-activité plus grande [4,15] qui est expliquée par un taux de recombinaison (e^-/h^+) plus faible et une capacité plus élevée à photo-adsorber l'oxygène sous forme O_2^- et O^- [4]. Cependant, les poudres nanométriques du TiO_2 composées d'un mélange d'anatase (80%) et de rutile (20%), connues par le nom commercial de Evonik-Degussa P-25, présentent un rendement photocatalytique plus élevé que celui de l'anatase pur [47]. Cette activité photocatalytique accrue est expliquée par la formation d'hétéro-structure anatase-rutile par un couplage intime des deux types de particules semiconductrices. Permettant à la fois d'avoir une augmentation du rendement photocatalytique dans le visible grâce à l'excitation de la phase rutile (avec une valeur du

gap plus faible que celle de l'anatase), induisant ainsi une absorption dans le début du bleu et conférant à la particule de rutile le rôle d'un photo-sensibilisateur pour celle d'anatase. Et aussi conduire à la réduction du taux de recombinaison électron-trou [48] qui est attribuée au positionnement relatif des bandes de conduction et de valence des deux phases, donnant lieu à un transfert d'électrons de la bande de conduction de l'anatase vers celle du rutile et améliorant donc la séparation spatiale des paires électron-trou.

Outre la structure cristallographique, la cristallinité joue un rôle important dans la détermination de l'efficacité photocatalytique. En effet, une cristallinité élevée est synonyme d'un nombre réduit de défauts cristallins qui constituent des sites de recombinaison des paires électrons-trous photogénérées. Cela va augmenter le nombre des électrons et des trous impliqués dans les réactions et d'oxydation et de réduction, améliorant donc le rendement photocatalytique.

Puisque les réactions photocatalytiques se déroulent sur la surface du photocatalyseur, une surface spécifique élevée avec plus de sites actifs pour les réactions photocatalytiques est donc nécessaire. La surface spécifique est liée à la morphologie de surface du TiO₂. Une morphologie rugueuse est donc favorisée car elle permet d'augmenter considérablement la surface spécifique. Cette approche est adoptée dans ce travail pour augmenter l'activité photoélectrochimique des couches minces de TiO₂.

1.6 Les limites des applications des propriétés photoinduites du TiO₂

Bien que le TiO₂ soit considéré comme le semiconducteur le plus intéressant pour la photocatalyse, les applications basées sur ses propriétés photocatalytiques restent encore limitées. Les deux majeures contraintes qui limitent l'utilisation du TiO₂ comme photocatalyseur sont :

1.6.1 Faible absorption dans le domaine de la lumière visible

Puisque la photocatalyse repose sur l'excitation du photocatalyseur par un rayonnement lumineux d'énergie au moins égale à la valeur de sa bande interdite, le TiO₂ n'est active que pour des longueurs d'onde inférieures à 390 nm (pour la structure anatase). D'où la nécessité d'utiliser des sources d'irradiation émettant dans l'ultraviolet. En revanche, la source lumineuse la plus intéressante est le soleil, car elle est gratuite et surtout inépuisable. Toutefois, l'ultraviolet ne représente que 4-5 % du spectre solaire, alors que 40 % de ce dernier est dans le domaine de la lumière visible [49].

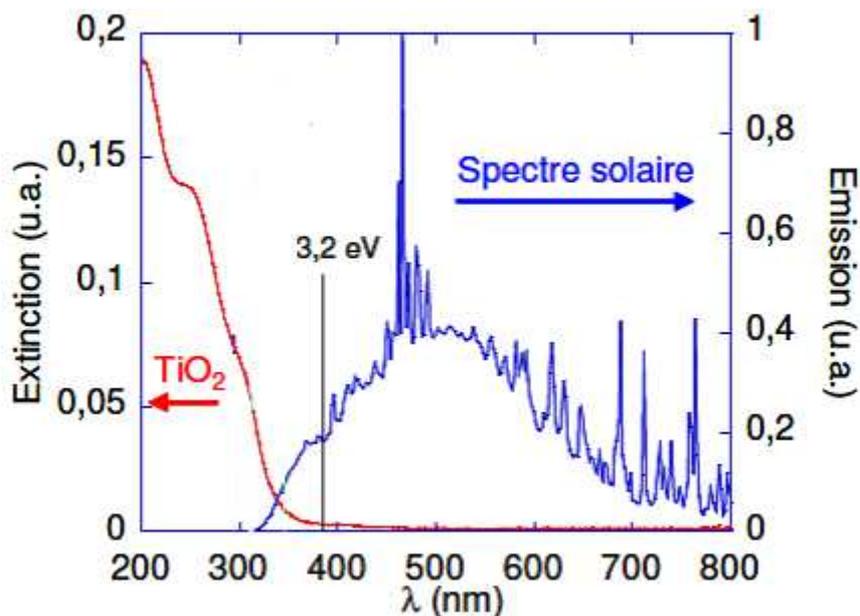


Figure 1.11 : Spectres d'émission solaire (en bleu) et spectre d'extinction UV-Visible (en rouge) d'une solution colloïdale de TiO₂ anatase à 10 mg/L [50].

1.6.2 Recombinaison des porteurs de charges photogénérés

La recombinaison des porteurs de charge photogénérés e^-/h^+ est considérée comme l'une des principales limitations des réactions photocatalytiques du TiO₂. Lorsque le taux de recombinaison e^-/h^+ est élevé, le nombre des porteurs de charges qui pourront être impliqués dans les réactions avec les espèces chimiques adsorbées (eq 1.2, eq 1.3 et eq 1.5) seront limitées. Ce qui est défavorable pour le processus photocatalytique.

Lors de la désexcitation, l'électron dissipe l'énergie sous forme de chaleur (dissipation non radiative) ou en émettant un rayonnement électromagnétique (dissipation radiative) [50].



La recombinaison peut survenir en surface ou dans le volume de la particule. Elle est généralement amplifiée par la présence des impuretés, ou des défauts cristallins [51,52]. En plus, la recombinaison des porteurs de charges photogénérés peut avoir lieu suite à un piégeage par les ions Ti^{4+} et Ti^{3+} de réseau cristallin [51,53] :



Les centres Ti^{3+} vont à leurs piéger les trous [50] :



Pour surmonter ces deux limitations, plusieurs approches ont été adoptées pour élaborer des matériaux à base de TiO₂ photo-actifs dans le visible et avec un taux de

recombinaison (e^-/h^+) plus faible. Ces approches sont principalement des modifications de structure, de composition chimique et l'assemblage avec d'autres matériaux. Dans ce qui suit nous allons rappeler ces différentes approches tout en se focalisant sur la modification de surface par nanoparticules d'argent qui est la stratégie adoptées dans ce travail et pour laquelle une grande partie du deuxième chapitre sera consacrée.

I.7. Modifications du TiO₂

I.7.1. Dopage

I.7.1.1. Dopage et co-dopage par éléments non métalliques (dopage anionique)

Le dopage par des éléments non métalliques et notamment par l'azote N, le fluor F et le soufre S a été largement étudié et une amélioration des propriétés photocatalytiques a été rapportée. L'azote peut être facilement incorporé dans la structure de TiO₂ grâce à son rayon atomique proche de celui de l'oxygène. Le TiO₂ dopé par N présente une nette amélioration de l'absorption dans le visible qui est se traduit par une augmentation du rendement photocatalytique en utilisant le rayonnement solaire [54]. Le dopage par le soufre S permet aussi une amélioration de l'absorption dans le visible mais l'incorporation des atomes de S dans la matrice du TiO₂ est plus difficile à cause son rayon ionique relativement grand [55].

Bien que le dopage par le fluor F ne permette pas l'amélioration de l'absorption dans le visible, une augmentation du rendement photocatalytique a été rapportée. Cette augmentation est due à une amélioration de la séparation des porteurs des charges photogénérés [56]. Le co-dopage par F et N a été exploré et une amélioration du rendement photocatalytique a été observée [55]

I.7.1.2. Dopage par éléments métalliques (dopage cationique)

Le dopage par des éléments métalliques se fait essentiellement par l'incorporation de métaux de transition dans le TiO₂. Les éléments métalliques les plus étudiés pour le dopage du TiO₂ sont : Fe, Cr, Cu, Co, Ni, V, Mo, Mn, Nb, W, Au et Pt [55]. Les orbitales d partiellement remplies de ces derniers donne naissance à des niveaux d'énergie dans la bande interdite du TiO₂. Un transfert électronique entre ces niveaux et la bande de valence ou de conduction du TiO₂ le permet de déplacer le seuil d'absorption vers le rouge [57]. Cependant, l'effet du dopage par éléments métalliques sur la photo-activité du TiO₂ est controversé et dépend fortement des conditions d'élaboration, Certaines études ont rapporté un rendement photocatalytique plus faible que celui du TiO₂ non dopé [4,16].

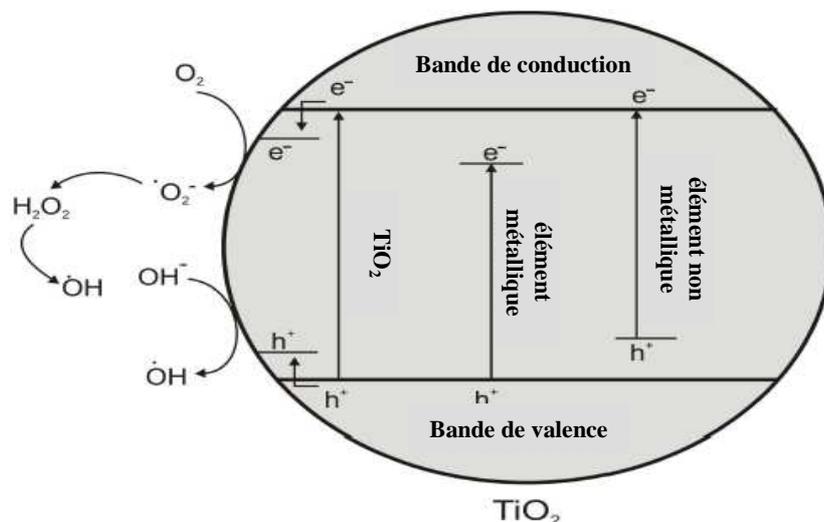


Figure 1.12 : niveaux d'énergie créés lors du dopage du TiO_2 par des éléments métalliques et non métalliques

I.7.2. Couplage avec d'autres semiconducteurs

Les hétéro-structures TiO_2 -Semiconducteur ont été largement étudiées. Parmi ces dernières on peut citer: TiO_2 -ZnO, TiO_2 - WO_3 , TiO_2 -CdS, TiO_2 - Fe_2O_3 [58-61]. Lorsque le semiconducteur choisi présente une certaine absorbance dans le visible, ce dernier va jouer le rôle d'un photo-sensibilisateur.

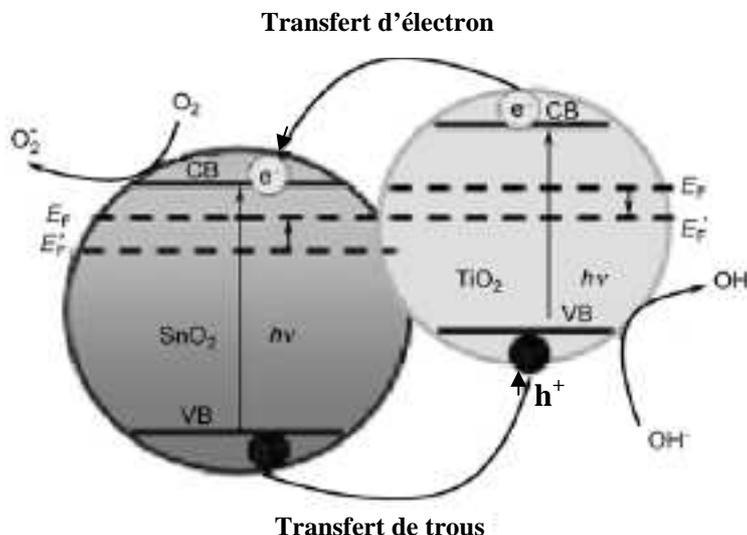


Figure 1.13 : Présentation schématique de la structure de bandes et du transfert de porteurs de charges dans une hétéro-structure SnO_2 - TiO_2

Ce qui va contribuer à l'amélioration des propriétés photocatalytiques de ces structures dans le visible [16]. De plus, le choix du semiconducteur doit prendre en considération les positions relatives de la bande de valence et de conduction du semiconducteur choisi par

rapport à celle du TiO₂. Une disposition optimale des bandes permet un transfert vectoriel des porteurs de charges photogénérés (figure 1.13) et par conséquent une meilleure séparation spatiale de ces derniers [4,16,55], conférant ainsi à ces hétéro-structures un rendement photocatalytique nettement amélioré.

1.7.3. Photosensibilisation par colorant organique

La photosensibilisation du TiO₂ par un colorant organique a été rapportée par plusieurs groupes de recherche comme l'une des méthodes les plus efficaces pour déplacer le seuil d'absorption du TiO₂ vers le visible [62,63]. Le principe consiste à exciter la molécule organique par la lumière visible. Ainsi, des électrons vont être transférés de la molécule organique vers la bande de conduction du TiO₂ tandis que le colorant organique est converti en son radical cationique. Dans ce processus, le TiO₂ agit comme un médiateur pour le transfert des électrons du photo-sensibilisateur organique aux molécules adsorbées sur sa surface. L'inconvénient de cette méthode est l'instabilité des colorants organiques et la possibilité de leur photo-oxydation au cours du processus photocatalytique [64].

1.7.4. Modification par des nanoparticules de métaux nobles

Le dépôt de nanoparticules de métaux nobles (NPMNs) sur la surface de TiO₂ (NPMNs/TiO₂) est l'approche adoptée dans ce travail. Plusieurs études ont rapporté une importante amélioration du rendement photocatalytique et de l'activité photoélectrochimique des couches minces TiO₂ décorées par des NPMNs tels que : Au /TiO₂ [65], Pt /TiO₂ [66], Cu/TiO₂ [67] et Ag/TiO₂ [68]. La Modification par des NPMNs revient d'abord à considérer le cas d'une jonction métal-semiconducteur (jonction Schottky). Dans les endroits de contact métal-semiconducteur, les électrons seront transférés des particules de TiO₂ vers les particules métalliques. Cela va conduire à une meilleure séparation des porteurs de charges photogénérés, limitant leur recombinaison et contribuant ainsi à l'amélioration de l'efficacité des propriétés photoinduites des structures NPMNs/TiO₂ [4].

En plus, des nanoparticules comme celle d'or et d'Argent sont souvent couplées au TiO₂ pour exploiter leurs propriétés de résonance plasmons de surface localisés (RPSL). Les caractéristiques uniques d'absorption dans le visible de ces nanoparticules peuvent être bénéfiques pour l'amélioration de la photo-activité du TiO₂ dans le visible. Lors de la résonance plasmon, un transfert d'électrons de la particule métallique photo-excitée vers la bande de conduction du TiO₂ est rapporté [69]. Les propriétés plasmoniques des nanoparticules métalliques ainsi que les mécanismes d'amélioration des propriétés photoinduites du TiO₂ modifié par des NPMNs sont abordés en détail dans le chapitre suivant.

Références

- [1] Alireza Khataee, G Ali Mansoori, nanostructured titanium dioxide materials, World Scientific Publishing, Singapore 2012.
- [2] S. Riyas, V. A. Yasir, P. N. Mohan Das, Bull. Mater. Sci. 25 (2002) 267-273.
- [3] Fiche de données de sécurité -Cristal, produit : dioxyde de titane, Date de révision : 07-oct.-2016, [En ligne], <http://www.cristal.com/ProdDocs/TiONA_KSA_EU_FR_v8.pdf>, (consulté le 16/06/2018).
- [4] O. Carp, C.L. Huisman, A. Reller, Progress in Solid State Chemistry 32 (2004) 33–177.
- [5] J. S. Olsen, L. Gerwald, J.Z. Jiang, Journal of Physics and Chemistry of Solids 60 (1999) 229-233.
- [6] L.S. dubrovinsky, N.A. dubrovinskaia, V. swamy, J Muscat, N.M. harisson, R. Ahuja B. Holm, B Johansson, Nature 410 (2001) 653-654.
- [7] A. Norotsky, J. C. Jamieson, O. J. Kleppa, Science 158 (1967) 338–389.
- [8] A. Dorian, H. Hanaor, C.C. Sorrell, J Mater Sci. 46 (2011) 855–874.
- [9] Q. Zhang, L. Gao, J. Guo, Appl Catal B Environ 26 (2000) 207–215
- [10] M. Houmard, revêtements sol-gel TiO₂-SiO₂ naturellement super-hydrophile visant à développer des surfaces à nettoyabilité accrue, thèse de doctorat, l'institut polytechnique de Grenoble, 2009.
- [11] T.B. Ghosh, S. Dhabal, A.K. Datta, J. Appl. Phys. 94 (2003) 4577-4582.
- [12] M. Hirano, N. Nakahara, K. Ota, O Tanaike, N Inagaki, J. Solid State Chem. 170 (2003) 39-47.
- [13] G. Li, L. Li, J. Boerio-Goates, B.F. Woodfield, J Am Chem Soc 127 (2005) 8659-8666.
- [14] A. Wold, Chem. Mater. 5 (1993) 280-283.
- [15] S.M. Gupta, M Tripathi, Chinese Sci Bull 56 (2011) 1639–1657.
- [16] Rebecca Elizabeth Olsen, Synthesis, Characterization, and Application of High Surface Area, Mesoporous, Stabilized Anatase TiO₂ Catalyst Supports, thèse de doctorat, Brigham Young University, 2013.
- [17] Alain Bally, electronic properties of nano-crystalline titanium dioxide thin films, thèse de doctorat, école polytechnique fédérale de Lausanne, 1999.
- [18] Springer handbook of condensed matter and materials data, Werner Martienssen and Hans Warlimont, Springer Berlin Heidelberg, 2005.
- [19] G. Pfaff, P. Reynders, Chem. Rev. 99 (1999) 1963-1982.

- [20] Alex Manuel JIMENEZ ROMERO, Nanoparticules à base d'oxyde de titane pour la photocatalyse, thèse de doctorat, université paris-sud, 2013.
- [21] B. O'Regan, M. Gratzel, *Nature* 353 (1991) 737–740.
- [22] Wang R, Hashimoto K, Fujishima A, Chikuni M, Kojima E, Kitamura A, M. Shimohigoshi, T Watanabe, *Nature* 388 (1997) 431-432.
- [23] AE Jacobsen, *Industrial and Engineering Chemistry* 41 (1949) 523-526.
- [24] A Fujishima, X Zhang, DA Tryk, *Surface Science Reports* 63 (2008) 515-582.
- [25] A Fujishima K. Honda, *Nature* 238 (1972) 37-38.
- [26] B Ohtani, *Chemistry Letters* 37(2008) 217-229.
- [27] S.Chatterjee, S. Sarkar, S.N. Bhattacharyya, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 81 (1994) 199-203.
- [28] S. Feng, J. Zhao, Z. Zhu, *Materials Science and Engineering: B* 150 (2008) 116-120.
- [29] M. Qamar, M.A. Gondal, Z.H. Yamani, *Catalysis Communications* 10 (2009) 1980-1984.
- [30] S. P. Devipriya, S. Yesodharan, *Journal of Environmental Biology* 31 (2010) 247-249.
- [31] B. Neppolian, S. Sakthivel, B. Arabindoo, M. Palanichamy, V. Murugesan, *Journal of Environmental Science and Health, Part A* 34 (1999) 1829-1838.
- [32] J.M. Herrmann, C. Guillard, M. Arguello, A. Agüera, A. Tejedor, L. Piedra, A. Fernández-Alba, *Catalysis today* 54 (1999) 353-367.
- [33] A Hagfeldt, M Grätzel, *Chem Rev* 95 (1995) 49–68.
- [34] Atef Atyaoui, élaboration de TiO₂ sous forme de couche mince dopée et nanotubulaire : caractérisation électrochimique et performance photocatalytique, thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2013.
- [35] Ménana HADDOU, Dégradation de dérivés de l'acide benzoïque par les procédés d'oxydation avancée en phase homogène et hétérogène : procédés Fenton, photo-Fenton et photocatalyse, thèse de doctorat, Université Toulouse III - Paul Sabatier, 2010
- [36] Hyeok Choi, Souhail R.Al-Abed, Dionysios D.Dionysiou, EliasStathatos, Panagiotis Lianos, chapter 8 : TiO₂-Based Advanced Oxidation Nanotechnologies for Water Purification and Reuse, *Sustainability Science and Engineering, Volume2*, Elsevier Science, 2005
- [37] T. Matsunaga, R. Tomoda, T. Nakajima, H. Wake, *FEMS Microbiology Letters* 29 (1985) 211-214.
- [38] H.M Yadav, J.S Kim, S.H Pawar, *Korean J. Chem. Eng.*, 33(2016)1989-1998.
- [39] M. Cho, J.Yoon, *Journal of Applied Microbiology* 104 (2008) 759–766.

- [40] Y. Kikuchi, K. Sunada, T. Iyoda, K. Hashimoto, A. Fujishima, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 106 (1997) 51–56.
- [41] Z. Huang, P.C. Maness, D.M. Blake, E.J. Wolfrum, S.L. Smolinski, W.A. Jacoby, *Journal of Photochemistry and photobiology A: Chemistry* 130 (2000) 163-170.
- [42] H. A. Foster, I. B. Ditta, S. Varghese, A. Steele, *Applied Microbiology and Biotechnology* 90 (2011) 1847–1868.
- [43] Thomas Verdier, *Élaboration de revêtements pour matériaux de construction visant à lutter contre la prolifération microbienne à l'intérieur des bâtiments : efficacité et mode d'action*, thèse de doctorat, l'Université Toulouse III - Paul Sabatier, 2015.
- [44] S. Banerjee, D. D. Dionysiou, S. C. Pillai, *Applied Catalysis B: Environmental* 176–177 (2015) 396-428.
- [45] R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, E. Kojima, A. Kitamura, M. Shimohigoshi, T. Watanabe, *Adv. Mater.* 10 (1998) 135-138.
- [46] R.-D. Sun, A. Nakajima, A. Fujishima, T. Watanabe, K. Hashimoto, *The Journal of Physical Chemistry B* 105 (2001)1984-1990.
- [47] Michael Dahl, Yiding Liu, Yadong Yin, *Chem. Rev.*114 (2014) 9853–9889.
- [48] T.E. Agustina, H.M. Ang, V.K. Vareek, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 6 (2005) 264-273.
- [49] R. Fagan, D. E. McCormack, D.D. Dionysiou, S.C.Pillai, *Materials Science in Semiconductor Processing* 42 (2016) 2–14.
- [50] Morgan GOHIN, *Films photocatalytiques par voie sol-gel pour applications vitrages en intérieur*, thèse de doctorat, Ecole polytechnique, Palaiseau, 2009
- [51] W. Choi, A. Termin, M. R. Hoffmann, *J. Phys. Chem. B* 98 (1994) 13669-13679.
- [52] N. Serpone, *J. Photochem. Photobiol. A* 104 (1997) 1-12.
- [53] N. Serpone, D. Lawless, R. Khairutdinov, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 16646-16654.
- [54] A. Fujishima, X. Zhang, D. A. Tryk, *Surface Science Reports* 63 (2008) 515-582.
- [55] Miguel Pelaez, Nicholas T. Nolan, Suresh C. Pillai, Michael K. Seery, Polycarpos Falaras, Athanassios G. Kontos, Patrick S.M. Dunlop, Jeremy W.J. Hamilton, J. Anthony Byrne, Kevin O'Shea, Mohammad H. Entezari, Dionysios D. Dionysiou, *Applied Catalysis B: Environmental* 125 (2012) 331– 349.
- [56] A.M. Czoska, S. Livraghi, M. Chiesa, E. Giamello, S. Agnoli, G. Granozzi, E. Finazzi, C. Di Valentin, G. Pacchioni, *Journal of Physical Chemistry C* 112 (2008) 8951–8956.
- [57] M. Kapilashrami, Y. Zhang, Y-S. Liu, A. Hagfeldt, J.Guo, *Chem. Rev.* 114 (2014) 9662–9707.

- [58] S. Siuleiman, N. Kaneva, A. Bojinova, K. Papazova, A. Apostolov, D. Dimitrov, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 460 (2014) 408-413.
- [59] Y. Liang, Z-C. Guan, H-P. Wang, R-G. Du, *Electrochemistry Communications* 77 (2017) 120-123.
- [60] Selma M.H.Al-Jawad, *Materials Science in Semiconductor Processing* 67 (2017) 75-83.
- [61] A-M. Abdel-Wahab, A. Al-Shirbini, Omima Mohamed, O. Nasr, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 347 (2017) 186-198.
- [62] T. Wu, G. Liu, J. Zhao, H. Hidaka, N. Serpone, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 5845-5851.
- [63] Y. Cho, W. Choi, C.H. Lee, T. Hyeon, H.I. Lee, *Environ. Sci. Technol.* 35 (2001) 966-970.
- [64] T. Wu, T. Lin, J. Zhao, H. Hidaka, N. Serpone, *Environ Sci Technol.* 33 (1999) 1387–1379.
- [65] C. Fu, M. Li, H. Li, C. Li, X.G. Wu, B. Yang, *Journal of Alloys and Compounds* 692 (2017) 727-733.
- [66] K.V. Özdokura, B.B. Çırak, B. Caglar, Ç. Çırak, S. M. Karadeniz, T. Kılınç, Y. Erdoğan, A. E. Ekinci, *Vacuum* 155 (2018) 242–248.
- [67] M. Dhonde, K. Sahu, V.V.S.Murty, S. S. Nemala, P. Bhargava, *Electrochimica Acta* 249 (2017) 89-95.
- [68] V.Madhavi, P.Kondaiah, G.M. Rao, *Applied Surface Science* 436 (2018)708-719.
- [69] H. Park, Y. Parkb, W. Kim, W. Choi, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 15 (2013) 1– 20.

CHAPITRE II

NANOPARTICULES DE METAUX NOBLES ET L'EFFET DE LA RESONANCE PLASMON DE SURFACE LOCALISEE

Ce chapitre porte sur les propriétés des nanoparticules des métaux nobles et l'effet de la résonance des plasmons de surface localisés (RPSL) qu'elles présentent. Les différents paramètres influençant la résonance plasmon sont abordés. De même pour les propriétés plasmoniques uniques de l'argent qui justifient son choix pour l'élaboration des nanoparticules dans ce travail. Ensuite, l'exaltation du champ électrique accompagnant le phénomène RPSL ainsi que l'effet de la diffusion RAMAN exaltée de surface (effet SERS) sont succinctement présentés. Enfin, les mécanismes d'amélioration des propriétés photo-induites du TiO_2 modifié par les nanoparticules d'argent sont développés.

II.1. Historique

Les nanoparticules des métaux nobles ont été utilisées depuis le moyen âge pour leurs propriétés optiques. Elles ont été utilisées pour la coloration du verre et des céramiques et pour la fabrication des œuvres d'art qui sont encore conservées jusqu'à nos jours. Parmi lesquelles La coupe de Lycurgus au *britich museum* qui date du quatrième siècle apr. J.-C [1], célèbre par sa couleur qui change: verte lorsqu'elle est éclairée de l'extérieur (lumière diffusée en réflexion) et rouge lorsqu'elle est éclairée de l'intérieur (transmission de la lumière). Elle a été fabriquée en incorporant une quantité d'or et d'argent dans une matrice de verre. On sait aujourd'hui que ce phénomène optique résulte de la résonance des plasmons de surface localisés (RPSL) des nanoparticules d'or et d'argent.



Figure 2.1 : coupe de Lycurgus, (a) éclairé de l'extérieur, (b) éclairé de l'intérieur

Le premier scientifique qui a relié les propriétés optiques des nanoparticules des métaux nobles à leur taille était Michael Faraday. Dans une conférence intitulée '*Experimental Relations of Gold (and Other Metals) to Light*' [2] présentée en 1852 à l'Institut royal de Londres, il avait attribué les propriétés optiques des colloïdes d'or à la variation de la taille des particules. Ces idées ont inspiré le travail théorique de Gustav Mie au début du vingtième siècle, travail qui sert toujours comme une base théorique pour la description du phénomène de la résonance plasmon de surface dans les nanoparticules métalliques [3].

II.2 La résonance plasmon dans les nanoparticules des métaux nobles

Un plasmon est l'oscillation collective des électrons libres dans un métal. Puisque ces oscillations se produisent suite à l'irradiation du métal par un rayonnement électromagnétique d'une fréquence bien définie, il peut être décrit comme un quantum d'oscillation d'un plasma. Cependant, ce phénomène est bien décrit par une approche classique en assimilant les plasmons à des oscillations mécaniques du nuage électronique, sous l'effet du champ électrique associé à une onde électromagnétique, autour des ions positifs de la matrice du métal.

Pour un métal à l'état massif, l'excitation des plasmons par le champ électrique d'une onde électromagnétique n'est possible que dans la faible épaisseur de peau dans le métal. Dans cette région, des oscillations collectives d'électrons peuvent être excitées lorsque l'angle d'incidence de l'onde électromagnétique est très grand (lorsque le vecteur d'onde est presque parallèle à la surface).

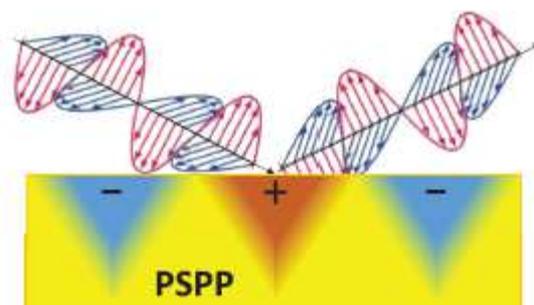


Figure 2.1 : schéma illustrant la résonance plasmon dans un métal à une interface diélectrique-métal

Ces oscillations sont appelées plasmons polaritons de surface (SPP) ou (PSPP pour "propagating Surface Plasmon Polaritons", en anglais). Ainsi, un mode plasmon polariton de

surface correspond à une oscillation collective des électrons qui se propage à l'interface entre un métal et un milieu diélectrique [4] (figure 2.1).

Suite à l'irradiation d'une nanoparticule d'un métal noble par une onde électromagnétique dont la longueur d'onde λ est très supérieure à sa taille, l'ensemble des électrons de la bande de conduction du métal se mettent à osciller collectivement sous l'effet du champ électrique associé à l'onde électromagnétique (figure 2.2). Contrairement aux SPP, les plasmons excités ne se propagent pas car l'oscillation plasmonique résultante est répartie sur l'ensemble du volume de la particule. Les plasmons dans ce cas sont appelés plasmons de surface localisés PSL. Ces derniers ne sont excités que pour une certaine fréquence de l'onde électromagnétique incidente qui doit être en résonance avec l'oscillation des électrons: c'est la résonance des plasmons de surface localisés RPSL [5]. Cette résonance se manifeste par une absorption intense de la lumière qui se situe dans la gamme visible-proche UV pour les nanoparticules d'argent et d'or.

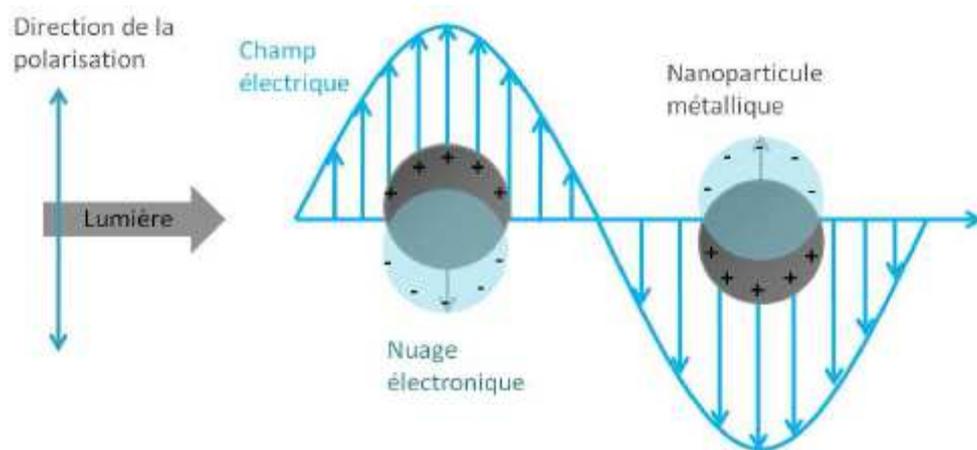


Figure 2.2 : Schéma illustrant l'action d'un champ électrique d'une onde électromagnétique sur le nuage électronique d'une nanoparticule métallique [6]

Le calcul de la section efficace d'extinction (absorption + diffusion) obtenu à partir de la théorie de Mie dans le cadre de l'approximation quasi-statique (λ très supérieure au rayon R de la nanoparticule) est considéré comme la manière la plus simple pour décrire la résonance plasmon des particules métalliques sphériques. La section efficace d'extinction σ_{ext} est donnée par l'équation (eq 2.1) [7] :

$$\sigma_{ext} = \frac{24\pi^2 R^3 \epsilon_m^{3/2}}{\lambda} \left[\frac{\epsilon_i}{(\epsilon_r + 2\epsilon_m)^2 + \epsilon_i^2} \right] \quad (\text{eq 2.1})$$

Avec:

ϵ_m la constante diélectrique relative du milieu dans lequel se trouve la particule métallique.

ϵ_r la partie réelle de la fonction diélectrique de la particule métallique.

ϵ_i la partie imaginaire de la fonction diélectrique de la particule métallique.

La résonance plasmon aura lieu lorsque la valeur de σ_{ext} est maximale. Cette condition est vérifiée lorsque la valeur du dénominateur : $(\epsilon_r + 2\epsilon_m)^2 + \epsilon_i^2$ est proche du zéro. Ce qui est atteint pour une valeur de ϵ_r est très proche de celle de $-2\epsilon_m$ (eq 2.2) [8] :

$$\epsilon_r = -2\epsilon_m \quad (\text{eq 2.2})$$

Cette condition est appelée la condition de la résonance ou la condition de Fröhlich [9]. Elle est vérifiée pour une valeur spécifique de ω qui correspond à la fréquence de la résonance plasmon ω_{RPSL} [10]:

$$\omega_{RPSL} \approx \frac{\omega_p}{\sqrt{1 + 2\epsilon_m}} \quad (\text{eq 2.3})$$

Avec: ω_p la fréquence plasma du métal à l'état massif.

De l'équation (eq 2.2), Il est évident que la fréquence de la résonance plasmon dépend de la nature du métal et du milieu dans lequel se trouve la particule métallique. D'autres paramètres peuvent aussi influencer la résonance plasmon tels que la taille et la forme des particules. Ces paramètres sont discutés dans le paragraphe suivant.

II.3. Les paramètres influençant la résonance plasmon

II.3.1. Effet de la taille des particules

La taille des particules métalliques est un paramètre important qui doit être pris en considération. La variation de la taille des particules modifie de manière significative les caractéristiques de la résonance plasmon et particulièrement le rapport de l'absorption à la diffusion, la fréquence de la résonance plasmon, et le nombre de modes RPSL [7,11].

En fait, la bande d'extinction, observée dans un spectre d'extinction optique des nanoparticules des métaux nobles, résulte de la contribution de la diffusion et de l'absorption des photons [12,13] :

$$\sigma_{ext} = \sigma_{abs} + \sigma_{diff} \quad (\text{eq 2.4})$$

Avec :

σ_{abs} la section efficace de l'absorption

σ_{diff} la section efficace de la diffusion

Le rapport de l'absorption et de la diffusion des photons dépend de la taille de la nanoparticule. Lorsque le rayon R de la nanoparticule est très inférieur à la longueur d'onde incidente $R \ll \lambda$, σ_{abs} et σ_{diff} sont directement proportionnelles à R^3 et R^6 , respectivement [8,9,12,13]. Par conséquent, pour des valeurs très faibles de R ($R < 30$ nm pour l'argent [8]) l'extinction optique est dominée par l'absorption. Avec l'augmentation de la taille des particules métalliques au-delà de 30 nm la diffusion prédomine sur l'absorption. La figure 2.3 présente les spectres d'extinction, diffusion et d'absorption simulés en appliquant la théorie de Mie pour des solutions colloïdales à base de nanoparticules sphériques d'argent. Le spectre d'extinction des particules de 40 nm présente une étroite bande de résonance plasmon. On note aussi que les contributions de la diffusion et l'absorption sont pratiquement égales. Tandis que pour les particules de 140 nm, l'extinction est dominée par la diffusion avec une section efficace de la diffusion 30 fois supérieure à celle de l'absorption [8], avec la présence dans le spectre d'extinction d'un large épaule attribué à la contribution des modes de résonance quadripolaires [8].

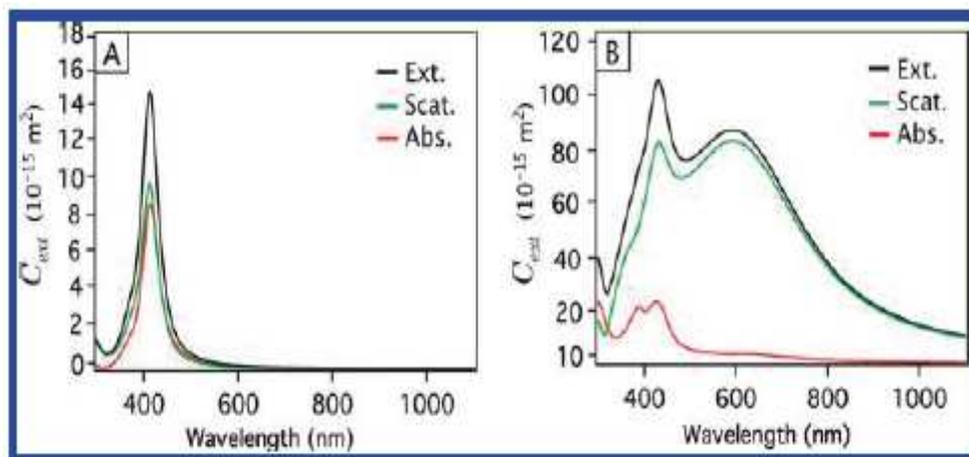


Figure 2.3: spectres d'extinction (noir), de diffusion (vert) et d'absorption (rouge) pour des nanoparticules sphériques d'argent de 40 nm (A) et 140 nm (B) [8].

Pour des tailles de particules très faibles par rapport à la longueur d'onde incidente (cas de l'approximation quasi-statique). La distribution du champ électrique est uniforme tout au long de la nanoparticule, la polarisation du nuage électronique est cohérente [12,14] et le spectre d'extinction optique des particules métallique présente une seule bande de résonance plasmon qui est due au mode d'excitation dipolaire [12,14]. Cependant, lorsque la taille des NPs n'est plus négligeable par rapport à la longueur d'onde incidente, l'approximation quasi-statique n'est plus valable. Dans ce cas, l'oscillation collective des électrons n'est plus uniforme (les électrons n'oscillent plus en phase le long de la NP). Ce qui conduit à une

diminution du champ de dépolarisation. Cet effet est connu sous le nom d'effet de retard [9] et qui va entraîner l'apparition dans le spectre d'extinction d'autres bandes de résonance plasmon, générées par l'excitation multipolaire, et aussi provoquer un décalage de la fréquence de la résonance plasmon vers le rouge [12,14] (figure 2.4).

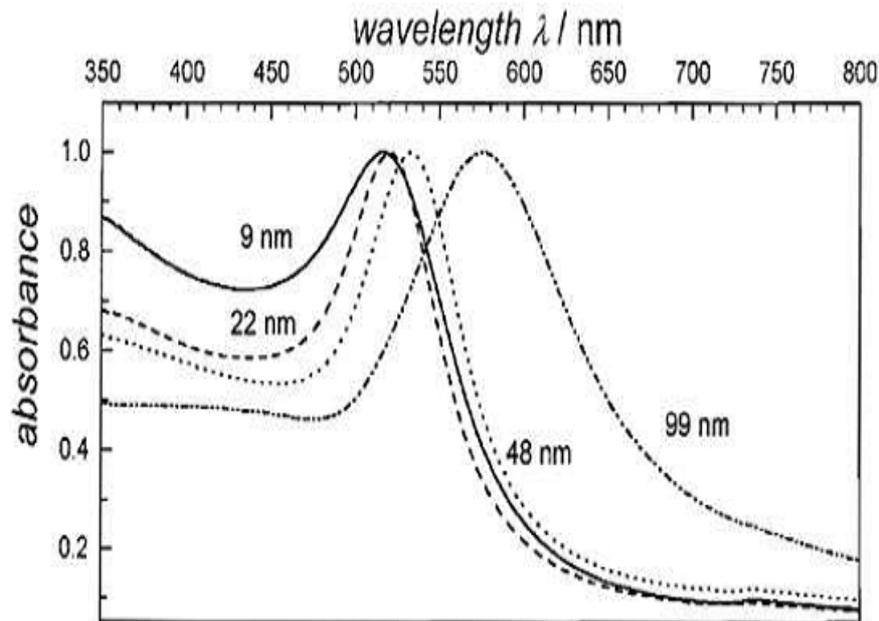


Figure 2.4 : Spectres d'absorption de nanoparticules sphériques d'or de diamètres différents [15].

II.3.2. Effet de la forme

Outre la forme sphérique discutée ci-dessus, les nanoparticules métalliques peuvent avoir d'autres formes plus complexes: triangulaire, sphéroïde ou ellipsoïde, cylindrique et même de formes irrégulières [10]. Les nanoparticules ayant ces formes peuvent avoir plusieurs bandes de résonance plasmon dues aux résonances multiples dans différentes directions. Par exemple le spectre d'absorption des nanocylindres d'or présente deux bandes de résonance (figure 2.5). La première correspond à l'excitation selon le petit axe (la direction transversale), tandis que la deuxième est attribuée à l'excitation selon le grand axe (la direction longitudinale) [16]. L'apparition de plusieurs bandes de résonance plasmon est bénéfique pour l'amélioration des propriétés photocatalytiques des structures Ag/TiO₂ puisque elle permet d'avoir une importante absorption dans une partie plus étendue du spectre solaire.

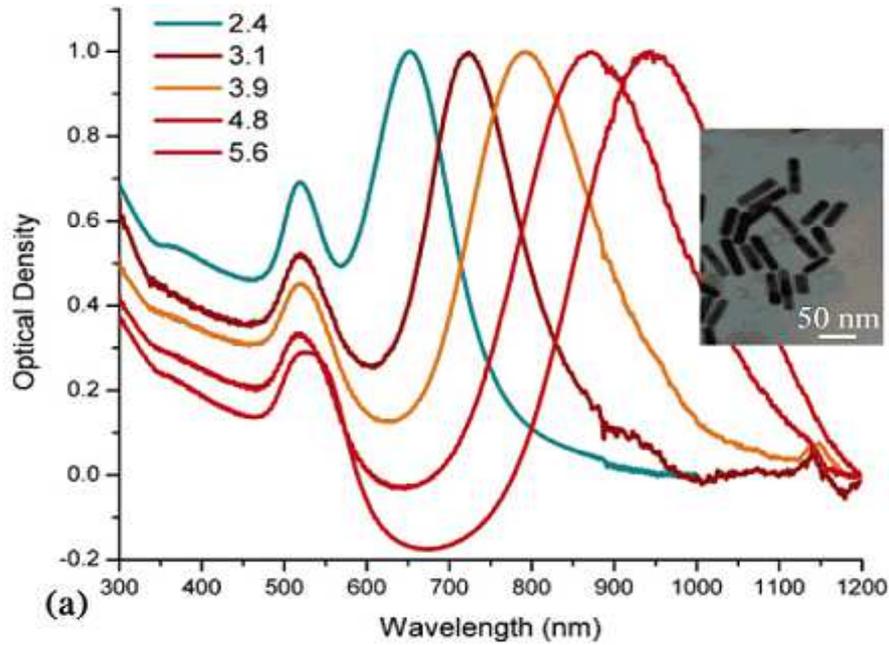


Figure 2.5: Spectres d'absorption de nano-cylindres d'or avec différents rapports d'aspect [16]

En plus, la longueur d'onde de la RPSL dépend de la géométrie de la particule. Les particules avec des formes pointues permettent d'avoir une plus grande séparation de charges pendant l'oscillation dipolaire, résultant en une force de rappel réduite et par conséquent une résonance à une longueur d'onde plus grande. Donc, la bande RPSL est décalée vers le rouge pour les particules présentant plus d'angles pointus.

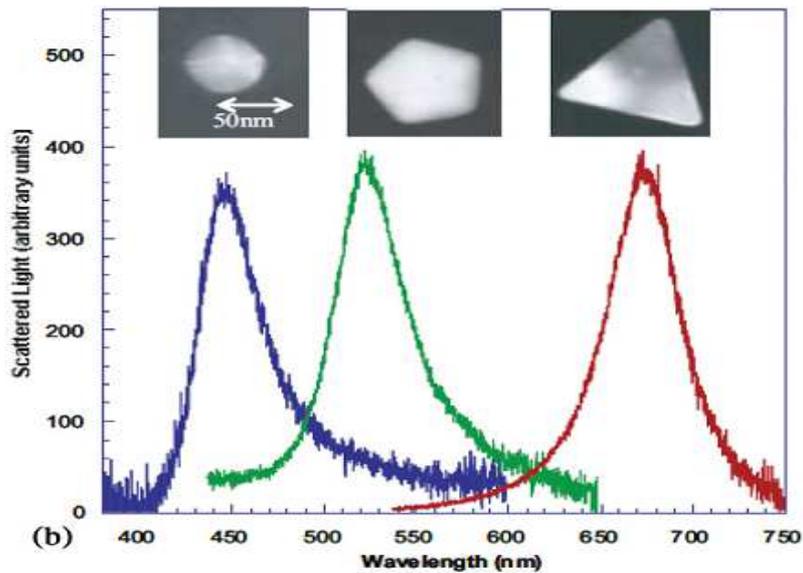


Figure 2.6: Spectres de diffusion pour des nanoparticules d'argent avec différentes formes [17]

II.3.3. Effet de l'environnement local de la particule métallique

L'environnement local de la nanoparticule métallique a une grande influence sur sa réponse optique. Pour la même forme et la même taille de la particule métallique, la position spectrale de la bande de résonance plasmon se déplace vers les grandes longueurs d'onde avec l'augmentation de l'indice de réfraction n_m de son environnement [18] (figure 2.7).

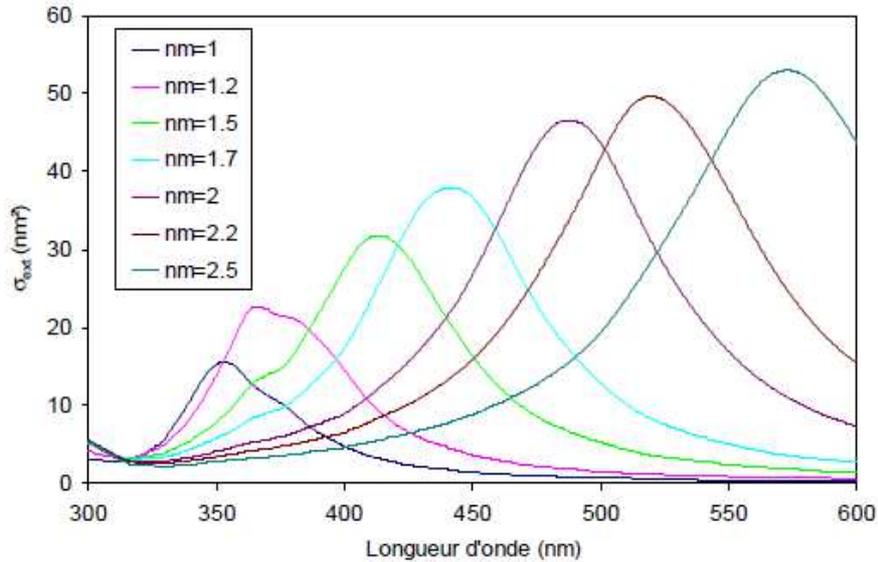


Figure 2.7: effet de la variation de l'indice de réfraction du milieu sur le spectre d'absorption d'une nanoparticule d'argent calculée à partir de la théorie de Mie [18].

En plus, la fréquence de la résonance plasmon dépend aussi de l'état de contact de la nanoparticule avec son environnement et par lequel elle pourrait être partiellement ou entièrement entourée.

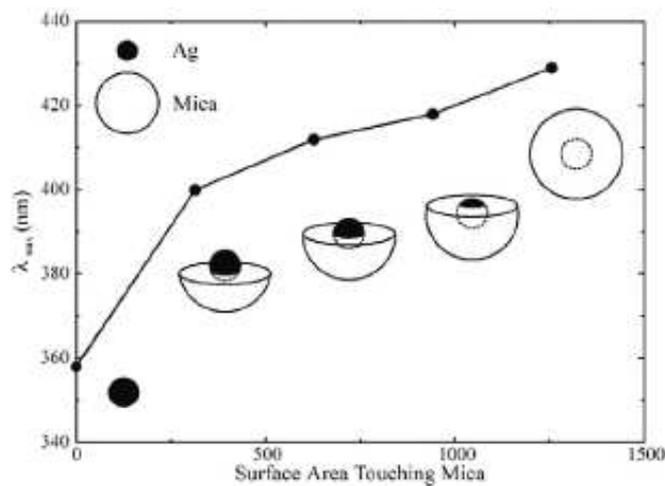


Figure 2.8: décalage de la longueur d'onde de la résonance plasmon d'une nanoparticule d'argent avec la variation de surface de contact avec le mica (en nm^2) [19]

Pour le même environnement (même indice de réfraction), la fréquence de la résonance plasmon se décale vers le rouge lorsque la surface de contact avec son environnement augmente [19] (figure 2.8). Cela est bénéfique pour l'amélioration du rendement des propriétés photoélectrochimiques et photocatalytiques des structures Ag/TiO₂ dans le visible, si les nanoparticules d'argent ont de différents états de contact avec le TiO₂.

II.4. Champ électrique local exalté

L'une des raisons principales du grand intérêt consacré à l'étude des nanoparticules des métaux nobles, particulièrement l'argent et l'or, est leur capacité unique de confiner l'énergie électromagnétique dans des volumes plus petits que la limite de diffraction : ($\lambda_0 / 2n$) [12] (n est l'indice de réfraction du milieu entourant la nanoparticule). Ce confinement élevé conduit à une importante exaltation du champ électrique à proximité de la surface des nanoparticules métalliques [9,12]. Un nombre d'études croissant se focalisent actuellement sur l'exploitation de cette exaltation pour l'amplification de certains effets optiques à proximité des nanoparticules métalliques telles que: la diffusion RAMAN [20], la fluorescence [21], l'extinction visible [22] et infrarouge [23]. Donnant ainsi naissance à de différents type de capteurs par : diffusion Raman exaltée de surface (DRES) [24], fluorescence exaltée de surface (FES) [25], et par absorption infrarouge exaltée de surface (AIES) [26].

Cette exaltation du champ électrique peut être décrite par une approche basée sur une analogie avec un oscillateur harmonique mécanique et selon laquelle L'exaltation est due au champ électrostatique instantané des dipôles générés par le déplacement de la densité de charges sous l'effet de champ électrique du rayonnement incident [27,28].

Le facteur d'exaltation du champ électrique $F_e(r)$ en un point r est défini par le rapport entre le module du champ électrique local $E_l(r)$ en un point r et le module du champ électrique de l'onde électromagnétique incident E_i [12] :

$$F_e(r) = \frac{E_l(r)}{E_i} \quad (\text{eq 2.5})$$

La valeur du facteur d'exaltation peut atteindre 10^3 [9] dans certains points de la nanoparticule appelés points chauds (*hot spots*), où la valeur de F_e est au maximum.

II.5. Assemblage de nanoparticules métalliques et effet de la distance

Ci-dessus, la discussion a porté sur les propriétés plasmoniques des nanoparticules métalliques isolées. Cependant, dans la pratique, les nanoparticules peuvent avoir des positions aléatoires avec certaines particules suffisamment proches les unes des autres. Dans ce cas les modes plasmons peuvent s'influencer réciproquement, engendrant ainsi des modes plasmon "hybrides" [29,30] et modifiant les propriétés plasmonique de l'ensemble.

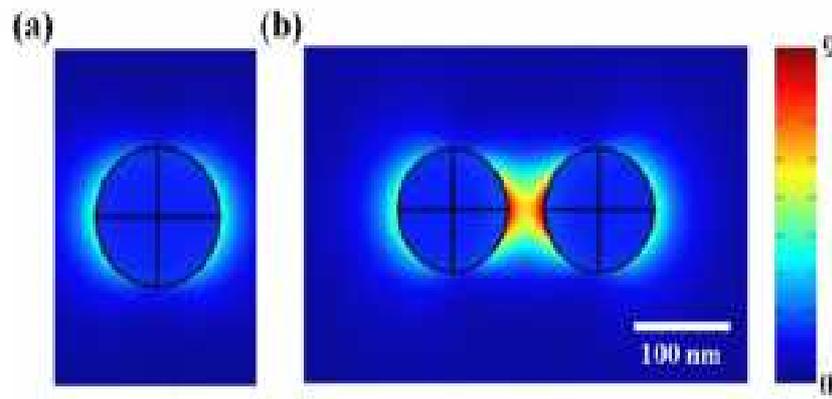


Figure 2.9: Comparaison des distributions de champ électrique de (a) une nanoparticule unique d'Or et (b) un dimère de la même nanoparticule Cette distribution a été calculée en se basant sur la méthode des éléments finis [31]

La figure 2.9 [31] présente la distribution du champ électrique à proximité de (a) une nanoparticule unique d'or de 100 nm de diamètre et (b) un dimère de la même nanoparticule, créé lors de la résonance plasmon avec une onde incidente de longueur égale à 633 nm. D'après la figure 2.9 la région d'exaltation du champ électrique se limite au voisinage de la surface (<10 nm), alors que dans le cas du dimère l'exaltation du champ est sur toute la région entre les deux nanoparticules et avec un facteur d'exaltation de l'ordre de ~8, supérieur à celui de la nanoparticule unique (~4).

Il faut aussi noter que dans ce cas l'exaltation du champ résultante du couplage des deux particules métalliques (cas de dimère) dépend de la polarisation du champ excitant. Lorsque le champ électrique incident est polarisé selon l'axe de couplage entre les deux NPs, une forte exaltation du champ est créée à l'intérieur de l'espace situé entre les NPs (points chauds). En plus, un décalage de la fréquence de la RPSL vers le rouge est aussi observé lorsque la distance entre les deux particules du dimère augmente. En revanche, une faible exaltation du champ et un décalage de la fréquence de la RPSL vers le bleu est observé avec

l'augmentation de la distance entre les deux particules du dimère lorsque la polarisation du champ électrique excitant est perpendiculaire à l'axe de couplage (figure 2.10) [10,32].

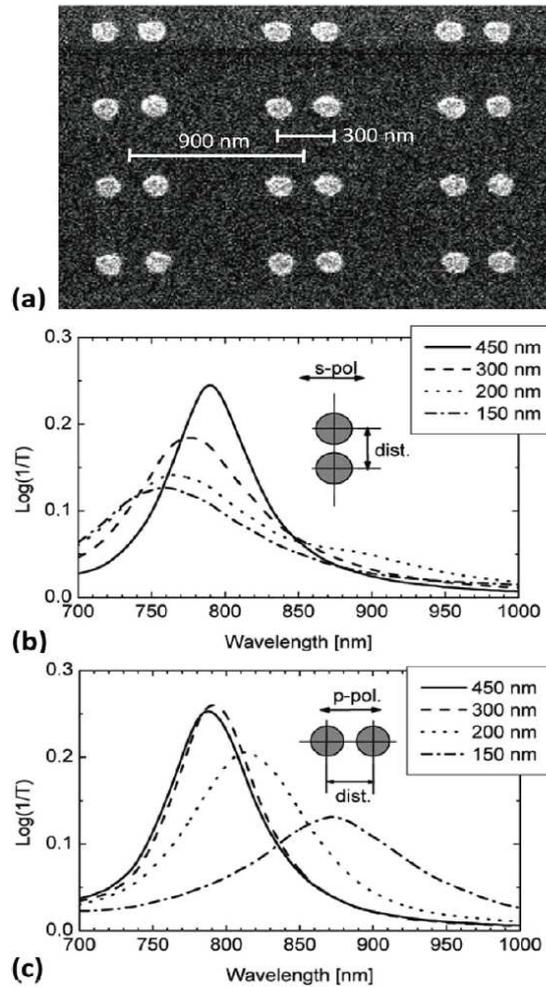


Figure 2.10 : (a) Des colonnes de dimères d'or avec 900 nm de distance inter-colonnes et 300 nm de distance entre les particules de chaque dimère (b) spectres d'extinction des colonnes de dimères d'or avec une excitation perpendiculaire à l'axe de couplage, (c) spectres d'extinction des colonnes de dimères d'or avec une excitation parallèle à l'axe de couplage [32]

II.6. Facteur de qualité et choix de l'argent

Dans le cadre de l'approximation quasi-statique, La capacité d'une nanoparticule sphérique à présenter une résonance plasmon et donc d'amplifier le champ électrique est quantifiée par une grandeur appelée le facteur de qualité optique Q [8]:

$$Q = \frac{\omega(d\varepsilon_r/d\omega)}{2(\varepsilon_i)^2} \quad (\text{eq 2.6})$$

Avec :

ϵ_r la partie réelle de la fonction diélectrique de la nanoparticule.

ϵ_i la partie imaginaire la fonction diélectrique de la nanoparticule.

ω la fréquence de l'onde incidente.

De cette formule et pour une fréquence de résonance donnée, le facteur Q de la résonance est déterminé uniquement par la fonction diélectrique complexe du métal, indépendamment de la forme de la nanoparticule ou de son environnement diélectrique [33]. Un facteur Q plus élevé traduit une résonance plus importante et une grande exaltation du champ local. De manière générale, pour la plupart des applications dans le domaine de la plasmonique, Q doit être supérieur à 10 [8]. La figure 2.11 [34] présente la variation de facteur de qualité de différents métaux en fonction de la longueur d'onde d'excitation. Il est clair que l'argent (le métal choisi dans ce travail) présente des valeurs de Q élevées et donc une résonance plasmon et une exaltation de champ plus grande dans toute la partie visible du spectre comparativement aux : Au, Li, Cu, Al et Pt. Par conséquent, les nanoparticules d'argent sont bien placées pour la modification de surface de TiO₂ en vue d'améliorer leur réponse photoélectrochimique dans le visible.

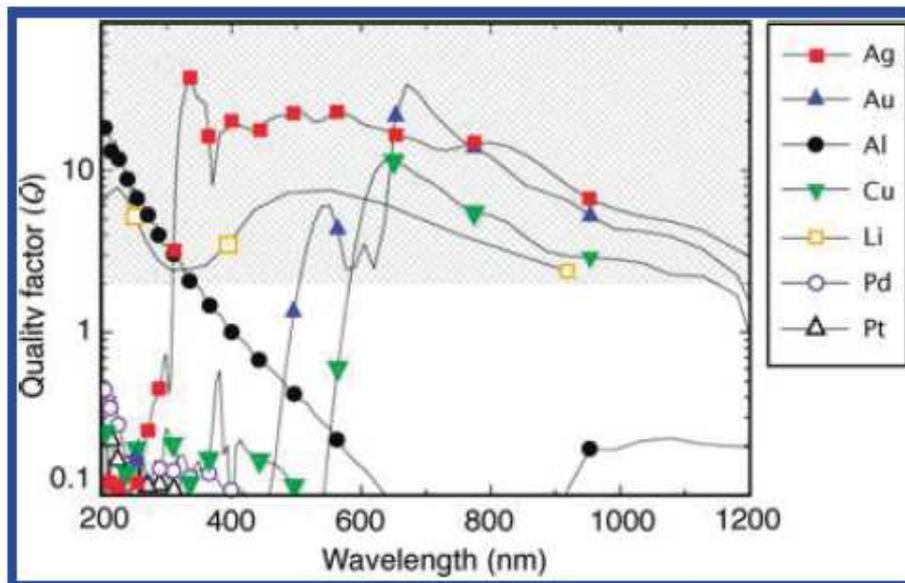


Figure 2.11 : variation du facteur de qualité de différents métaux en fonction de la longueur d'onde d'excitation [34]

Le choix du métal pour l'élaboration de nanoparticules plasmoniques doit aussi se faire en tenant compte du coût de métal, la facilité de l'élaboration de différentes formes de

Chapitre II Nanoparticules de métaux nobles et l'effet de la résonance plasmon de surface localisée

nanoparticules et la stabilité chimique. Ces propriétés (pour différents métaux) sont regroupées dans le tableau ci-dessous [8]:

Métal	activité plasmonique	Stabilité chimique	Facilité d'élaboration de différentes formes de nanostructures	Coût Par once
Aluminium (Al)	Bonne dans l'UV	Stable après passivation de surface	Très peu de nanostructures	0.049 \$
Cuivre (Cu)	Transition Inter-bande au-dessous de 600 nm	Oxydation facile	Peu de nanostructures	14.8 \$
Or (Au)	- Transition Inter-bande au-dessous de 500 nm - Un facteur Q élevé	Très stable et biocompatible	Plusieurs formes nanostructurées	950 \$
Palladium (Pd)	Un faible facteur Q	Stable	Plusieurs formes nanostructurées	265 \$
Platine (Pt)	Un faible facteur Q	Stable	Plusieurs formes nanostructurées	1207 \$
Argent (Ag)	Le facteur Q le plus élevé	Problèmes d'oxydation et de biocompatibilité	Plusieurs formes nanostructurées	13.4 \$

Tableau 2.1 : L'aptitude aux applications dans le domaine du plasmonique de quelques métaux

De ce tableau, il est évident que l'argent et l'or sont les métaux les plus avantageux pour les applications dans le domaine de plasmonique. Cependant l'or est 70 fois plus cher que l'argent (13.4 \$ pour une once de Ag par rapport à 950 \$ pour Au), ce qui justifie davantage le choix de l'argent dans ce travail.

II.7. Diffusion Raman exaltée de surface (effet SERS) :

La diffusion Raman est le phénomène de base de la méthode de caractérisation non destructive connue par la spectroscopie Raman, qui permet de faire une caractérisation de la composition moléculaire d'un matériau. Cependant, la section efficace de la diffusion Raman par molécule est très faible. Elle varie entre 10^{-29} et 10^{-31} $\text{cm}^2/\text{molécule}$ [35,36] et elle peut atteindre 10^{-23} $\text{cm}^2/\text{molécule}$ [36,37] lorsque la longueur d'onde excitante est en résonance avec la transition électronique de la molécule. En 1974 Fleischman et al. [38] ont observé une augmentation considérable du signal de la diffusion Raman de la molécule de pyridine adsorbée sur une électrode rugueuse d'argent [38]. Ce n'est qu'en 1977 que le phénomène d'exaltation a été correctement interprété en l'attribuant aux propriétés plasmoniques des métaux nobles [39,40]. Ce phénomène est l'effet SERS (Surface Enhanced Raman Scattering). L'effet SERS est un phénomène qui permet l'exaltation du signal Raman d'une molécule adsorbée ou placée sur la surface d'un métal noble ayant une rugosité à l'échelle nanométrique, ou à proximité des nanoparticules de métaux nobles. Le facteur d'exaltation du signal Raman par effet SERS varie entre 10^4 et 10^{15} [8] permettant même de détecter le signal RAMAN d'une seule molécule par dimères de nanoparticules métalliques [41,42]. L'exaltation de la diffusion Raman par les nanoparticules des métaux nobles est attribuée à la contribution de deux effets: chimique et électromagnétique [8,43]. L'effet chimique est dû à un transfert électronique entre les nanoparticules métalliques et la molécule, provoquant ainsi une modification de l'état électronique moléculaire qui pourrait devenir en résonance avec l'onde électromagnétique excitante [9,44]. La contribution du mécanisme chimique est limitée par rapport à celui électromagnétique, elle ne dépasse pas un facteur de 100 [45].

L'effet électromagnétique est essentiellement lié à l'exaltation locale du champ électrique incident à proximité de la nanoparticule. La molécule à détecter va par la suite diffuser son signal RAMAN dans toutes les directions suite à son excitation par le champ exalté E_{exl} [8,44]. La contribution de l'effet électromagnétique est plus importante par rapport à celle de l'effet chimique, avec un facteur d'exaltation électromagnétique entre 10^5 - 10^8 [8] et pouvant atteindre des valeurs entre 10^5 - 10^{10} dans les points chauds entre deux nanoparticules [46].

II.8. Mécanismes d'amélioration de la photo-activité du TiO₂ modifié par les nanoparticules de métaux noble

L'augmentation du rendement photocatalytique est attribuée à la contribution de deux mécanismes d'origine différente. Le premier est l'augmentation de la durée de vie des porteurs de charges photo-générés liée aux propriétés de la jonction Schottky (jonction métal/semiconducteur), le deuxième est l'augmentation de la photo-activité dans le domaine de la lumière visible et l'augmentation du nombre des paires électron-trou attribuée à la RPSL des nanoparticules des métaux nobles et à l'exaltation du champ locale qui en résulte.

II.8.1. La jonction Schottky et l'augmentation de la durée de vie des porteurs de charges

Le Contact entre les nanoparticules de métaux nobles et la surface de TiO₂ va entraîner la création des jonctions Schottky. Dans lesquelles, Un champ électrique interne va être créé dans le TiO₂ près des interfaces métal-semiconducteur (figure 2.12). Ce champ va forcer les électrons et les trous photo-générés dans le TiO₂, près de la jonction Schottky, de se déplacer dans différentes directions dès leurs excitations [47]. Cela va permettre d'améliorer leur séparation spatiale, réduire la probabilité de recombinaison et augmenter leurs durées de vie.

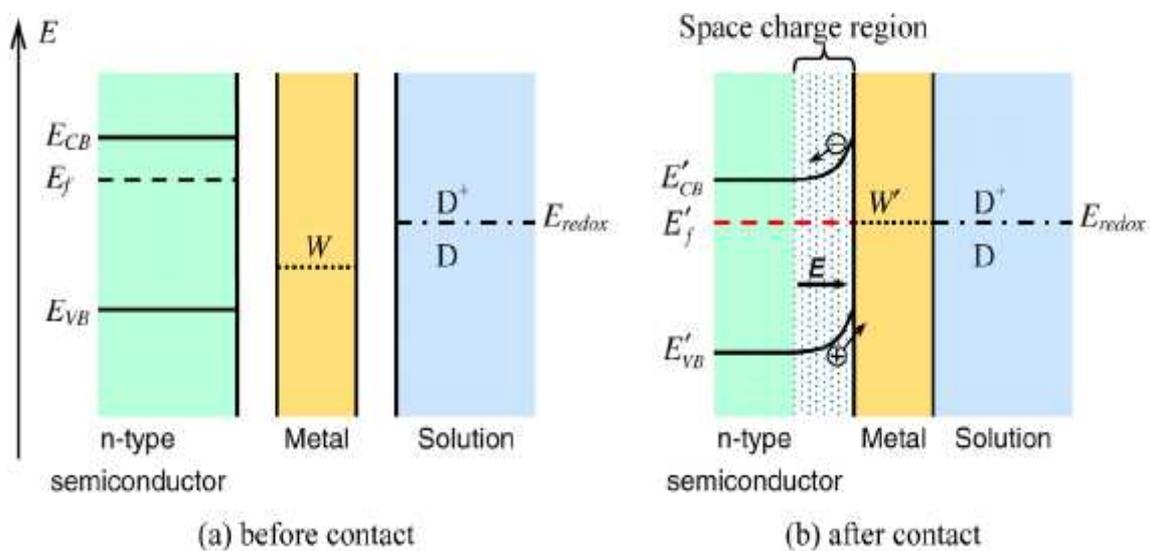


Figure 2.12: diagrammes d'énergies d'un semiconducteur type n (TiO₂), métal et un électrolyte avant et après contact, avec E_{CB} : énergie de la bande de conduction, E_{VB} énergie de la bande de valence, E_f : énergie du niveau de Fermi, W : fonction de travail du métal, E_{redox} : potentiel d'oxydation d'une molécule D [10]

En plus, la présence de nanoparticules métalliques sur la surface de TiO_2 peut faciliter le transfert rapide des porteurs de charges photogénéré vers des espèces chimiques acceptrices présents dans le milieu externe (dans le cas des réactions photocatalytiques ou photoélectrochimique) [10,48]. Ce qui est bénéfique à l'amélioration de la séparation spatiale et l'augmentation de la durée de vie de porteurs de charges photgénéérés.

Cependant, certaines études ont rapporté que la déposition de nanoparticules métalliques sur TiO_2 peut avoir des effets négatifs sur le rendement photocatalytique. Dans ce cas, ces particules jouent le rôle de centres de recombinaison électron-trou, ce qui vas réduire leur durée de vie et limitera leur contribution aux réactions photochimiques [48].

II.8.2. Amélioration de la photo-activité des structures NPMNs/ TiO_2 par les phénomènes liés à la RPSL

La contribution des propriétés plasmoniques des nanoparticules des métaux nobles à l'amélioration des propriétés photoinduites des structures NPMNs/ TiO_2 est attribuée à un effet synergique de différents phénomènes liés à la RPSL et notamment :

- L'amélioration de l'absorption optique.
- Augmentation du nombre de porteurs de charges dans le TiO_2 .
 - transfert électronique de la nanoparticule métallique vers le TiO_2
 - excitation de paires électron-trous sous l'effet champ électrique local exalté.
- Effet de l'échauffement local des nanoparticules

II.8.2.1. L'amélioration de l'absorption optique

L'amélioration de l'absorption optique par les structures NPMNs/ TiO_2 est liée à la contribution de deux phénomènes. Le premier est l'absorption de la lumière visible par les nanoparticules métalliques suite à l'excitation du mouvement collectif des électrons par la lumière visible (phénomène de la RPSL, voir le paragraphe 2.2).

Le deuxième est l'augmentation de la distance moyenne parcourue par les photons dans la région du TiO_2 proche de la surface modifiée par les NPMNs suite à sa diffusion par ces derniers (figure 2.13 [49]).

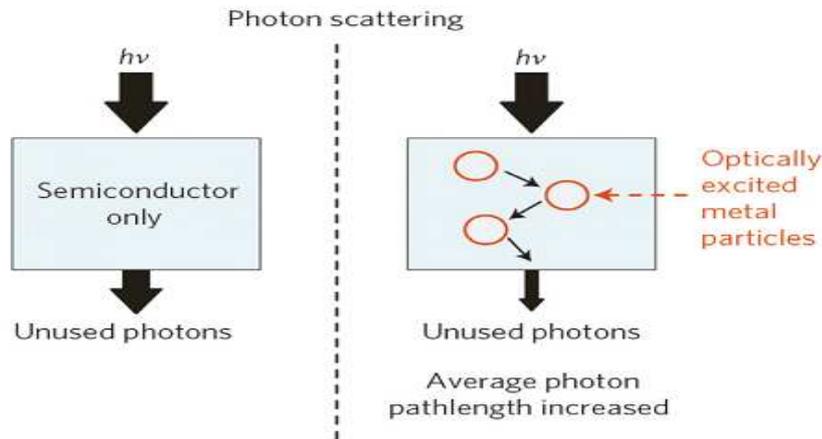


Figure 2.13: Amélioration de l'absorption optique suite à l'augmentation de la distance parcourue par un photon sous l'effet de la diffusion par des nanoparticules métalliques [49].

En fait, il est préférable d'augmenter l'absorption de la lumière dans cette région de TiO_2 car dans cette dernière la probabilité pour que les paires électron-trous photogénérées atteignent la surface et soit impliquées dans des réactions chimiques est plus grande par rapport à celle dans le volume.

II.8.2.2. Augmentation du nombre de porteurs de charges dans le TiO_2

II.8.2.2.1 Transfert électronique de la nanoparticule métallique vers le TiO_2

Lorsque le TiO_2 décoré par des NPMNs est éclairé par une onde électromagnétique dont la longueur correspond à celle de la résonance plasmon (situé dans le visible), de nombreux électrons oscillants ont une énergie supérieure à celle de la bande de conduction E_{CB} du TiO_2 ce qui facilite leur transfert direct à la bande conduction du semiconducteur (voir figure 2.13-a). Ce phénomène est similaire à la sensibilisation du TiO_2 par des colorants organiques.

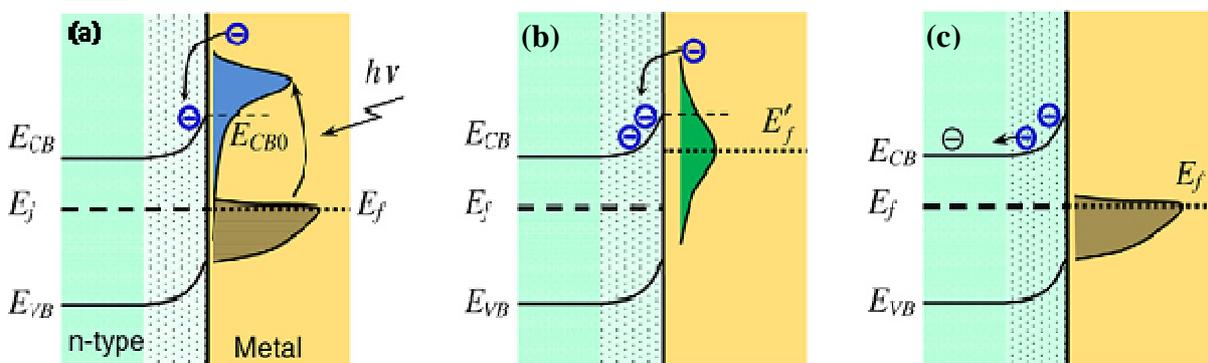


Figure 2.13 : mécanisme de transfert des électrons lors de RPSL dans la nanoparticule métallique vers la bande de conduction du TiO_2 [10]

En Plus, au cours de l'amortissement de la résonance plasmon, la relaxation non radiative par collision électron-électron permet aux électrons de la nanoparticule métallique d'avoir une distribution Fermi-Dirac avec un niveau de fermi plus élevé par rapport à l'état initial avant la résonance plasmonique (voir figure **2.13-b**). Cela va permettre à un certain nombre d'électrons de continuer à alimenter la bande de conduction du TiO₂ jusqu'à la fin du processus de relaxation et la reprise de la distribution électronique initiale avant l'excitation plasmonique (voir figure **2.13-c**).

II.8.2.2.2. Excitation de paires électron-trous sous l'effet champ électrique local exalté

Comme déjà discuté dans le paragraphe 2.4, l'exaltation du champ électrique local à proximité des nanoparticules des métaux nobles est considérée parmi les phénomènes les plus intéressants qui résultent de la RPSL. Puisque le taux de génération des paires électron-trou dans le semiconducteur est proportionnel à l'intensité du champ électrique local [10,50], l'exaltation de ce dernier va stimuler la génération de porteurs de charges supplémentaires dans le TiO₂. Ce qui va contribuer à l'amélioration de l'activité photocatalytique dans le visible [50]. En plus, Dans le cas de NPs métalliques couplées et précisément dans les points chauds (hot spots) entre NPs (paragraphe 2.5), l'exaltation du champ électrique est beaucoup plus importante et pourrait s'étendre sur de dizaines jusqu'à des centaines de nanomètres, dans le semiconducteur [11,30]. Par conséquent la stimulation des porteurs de charges dans le semiconducteur sera plus importante dans ce cas.

II.8.2.2.3. Effet de l'échauffement local par la RPSL des nanoparticules

Lors de l'amortissement non radiatif de la résonance plasmon par les collisions électron-phonon (collisions entre électrons et ions du réseau cristallin des nanoparticules) [10], une augmentation de la température est observée. Elle peut dépasser 100 °C pour les structures Au@ZrO₂ [51], provoquer l'évaporation de la solution [52] et peut même entraîner la fusion des nanoparticules [53]. L'augmentation de la température est bénéfique pour l'amélioration de la photo-activité des structures NPMNs/TiO₂ puisque plusieurs réactions photochimiques sont accélérées à des températures élevées [10]. Il est important de noter que l'effet de l'échauffement local par RPSL est plus efficace pour les faibles tailles de particules métalliques (inférieur à 30 nm) [54].

Les mécanismes d'amélioration du rendement photocatalytique du TiO₂ par modification de surface par des NPMNs sont résumés dans la figure 2.15

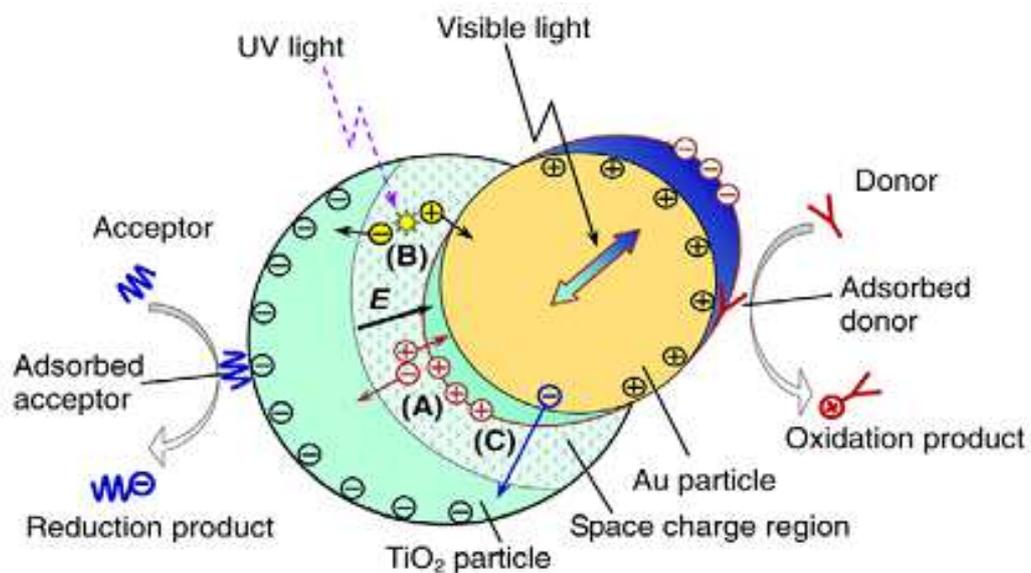


Figure 2.14 : Mécanisme d'amélioration de la photoactivité du TiO₂ modifié par les nanoparticules de métaux nobles [10]

References

- [1] F. E. Wagner, S. Haslbeck, L. Stievano, S. Calogero, Q. Pankhurst, K. Martinek, *Nature* 407 (2000) 691-692.
- [2] M. Faraday, *Phil. Trans. R. Soc.* 147 (1857)145-181.
- [3] G. Mie, *Ann. Phys.* 1 (1908) 377-445.
- [4] Cyrille BILLAUDEAU, *Guidage optique dans les cristaux plasmoniques 1D et 2D*, Thèse de doctorat, université "Paris-Sud 11, 2007.
- [5] A. J. Haes, R. P. Van Duyne, *Anal. Bioanal.Chem.* 379 (2004) 920-930.
- [6] David Lantiat-Baillargue, *Morphologie et auto-organisation de nanoparticules d'argent dispersées dans des matrices diélectriques-Influence sur les propriétés optiques*, Thèse de doctorat, université de Poitiers, 2006.
- [7] P. Mulvaney, *Langmuir* 12 (1996) 788-800.
- [8] M. Rycenga, C.M. Cobley, J. Zeng, W. Li, C.H. Moran, Q. Zhang, D. Qin, Y. Xia, *Chem. Rev.* 111 (2011) 3669-3712.
- [9] V. Amendola, R. Pilot, M. Frasconi, O. M.Maragò, M.A Iatì, *J. Phys.: Condens. Matter* 29 (2017) 203002 (48pp).
- [10] X. Zhang, Y.L. Chen, R.S. Liu, D.P. Tsai, *Rep. Prog. Phys.*76 (2013) 046401(41pp).
- [11] E. Hutter, J. H. Fendler, *Adv. Mater.* 16 (2004) 1685-1706.
- [12] S. A. Maier, *Plasmonics: Fundamentals and Applications*,Springer, 2007.
- [13] C. F. Bohren, D. R. Huffman, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*, Wiley-Interscience, New York, 1983.
- [14] U. Kreibig and M. Vollmer, *Optical Properties of Metal Clusters*, Springer, Berlin 1995
- [15] S. Link, M. El-Sayed, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 8410-8426.
- [16] X. Huang, I. H. El-Sayed, W. Qian, M. A. El-Sayed, *J. Am. Chem.* 128 (2006) 2115-2120.
- [17] J.J. Mock, M. Barbic, D.R Smith, D.A. Schultz, S.Schultz, *J. Chem. Phys.* 116 (2002) 6755-6759.
- [18] Y. Battie, *Mécanismes de croissance in situ et propriétés optiques de nanoparticules d'argent spatialement organisées dans des films diélectriques mesostructurés*, Thèse de doctorat, Université Jean Monnet, 2009
- [19] K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao, G. C. Schatz, *J. Phys. Chem. B* 107(2003) 668-677.
- [20] M. Moskovits, *Raman Spectrosc. J*, 36 (2005) 485–496.

- [21] J. R. Lakowicz, *Anal. Biochem.*, 298 (2001) 1–24.
- [22] B. L. Darby, B. Auguié, M. Meyer, A. E. Pantoja, E. C. Le Ru, *Nat. Photon.*, 10 (2016) 40–45.
- [23] T. Jensen, R. V. Duyne, S. Johnson, V. Maroni, *Appl. Spectrosc.*, 54 (2000) 371–378
- [24] M. Moskovits. *Rev. Mod. Phys.* 57 (1985) 783–826.
- [25] C. D. Geddes, J. R. Lakowicz, *Journal of Fluorescence* 12 (2002) 121-129.
- [26] M. Osawa, *Appl. Phys.* 81(2001) 163-187.
- [27] Jorge Zuloaga , Peter Nordlander, *Nano Lett.* 11 (2011) 1280–1283.
- [28] Mikhail A. Kats, Nanfang Yu, Patrice Genevet, Zeno Gaburro, Federico Capasso, *Opt. Express* 19 (2011) 21748–21753.
- [29] N. Zohar, L. Chuntonov, G. Haran, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* 21(2014) 26–39.
- [30] S. K. Ghosh, T. Pal, *Chem. Rev.* 107 (2007) 4797–4862.
- [31] T. Chung, S-Y. Lee, E.Y. Song, H. Chun, B. Lee, *Sensors* 11 (2011) 10907-10929.
- [32] W. Rechberger, A. Hohenau, A. Leitner, J. R. Krenn, B. Lamprecht, F. R. Aussenegg, *Opt. Commun.* 220 (2003) 137-141.
- [33] Feng Wang, Y. Ron Shen, *Phys. Rev. Lett.*, 97 (2006) 206806.
- [34] E. L. Ru, P. Etchegoin, *Principles of Surface Enhanced Raman Spectroscopy*; Elsevier: Oxford, U.K., 2009.
- [35] R. Aroca, *Surface-Enhanced Vibrational Spectroscopy*, Wiley, New York, 2006.
- [36] K.C. Bantz, A.F. Meyer, N.J. Wittenberg, H Im, O Kurtulus, S.H. Lee, N C Lindquist, S-H Oh, C. L. Haynes, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13 (2011) 11551(67pp).
- [37] E. Le Ru and P. Etchegoin, *Principles of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy and Related Plasmonic Effects*, Elsevier, Amsterdam, 2008.
- [38] M. Fleischmann, P. J. Hendra, A. J. McQuillan, *CPL* 26 (1974) 163–166.
- [39] M. G. Albrecht, J. A. Creighton, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 5215–5217.
- [40] D. L. Jeanmaire, R. P. Van Duyne, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 84 (1977) 1–20.
- [41] S. Nie, S. R. Emory, *Science* 275 (1997)1102-1106.
- [42] K. Kneipp, Y. Wang, H. Kneipp, L. T. Perelman, I. Itzkan, R. R. Dasari, M. S. Feld, *Phys. Rev. Lett.* 78 (1997)1667-1670.

- [43] Nicolas Guillot, propriétés optiques de nanoparticules métalliques et application aux nanocapteurs par exaltation de surface, thèse de doctorat, université Paris-Nord - Paris XIII
- [44] Sebastian Schlücker, *Angew. Chem. Int. Ed.* 53 (2014) 2–42.
- [45] M. Jahn, S. Patze, I. J. Hidi, R. Knipper, A. I. Radu, A. Muhlig, S. Yuksel, V. Peksa, K. Weber, T. Mayerhofer, *Analyst* 141 (2016) 756–793.
- [46] M. A. Iati, E. Lidorikis, R. Saija, Chapter 3 in: *Handbook of Enhanced Spectroscopy*, New York, Pan Stanford, 2016.
- [47] Z. Wang, J. Liu, W. Chen, *Dalton Trans.* 41 (2012) 4866-4870.
- [48] S.T. Nishanthi, S. Iyyapushpam, B. Sundarakannan, E. Subramanian, D. Pathinettam Padiyan, *Journal of Power Sources* 274 (2015) 885-893.
- [49] S. Linic, P. Christopher, D. B. Ingram, *Nature Mater.* 10 (2011) 911-921.
- [50] K. Awazu, M. Fujimaki, C. Rockstuhl, J. Tominaga, H. Murakami, Y. Ohki, N. Yoshida, T. Watanabe, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 1676–1680.
- [51] X. Chen, H. Zhu, J. Zhao, Z. Zheng, X. Gao, *Angew. Chem. Int. Edn Engl.* 47 (2008) 5353-5356.
- [52] J. R. Adleman, D. A. Boyd, D. G. Goodwin, D. Psaltis, *Nano Lett.* 9 (2009) 4417-4423.
- [53] A. Furube, L. Du, K. Hara, R. Katoh, M. Tachiya, *J. Am. Chem. Soc.* 29 (2007) 14852-14853.
- [54] P. Christopher, D. B. Ingram, S. Linic, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 9173-9177.

CHAPITRE III

TECHNIQUES

D'ELABORATION ET DE

CARACTERISATION DES

COUCHES MINCES A

BASE DE TiO₂

Le présent chapitre est scindé en deux parties. Dans la première partie nous avons d'abord présenté les mécanismes réactionnels du procédé sol-gel ainsi que les principes de la méthode trempage-retrait (dip-coating) avec une description de l'appareillage utilisé pour la réalisation des dépôts et les différentes étapes expérimentales suivies. Ensuite, nous avons abordé succinctement les méthodes de modification de surface des films TiO₂ par les nanoparticules d'argent tout en réservant un développement plus approfondi à la photoréduction (méthode adoptée dans ce travail) avec une description du protocole expérimental suivi

La deuxième partie porte sur les différentes techniques utilisées pour la caractérisation des propriétés structurales, optique et photoélectrochimiques des échantillons et les conditions expérimentales des différentes mesures.

III.1. PARTIE 1: MÉTHODES D'ELABORATION DES COUCHES MINCES TIO₂ ET DES NANOPARTICULES D'ARGENT

III.1.1 Le Procédé sol-gel

III.1.1.1 Introduction :

Le procédé sol-gel est une méthode de chimie douce en solution liquide destinée pour l'élaboration des oxydes, verres et les céramiques. Elle permet l'élaboration de matériaux de grande pureté et homogénéité et sous différentes structures: films minces, des fibres optiques, des verres monolithiques ou encore des nano-poudres (figure 3.1). Ce procédé a été introduit en 1845 par le chimiste Français J.J Ebelmen [1] mais il fallut attendre près d'un siècle pour que cette idée soit exploitée dans l'industrie de verre et précisément par la firme allemande Schott Glaswerke qui a utilisé pour la première fois le procédé de polymérisation sol-gel pour la fabrication de récipients en verre puis des rétroviseurs [2].

Le principe de base des procédés sol-gel repose sur le processus de solution-gélification. L'élément essentiel de la solution de départ est un précurseur (généralement constitué des atomes métalliques du matériau souhaité entourés par des ligands organiques ou minéraux.) à partir duquel des particules de taille nanométrique sont d'abord formées puis connectées les unes aux autres par des réactions de polymérisation afin de créer un réseau solide tridimensionnel. Ce procédé présente plusieurs avantages tels que: la simplicité, le faible coût, la possibilité d'élaboration des matériaux à des températures relativement faibles

(proches de l'ambiante), la possibilité de préparer des matériaux poreux et la facilité du dopage.

Selon le type du précurseur utilisé deux voies de synthèse sol-gel sont à distinguer [3]:

➤ **Voie inorganique:** les matériaux élaborés par cette voie sont obtenus à partir d'un précurseur inorganique (sels métalliques: chlorures, nitrates ...) dissous dans une solution aqueuse. Bien que le coût de cette voie soit faible, elle reste encore très peu utilisée à cause de la difficulté de contrôle des réactions chimiques

➤ **Voie organique ou polymérique:** les matériaux à élaborer sont obtenus à partir d'alcoxydes métalliques dissous dans un solvant organique. L'inconvénient principal de cette voie est son coût relativement élevé mais elle permet d'avoir un meilleur contrôle du mécanisme réactionnel. La voie organique est la voie adoptée dans ce travail et c'est la voie qui sera développée dans ce manuscrit

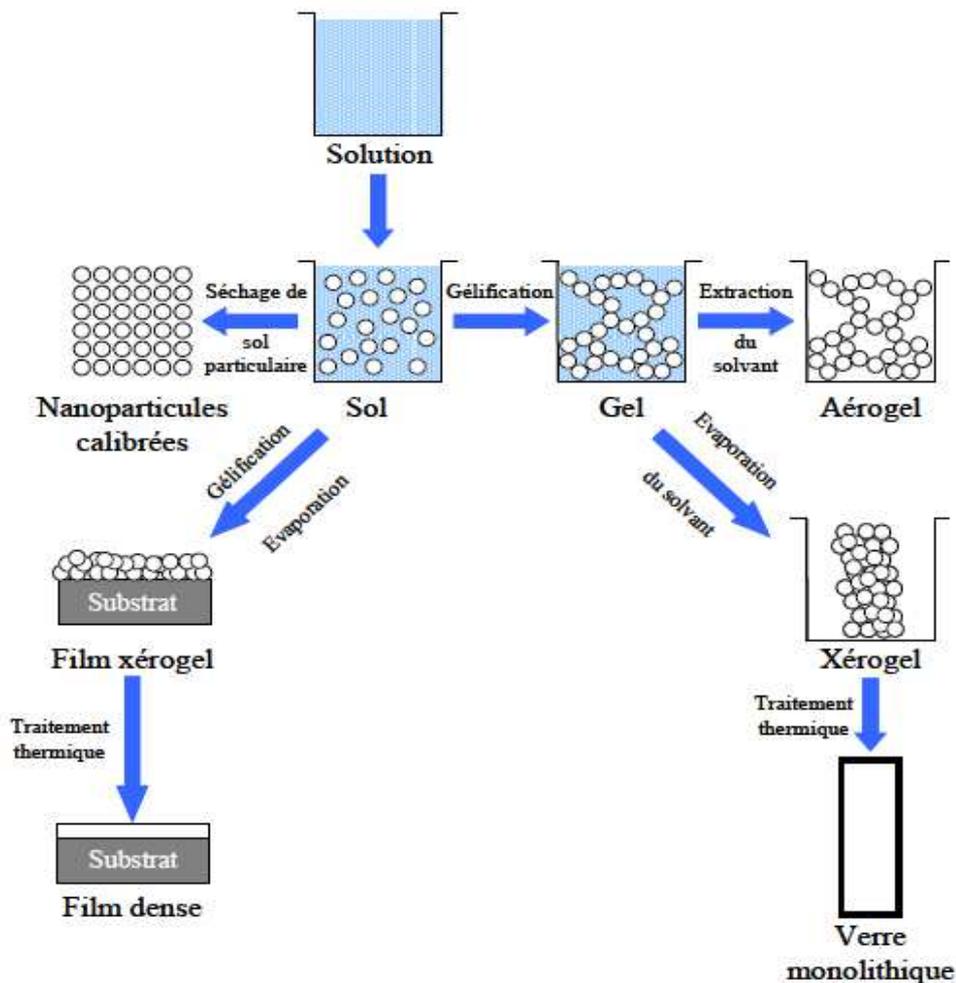


Figure 3.1: Différentes formes de matériaux élaborés par voie sol-gel

Avant de développer les mécanismes réactionnels du procédé sol-gel, il convient d'abord de définir les deux principaux termes employés lors de l'étude la chimie du sol-gel [4] :

- **Un sol:** est une dispersion stable de particules colloïdales, animées avec un mouvement brownien au sein d'un liquide, de dimensions très petites (1-1000 nm) de telle sorte que la force gravitationnelle est négligée et les interactions sont dominées par des forces électrostatiques et de type Van der Waals.
- **Un gel:** correspond à un réseau tridimensionnel interconnecté au sein duquel le solvant est piégé dans des pores. Si le réseau est constitué de particules colloïdales, on parle de « gel colloïdal», tandis que s'il est constitué de macromolécules, on parle de « gel polymérique».

III.1.1.2 Les mécanismes réactionnels du procédé sol-gel

Le composé essentiel de la solution de départ pour l'élaboration du réseau inorganique, par procédé sol-gel, est un précurseur organométallique qui est généralement un alcoxyde métallique de formule $M(OR)_n$, où M est un métal de degré d'oxydation n et R est une chaîne alkyle. Les alcoxydes sont des composés qui peuvent être obtenus facilement pour pratiquement tous les métaux de transition y compris les lanthanides [5]. Selon Bradley et al. [6], Ils peuvent être représentés comme des composés hydroxydes où l'hydrogène est remplacé par un groupement alkyl. Ces précurseurs présentent plusieurs avantages: ils sont faciles à conserver dans les conditions ambiantes grâce à leur grande stabilité thermodynamique. En plus, ils présentent une grande solubilité dans plusieurs solvants organiques, la sphère de coordination du métal dans un alcoxyde peut être facilement variée ce qui permet d'obtenir des précurseurs avec des réactivités et de fonctionnalités variables. Conférant ainsi au procédé sol-gel une grande flexibilité de varier la composition du matériau à élaborer.

La solution de départ est usuellement composée d'un précurseur (alcoxyde métallique), un solvant (généralement un alcool), d'eau et d'un catalyseur (acide ou basique). La transformation sol-gel (solution → sol → gel) se réalise en deux étapes: l'hydrolyse (réaction d'initiation) puis la condensation (polymérisation des précurseurs hydrolysés).

III.1.1.2.1 L'hydrolyse

Les alcoxydes métalliques (qui sont des composés fortement hydrolysables) vont réagir avec l'eau présente dans la solution de départ. Au cours de cette réaction, un groupe

hydroxyle va être lié à l'atome métallique de la molécule du précurseur ce qui mènera à une hydroxylation partielle ou totale du composé métallo-organique via l'équation suivante :



Cette hydroxylation s'explique par l'électro-négativité du groupe alcoxo qui favorise une addition nucléophile de la molécule d'eau sur le métal et le transfert d'un proton vers l'alcoolate [5]. Ainsi, une molécule d'alcool ROH est libérée. La réaction de l'hydrolyse peut être complète, c'est-à-dire que tous les groupements OR sont substitués par des groupements OH. Le taux d'hydroxylation de l'alcoxyde dépend fortement du taux d'hydrolyse h ($h = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{M-(OR)}_n]$) et aussi de la nature acide ou basique du catalyseur (PH de la solution) [7]. Les molécules HO-M(OR)_{n-1} partiellement ou totalement hydroxylées peuvent réagir dès leurs formation et ces réactions représentent les réactions de condensation qui constituent la deuxième étape du mécanisme réactionnel du procédé sol-gel.

III.1.1.2.2 la condensation

L'étape de la condensation commence dès que les groupements hydroxo sont formés. Les espèces réactives $(\text{RO})_{n-1}\text{-M-OH}$ produites lors de l'étape de l'hydrolyse vont réagir avec des molécules semblables ou avec des molécules d'alcoxyde non hydrolysées et cela peut avoir lieu avant même que l'hydrolyse ne soit complètement achevée [8]. La condensation peut se dérouler selon les trois mécanismes suivants [4,7,9]:

III.1.1.2.2.1. Condensation par alcoxylation

Elle consiste à la formation d'un pont oxygène entre deux atomes métalliques suite à une réaction entre deux alcoxydes métalliques dont l'un est partiellement hydrolysé. Il en résulte la libération d'une molécule d'alcool (désalcoxylation) via la réaction :



III.1.1.2.2.2. Condensation par oxolation

Elle consiste à la formation d'un pont oxygène entre deux atomes métalliques suite à une réaction entre deux alcoxydes métalliques partiellement hydrolysés. Il en résulte la libération d'une molécule d'eau (déshydratation) via la réaction:



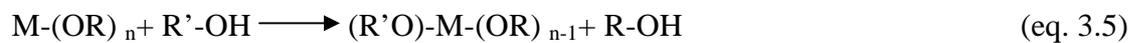
III.1.1.2.2.3. Condensation par olation

Les réactions d'olation n'interviennent que lorsque n ne correspond pas exactement à la valence du métal M [5]. Elle consiste à la formation d'un pont hydroxo OH entre deux atomes métalliques selon la réaction:



Avec: X=R ou H.

Notons que lorsque le radical R' de l'alcool choisi comme solvant ne correspond pas au radical R de l'alkoxyde, des réactions d'alcoolyse peuvent intervenir entre l'alkoxyde et le l'alcool R'-OH [10] selon l'équation:



Puisque la réactivité de l'alkoxyde varie en fonction la nature du groupement alcoxo, la substitution de R par R' modifierait alors les cinétiques des réactions de l'alkoxyde. D'où la préférence de choisir l'alcool parent correspondant (R-OH) comme solvant [7,11].

La combinaison des réactions d'hydrolyse et de condensation aboutit à la croissance des espèces inorganiques polymériques, entraînant ainsi le passage du sol vers le gel. La structure et la morphologie du réseau d'oxyde métallique formé dépendent de la contribution des réactions d'hydrolyse par rapport à celles de condensation. Il est à noter qu'un fort taux d'hydrolyse mène à la formation d'une solution polymère due à une polymérisation linéaire, alors qu'un taux de condensation élevé favorise la nucléation et conduit à la formation d'une solution colloïdale [12].

Les vitesses d'hydrolyse et de condensation peuvent être contrôlées en optimisant les conditions de préparation de la solution de départ tel que le PH. Une solution acide favorise l'hydrolyse alors qu'un milieu basique favorise la condensation [13]. D'autres paramètres peuvent influencer la contribution de l'hydrolyse et de la condensation parmi lesquels on peut citer: la nature du précurseur, la température, le catalyseur, la concentration, le type du solvant et le rapport eau/alkoxyde. L'effet de ces paramètres sur le mécanisme réactionnel du procédé sol-gel sera discuté dans le paragraphe suivant.

La transition sol-gel se termine par la formation du gel lorsque les réactions d'hydrolyse et de condensation sont achevées. Le gel obtenu avec un taux d'hydrolyse élevé est appelé *gel polymérique*. Par contre celui obtenu lorsque le taux de condensation est élevé présente une structure poreuse et est appelé *gel colloïdal*.

Les Produits de la transition sol-gel en fonction des vitesses d'hydrolyse et de condensation sont présentés dans le tableau 3.1 [11].

Vitesse d'hydrolyse	Vitesse de condensation	Produits obtenus
Lente	Lente	Colloïdes/ sol
Rapide	Lente	Gel, polymère
Rapide	Rapide	Gel colloïdal ou précipité gélatineux
Lente	Rapide	Précipitation contrôlée

Tableau 3.1 : Effet des vitesses relatives d'hydrolyse et de condensation sur les produits de la transition sol-gel

III.1.1.3 Principaux paramètres influençant les réactions d'hydrolyse et de condensation

III.1.1.3.1 Nature de précurseur

La réactivité du précurseur joue un rôle crucial dans la cinétique des réactions d'hydrolyse. L'électronégativité E_N , la densité électronique δ_M du centre métallique dans la molécule d'alcoxyde et son pouvoir électrophile déterminent sa vitesse d'hydrolyse. Par exemple les alcoxydes de titane (précurseurs utilisés dans ce travail) présentent une réactivité supérieure avec l'eau par rapport aux alcoxydes de Silicium. Cela est dû à la faible électronégativité ($E_N(\text{Ti})=1.32$) et la densité électronique élevée, ($\delta_M(\text{Ti})=+0.6$) que présente le titane par rapport à celles de Si ($E_N(\text{Si})=1.74$, ($\delta_M(\text{Si})=+0.32$) [3,11]. En plus, Les alcoxydes de titane s'hydrolysent plus rapidement par rapport à ceux de silicium grâce au fort caractère électrophile des précurseurs de titane qui leur permettent d'augmenter leur degré de coordination lorsqu'ils se trouvent dans un solvant non polaire [11]. Il est à noter aussi que la vitesse d'hydrolyse des alcoxydes métalliques augmente avec l'augmentation de la longueur et la ramification de leurs chaînes alkyles R [7].

III.1.1.3.2 L'influence du taux d'hydrolyse (h)

Le taux d'hydrolyse (h) est le rapport de concentration entre l'eau et le précurseur, $h = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{M}(\text{OR})_n]$. Il a une grande influence sur le mécanisme réactionnel du procédé sol-gel puisque en fonction de sa valeur, la contribution des réactions d'hydrolyse par rapport à

celles de condensation est déterminée. L'influence de la valeur h sur le mécanisme réactionnel ainsi que sur le produit final est présentée dans le tableau ci-dessous [7] :

Valeur de h	Effet sur le mécanisme réactionnel	Produit final
h<1	La condensation se fait par alcoxylation	matériaux sous forme de chaînes
1<h<n	Contribution plus importante de l'hydrolyse par rapport à la condensation, formation de gels polymériques	matériaux sous forme de fibres ou revêtements
h>n	Une grande contribution de l'hydrolyse, formation de polymères très réticulés, possibilité de formation de précipités si l'eau est ajoutée en excès à l'alcoxyde	matériaux sous formes de gels massifs ou poudres.

Tableau 3.2 : L'influence de la valeur de h sur le mécanisme réactionnel et sur la nature du produit final de la transition sol-gel

III.1.1.3.3 Influence du solvant et de la dilution

Les alcoxydes ne sont pas en général miscibles dans l'eau. Les solvants généralement utilisés sont des alcools. Comme déjà expliqué dans le paragraphe I.1.2.2.3, il est alors préférable d'utiliser l'alcool parent correspondant au ligand -OR de l'alcoxyde comme solvant, et ce afin d'éviter d'éventuelles réactions d'alcoolyse lorsque un alcool avec un radical R' est utilisé. Ce qui est susceptible de modifier les cinétiques des réactions. En plus, l'utilisation d'un solvant protique polaire accroît la vitesse d'hydrolyse. Il est à noter aussi qu'une dilution trop importante conduit à des cinétiques de réaction lentes.

III.1.1.3.4 Influence du PH

Le PH joue un rôle critique dans le mécanisme réactionnel sol-gel puisque il influence les vitesses des réactions d'hydrolyse et de condensation des espèces inorganiques [4,13,14]. Par conséquent, La structure et la morphologie du réseau d'oxyde métallique formé dépendent du PH puisque les cinétiques des réactions en dépendent.

Les vitesses d'hydrolyse et de condensation peuvent être optimisées en variant le PH. Lorsque le milieu est acide, les réactions d'hydrolyse sont favorisé ce qui mène à La formation des matériaux à de chaînes linéaires. Pour un milieu basique, les réactions de condensation sont favorisées, ce qui conduit à la formation des matériaux ramifiés.

III.1.1.4 Les techniques d'élaboration de couches minces par voie Sol-Gel

Les couches minces de TiO₂ ont été élaborées par une variété de techniques: physiques comme la pulvérisation [15], et l'ablation laser (PLD) [16] et chimiques comme les méthodes CVD [17] et les méthodes de dépôt par voie sol-gel [18-21]. Les principales méthodes de dépôts par voie sol-gel sont les techniques spin-coating (enduction-centrifuge) et la méthode dip-coating (trempage-retrait) qui est la méthode utilisée pour l'élaboration des films minces de TiO₂ dans ce travail. Dans ce qui suit nous allons faire une description des techniques spin-coating et dip-coating tout en se concentrant sur la technique dip-coating

III.1.1.4.1. Dépôt par spin-coating (enduction-centrifuge)

Cette méthode consiste à la déposition d'un film par l'étalement d'un sol préparé sur un substrat plan maintenu horizontal et mis en rotation autour d'un axe qui lui est perpendiculaire. L'avantage de cette technique est la possibilité d'élaborer des couches minces sur des surfaces planes avec d'excellentes propriétés et par un appareillage simple et à faible coût.

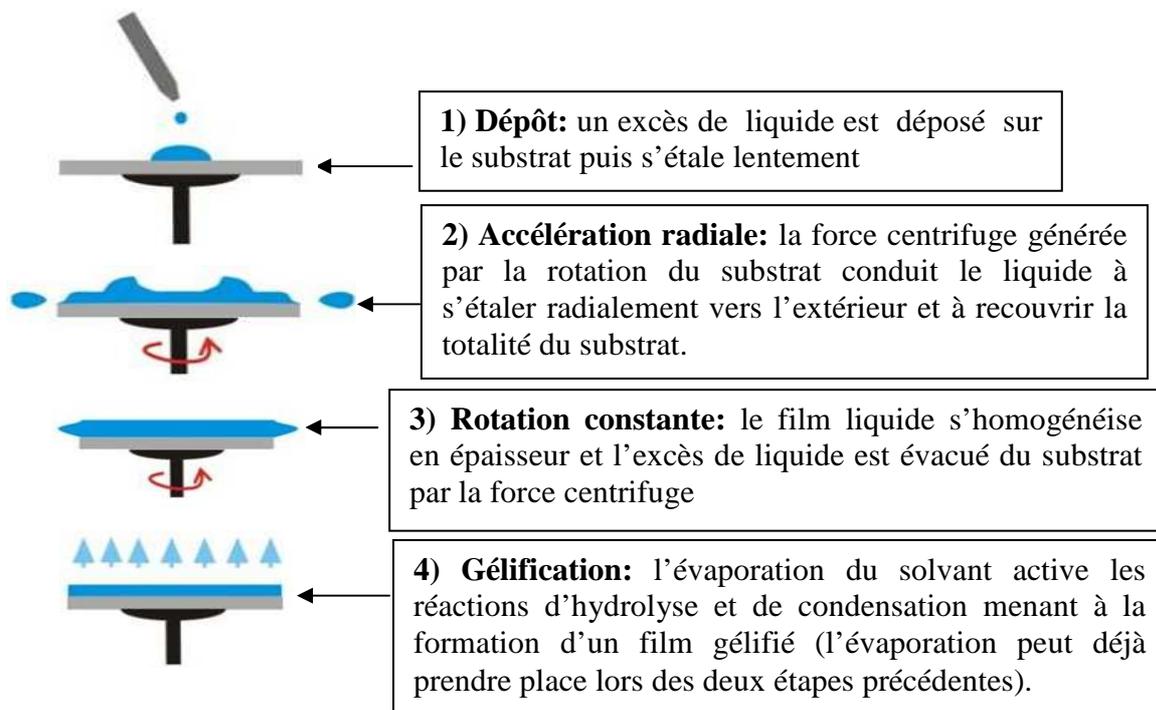


Figure 3.2: Les étapes de formation d'un dépôt par la méthode spin-coating

Selon Bornside et al. [22], Le dépôt d'une couche mince par spin-coating se fait en quatre étapes résumées dans la figure 3.2.

III.1.1.4.2 La technique dip-coating (trempage-retrait)

Le principe de cette technique, utilisée dans ce travail, consiste à l'immersion d'un substrat dans un sol à base du précurseur du matériau à déposer et de le retirer à une vitesse constante. Du point de vue technique, Le processus de formation du film peut être divisé en quatre principales étapes présentées dans la figure 3.3. Cette technique présente plusieurs avantages tels que la facilité de manipulation, la simplicité, le faible coût, et la possibilité de revêtir des substrats avec des formes géométrique complexes et de différentes natures (métaux, verre, polymères, bois, textiles). En plus, elle permet aussi de réaliser, en une seule opération, des dépôts sur les deux faces du substrat avec des épaisseurs qui varient de dizaines de nm à quelques dizaines de micromètres et sur de grandes surfaces.

III.1.1.4.2.1 Les différentes étapes de la formation d'un dépôt par la méthode dip-coating

Selon J. Puetz et al. [2] et C. Jeffrey Brinker [23], la formation d'un film par la technique dip-coating se fait en quatre étapes (figure 3.3). Après immersion du substrat et lors de son retrait, un film liquide est entraîné par ce dernier. L'évaporation rapide des solvants au contact de l'air et le drainage gravitationnel provoquent une augmentation de la concentration en espèces inorganiques qui vont se connecter entre elles pour former un réseau tridimensionnel. Au cours de l'étape de séchage, la transition sol-gel va se poursuivre elle s'accompagne avec drainage et évaporation du solvant. Cela se manifeste expérimentalement par une ligne de séchage qui se déplace vers le bas sous forme de lignes parallèles colorées produites par une interférence optique. Contrairement au cas du massif, la transition Sol-Gel dans les couches minces ne dure que quelques seconds lorsque des solvants volatiles sont utilisés [2,24]. L'étape du séchage conduit à la formation d'un film sous forme de gel séché (xerogel) [25]. La dernière étape consiste à réaliser un traitement thermique pour la couche mince formée. Le recuit conduit à la densification complète du matériau ce qui permet d'obtenir un film de bonne qualité. Il permet aussi d'améliorer l'adhérence du film par la formation des liaisons de type $-M-O-M'$ - où M et M' sont des atomes du film et du substrat, respectivement [26].

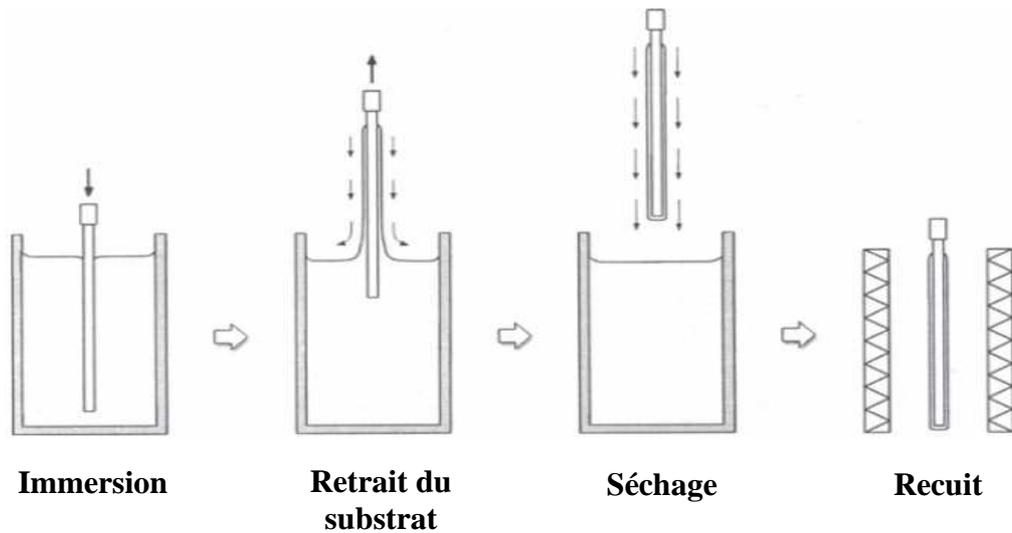


Figure 3.3: différentes étapes de réalisation d'un dépôt par la méthode dip-coating

La formation du film peut être décrite par la mécanique des fluides, un équilibre mécanique est établi entre le film entraîné par le substrat et le liquide en retrait à la surface du bain.

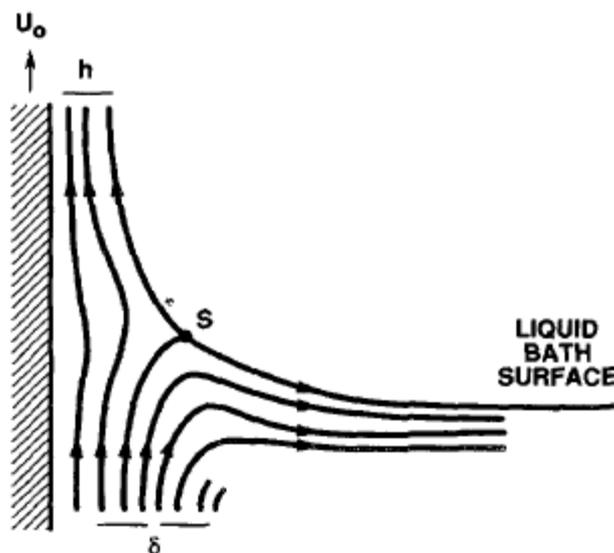


Figure 3.4: mode d'écoulement du liquide lors du dépôt par dip-coating

Ces deux régimes d'écoulement sont séparés par une ligne de stagnation [2,27] (figure 3.4) au-dessus de laquelle le liquide est entraîné par le substrat et au-dessous le liquide est retiré vers le bain. Cet équilibre est lié principalement à la compétition entre les forces gravitationnelles, la tension de surface et la viscosité du sol. Les mécanismes et les forces mis en jeu lors de la formation du dépôt (figure 3.5) sont multiples et complexes et ils ont été abordés dans plusieurs études [2,28,29].

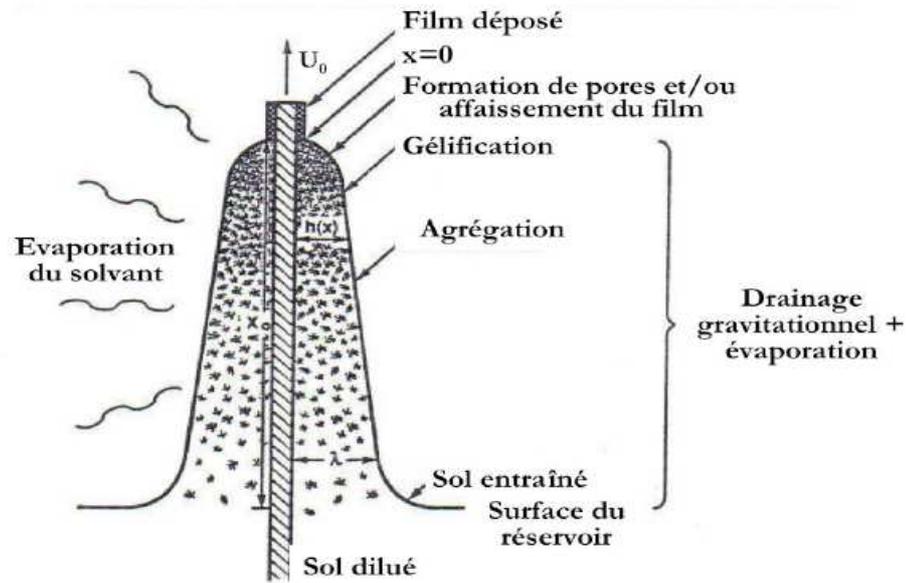


Figure 3.5: Processus de formation d'un film par la technique dip-coating [7,23]

En se basant sur cette approche et lorsque la vitesse de retrait du substrat et la viscosité sont faibles (ce qui est généralement le cas des dépôt par dip-coating), l'épaisseur h du film peut être calculée à l'aide de l'équation de Landau-Levich [2,23,28]:

$$e = \frac{0.94(\eta U_0)^{\frac{2}{3}}}{\gamma_{LV}^{\frac{1}{6}}(\rho g)^{\frac{1}{2}}} \quad (\text{eq. 3.6})$$

Avec :

U_0 : vitesse de retrait, η : viscosité du sol, γ_{LV} : tension de surface liquide-vapeur,

ρ : densité du sol et g : constante gravitationnelle

De cette relation, nous constatons que l'épaisseur du film est proportionnelle à la vitesse de tirage et à la viscosité du sol, et inversement proportionnelle à la tension d'interface liquide-vapeur. L'épaisseur peut donc être modifiée en ajustant ces différents paramètres. La vitesse de tirage du substrat et la viscosité du sol sont couramment utilisées pour l'optimisation de l'épaisseur de la couche mince déposée. Cependant, un film avec une très grande épaisseur peut se détériorer voir même se délaminer [26] au moment du recuit à cause des contraintes mécaniques engendrées. Pour éviter la détérioration du film, l'épaisseur du dépôt doit être inférieure à une valeur critique qui dépend de la composition chimique du sol et peut donc être augmentée en ajoutant des additifs chimiques notamment des agents chélatants tels que l'acétylacétone [26,28]. En plus, l'épaisseur du film peut être aussi augmentée en multipliant le nombre de

cycles trempage-retrait tout en réalisant des traitements thermiques entre chaque cycle afin d'obtenir des films homogène et avec une bonne adhérence au substrat.

III.1.1.5 Description du dispositif expérimental utilisé pour le dépôt des films TiO₂

Les dépôts de TiO₂ réalisés lors de ce travail de thèse ont été élaborés en utilisant un "dip-coater" de marque HOLMARK modèle HO-TH-02B présenté dans la figure 3.6. Le substrat est fixé sur une tige qui peut se déplacer verticalement avec une vitesse variable de 2µm/s jusqu'à 9 mm/s. Le substrat est trempé dans la solution et ensuite retiré dans une chambre de séchage chauffée par une lampe infrarouge. La température de la chambre peut être contrôlée et variée à partir de la température ambiante jusqu'à 200 ° C.



Figure 3.6: Dispositif expérimental "dip-coater" utilisé pour l'élaboration des films TiO₂ avec : (1) chambre de séchage, (2) unité de commande, (3) substrat, (4) solution

Cet appareillage permet la programmation et le contrôle des paramètres expérimentaux suivants :

- Vitesse de trempage et de retrait.
- Durée d'immersion.
- Température de séchage.
- Durée de séchage.
- Nombre de cycle trempage-retrait-séchage.

Ces paramètres sont introduits à partir d'une unité de commande munie d'un clavier et d'un afficheur LCD permettant ainsi de programmer et de suivre la réalisation des dépôts.

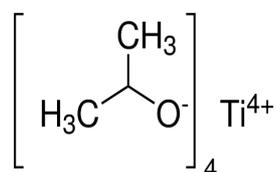
III.1.1.6 Protocole expérimental suivi pour l'élaboration des couches minces TiO₂

III.1.1.6.1 Composition de la solution de départ

La solution de départ est composée de :

➤ **Précurseur:**

Le précurseur utilisé pour l'élaboration des films TiO₂ est l'isopropoxide de titane (TTIP: titanium tetraisopropoxide, Sigma-Aldrich 97%)



➤ **Solvant:**

Comme déjà mentionné, les alcoxyde sont généralement miscible dans les alcools. Le solvant utilisé dans ce travail est l'isopropanol (2-PrOH) qui est l'alcool correspondant au ligand -OR de TTIP et ceci afin d'éviter d'éventuelles réactions d'alcolyse.

➤ **Agent peptisant**

Les alcoxydes de titane sont connus par leur grande réactivité avec l'eau (une grande vitesse d'hydrolyse). L'acide hydrochlorique (HCl, 36-38%) a été ajouté à la solution de départ comme agent peptisant et ce afin d'obtenir une solution colloïdale stable et éviter la précipitation.

➤ **Additif organique**

Les propriétés photoinduites du TiO₂ dépendent fortement de la surface spécifique des films. Pour cette raison, une morphologie rugueuse est préférable puisque elle permet d'obtenir une grande surface spécifique et donc un nombre plus élevé de sites actifs. Afin d'obtenir des films avec une morphologie rugueuse, le polyéthylène glycol PEG 300 a été ajouté à la solution de départ. La décomposition de ce polymère pendant le recuit permet la formation de pores et l'obtention des films avec une surface spécifique élevée.

III.1.1.6.2 Préparation de la solution de départ:

Tout d'abord, un mélange d'isopropanol et de HCl a été préparé, puis l'eau distillée est ajoutée. Après cela, le TTIP est dissous dans la solution déjà préparée sous agitation continue. Ensuite, le PEG est ajouté. Le rapport molaire de la solution préparée TTIP:2-PrOH:H₂O:HCl:PEG est égale à : 1:20:1:1:0.02. La solution ainsi obtenue a été vigoureusement agitée pendant 1 h jusqu'à la formation d'une solution homogène et transparente. La deuxième solution est préparée suivant la même procédure mais sans l'ajout de PEG

III.1.1.6.3 Nettoyage des substrats

Deux types de substrats ont été utilisés pour la réalisation de nos dépôts:

- Substrats en verre.
- Substrats d'ITO (indium tin oxyde).

Les substrats de verre ont été choisis en raison de leur structure amorphe qui permet la croissance des films TiO₂ sans l'effet de substrat et aussi pour leur transparence qui s'adapte bien pour la caractérisation optique des films dans le visible. Les substrats de verre utilisés sont des lames de 1 mm d'épaisseur et d'indice de réfraction égale à 1.51.

Grâce à leur aspect conducteur, les substrats d'ITO sont utilisés pour réaliser des dépôts qui seront utilisés pour faire la caractérisation des propriétés photoélectrochimiques. En plus, la transparence de ces substrats permet aussi la réalisation des mesures d'absorption ou de transmittance dans le visible par un spectrophotomètre

Le nettoyage des substrats est une étape importante dans la réalisation des dépôts car la qualité des films (adhérence, uniformité, pureté ...) peut être influencée par l'état du substrat. Pour cette raison les substrats doivent être nettoyés soigneusement afin d'éliminer

toute trace de graisse et de poussière et aussi pour avoir un mouillage complet du substrat. Les substrats de verre ont été nettoyés en respectant les étapes suivantes :

- Lavage par l'acétone dans un bain à ultrason.
- Rinçage par l'eau distillée.
- Lavage par l'éthanol dans un bain à ultrason.
- Rinçage par l'eau distillée.
- Séchage.

Les substrats d'ITO ont été nettoyés par l'isopropanol dans un bain à ultrason puis rincer par l'eau distillée.

L'opération de nettoyage des substrats a été effectuée juste avant le dépôt pour éviter l'accumulation de la poussière sur la surface des substrats pendant leur stockage

III.1.1.6.4 Réalisation des dépôts

Dans le cadre de ce travail trois séries d'échantillons ont été élaborées :

- Une série de couches minces TiO₂ sur verre d'épaisseur fixe (une couche réalisée par un cycle trempage-retrait) préparées sans l'ajout de PEG à la solution de départ et avec différentes températures de recuit: 300, 400 et 500°C, pour déterminer la température optimale de recuit
- Une série de couches minces TiO₂ sur verre préparées sans l'ajout de PEG avec différentes épaisseurs, réalisées en variant le nombre de sous-couches (nombre de cycle trempage-retrait.) de 1 à 4 et avec une température de recuit fixe (500 C° pendant une heure), pour étudier l'effet de l'épaisseur sur les propriétés structurales et optiques
- Une série d'échantillons (PTiO₂) sur des substrats de verre et d'ITO préparés en ajoutant le PEG à la solution de départ. Pour ces échantillons le cycle trempage-retrait a été répété six fois et le recuit a été effectué sous air à 520 C° pendant 1heure. Les nanoparticules d'argent ont été déposées sur ces films et leurs propriétés photoélectrochimiques ont été étudiées.

La procédure d'élaboration des trois séries d'échantillons est représentée dans l'organigramme de la figure 3.7. Pour tous les échantillons, La vitesse de trempage et de retrait a été fixée à 1mm/s. Lors du trempage, le substrat est maintenu 30 seconds dans la solution. Ce temps est important à la fois pour atteindre un équilibre thermique et pour stabiliser les turbulences provoquées par l'immersion du substrat dans la solution. Après chaque cycle trempage-retrait, un séchage d'une durée de 10 minutes à 70°C est effectué.

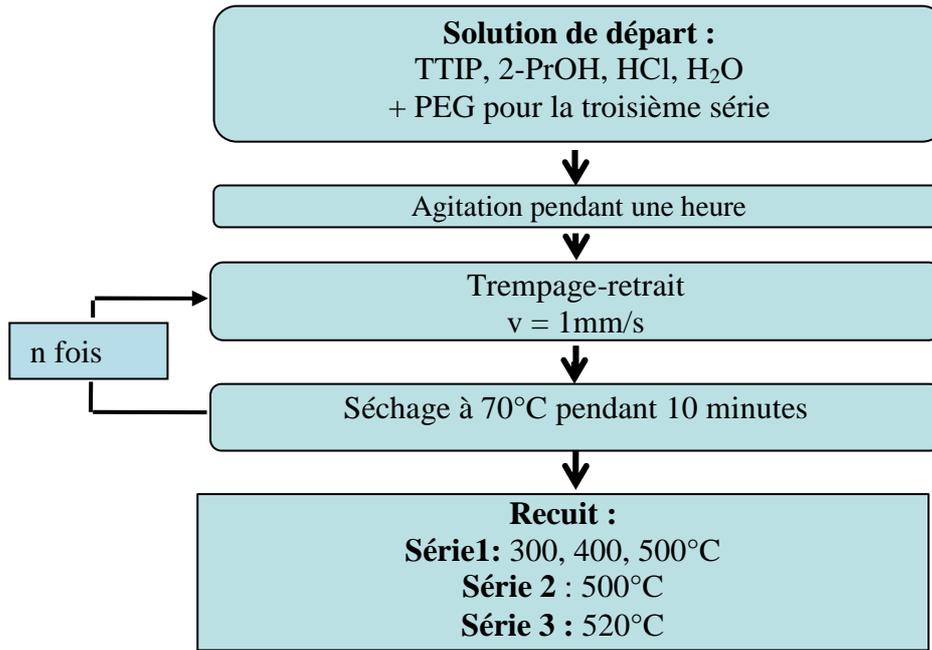


Figure 3.7 : organigramme résumant les différentes étapes de réalisation des dépôts

III.1.2 Modification des films TiO₂ par les nanoparticules d'argent

III.1.2.1 Synthèse de nanoparticules d'argent

Comme nous l'avons déjà présenté dans le chapitre précédent, les propriétés plasmoniques des nanoparticules des métaux nobles dépendent fortement de leur forme et de leur taille. Afin de contrôler ces paramètres, plusieurs méthodes de synthèse ont été développées. Ces méthodes sont basées sur deux approches opposées. La première approche dite *top-down* ou descendante qui consiste à la miniaturisation d'un matériau massif (dont la taille initiale dépasse quelques micromètres) par des différentes méthodes de réduction de taille permettant à la fin de le nanostructurer. La deuxième approche *bottom-up*, consiste à l'élaboration de nanoparticules par assemblages successifs à partir des ions du précurseur. Dans ce qui suit nous allons rappeler les différentes méthodes basées sur ces deux approches en se focalisant sur la réduction photocatalytiques qui est la méthode adoptée pour l'élaboration de nanoparticules d'argent dans ce travail

III.1.2.1.1 Approche *top-down*

Le principe des techniques utilisant sur cette approche est la structuration d'un matériau dont les dimensions dépassent quelques micromètres en un composé de taille nanométrique. Les techniques d'élaboration basées sur cette approche sont essentiellement des techniques de dépôt physique en phase vapeur *PVD*. Ces dernières regroupent plusieurs

techniques dont le principe repose sur l'évaporation du matériau initial (la cible) et la condensation de cette vapeur (composée d'atomes ou de molécules) sur un support de température suffisamment faible (substrat). Le processus de l'évaporation-condensation se déroule généralement sous vide poussé pour éviter la diffusion des particules éjectées du matériau source par des atomes ou molécules présents en phase gazeuse, et aussi empêcher la possibilité de toute réaction chimique avec d'autres espèces comme l'oxydation. Afin d'apporter l'énergie nécessaire pour l'éjection des particules de la cible, plusieurs techniques ont été développées. Les plus utilisées sont : l'évaporation thermique [30] où le matériau est évaporé par chauffage thermique, l'ablation laser pulsé *PLD* [31] dont le principe est de bombarder la cible par un faisceau laser pulsé ayant une énergie suffisante pour provoquer la sublimation et la pulvérisation ou *sputtering* [32] qui consiste à arracher des particules de la cible en la bombardant par des ions d'argon suffisamment énergétique. La synthèse de nanoparticules par ces techniques se fait par deux manières différentes la première est le dépôt d'un film ultra mince discontinu formé des îlots. Le dépôt doit être arrêté avant la percolation de ces îlots formant ainsi des nanoparticules dispersé sur le substrat. La deuxième consiste à déposer une couche mince du matériau souhaité puis à chauffer l'ensemble à une température supérieure à la température de fusion du film déposé afin de le fusionner ce qui permet de former des nano-gouttelettes qui vont devenir des nanoparticules après refroidissement.

III.1.2.1.2 Approche *bottom-up*

Pour les méthodes d'élaboration de nanoparticules basées sur cette approche, les ions du métal noble désiré sont utilisés comme unités de base. Ces ions vont être réduits en atomes puis ces derniers seront assemblés pour former des nanoparticules.

III.1.2.1.3 Méthodes de réduction des ions d'argent

Afin de réduire les ions d'argent, plusieurs méthodes ont été utilisées. Les méthodes les plus utilisées sont : la réduction thermique, la réduction chimique, et les méthodes de réduction par irradiation (réduction photochimique).

III.1.2.1.3.1 La réduction thermique

La réduction thermique a été largement utilisée pour l'élaboration de nanoparticules d'argent [33,34]. Le principe de cette méthode consiste à la décomposition du précurseur métallique utilisé par un traitement thermique. En plus, la température est un paramètre important pour le contrôle de la taille, la forme et la distribution des nanoparticules

III.1.2.1.3.2 La réduction chimique

Pour cette méthode, un agent réducteur est ajouté à une solution contenant des ions d'argent. Ces réducteurs peuvent être forts comme le tétrahydroborate de sodium (NaBH₄) [35,36] ou doux comme le glucose [37,38] et le citrate de sodium (C₆H₅Na₃O₇) [39,40]. Afin d'éviter l'agglomération des nanoparticules formées en solution et d'avoir une distribution de taille homogène, des agents d'encapsulation sont ajoutés. Les additifs généralement utilisés dans le cas des nanoparticules d'argent sont : le polyvinylpyrrolidone (*PVP*) [41], le polyvinyl alcool (*PVA*) [42]

III.1.2.1.3.3 Réduction photochimique ou photoréduction

La synthèse de nanoparticules métalliques par photoréduction (photochimie) est basée sur l'irradiation d'une solution contenant le précurseur d'argent par un rayonnement électromagnétique. Ce dernier va initier la réduction des ions d'argent qui seront assemblés en nanoparticules. On distingue deux mécanismes de synthèse de nanoparticules d'argent par la voie photochimique. Le premier consiste à une formation directe de nanoparticules suite à l'exposition de la solution au faisceau lumineux. On parle dans ce cas de photolyse (**figure 3.8-a**). Par cette méthode, les nanoparticules créées par photoréduction directe sont formées en solution liquide. Les nanoparticules d'argent peuvent être aisément déposées sur les films de TiO₂ en les imprégnant dans la solution contenant les NPs d'argent. Ces derniers vont alors s'adsorber à la surface de la couche mince de TiO₂ et s'adhérer à celle-ci par des forces de types Van-der-Waals et/ou chimiques [41].

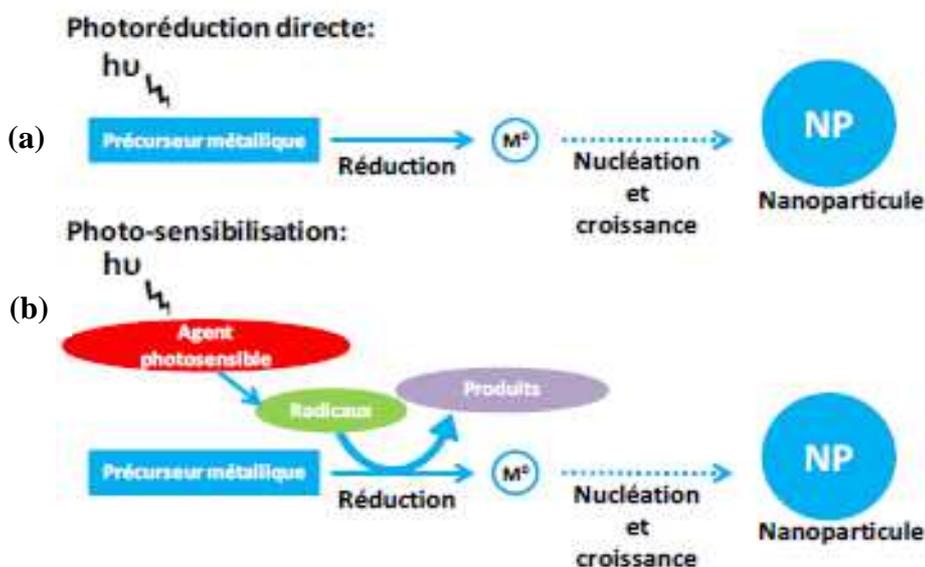


Figure 3.8 : schéma représentant la formation de NPs métalliques par photoréduction [11]

Pour le deuxième mécanisme, la réduction des ions d'argent se fait indirectement par un agent chimique photosensible (photocatalyseur) générant des radicaux libres lorsqu'il est éclairé par un rayonnement électromagnétique. On parle dans ce cas de réduction photocatalytique (**figure 3.8-b**). Dans ce manuscrit les termes photoréduction et la photodéposition sont utilisés pour désigner uniquement la réduction photocatalytique.

Dans ce travail, la réduction photocatalytique est la technique utilisée pour la modification de surface des films minces de TiO₂. Le dispositif expérimental utilisé est illustré dans la figure 3.9. La lampe utilisée est une lampe Tungesram BLP de 20 Watt de puissance avec un pic d'émission situé à 365 nm.

Lorsque le film de TiO₂ est en contact avec la solution contenant les ions Ag⁺, ces derniers vont s'adsorber à la surface du film. Lorsque le film TiO₂ est éclairé par le rayonnement UV, des paires électrons-trous sont photogénérées. Après migration de ces derniers à la surface du film, les électrons vont interagir avec les ions Ag⁺ adsorbés et les réduire en Ag métallique. Des germes d'Ag sont ainsi formés et vont par la suite croître pour former des nanoparticules d'argent. L'avantage majeur de cette technique est la possibilité de déposer localement un grand nombre de nanoparticules d'argent directement sur la surface du film de TiO₂ de façon homogène et instantanée durant l'irradiation.

III.1.2.2 Procédure expérimentale de modification de surface des films PTiO₂ par photoréduction

Les nanoparticules d'argent ont été photo-déposées sur les films de PTiO₂ (préparés en ajoutant le PEG à solution de départ).

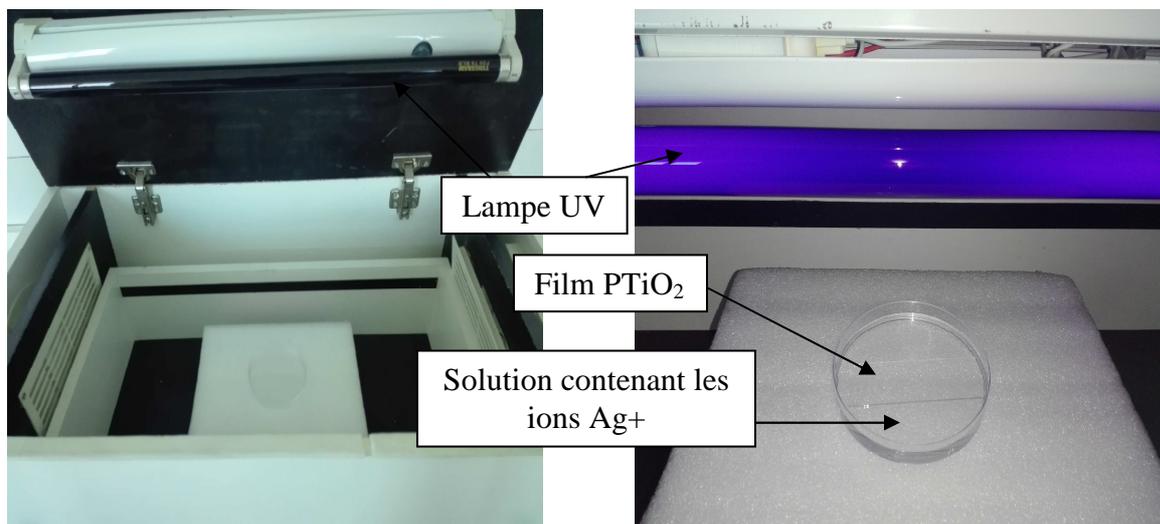


Figure 3.9: dispositif expérimental utilisé pour la photodéposition des nanoparticules d'argent

Une solution de nitrate d'argent d'une molarité de 1 mM a été préparée en dissolvant AgNO₃ dans l'eau distillée. Un volume de 25 ml de la solution préparée est ensuite versé sur la surface du film PTiO₂ mis dans une boîte pétri qui est placée verticalement sous une lampe UV-365 BLB de 20 watt de puissance (figure 3.9). La distance entre les échantillons et la lampe est fixée à 5 cm. Les films PTiO₂ ont été irradiés pendant 10,15 et 25 minutes. Enfin, les échantillons obtenus ont été abondamment rincés par l'eau distillée et laissés sécher à l'air. Les échantillons préparés ont été marqués comme suit: PTiO₂ (films poreux) et TiO₂ pour les échantillons préparés avec et sans PEG, respectivement. PTiO₂-10, PTiO₂-15 et PTiO₂-25 sont les films PTiO₂ modifiés par les NPs d'Ag déposées avec 10, 15 et 25 minutes de temps d'irradiation par UV, respectivement.

III.2. PARTIE 2 : METHODES UTILISEES POUR LA CARACTERISATION DES COUCHES MINCES

Dans cette partie nous allons présenter les différentes techniques utilisées pour la caractérisation des films minces préparés.

III.2.1 Caractérisation des propriétés structurales

III.2.1.1 Diffraction des rayons X

Cette technique permet la détermination de la structure cristalline et la taille des grains des couches minces élaborées. L'échantillon à analyser est irradié par un faisceau de rayons X. La diffraction aura lieu seulement pour les matériaux cristallisés lorsque la loi de Bragg est vérifiée :

$$2 d \sin \theta = n \lambda \quad (\text{eq. 3.7})$$

Où :

- d_{hkl} : est la distance interréticulaire séparant deux plans d'indices de Miller (hkl).

- λ : la longueur d'onde du rayonnement X utilisé.

- θ : est le demi-angle de diffraction des rayons X.

- n : un nombre entier représentant l'ordre de diffraction.

Pour la caractérisation des couches minces il est préférable d'utiliser la configuration rasante (diffraction X à incidence rasante), car elle permet au faisceau incident de parcourir un chemin important dans le dépôt et minimise sa pénétration dans le substrat. Pour cette configuration, le faisceau incident reste fixe en faisant un angle très petit (de quelques dixièmes de degrés à quelques degrés) avec la surface de l'échantillon. Seul le détecteur se

déplace pour balayer angulairement les cônes de diffraction. La nature des phases cristallines présentes dans nos échantillons est déterminée par la comparaison des spectres expérimentaux avec ceux de référence dans les bases de données (dans ce travail nous avons utilisé les fichiers JCPDS)

La taille des cristallites a été déterminée en utilisant la formule de Scherrer [43] :

$$D = \frac{(K \cdot \lambda)}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (\text{eq. 3.8})$$

Où:

- D : désigne la taille des cristallites.
- K : facteur qui dépend de la forme des cristallites pris égale à 0.9 dans notre cas en supposant que les grains sont pratiquement sphériques.
- β : est la largeur à mi-hauteur, exprimée en radian, de la raie diffractée d'angle 2θ .

Le diffractomètre utilisé dans le cadre de ce travail est de type Philips XPERT PRO MPD à incidence rasante du centre de recherche nucléaire de BIRINE. La source des rayons X est une anticathode de cuivre ($\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1,5418 \text{ \AA}$). Les mesures ont été effectuées sous un angle d'attaque de 1° .

III.2.1.2 Spectroscopie RAMAN

En spectroscopie Raman, l'échantillon est irradié par un rayon laser, la majorité de la lumière est diffusée élastiquement (diffusion Rayleigh).

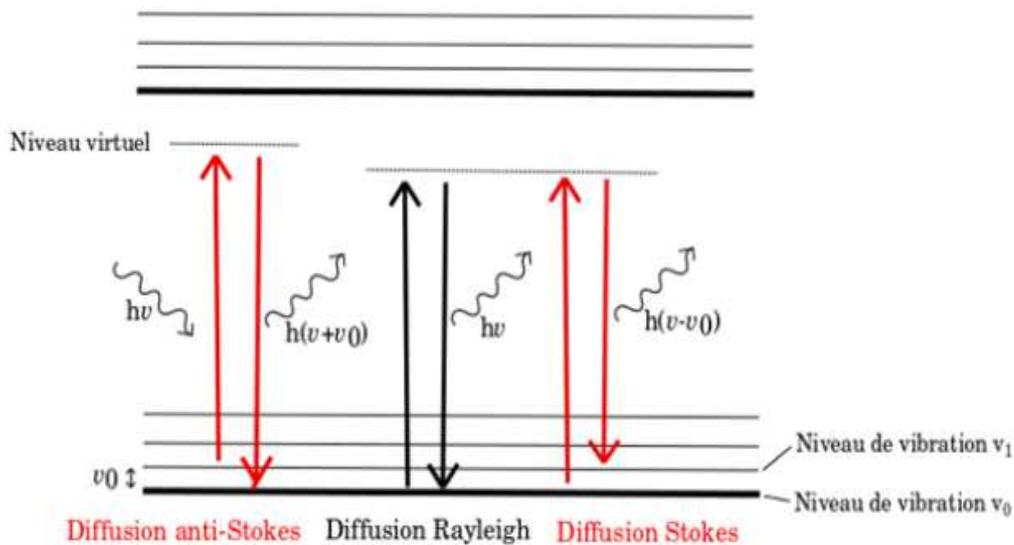


Figure 3.10: évolution de l'énergie de vibration d'un atome stimulé par un laser.

Seulement une petite partie de la lumière (environ un photon sur 10⁶) [44] est diffusée inélastiquement avec un gain d'énergie (diffusion anti-stokes) ou une perte d'énergie (diffusion stokes) par rapport à la lumière incidente (figure 3.10). La variation d'énergie observée par rapport au rayonnement initial nous renseigne sur les niveaux énergétiques de rotation et de vibration de la molécule concernée. Le spectrophotomètre Raman utilisé pour la caractérisation de nos échantillons est de type Senterra R200L. Les échantillons ont été excités par un laser d'ions d'argon d'une longueur d'onde égale à 532 nm, avec une puissance de 20 mW. Les spectres ont été collectés en mode de balayage continu.

.III.2.1.3 Mesure de l'épaisseur

Par définition, une couche mince d'un matériau donné est la quantité de matière de ce dernier déposée sur un substrat de telle sorte que l'une des dimensions de ce dépôt est fortement réduite (épaisseur). La faible épaisseur est considérée comme la première caractéristique d'une couche mince. Par conséquent, il est important de la mesurer. La profilométrie mécanique est l'une des techniques les plus utilisées pour la mesure de l'épaisseur. Dans ce travail, les épaisseurs des films TiO₂ ont été mesurées par un profilomètre Veeco Dektak 150 du laboratoire de génie de l'environnement de l'université A. Mira de Bejaia. Ce dernier permet de mesurer l'épaisseur du film en déplaçant un stylet sur la surface de l'échantillon qui comprend une marche formée entre la surface du substrat nu et celle du film.

III.2.1.4 Caractérisation de la morphologie de surface des films

III.2.1.4.1 Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) est parmi les techniques les plus performantes pour la caractérisation de surface des matériaux. Elle repose sur le balayage de la surface de l'échantillon point par point par un faisceau d'électrons très fin, puis un détecteur va capter les électrons reçus depuis un point d'impact du faisceau. L'interaction du faisceau avec l'échantillon va provoquer l'émission entre autres des électrons secondaires et rétrodiffusés. La caractérisation de la morphologie est fournie par les électrons secondaires, tandis que le contraste chimique est fourni par les électrons rétrodiffusés qui nous donnent des informations qualitatives sur la composition chimique. Les micrographes des films Ag/PTiO₂ ont été réalisés en mode rétrodiffusion opérant à 20 KV par un microscope électronique à balayage (MEB) à effet de champs Philips XL30 FEG du centre de recherche nucléaire d'Alger (CRNA)

III.2.1.4.2 Microscope à force atomique

La topographie de surface de nos dépôts a été caractérisée par microscopie à force atomique (AFM, de l'anglais Atomic Force Microscopy). Le principe de cette méthode repose sur le balayage de la surface de l'échantillon par une pointe très fine fixée au bout d'un levier élastique. Les interactions atomiques (forces de répulsion ou d'attraction ioniques, forces de van der Waals, forces électrostatiques, forces magnétiques...) entre la pointe et la surface de l'échantillon, vont induire des déflexions qui sont enregistrées sur une photodiode via la réflexion d'un faisceau laser focalisé sur la face supérieure du levier. Le signal enregistré sur la photodiode va permettre non seulement de construire une image topographique de la surface de l'échantillon, mais aussi de déterminer la rugosité des surfaces. La rugosité est exprimée par sa valeur RMS (de l'anglais Root Mean Square) dont le calcul s'effectue à partir de l'équation :

$$RMS = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (Z_i - Z_m)^2}{n-1}} \quad (\text{eq. 3.9})$$

Où Z_m est la valeur moyenne des hauteurs sur la surface analysée, Z_i est la valeur courante de la hauteur et n le nombre de points de mesure.

L'imagerie AFM des films TiO₂ avec différentes épaisseurs et différentes températures de recuit a été réalisée par microscope à force atomique (AFM, Digital Instrument Nanoscope 3100). Pour Les films Ag/TiO₂ la caractérisation a été effectuée par un microscope à force atomique (AFM, MFP-3D Oxford Instruments company) du laboratoire de Chimie Ingénierie Moléculaire et Nanostructures de l'université de Sétif.

III.2.2 Caractérisation des propriétés optiques

Les propriétés optiques des dépôts ont été étudiées à partir des spectres de transmission et d'absorption. Ces derniers ont été réalisés dans la gamme spectrale 300-800 nm en utilisant un spectrophotomètre UV-Vis-NIR de type Jasco V570 du laboratoire de céramique de l'université de Constantine. L'instrument utilisé est à double faisceau, ce qui permet d'éliminer toute influence du substrat et d'acquérir seulement la transmission ou l'absorption du dépôt.

La détermination du gap optique pour les films TiO₂ a été faite en se basant sur le modèle proposé par Tauc [45], où E_g est relié au coefficient d'absorption α par :

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^m \quad (\text{eq. 3.10})$$

Avec α le coefficient d'absorption :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{1}{T} \quad (\text{eq. 3.11})$$

Où :

- T : la transmission
- A : une constante.
- E_g : le gap optique exprimé en eV.
- hν : l'énergie photonique en eV.
- m = 1/2 pour un gap direct et m = 2 pour un gap indirect

La valeur du gap est déterminée en traçant $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en fonction de hν (cas du gap indirect) et en extrapolant la partie linéaire de la courbe jusqu'à $(\alpha h\nu)^{1/2} = 0$.

III.2.3 Caractérisation des propriétés photoélectrochimiques

Au cours des dernières années, les méthodes de caractérisation des propriétés électrochimiques sont de plus en plus utilisées pour mieux comprendre les mécanismes réactionnels du processus photocatalytique du TiO₂. Comparativement aux méthodes conventionnelles de caractérisation des propriétés photocatalytiques (basées sur la détermination du taux de dégradation d'un composé chimique), les méthodes électrochimiques permettent d'étudier indépendamment les réactions d'oxydation (anodiques) et de réduction (cathodiques). Permettant ainsi de comprendre le mécanisme de transfert des porteurs de charges (électrons-trous) photogénérés par le TiO₂. Ce qui est essentiel pour l'interprétation de l'activité photocatalytique.

Dans ce travail, la voltammétrie cyclique a été utilisée pour la caractérisation des électrodes à base des films TiO₂ élaborés. Le principe de cette méthode consiste à imposer à l'électrode de travail une tension et d'étudier la variation temporelle du courant qui la traverse [46]. La tension imposée à l'électrode est variée linéairement avec une certaine vitesse de balayage (V.s⁻¹) entre deux valeurs limites E₁ et E₂. Deux balayages de tension sont effectués : le premier dit "aller" et le second, en sens inverse, dit "retour", de façon à revenir au potentiel initial E₁, effectuant ainsi un cycle d'où l'appellation "Voltamétrie cyclique". Les intensités du courant sont mesurées par un potentiostat et sont exprimées par rapport à la superficie de l'électrode en densité de courant (j).

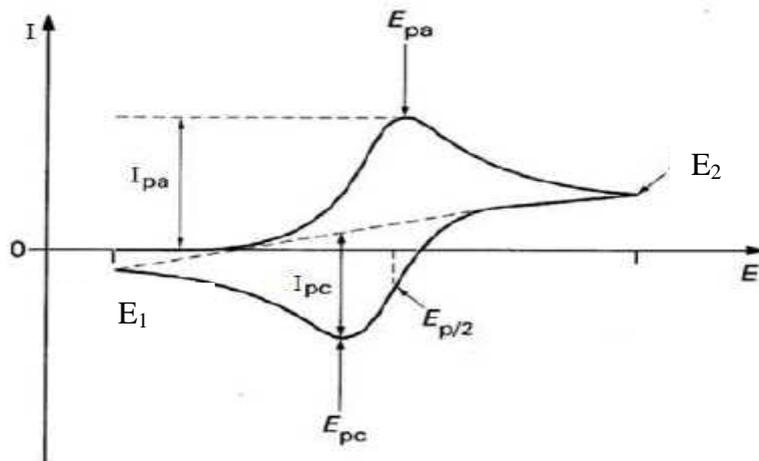


Figure 3.11 : Allure générale d'un voltammogramme cyclique

Les courbes obtenues (densité de courant en fonction de la tension) sont appelées voltammogrammes. L'allure générale de ces derniers pour un processus réactionnel réversible est présentée dans la figure 3.11

Avec :

I_{pa} : courant anodique.

I_{pc} : courant cathodique.

E_{pa} : potentiel d'oxydation anodique.

E_{pc} : potentiel de réduction cathodique.

$E_{p/2}$: Le potentiel à mi-hauteur du pic cathodique.

Les mesures de l'activité photoélectrochimique des films Ag/PTiO₂ préparés ont été effectuées en utilisant le dispositif expérimental présenté dans la figure 3.12. Il comprend une cellule en quartz de 100 ml de volume avec une configuration standard de trois électrodes. Un fil en Platine est utilisé comme contre-électrode, l'électrode de calomel saturée (ECS) en tant qu'électrode de référence et les films Ag/PTiO₂ comme électrode de travail. L'électrolyte utilisé est composé 0,01 M de NaOH et 0,1 M Na₂SO₄ avec un PH=10. L'électrode de travail (couches minces à base de TiO₂) est illuminée par un rayonnement d'un simulateur solaire avec un éclairage AM 1,5 (100 mW / cm²). Les mesures de voltamétrie cyclique ont été enregistrées par un potentiostat/galvanostat de type Solartron Analytical 1287A dans la plage de -1 à 1 V et avec une vitesse de balayage égale à 20 mV.s⁻¹.

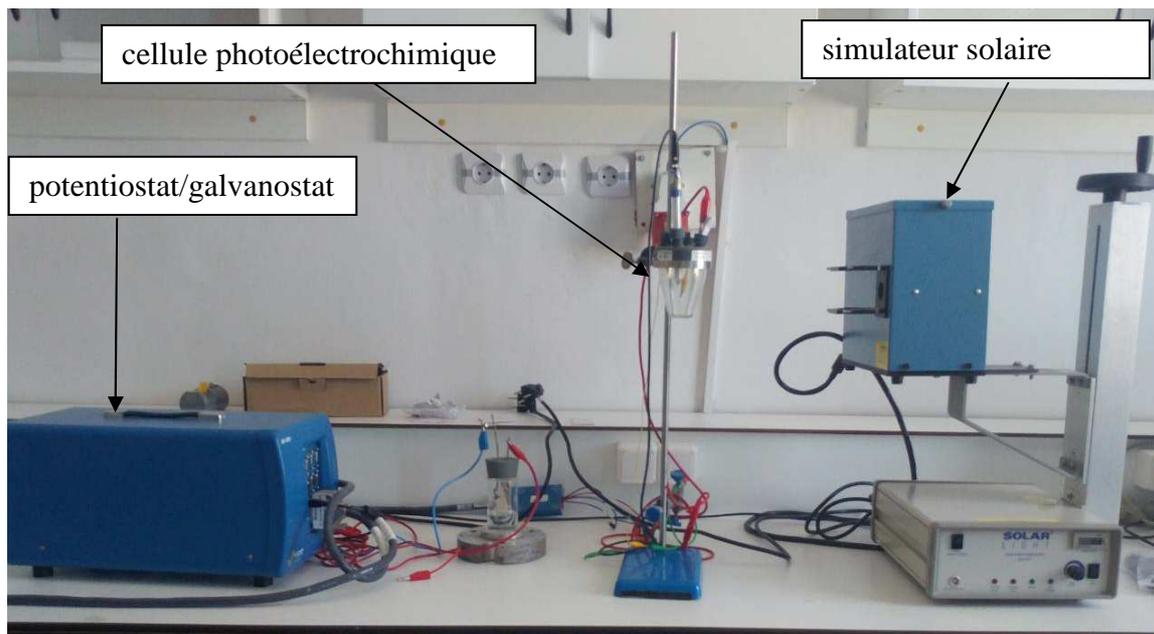


Figure 3.12 : montage expérimental utilisé pour la caractérisation de l'activité photoélectrochimique

Références

- [1] J. J. Ebelmen, "Chimie sur une production artificielle de silice diaphane," Les Comptes Rendus de l'Académie des sciences Paris, 21(1845) 502-505.
- [2] J. Puetz, M.A. Aegerter, Chapter 2: Dip Coating Technique In: Sol-Gel Technologies for Glass Producers and Users, Springer, Boston, 2004.
- [3] J. Livage, T. Coradin, "Sol-gel synthesis of solids," in: Encyclopaedia of Inorganic Chemistry, John Wiley edition, 2006.
- [4] C.J. Brinker and G.W. Scherer, Sol-gel Science: the Physics and Chemistry of Sol-gel processing, Academic Press, San Diego, 1990.
- [5] J. Livage, M. Henry, C. Sanchez, Prog. Solid St. Chem. 18 (1988) 259-341.
- [6] D.C. Bradley, R.C. Mehrotra and D.P. Gaur, Metal alkoxides, Academic press, London, 1978.
- [7] Audrey Caumont-Potdevin, Synthèse par voie sol-gel et caractérisation de matériaux luminescents nanostructurés applicables dans une nouvelle génération de lampes propres, thèse de doctorat, école doctorale des sciences fondamentales, 2007.
- [8] L.L. Hench, J.K. West, Chem. Rev. 90 (1990) 33-72.
- [9] C. Sanchez, J. Livage, New J. Chem., 14 (1990) 513-521.
- [10] J.C. Pouxviel, J.P. Boilot, J.C. Beloeil, J.Y. Lallemand, J. Non-Cryst. Solids 89 (1987) 345-360.
- [11] Latifa Nadar, Surfaces fonctionnalisées à base de nanoparticules métalliques pour l'optique et la photonique, thèse de doctorat, université jean monnet de saint-etienne, 2011
- [12] Ouissem TRABELSI, Etude des matériaux hybrides organiques-inorganiques élaborés par le procédé sol-gel, thèse de doctorat, Université de Reims Champagne Ardenne, 2011
- [13] J. Livage, Act. Chim. (R) 10 (1997) 4-10.
- [14] J. Cihlar, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 70 (1993) 239-251.
- [15] J. Singh, S.A. Khan, J. Shah, R.K. Kotnala, S. Mohapatra, Applied Surface Science 422 (2017) 953-961.
- [16] J-H. Kim, S. Lee, H-S Im, Applied Surface Science 151 (1999) 6-16.
- [17] J-Hs Chang, A. V. Ellis, Y.-H. Hsieh, C.-H. Tung, S-Y Shen, Science of the Total Environment 407 (2009) 5914-5920.

- [18] O. Wiranwetchayan, S. Promnopas, T. Thongtem, A. Chaipanich, S. Thongtem, *Surface and Coatings Technology* 326 (2017) 310-315.
- [19] M Fallah, M.R Zamani-Meymian, R. Rahimi, M. Rabbani, *Applied Surface Science* 316 (2014) 456-462.
- [20] A. Elfanaoui, E. Elhamri, L. Boukaddat, A. Ihlal, K. Bouabid, L. Laanab, A.Taleb X .Portier, *International Journal of Hydrogen Energy* 36 (2011) 4130-4133.
- [21] K. Pomoni, A. Vomvas, N. Todorova, T. Giannakopoulou, K. Mergia, C. Trapalis, *Journal of Alloys and Compounds* 509 (2011) 7253-7258.
- [22] D.E. Bornside, C.W. Macoscko, L.E. Scriven, *J. Imaging. Tech.*13 (1987) 122-129.
- [23] C. J Brinker, Chapter 10: Dip Coating, in: *Chemical Solution Deposition of Functional Oxide Thin Films*, Springer-Verlag, Wien 2013.
- [24] C. J. Brinker, G.C. Frye, A. J. Hurd ,C. S. Ashley, *Thin Solid Films* 201 (1991) 97-108.
- [25] C. J Brinker, A. J Hurd, *J. Phys. III France* 4 (1994) 1231-1242.
- [26] S. Sakka, *Struct. Bond.* 85 (1996) 1-49.
- [27] P.R. Schunk, A. I. Hurd, C. J. Brinker, *Free-Meniscus.Coating Processes*, in: *Liquid Film Coating*, London: Chapman & Hall, 1997.
- [28] C.J. Brinker, A.J. Hurd, P.R. Schunk, G.C. Frye, C.S. Ashley, *J. Non-Cryst. Solids* 148 (1992) 424-436.
- [29] L.E. Scriven, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 121 (1988) 717-729.
- [30] G. Haidaria, Morteza, H.R Fallah, M. G Varnamkhashtic, *Superlattices and Microstructures* 85 (2015) 294-304
- [31] S Verma, B.T Rao, V. Sathe, S. Bhartiya, H.S. Patel, R. Kaul, B. Singh, *Journal of Alloys and Compounds* 753 (2018) 395-406
- [32] Zhiming Zhao, Jian Sun, Shaomin Xing, Dongjie Liu, Guojun Zhang, Lijing Bai, Bailing Jiang, *Journal of Alloys and Compounds* 679 (2016) 88-93
- [33] M. Cavicchioli, L.C.Varanda, A. C.Massabni, P. Melnikov , *Materials Letters* 59 (2005) 3585-3589
- [34] Y.C. Chen, K.P. Yu , *Colloids Surf B Biointerfaces* 154 (2017)195-202.
- [35] J. Park, H. Shin, *Materials Letters* 61 (2007) 156-159.
- [36] P. V. Adhyapak, P. Karandikar, K. Vijayamohanan, A. A. Athawale,t A. J. Chandwadkar, *Materials Letters* 58 (2004)1168-1171.
- [37] D. Chunfa, Z. Xianglin, C. Hao, C.Chuanliang, *Rare Metal Materials and Engineering* 45 (2016) 261-266.

- [38] X.Z. Tang, X.F. Li, Z. Cao, J. Yang, H. Wang, X. Pua, Z.Z. Yu, *Carbon* 59 (2013) 93-99.
- [39] J. Turkevich, P. Stevenson, J. Hillier, *Discuss. Faraday Soc.* 11 (1951) 55-75.
- [40] A. Henglein, M. Giersig, *The Journal of Physical Chemistry B* 103 (1999) 9533-9539.
- [41] H. Einaga, M. Harada, *Langmuir* 21(2005).2578-2584.
- [42] A. S. Korchev, M. J. Bozack, B. L. Slaten, G. Mills, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004)10-11.
- [43] P. Debye and P. Scherrer, *Physik Z* 18 (1917) 291–301.
- [44] Sebastien Reymond-Laruinaz, *Biomolécules et systèmes nanostructurés : Caractérisation par spectrométrie Raman exaltée de surface (SERS)*, thèse de doctorat, Thèse de doctorat, université de Bourgogne, 2014.
- [45] J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu, *Phys. Stat. Sol.* 15 (1966) 627–637.
- [46] B. Le Gorrec, *Thermodynamique et cinétique électrochimique expérimentale*, Edt. Masson. Paris, 2005.

CHAPITRE IV

RESULTATS ET

DISCUSSION

Dans ce chapitre nous présentons les résultats de caractérisation des couches minces de TiO₂ pur et modifié par des NPs d'Ag.

Le présent chapitre comporte deux parties:

- La première partie concerne l'effet de la variation de la température de recuit et de l'épaisseur sur les propriétés structurales et optiques des couches minces TiO₂.
- La deuxième porte sur les couches minces PTiO₂ modifiées par des NPs d'Ag et l'effet du temps d'irradiation par UV (t_{UV}), utilisé pour l'élaboration des NPs d'Ag, sur les propriétés structurales, optiques et photoélectrochimiques des structures Ag/PTiO₂.

IV.1 effet de la température de recuit et de l'épaisseur sur les propriétés structurales et optiques des couches minces TiO₂

IV.1.1 effet de la température de recuit

IV.1.1.1 propriétés structurales

IV.1.1.1.1 mesure de l'épaisseur

Les valeurs de l'épaisseur des couches minces TiO₂, mesurées par profilométrie mécanique, en fonction de la température de recuit sont présentées dans le tableau ci-dessous :

Température de recuit	Epaisseur e (nm)
Sans recuit	64 nm
300°C	57 nm
400 °C	53 nm
500 °C	43 nm

Tableau 4.1: effet de la température de recuit sur l'épaisseur des films TiO₂

A partir de ces résultats, on constate que pour le même nombre de couches (une seule couche) l'épaisseur du film diminue avec l'augmentation de la température de recuit. Cela peut être attribué à l'élimination des composés volatiles présents dans le film sans recuits et aussi à la cristallisation du TiO₂. Ce qui va mener à la densification du film et par conséquent la diminution de l'épaisseur [1].

IV.1.1.1.2 Structure cristalline

Les spectres de diffraction des films TiO₂ avec différentes températures de recuit sont présentés dans la figure 4.1. On remarque le spectre de la couche mince TiO₂-300 et celui du film élaboré sans recuit sont pratiquement identiques et ne présentent aucun pic de diffraction, ce qui est signe d'une structure amorphe. Cependant, on constate pour l'échantillon TiO₂-400

la présence d'un pic de diffraction de faible intensité situé à $2\theta=25.2^\circ$. Ce pic est attribué au plan (101) de la structure anatase du TiO_2 (JCPDS No. 21-1272).

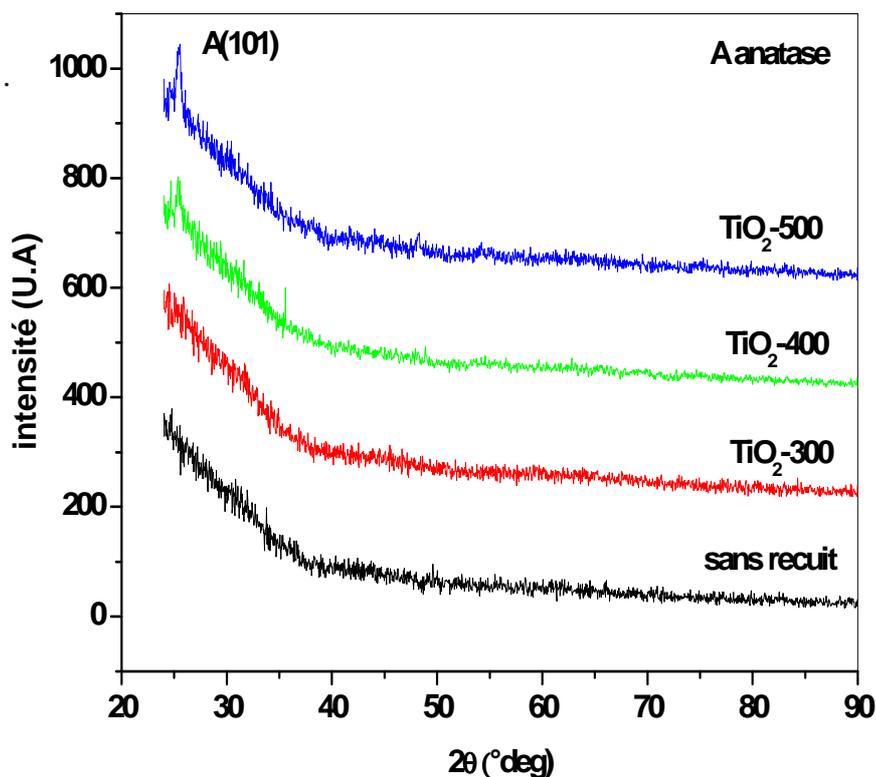


Figure 4.1 : Spectres de diffraction des couches minces TiO_2 /verre avec différentes températures de recuit

Dans notre travail, nous croyons que cette température de recuit (400°C) correspond au début de la cristallisation des films de TiO_2 . Pour l'échantillon recuit à 500°C , le pic (101) de la phase anatase est aussi présent. Cependant, on note que l'intensité de ce dernier est supérieure à celle du film TiO_2 -400 (figure 4.2). Cela peut être attribué à une amélioration de la qualité cristalline avec l'augmentation de la température de recuit. Par conséquent, nous avons choisi 500°C comme la valeur optimale de la température de recuit pour l'élaboration des films TiO_2 de la deuxième série d'échantillons (films TiO_2 avec différentes d'épaisseurs).

La valeur moyenne de la taille des cristallites des films TiO_2 -400 et TiO_2 -500 a été calculée à partir de la formule de Scherrer [2]. La taille moyenne des cristallites des films TiO_2 -400 et TiO_2 -500 est égale à 11 et 16 nm, respectivement. On note une augmentation de la taille des grains avec l'augmentation de la température de recuit, un résultat similaire a été rapporté par Ranjitha et al. [3].

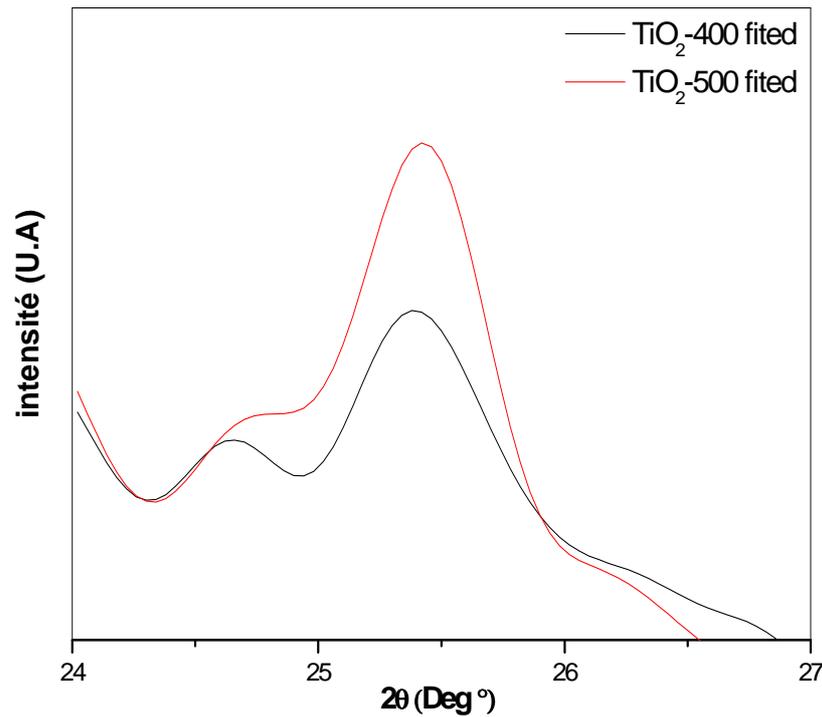


Figure 4.2 : Intensité du pic (101) pour les films TiO₂-400 et TiO₂-500

Afin de suivre avec plus de précision l'évolution structurale des films TiO₂ avec l'augmentation de la température de recuit, les échantillons préparés ont été étudiés par la spectroscopie RAMAN.

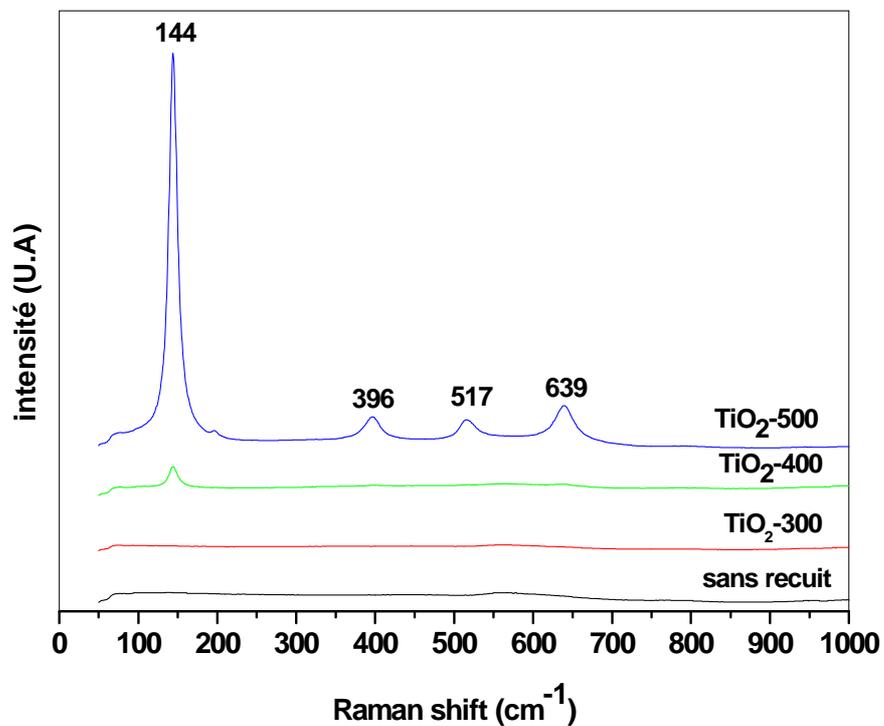


Figure 4.3 : Spectres RAMAN des films TiO₂ avec différentes températures de recuit

La figure 4.3 présente les spectres Raman des films TiO_2 élaborés avec différentes températures de recuit. On observe que le spectre du film TiO_2 -300 ne présente aucun pic, ce qui indique que la structure de ce film est amorphe. Ce résultat s'accorde bien avec celui du spectre DRX du même échantillon. Ce qui confirme que la cristallisation du TiO_2 dans notre cas nécessite une température de recuit supérieure à 300°C . Pour la couche mince TiO_2 -400, un pic de faible intensité est observé à 144 cm^{-1} . Ce pic est attribué au mode de vibration optique E_g (ν_6) de la structure TiO_2 anatase [4]. L'apparition d'un seul pic avec une faible intensité est due à la mauvaise qualité cristalline du film TiO_2 -400. Par ailleurs, pour le film TiO_2 -500, on remarque la présence de quatre pics intenses et bien définis localisés à : 144 , 396 , 517 et 639 cm^{-1} correspondant au mode de vibration E_g (ν_6), B_{1g} , A_{1g} et E_g (ν_1) [4] de la structure TiO_2 anatase, respectivement. La présence de quatre pics intenses dans le spectre du film TiO_2 -500 par rapport à un seul pic de faible intensité pour celui du film TiO_2 -400, confirme l'amélioration de la qualité cristalline lors de l'augmentation de la température de recuit. Les résultats obtenus par la spectroscopie RMAN sont en parfait accord avec celle de la DRX.

IV.1.1.2 propriétés optiques

Les spectres de transmission UV-visible des films TiO_2 préparés avec différentes températures de recuit sont présentés dans la figure 4.4.

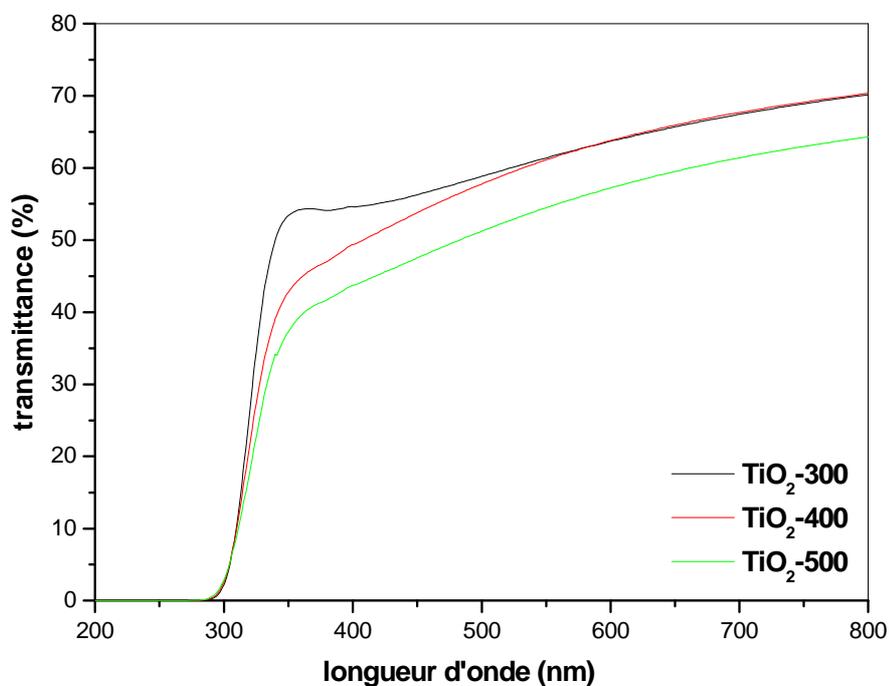


Figure 4.4: spectres de transmission des films TiO_2 avec différentes températures de recuit

A partir de cette figure, on peut voir que les spectres de transmission ont la même allure caractérisée par la présence de deux régions. La première de faible transmission (forte absorption) située dans l'ultraviolet entre 300 et 400 nm. Cette forte absorption est due à la transition entre la bande de valence (formée par les orbitales 2p des anions O^{2-}) et la bande conduction (formée par les orbitales 3d t_{2g} des cations Ti^{4+}) [5]. La deuxième région est caractérisée par une forte transmission et qui est située dans le visible entre 400 et 800 nm.

En plus, on note que les seuils d'absorption des films TiO_2 sont pratiquement superposés, ce qui signifie qu'il n'y a pas de variation de la valeur du gap (E_g) des films. Les valeurs de gap indirect E_g ont été déterminées à partir des courbes $(\alpha hv)^{1/2}$ en fonction de hv en se basant sur la formule de Tauc [6], la valeurs du gap indirect pour chaque dépôt est l'intersection de l'extrapolation de la partie linéaire de la courbe et l'axe des abscisses (figure 4.5).

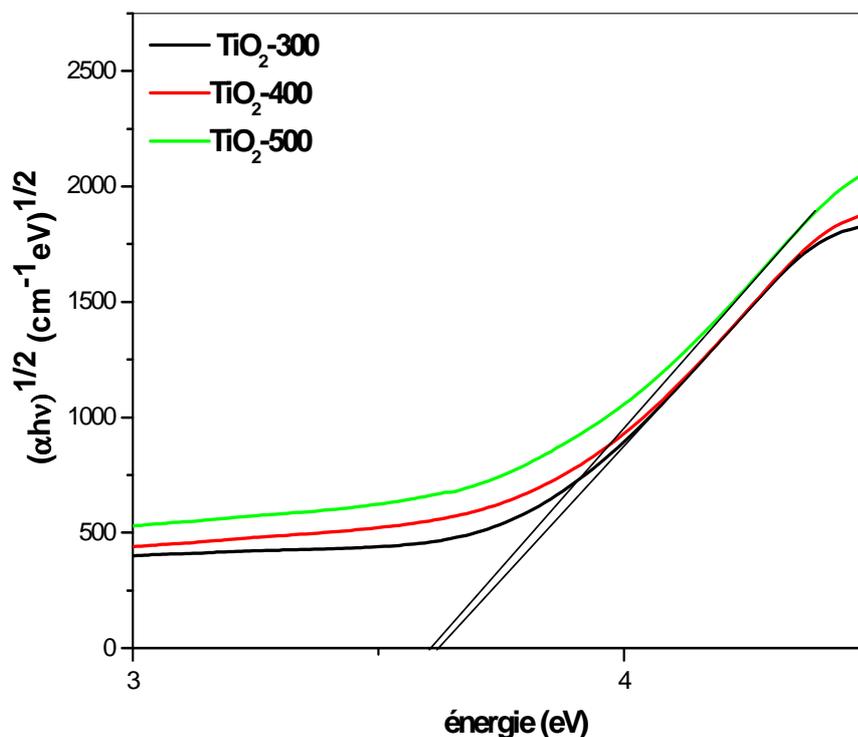


Figure 4.5 : la variation $(\alpha hv)^{1/2}$ en fonction de hv pour les films TiO_2 avec différentes températures de recuit

A partir de ces courbes on remarque que les valeurs de E_g pour les échantillons recuits à 300 et 400 °C sont pratiquement identiques (3.62 eV), alors que celle du film recuit à 500°C est légèrement inférieure (3.60 eV). Cette légère diminution peut être attribuée à l'amélioration de la qualité cristalline du film recuit à 500°C [3]. Les valeurs de E_g obtenues

sont supérieures à celles de la structure anatase du TiO_2 massif (égale à 3,2 eV [7]). Des résultats similaires ont été rapportés par Liu et al. [8]. Cela peut être expliqué par l'effet du confinement quantique [9] qui se produit dans un semiconducteur dont la taille des particules est inférieure à 100 nm [10].

IV.1.2 effet de l'épaisseur

IV.1.2.1 propriétés structurales

IV.1.2.1.1 Structure cristalline

Les valeurs de l'épaisseur des films TiO_2 en fonction du nombre de cycles trempage-retrait (nombre de sous-couches) sont présentées dans le tableau ci-dessous :

Nombre de sous-couches	Epaisseur e (nm)
1	55
2	115
3	192
4	290

Tableau 4.2 : les valeurs de l'épaisseur des films TiO_2 en fonction du nombre de cycles trempage-retrait

Les spectres de diffraction DRX des films TiO_2 avec différentes épaisseurs sont présentés dans la figure 4.7. Pour le film de 55 nm d'épaisseur (une seule sous-couche) on observe la présence d'un seul pic correspondant au plan anatase (101). Cependant, les spectres DRX des films à deux, trois et quatre sous-couches révèlent la présence de pics de diffraction attribués aux plans: (101), (004), (200), (105), (211), (204) et (215) de la structure de TiO_2 anatase. On observe également que les intensités de ces pics augmentent avec l'augmentation de l'épaisseur qui peut être expliqué par l'augmentation de la quantité de matière dans les films.

A partir de ces spectres, la valeur moyenne de la taille des cristallites a été calculée en utilisant la formule Scherrer [2]. Les valeurs de la taille des cristallites des films avec différentes épaisseurs sont présentées dans le tableau 4.3. On remarque que tous les films sont de nature nanocristalline. On note aussi que la taille des cristallites des films TiO_2 reste pratiquement constante avec la variation de l'épaisseur.

Les paramètres de réseau a et c ont été calculés à partir des pics de diffraction des spectres DRX en utilisant la formule:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + K^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

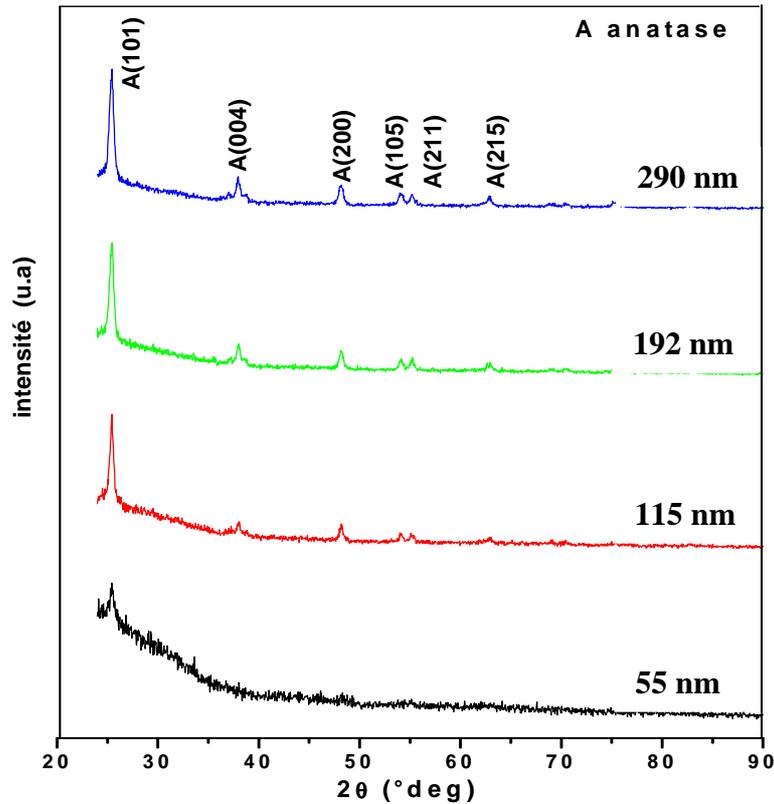


Figure 4.7: spectres DRX des films TiO₂ avec différentes épaisseurs

Afin de calculer directement les valeurs de a et c , les plans (200) et (004) ont été choisis. Les valeurs de a , c et le rapport c/a sont présentés dans le tableau 4.3. A partir de ces résultats, on note que les valeurs des paramètres a , c , c/a ne varient pas pratiquement avec l'augmentation de l'épaisseur, nous observons aussi que la valeur c/a des films à trois couches est la plus proche de celle du TiO₂ massif [11].

Nombre de couches	épaisseur (nm)	Taille de grain (nm)	a (Å)	C (Å)	c/a
1	55	15	-	-	-
2	115	17	3.7740	9.4621	2.5071
3	192	15	3.76958	9.4659	2.5111
4	290	16	3.7794	9.4707	2.5058

Tableau 4.3 : Les valeurs de la taille des cristallites, paramètres de réseau a , c et le rapport c/a des films TiO₂ avec différentes épaisseurs

IV.1.2.2. propriétés optiques

Les spectres de transmission UV-visible des films TiO₂ avec différentes épaisseurs sont présentés dans la figure 4.8.

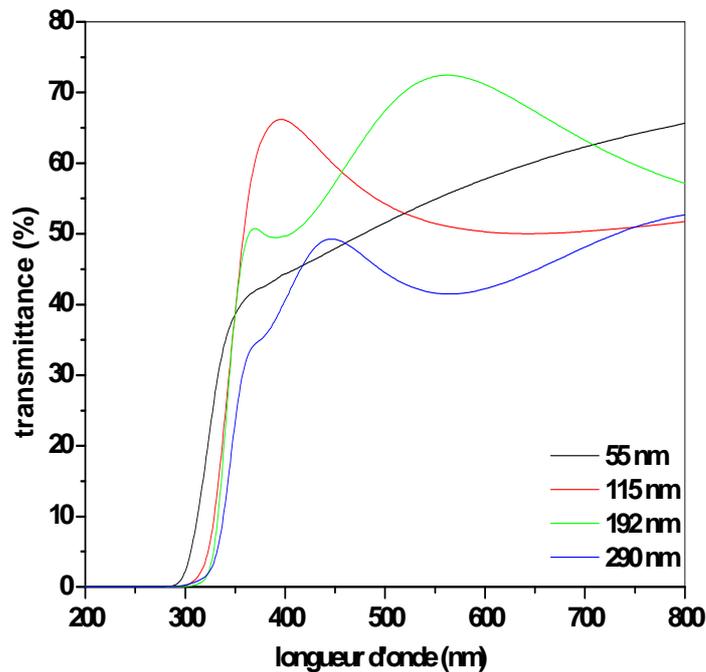


Figure 4.8: spectres de transmission des films TiO₂ avec différentes épaisseurs

A partir de ces spectres, on observe que tous les films présentent une transmittance relativement élevée dans le domaine de la lumière visible. En plus, on note qu'avec l'augmentation de l'épaisseur le seuil d'absorption présente un décalage vers les grandes longueurs d'onde. Ce décalage vers le rouge indique que la valeur du gap diminue avec l'augmentation de l'épaisseur du film. Les valeurs du gap E_g ont été calculées en suivant la méthode décrite dans le paragraphe IV.1.1.2. La variation de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en fonction de $h\nu$ est présentée dans la figure 4.9.

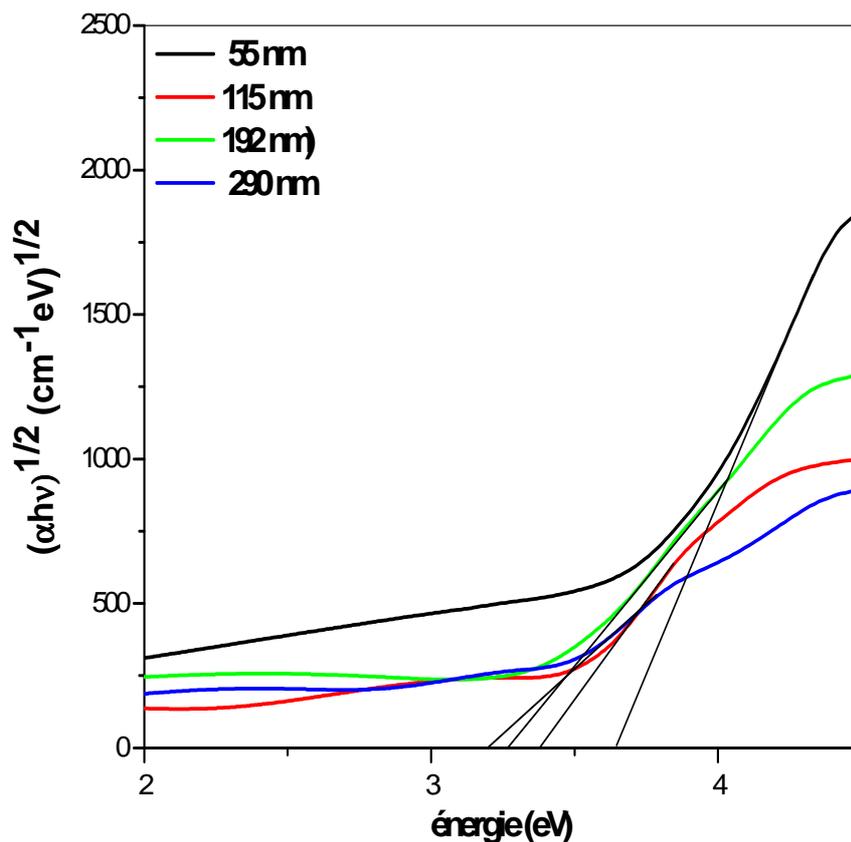


Figure 4.9: la variation $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en fonction de $h\nu$ pour les films TiO_2 avec différentes épaisseurs

Les valeurs de E_g obtenues à partir de ces courbes sont présentées dans le tableau ci-dessous :

épaisseur e (nm)	Valeur du gap E_g (eV)
55	3.60
115	3.37
192	3.27
290	3.2

Tableau 4.4 : valeurs du gap des films TiO_2 en fonction de l'épaisseur

On remarque que la valeur du gap E_g diminue avec l'augmentation de l'épaisseur. Des résultats similaires ont été obtenus par G. Kenanakis et al. [10] pour les films de TiO_2 avec différentes épaisseurs préparés par la technique sol-gel spin-coating

IV.2 Couches minces PTiO_2 modifiées par des nanoparticules d'argent (Ag/PTiO_2)

Cette partie est consacrée aux résultats de caractérisations des films Ag/PTiO_2 déposés sur des substrats de verre et d'ITO ainsi que leurs interprétations. L'effet de la durée de l'irradiation par UV (lors de la déposition des nanoparticules d'argent) sur les propriétés structurales, optiques et photoélectrochimiques est étudié.

IV.2.1 propriétés structurales

IV.2.1.1 Structure cristalline

Les spectres de diffraction DRX des couches minces PTiO_2 et Ag/PTiO_2 déposées sur des substrats d'ITO sont présentés dans la figure 4.10.

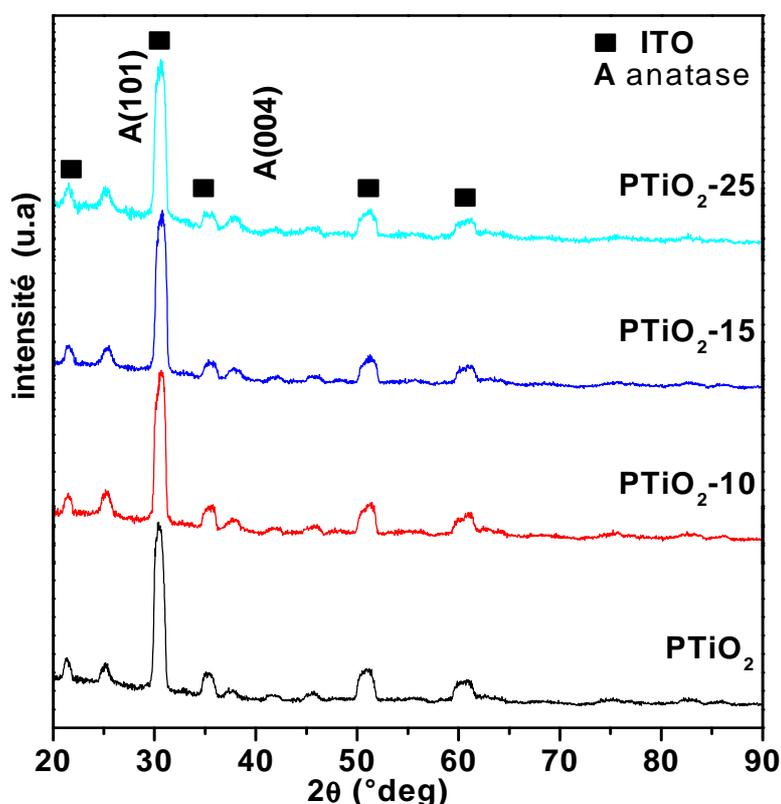


Figure 4.10: spectres DRX des films PTiO_2 et Ag/PTiO_2 déposés sur des substrats d'ITO

On remarque que tous les spectres présentent cinq pics intenses à : 21.51° , 30.57° , 35.40° , 51.04° et 60.70° . Ces pics sont attribués au substrat d'ITO. On note également la présence de deux pics de faible intensité à 25.28° et 37.80° qui sont assignés respectivement aux plans (101) et (004) de la structure TiO_2 anatase (JCPDS No. 21-1272). Les spectres DRX des films Ag/PTiO_2 ne présentent aucun pic de diffraction lié à l'argent. Cela peut être dû à la dominance des spectres DRX par les pics d'ITO à cause de leurs grandes intensités, ce qui rend difficile la détection de l'argent existant en faible quantité.

Pour confirmer le dépôt de l'argent sur la surface des films PTiO_2 , Les films PTiO_2 et Ag/PTiO_2 déposés sur verre ont été étudiés par DRX. Les spectres DRX de ces derniers sont illustrés dans la figure 4.11.

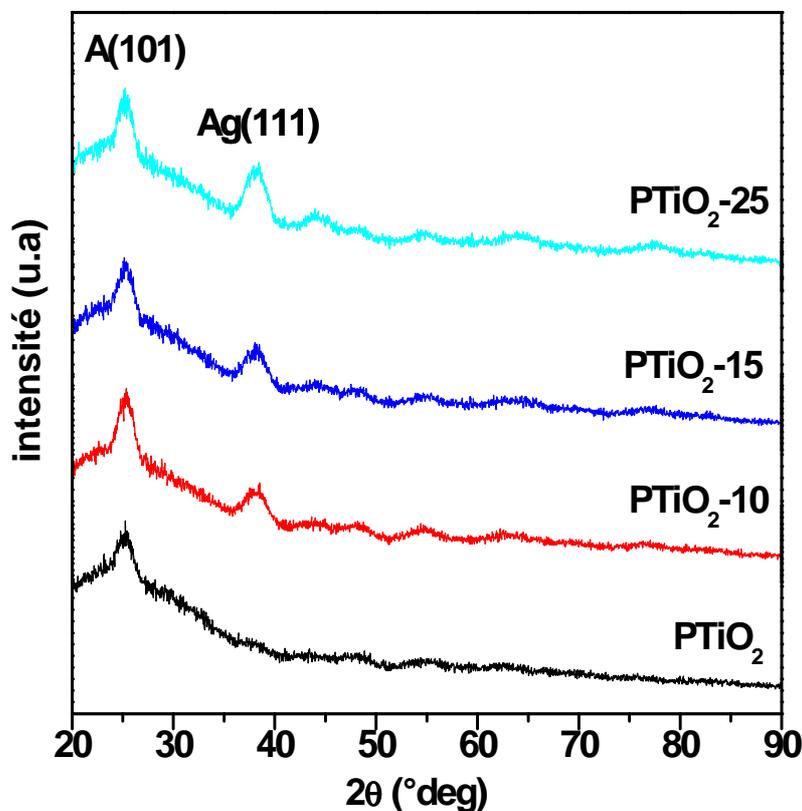


Figure 4.11: spectres DRX des films PTiO_2 et Ag/PTiO_2 déposés sur des substrats de verre

On remarque la présence, dans tous les spectres, d'un pic intense situé à $25,28^\circ$, qui est assigné au plan (101) du TiO_2 anatase (JCPDS n° 21-1272). Aucun pic caractéristique des autres phases du TiO_2 n'a été détecté, ce qui indique que les échantillons préparés sont composés uniquement de la phase anatase qui est connue pour sa haute réactivité photocatalytique [12]. De plus, on note la présence d'un pic de diffraction situé à $38,18^\circ$ pour les spectres des films Ag/PTiO_2 et non pas pour le film PTiO_2 . Ce pic est attribué au plan (111) de l'argent (JCPDS n° 04-0783). L'intensité de ce pic augmente avec l'augmentation de t_{UV} . Cela peut être expliqué par l'augmentation de la quantité d'argent déposée sur la surface du film PTiO_2 . Il est intéressant de souligner qu'aucun pic de diffraction lié aux phases d'oxydes d'argent n'a été détecté, ce qui indique que les particules photo-déposées sont de l'argent métallique pur sans traces d'oxydes d'argent.

La figure 4.12 présente les spectres Raman des films PTiO_2 et Ag/PTiO_2 déposés sur des substrats d'ITO. Tous les spectres présentent un pic à 144 cm^{-1} correspondant au mode

vibrationnel (E_g) du TiO_2 Anatase [4]. On note également que les intensités des pics d'anatase des deux films $PTiO_2$ -10 et $PTiO_2$ -15 sont plus élevées par rapport à celle du film $PTiO_2$. Cette amélioration du signal Raman peut être attribuée au phénomène de la diffusion Raman exaltée de surface (effet SERS) que présentent les NPs d'argent [13] (voir paragraphe II.7 du chapitre 2). Cependant, aucune amélioration de l'intensité du spectre Raman n'est observée pour le film $PTiO_2$ -25. Ce qui indique que cet échantillon ne présente pas d'effet SERS. En plus, on remarque que l'intensité du spectre de l'échantillon $PTiO_2$ -25 est inférieure à celle de $PTiO_2$. La diminution de l'intensité du signal Raman pour ce film peut être interprétée par la quantité d'argent élevée, par rapport aux films $PTiO_2$ -10 et $PTiO_2$ -15, déposée sur la surface du film qui empêche le rayonnement laser excitant d'atteindre le film dans les sites de dépôt de particules d'Ag. Par conséquent, l'intensité du spectre Raman diminue pour ce film en raison de la faible interaction entre le laser excitant et les cristaux de TiO_2 .

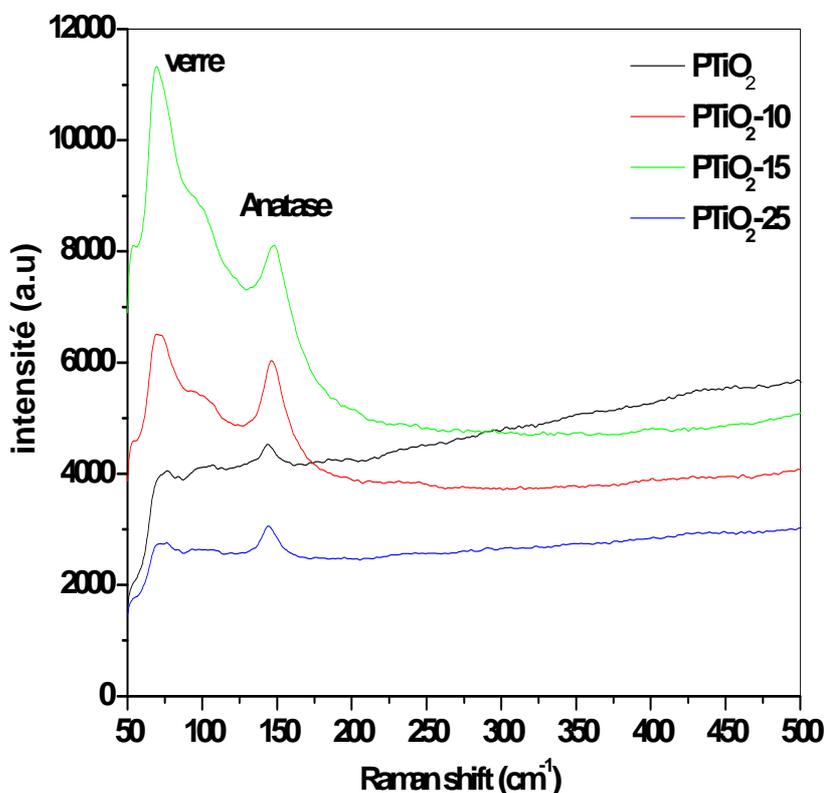


Figure 4.12 : Spectres RAMAN des films $PTiO_2$ et $Ag/PTiO_2$ déposés sur des substrats d'ITO

IV.2-1-2 Morphologie de surface

Les images AFM des films $PTiO_2$ et TiO_2 déposés sur des substrats de verre et d'ITO sont illustrées dans les figures 4.13 et 4.14, respectivement. On remarque que le film $PTiO_2$ déposé sur verre présente une morphologie granulaire dense et rugueuse comparativement à

celle du TiO_2 . La différence de rugosité est confirmée par les valeurs du RMS : 4.748 nm pour le film PTiO_2 et 2.930 nm pour TiO_2 .

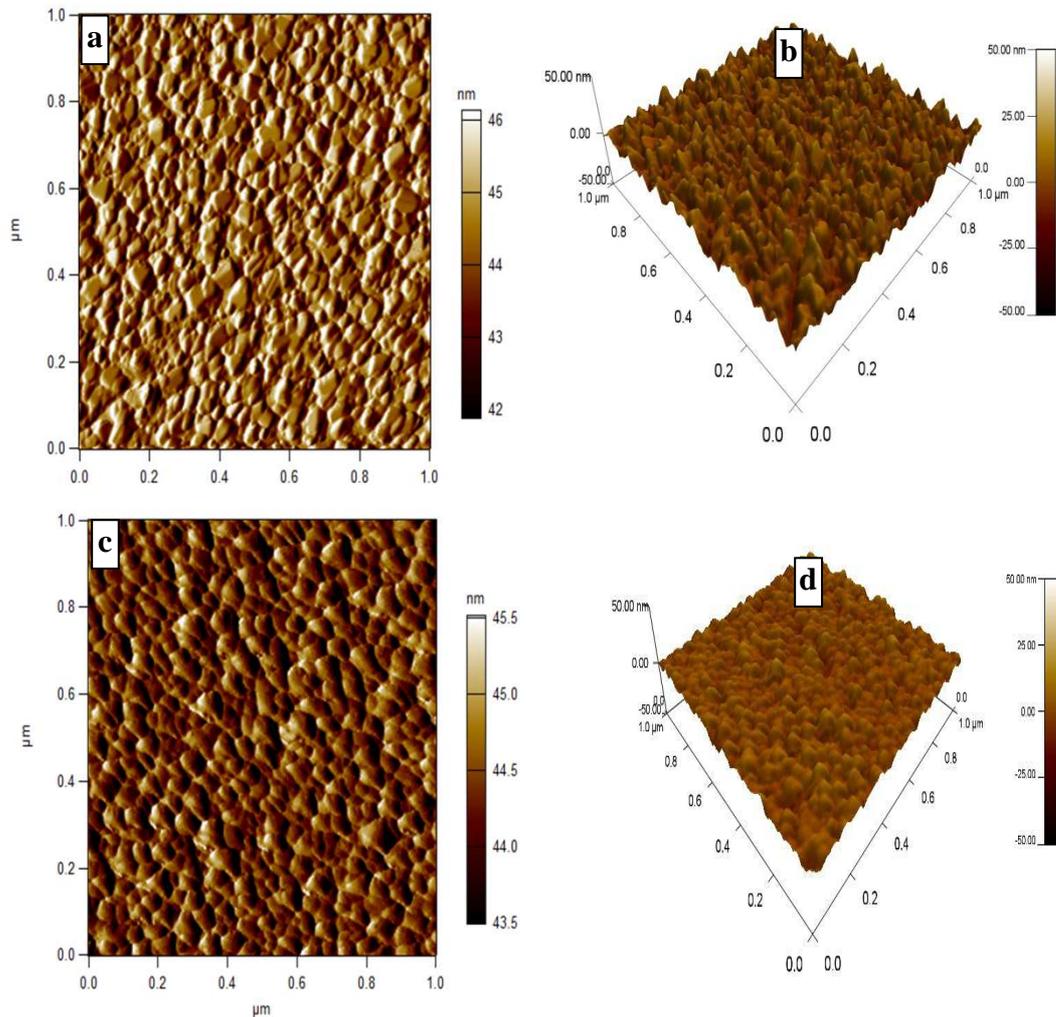


Figure 4.13 : images AFM (a): 2D, (b): 3D du film PTiO_2 et (c): 2D, (d): 3D du film TiO_2 déposés sur des substrats de verre

De même pour les films déposés sur ITO, le film PTiO_2 présente une morphologie de surface rugueuse comparée à celle du TiO_2 . Cela est confirmé par les valeurs du RMS 1.0 et 3.8 nm pour les films TiO_2 et PTiO_2 , respectivement. On note également que la nature du substrat a un effet sur la morphologie de surface. Les films PTiO_2 et TiO_2 déposés sur des substrats de verre présentent une morphologie de surface plus dense et plus rugueuse par rapport aux mêmes films déposés sur des substrats d'ITO

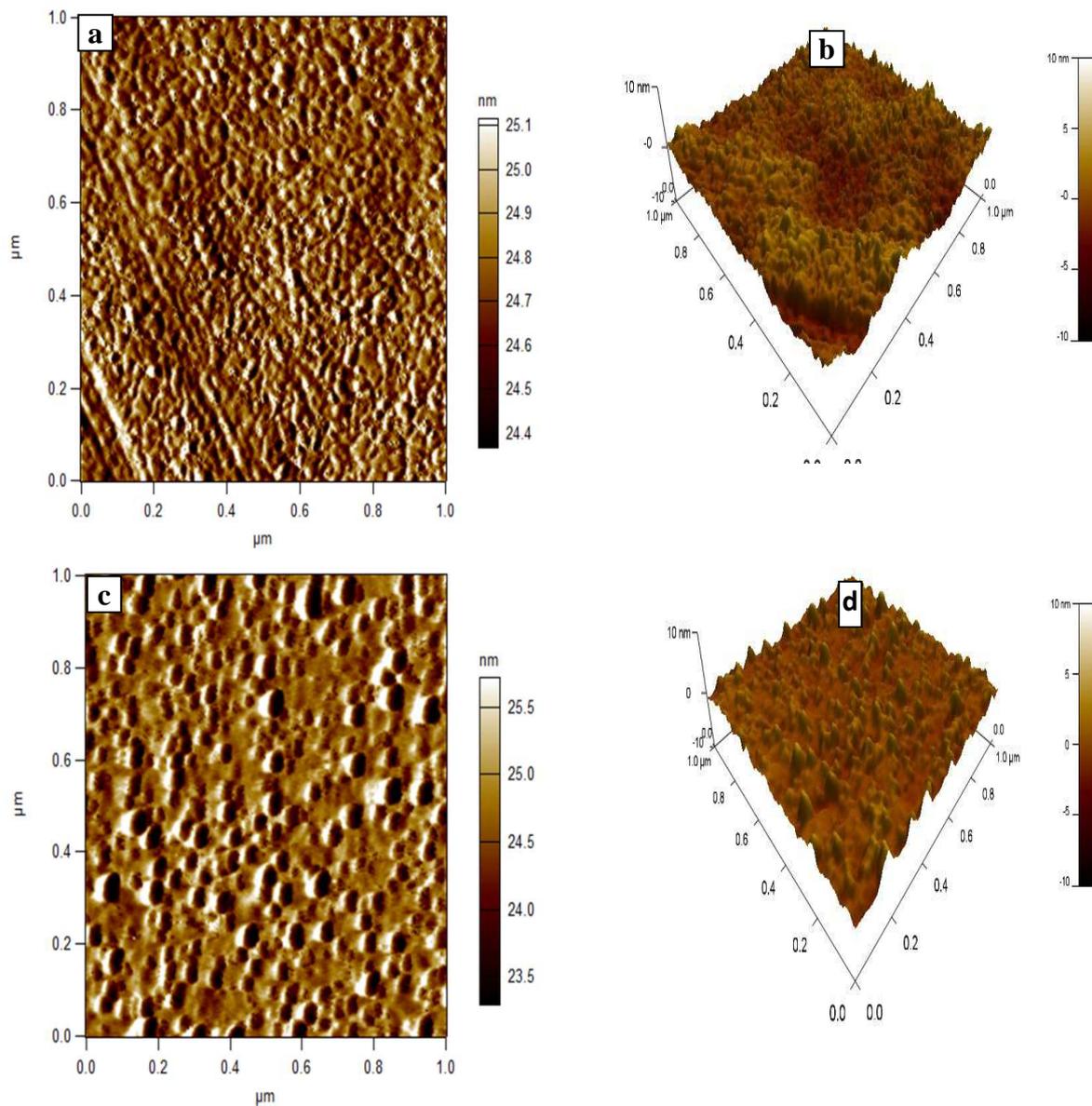


Figure 4.13 : images AFM (a): 2D, (b): 3D du film TiO₂ et (c): 2D, (d): 3D du film PTiO₂ déposés sur des substrats d'ITO

La morphologie de surface des dépôts TiO₂, PTiO₂ et Ag/PTiO₂ a été étudiée par microscopie électronique à balayage MEB. Les micrographes de ces films sont présentés dans la figure 4.15. On remarque que la morphologie de surface du film TiO₂ est lisse et homogène, tandis que celle du film PTiO₂ (avec 2% de PEG) devient rugueuse et poreuse. La différence de morphologie de surface est expliquée par la formation des pores suite à la décomposition thermique du PEG au cours du recuit. Le PEG se décompose complètement à 520° C [14], ce qui justifie le choix de cette température pour le recuit. Pour les films Ag/PTiO₂, on remarque la présence de taches blanches dispersées sur les surfaces des films

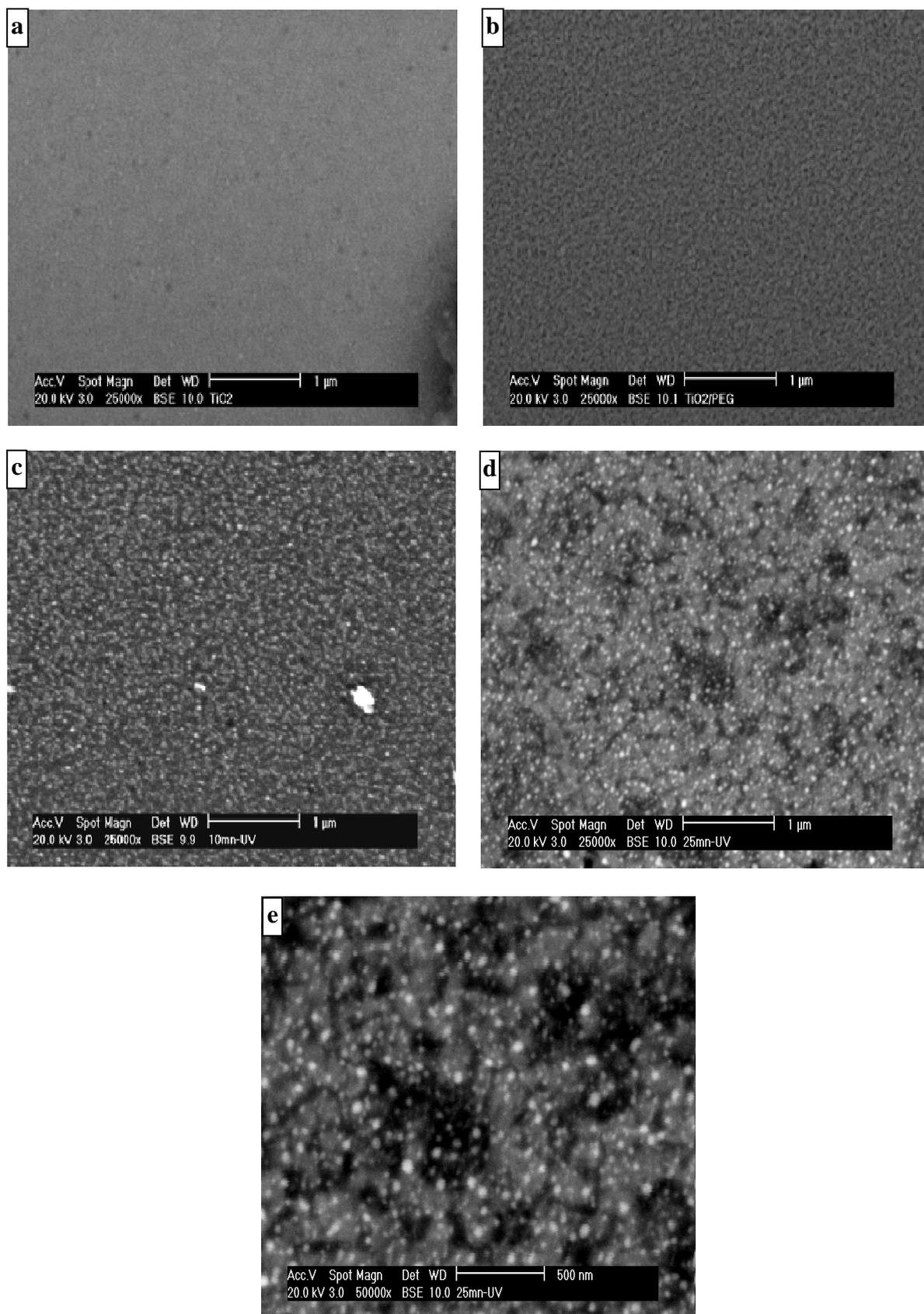
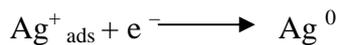
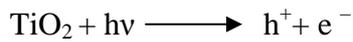


Figure 4.13: micrographes MEB des films (a) TiO_2 , (b) PTiO_2 , et les films Ag/PTiO_2 photodéposés avec : (c) $t_{UV}=10$ min, (d) et (e) $t_{UV}=25$ min

PTiO₂. Ces taches blanches représentent les nanoparticules d'argent déposées par réduction photocatalytique.

Lorsque les films PTiO₂ sont irradiés par un rayonnement dont l'énergie correspond à la valeur du gap du TiO₂, des paires électrons-trous sont générées. Les électrons photogénérés vont être impliqués dans des réactions de réduction des ions Ag⁺ adsorbés à la surface. Les ions Ag⁺ vont être alors réduits en Ag⁰ métallique [15] :



Outre que les électrons et les trous, d'autres espèces chimiques photocatalytiquement formées comme les radicaux OH[•], les ions O₂⁻, H₂O₂ et O₂ pourraient également être impliquées dans le mécanisme de dépôt des particules d'argent [16]. De plus, la taille des particules Ag augmente avec l'augmentation du t_{UV} de 10 à 25 minutes. Des résultats similaires ont été rapportés par Piwoński et al. [16] et Chen et al. [17], indiquant une augmentation de la taille des particules d'argent photocatalytiquement déposées avec l'augmentation du temps d'irradiation UV. Selon Piwoński et al. [16], la croissance des NPs d'Ag à partir des germes d'argent initialement formés est plus favorisée que la croissance à partir des autres sites de Ag⁺ adsorbés, ce qui explique l'augmentation de la taille des particules d'argent pour des durées plus longues de l'illumination par UV. La taille des particules d'argent peut être contrôlée en optimisant les paramètres de la photodéposition tels que : l'intensité, la durée et la nature de l'irradiation (continue ou pulsée) [16] ainsi que la composition chimique du précurseur d'argent utilisé [18].

IV.2.2 propriétés optiques:

Les spectres d'absorption UV-visible des films PTiO₂ et Ag/PTiO₂ sont présentés dans La figure 4.14. On remarque, pour tous les spectres, la présence d'une région à haute absorption située dans l'UV (les longueurs d'onde inférieures à 400 nm) et qui est due à la transition inter-bande du TiO₂ (de la bande de valence vers la bande de conduction).

Comparés au film PTiO₂, les films PTiO₂ décorés par des nanoparticules d'Ag présentent une amélioration de l'absorption dans toute la région visible du spectre. Cette amélioration est attribuée au phénomène de la résonance plasmon de surface localisée (RPSL) que présentent les NPs d'argent [17,19]. L'excitation RPSL est observée lorsque le champ électrique variable dans le temps de la lumière incidente entraîne une oscillation collective des électrons libres des NPs d'argent. À une fréquence particulière, les électrons oscillants seront en résonance avec la lumière incidente provoquant ainsi une forte oscillation des électrons de

surface qui est caractérisée par une amélioration de l'absorption de la lumière visible et la présence d'un pic dans le spectre d'absorption.

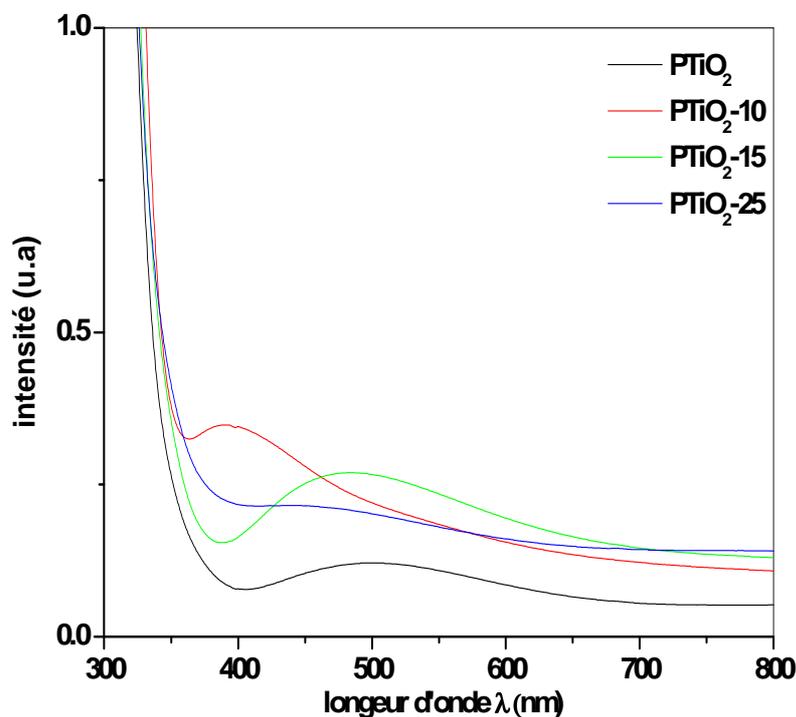


Figure 4.14 : spectres d'absorption des films PTiO_2 et Ag/PTiO_2 déposés sur des substrats d'ITO

On note également que l'absorption augmente avec l'augmentation de t_{UV} de 10 à 15 minutes, ce qui est attribuée à l'augmentation de la quantité d'Ag déposée. Les spectres d'absorption des films PTiO_2-10 et PTiO_2-15 présentent de larges pics d'absorption dont les centres sont situés à 400 et 483 nm. Ces derniers correspondent aux fréquences de RPSL des films PTiO_2-10 et PTiO_2-15 , respectivement. On remarque aussi que le pic d'absorption de RPSL présente un décalage vers le rouge avec l'augmentation de t_{UV} . Cela peut être attribué à l'augmentation de la taille des particules d'argent [20,21].

En plus, une diminution de l'absorption dans le visible est observée pour le film PTiO_2-25 . D'après Rycenga et al. [22] et Wu et al. [21], l'extinction LSPR pour les nanoparticules d'argent (qui résulte de la contribution de la diffusion et de l'absorption des photons) est dominée par l'absorption pour les petites particules (voir paragraphe II.3.1 du chapitre 2). Lorsque la taille des particules augmente, la diffusion prédomine. Dans ce travail, nous pensons que l'absorption prédomine l'extinction LSPR pour les films PTiO_2-10 et PTiO_2-15 . Cependant, avec l'augmentation de la taille des particules d'Ag, qui est le cas pour le film PTiO_2-25 , la diffusion est plus importante que l'absorption. Par conséquent, une diminution de l'absorption est observée pour le film PTiO_2-25 . Des résultats similaires sont rapportés par

Chen et al. [17] indiquant une diminution de l'absorption de la lumière visible pour les nanotubes de TiO_2 décorés par des NPs d'argent photodéposées avec de longues durées d'irradiation UV.

IV.2.3 propriétés photoélectrochimique

IV.2.3.1 étude par voltamétrie cyclique

Afin d'étudier l'effet de l'ajout de PEG et de la modification du TiO_2 par des nanoparticules d'argent sur l'activité PEC, les films préparés ont été étudiés par voltamétrie cyclique dans l'obscurité et sous l'irradiation par un rayonnement émis par un simulateur solaire. Les voltammogrammes des films TiO_2 et PTiO_2 sont illustrés dans la figure 4.15.

Dans l'obscurité, les valeurs de la densité du courant générée par les films TiO_2 et PTiO_2 sont négligeables et pratiquement identiques. Cependant, dans le cas de l'irradiation par la lumière du simulateur solaire, un courant photogénéré est observé avec une valeur de densité de courant supérieure à celle observée à l'obscurité. La présence d'un courant sous illumination est attribuée au transfert d'électrons photogénérés dans le TiO_2 , excités par la petite fraction UV, présente dans le spectre du simulateur solaire, au substrat d'ITO puis injectés dans le circuit extérieur. De plus, la densité du photocourant générée à partir du film PTiO_2 est plus élevée par rapport à celle du photocourant générée par le film TiO_2 . Cela peut être expliqué par la morphologie poreuse de la surface du film PTiO_2 qui lui confère une surface spécifique plus élevée.

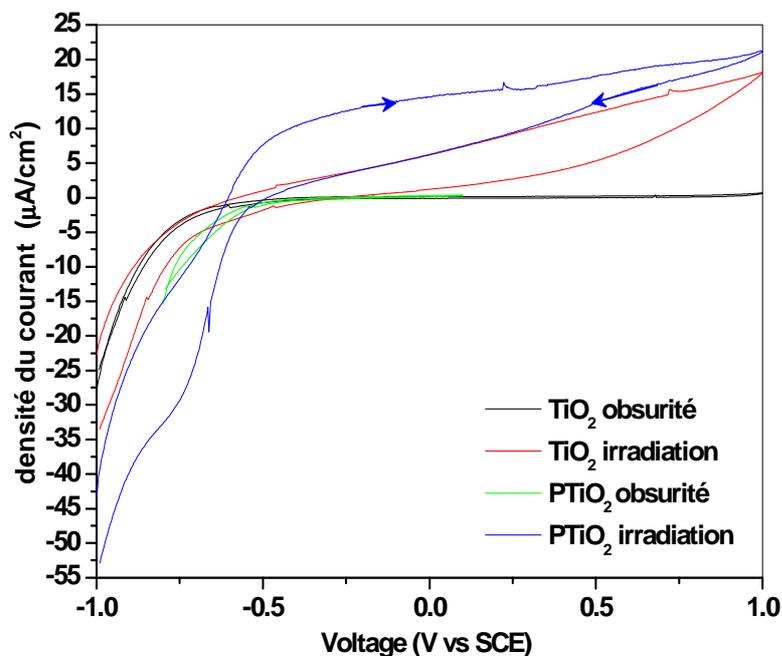


Figure 4.15 : Les voltammogrammes cycliques des films TiO_2 et PTiO_2 à l'obscurité et sous l'irradiation par rayonnement du simulateur solaire

La figure 4.16 présente les voltammogrammes cycliques des films PTiO_2 et Ag/PTiO_2 sous illumination par la lumière du simulateur solaire. On remarque que tous les échantillons présentent un pic cathodique P_{C1} qui est attribué à au dégagement d'hydrogène [17]. Les pics anodiques P_{A1} , P_{A2} et l'épaule cathodiques P_{C2} sont observés uniquement dans les spectres des films PTiO_2 décorés par les NPs d'argent. Les pics P_{A1} et P_{A2} sont liés à l'oxydation de l'argent qui mène à la formation de l'oxyde Ag_2O sur différents plans cristallins d'Ag [23]. L'épaule cathodique P_{C2} est assignée à la réduction de l'oxyde formé. L'argent est oxydé par les ions OH^- présents dans la solution selon la réaction suivante [24] :



Notons que ces expériences de voltamétrie cyclique ont été réalisées dans les mêmes conditions expérimentales suivies par Gross et al. [23] pour l'étude de l'activité PEC des films TiO_2 nanotubulaires décorés par des NPs d'argent. Le pic d'oxydation d'Ag observé par Gross et al. est situé à $-0,22 \text{ V}$ vs MSE (Mercury sulfate electrode), cette valeur correspond à $0,22 \text{ V}$ vs SCE qui est pratiquement la même valeur obtenue dans notre travail pour le pic anodique P_{A1} . En plus, l'intensité du pic d'oxydation P_{A2} pour le film $\text{PTiO}_2\text{-25}$ est supérieure à celle de P_{A1} (observé pour les films $\text{TiO}_2\text{-10}$ et $\text{TiO}_2\text{-15}$). Cela est dû à l'augmentation de la quantité d'argent déposé avec l'augmentation de t_{UV} .

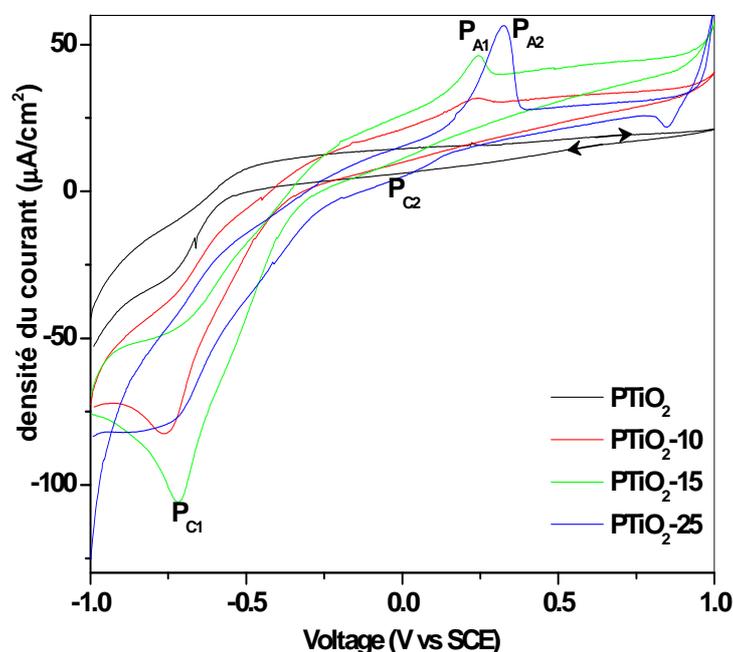


Figure 4.16 : voltammogrammes cycliques des films PTiO_2 et Ag/PTiO_2 sous illumination par la lumière du simulateur solaire avec (0,01 M de NaOH + 0,1 M Na_2SO_4) comme électrolyte

On remarque aussi que les valeurs de la densité de photocourant des films Ag/PTiO₂ sont tous supérieures à celle du film PTiO₂. La densité de photocourant augmente avec l'augmentation de t_{UV} atteignant sa valeur maximale pour $t_{UV} = 15$ min. Puis, elle diminue pour $t_{UV} = 25$ min. Les valeurs de saturation de la densité du photocourant des films Ag/PTiO₂ préparés dans ce travail sont supérieures à celles obtenues par Gross et al. pour des films TiO₂ nanotubulaires modifiés par des NPs d'argent et éclairés par la lumière visible [23]. Chen et al. [17] ont également étudié l'activité PEC des couches minces TiO₂ nanotubulaires décorées par des NPs d'argent photodéposées avec différentes durées d'illumination par UV (t_{UV}).

Les valeurs de la densité du photocourant obtenues dans ce travail comparées à celle rapportées par Chen et al., mesurées sous l'irradiation par la lumière visible, [17] sont regroupées dans le tableau 4.4.

Résultats obtenus dans ce travail		Résultats obtenus par Chen et al.	
t_{UV} (min)	Densité de courant ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)	t_{UV} (min)	Densité de courant ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)
0	17,60	0	17.83
10	32,28	15	51.76
15	41,87	30	45.31
25	28,81	60	34.14

Tableau 4.4 : valeurs de densité de courant obtenues dans ce travail comparées à celles obtenues par Chen et al.

A partir de ces résultats on remarque que les valeurs du photocourant généré par des films Ag/PTiO₂ (déposés par la méthode sol-gel dip-coating) sont comparables à celles du photocourant généré par des films minces TiO₂ nanotubulaires décorés par des nanoparticules d'argent.

Afin de suivre avec plus de précision la comparaison avec les résultats obtenus par Chen et al., les mesures de voltamétrie cyclique ont été réalisées pour l'échantillon PTiO₂-15 (le film avec la valeur du photocourant la plus élevée) en utilisant la même composition de l'électrolyte utilisé par Chen et al. (0.5 M Na₂SO₄). Les voltammogrammes obtenus à l'obscurité et sous illumination par rayonnement du simulateur solaire sont présentés dans la figure 4.17

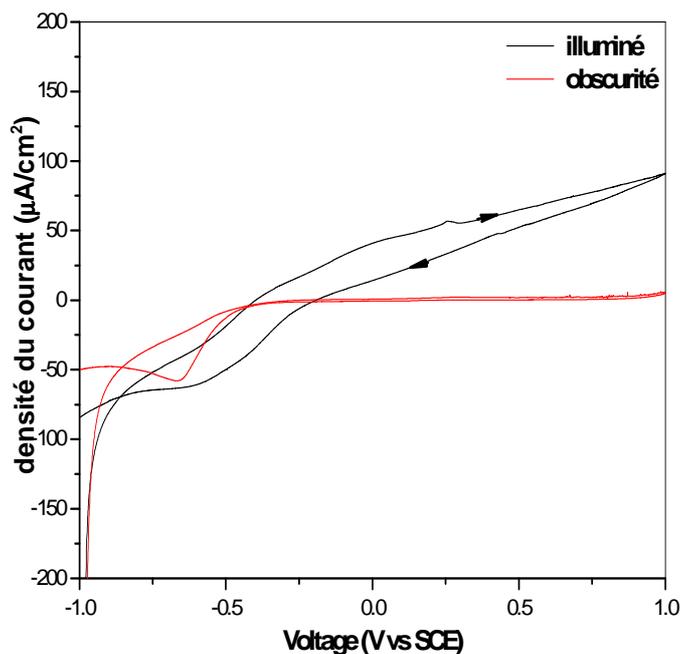


Figure 4.17 : voltammogrammes cycliques du film $\text{PTiO}_2\text{-15}$ à l'obscurité et sous illumination par la lumière du simulateur solaire avec $0.5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ comme électrolyte

Comme prévu, la densité du courant à l'obscurité est négligeable. Cependant, une augmentation importante de la densité de photocourant est observée lorsque l'échantillon est exposé à l'irradiation du simulateur solaire. La densité du photocourant de saturation du film $\text{PTiO}_2\text{-15}$ est d'environ $65 \mu\text{Acm}^{-2}$. Cette valeur est légèrement supérieure aux valeurs obtenues par Chen et al. [17]. On note aussi que les valeurs de photocourant généré par nos échantillons sont comparable aux valeurs rapportées par Jiao et al. [25] du photocourant généré par des films TiO_2 dopé par l'azote, de morphologie nanotubulaires et décorés par des NPs d'argent.

IV.2.3.2 Mécanisme suggéré pour l'interprétation de l'amélioration de l'activité photoélectrochimique

Afin d'expliquer l'amélioration de l'activité photoélectrochimique des films TiO_2 décorés par des NPs d'Ag, de nombreux mécanismes ont été rapportés. Nishanthi et al. [5] ont suggéré que l'augmentation de la densité du photocourant est attribuée à l'amélioration de l'efficacité de la séparation des paires électron-trou. Les NPs d'argent jouent le rôle de centres de séparation de charges où les électrons photo-générés seront transférés aux nanoparticules d'argent, empêchant ainsi leur recombinaison. Cependant, ce mécanisme ne prend pas en considération l'effet de l'amélioration de l'absorption de la lumière visible, due à la RPSL, sur l'activité PEC.

Awazu et al. [26] ont déposé un film de TiO_2 sur des nanoparticules formées par un noyau en Ag entouré d'une couche de silice SiO_2 (Ag@SiO_2) (figure 4.18).

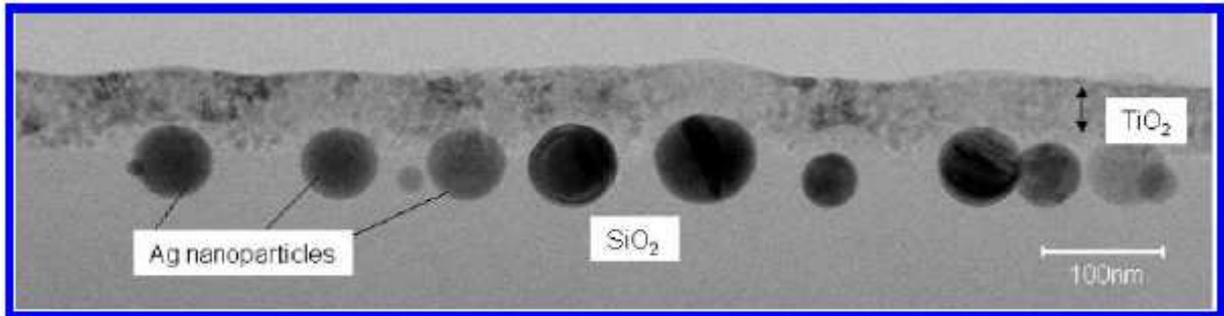


Figure 4.18 : micrographie MET en coupe transversale du film TiO_2 déposé sur des nanoparticules en structure core-shell (Ag@SiO_2) préparé par Awazu et al. [26]

Bien qu'aucun transfert électronique ne soit possible entre Ag et TiO_2 , la structure *core-shell* Ag@SiO_2 revêtue par TiO_2 présente une amélioration du rendement de la décomposition photocatalytique du bleu de méthylène d'un facteur de 7 lorsque la structure est irradiée par un rayonnement situé dans la gamme UV proche. Selon Awazu et al., l'amélioration de l'activité photocatalytique est attribuée au retardement de la recombinaison des paires électron-trou provoqué par l'exaltation du champ électrique sur la surface des NPs et qui est due à la RPSL.

En contraste avec le mécanisme suggéré par S.T. Nishanthi et al., un mécanisme différent a été rapporté par Tatsuma et al. [27], Chen et al. [17] et Jiao et al. [25] suggérant que l'augmentation de la densité du photocourant et l'amélioration de l'activité photocatalytique dans les films TiO_2 décorés par des NPs d'argent et d'or peuvent être attribuées à un transfert d'électrons photo-excités des NPs d'Ag à la bande de conduction du TiO_2 .

Dans ce travail, nous suggérons que l'augmentation de l'activité PEC est attribuée à un effet synergique de l'exaltation du champ électrique local au voisinage des NPs d'Ag et au transfert des électrons photo-excités des NPs vers le TiO_2 . En plus, à l'addition des porteurs de charge générés par le TiO_2 excités par la fraction UV présente dans le rayonnement du simulateur solaire, l'exaltation du champ électrique local à la surface des NPs d'Ag va entraîner non seulement un retardement de la recombinaison des paires électron-trou [26]. Mais elle favorise également la génération d'un nombre supplémentaire de paires électron-trou dans le TiO_2 [28].

Lors de la résonance avec la lumière incidente à une fréquence particulière, une oscillation collective d'électrons est créée dans la surface des nanoparticules d'argent (RPSL). Dans ce cas, un nombre important d'électrons oscillants ont une énergie suffisante permettant leur transfert direct à la bande de conduction de TiO_2 , contribuant ainsi à l'augmentation de l'activité photoélectrochimique.

Mubeen et al. [29] et Chen et al. [17] ont expliqué le transfert des électrons des NPs d'or et d'argent vers le TiO_2 , par une approche quantique, en suggérant que les électrons sont transférés par effet tunnel. Cependant, Zhang et al. [28] ont suggéré que le recours à l'effet tunnel n'est pas nécessaire pour expliquer le transfert d'électrons des NPs d'or à la bande de conduction du TiO_2 .

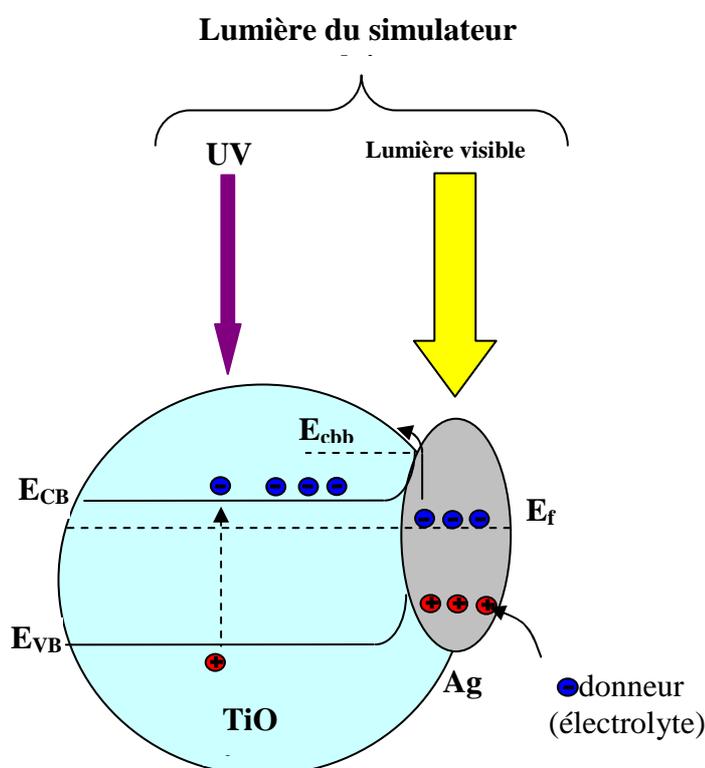


Figure 4.19 : mécanisme proposé de transfert des charges

Dans notre cas, la valeur minimale requise de l'énergie du rayonnement excitant doit être supérieure à la différence entre la courbure supérieure de la bande de conduction de TiO_2 (E_{cbb}) et le niveau de Fermi d'argent (E_f), qui est égale à 0,55 eV [23] (figure 4.19). Comme mentionné dans la section 3.3, les échantillons PTiO_2 -10 et PTiO_2 -15 présentent des pics de résonance plasmon situés à 400 et 483 nm, respectivement. Les valeurs d'énergies correspondant à ces longueurs d'onde sont largement supérieures à 0,55 eV et donc les électrons photo-excités peuvent facilement être transférés des NPs d'Ag à la bande de conduction du TiO_2 . Par conséquent, le recours à l'effet tunnel n'est pas nécessaire pour

expliquer le transfert électronique des NPs d'Ag vers le TiO₂. En outre, le film PTiO₂-15 présente une activité PEC supérieure à celle de PTiO₂-10. Cela peut être attribué à l'absorption supérieure que présente le film TiO₂-15 par rapport à celle de TiO₂-10 dans la gamme 450 à 800 nm du spectre visible. Le film PTiO₂-25 présente une activité PEC inférieure aux celles de PTiO₂-10 et PTiO₂-15. Cela peut être interprété par la faible absorption dans le visible que présente ce film par rapport aux deux autres échantillons. Donc, un nombre réduit d'électrons sont excités et transférés à partir des NPs d'Ag (qui se trouvent sur la surface de ce film) vers la bande de conduction de TiO₂.

Des résultats similaires ont été obtenus par Chen et al. [17] et Nishanthi et al. [5] indiquant une diminution de l'activité PEC du TiO₂ décoré par des NPs d'Ag photodéposées avec longues durées d'irradiation par UV. Les résultats de l'activité PEC sont en bon accord avec les spectres d'absorption UV-visible, ce qui confirme que l'amélioration de la réponse PEC est due essentiellement à l'effet plasmonique dans les nanoparticules d'argent.

Références

- [1] C.Y. Wua, Y.L. Lee, Y.S. Lo, C.J. Lin, C.H. Wua, *Applied Surface Science* 280 (2013) 737-744.
- [2] P. Debye and P. Scherrer, *Physik Z* 18 (1917) 291–301.
- [3] A. Ranjitha, N. Muthukumarasamy, M. Thambidurai, R. Balasundaraprabhu, S. Agilan, *Optik* 124 (2013) 6201– 6204.
- [4] T. Ohsaka, F. Izumi, Y. Fujiki, *J. Raman Spectroscopy* 7 (1978) 321-324.
- [5] S.T. Nishanthi, S. Iyyapushpam, B. Sundarakannan, E. Subramanian, D. Pathinettam Padiyan, *Journal of Power Sources* 274 (2015) 885-893.
- [6] J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu, *Phys. Stat. Sol.* 15 (1966) 627–637.
- [7] A. Dorian, H. Hanaor, C.C. Sorrell, *J Mater Sci.* 46 (2011) 855–874.
- [8] Z.M. Liu, L. Peng, A.W. Tang, *Chinese Chemical Letters* 27 (2016) 1801–1804.
- [9] L. E. Brus, *J. Chem. Phys* 80 (1984) 4403-4409.
- [10] G. Kenanakis, D. Vernardou, A. Dalamagkas, N. Katsarakis, *Catalysis Today* 240 (2015) 146–152.
- [11] H. Berger, H. Tang, F. Lévy, *J. Cryst. Growth* 130 (1993) 108-112.
- [12] A. Wold, *Chem. Mater.* 5 (1993) 280-283.
- [13] K. Kamaraj, R.P. George, B. Anandkumar, N. Parvathavarthini, U. Kamachi Mudali, *Bioelectrochemistry* 106 (2015) 290–297.
- [14] B. Guo, Z. Liu, L. Hong, H. Jiang, J.Y. Lee, *Thin Solid Films* 479 (2005) 310 – 315.
- [15] L. Zhao, C. Zhong, Y. Wang, S. Wang, B. Dong, L. Wan, *Journal of Power Sources* 292 (2015) 49-57.
- [16] I. Piwoński, K. Kądzioła, A. Kisielewska, K. Soliwoda, M. Wolszczak, K. Lisowska, N. Wrońska, A. Felczak, *Applied Surface Science* 257 (2011) 7076–7082.
- [17] K. Chen, X. Feng, R. Hu, Y. Li, K. Xie, Y. Li, H. Gu, *Journal of Alloys and Compounds* 554 (2013) 72–79.
- [18] E. Albiter, M.A. Valenzuela, S. Alfaro, G. Valverde-Aguilar, F. M. Martínez Pallare, *Journal of Saudi Chemical Society* 573 (2015) 563-573.
- [19] J. Ma, X. Guo, Y. Zhang, H. Ge, *Chemical Engineering Journal* 258 (2014) 247–253.
- [20] G. Schmidl, J. Dellith, H. Schneidewind, D. Zopf, O. Stranik, A. Gawlika, S. Anders, V. Tympel, C. Katzer, F. Schmidl, W. Fritzsche, *Mater. Sci. Eng. B* 193 (2015) 207–216.
- [21] J.L. Wu, F.C. Chen, Y.S. Hsiao, F.C. Chien, P. Chen, C.H. Kuo, M.H. Huang, C.S. Hsu, *ACS Nano* 5 (2011) 959–967.

- [22] M. Rycenga, C.M. Cobley, J. Zeng, W. Li, C.H. Moran, Q. Zhang, D. Qin, Y. Xia, *Chem. Rev.* 111 (2011) 3669-3712.
- [23] P.A. Gross, S.N. Pronkin, T. Cottineau, N. Keller, V. Keller, E.R. Savinova, *Catalysis Today* 189 (2012) 93–100.
- [24] Y.L. Mikhlin, E.A. Vishnyakova, A.S. Romanchenko, S.V. Saikova, M.N. Likhatski, Y.V. Larichev, F.V. Tuzikov, V.I. Zaikovskii, S.M. Zharkov, *Applied Surface Science* 297 (2014) 75–83.
- [25] J. Jiao, J. Tang, W. Gao, D. Kuang, Y. Tong, L. Chen, *Journal of Power Sources* 274 (2015) 464-470.
- [26] K. Awazu, M. Fujimaki, C. Rockstuhl, J. Tominaga, H. Murakami, Y. Ohki, N. Yoshida, T. Watanabe, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 1676–1680.
- [27] Y. Tian, T. Tatsuma, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 7632-7637.
- [28] X. Zhang, Y.L. Chen, R.S. Liu, D.P. Tsai, *Rep. Prog. Phys.* 76 (2013) 046401(41pp).
- [29] S. Mubeen, G. Hernandez-Sosa, D. Moses, J. Lee, M. Moskovits, *Nano. Lett.* 11 (2011) 5548–5552.

**CONCLUSION
GENERALE ET
PERSPECTIVES**

Conclusion générale et perspectives

Le travail présenté dans cette thèse a porté sur l'élaboration et la caractérisation des films minces de TiO_2 décorés pour des nanoparticules d'argent. Les films de TiO_2 ont été préparés par la technique sol-gel dip-coating, et sur ces films les nanoparticules d'argent ont été déposées par la méthode de photoréduction.

D'abord un travail d'optimisation de conditions d'élaboration des films TiO_2 par la méthode sol-gel dip-coating a été effectué. L'effet de la variation de la température de recuit et de l'épaisseur sur les propriétés structurales et optiques des films TiO_2 a été étudié. Les résultats de la DRX et de la spectroscopie Raman nous ont permis d'identifier la température idéale du recuit. Ces résultats ont montré que la cristallisation commence pratiquement à $400\text{ }^\circ\text{C}$ et que le film recuit à $500\text{ }^\circ\text{C}$ est bien cristallisé. Cette température a été choisie comme la température optimale de recuit pour l'étude de l'effet de l'épaisseur. Les films déposés avec différentes épaisseurs sont tous cristallisés dans la structure anatase qui est connue par sa photoactivité élevée comparée aux autres phases du TiO_2 . Il a été également constaté que la valeur du gap optique de ces films est supérieure à celle du TiO_2 massif et que cette valeur diminue avec l'augmentation de l'épaisseur du film.

La deuxième partie de ce travail a été consacrée à la modification de surface des films TiO_2 par des nanoparticules d'argent. Ces dernières ont été déposées avec succès sur des films PTiO_2 de surface poreuse par photodéposition avec différentes durées d'irradiation par UV. Les films PTiO_2 ont été facilement préparés par la méthode sol-gel dip-coating en ajoutant le PEG à la solution de départ. L'effet de la durée d'irradiation par UV sur les propriétés structurales, optiques et photoélectrochimiques a été étudié.

Les résultats de la DRX ont montré que les particules déposées par photoréduction sont de l'argent métallique pur sans traces d'oxydes d'argent. Les spectres Raman ont révélé que les films Ag/PTiO_2 préparés avec 10 et 15 min de temps d'irradiation par UV présentent une amélioration du signal Raman du TiO_2 . Cette amélioration a été attribuée à l'effet SERS que présentent les nanoparticules d'argent. En plus, les micrographes MEB ont montré que la taille des nanoparticules d'argent augmente avec l'augmentation de la durée d'irradiation par UV.

Les propriétés optiques des films Ag/PTiO_2 ont été étudiées par spectrophotométrie UV- visible. Il a été trouvé que les films Ag/PTiO_2 présentent une amélioration de l'absorption dans toute la région du visible par rapport au film PTiO_2 . Cette amélioration a été attribuée au phénomène de la résonance plasmon de surface localisée (RPSL) des NPs d'argent. Les résultats obtenus ont aussi montré que l'absorption dans le visible augmente

avec l'augmentation de t_{UV} de 10 à 15 minutes et qu'elle diminue pour le film préparé avec $t_{UV} = 25$ min.

Les propriétés photoélectrochimiques des films Ag/PTiO₂ ont été étudiées par voltamétrie cyclique. Les films PTiO₂ présentent une activité photoélectrochimique supérieure à celle du film de TiO₂ (préparé sans ajouter le PEG). Les films PTiO₂ décorés par des nanoparticules d'argent présentent une activité PEC supérieure à celle du film PTiO₂. La réponse PEC la plus élevée a été obtenue pour l'échantillon préparé avec $t_{UV} = 15$ min. Il a été constaté qu'un éclairage plus long par UV, lors de la photodéposition des NPs d'Ag, conduit à une diminution de l'activité PEC. Les valeurs de photocourant des films Ag/PTiO₂ obtenues dans ce travail sont comparables à celles obtenues pour les nanotubes de TiO₂ décorés par des NPs d'Ag.

Les résultats obtenus ont démontré la possibilité d'utiliser des techniques simples et peu coûteuses (dip-coating pour le TiO₂ et la photodéposition pour les nanoparticules d'argent) pour obtenir des films TiO₂ décorés par des nanoparticules d'argent avec une activité PEC comparable à celle des nanotubes de TiO₂ (préparé le processus relativement complexe de l'anodisation) modifié par des NPs d'Ag.

Comme perspectives, il est nécessaire de contrôler la taille, la densité et la forme des NPs d'argent photodéposées. Pour cette raison un travail d'optimisation des paramètres de la photodéposition, telles que : l'intensité, la durée et la nature de l'irradiation (continue ou pulsée) ainsi que la composition chimique du précurseur d'argent utilisé, est suggéré.

Elaboration and characterization of TiO₂ based nanocrystals

Abstract

The aim of this thesis is to study the structural, optical and photoelectrochemical properties of porous titanium dioxide thin (PTiO₂) films decorated with silver nanoparticles (Ag NPs). TiO₂ films were prepared by sol-gel dip-coating technique and the porous TiO₂ films (PTiO₂) were elaborated by adding polyethylene glycol (PEG) to the starting solution. Ag NPs were deposited on PTiO₂ films by photodeposition technique with different UV irradiation time (t_{UV}).

The study was split into two parts. The first was devoted to the optimization of the elaboration conditions of TiO₂ films by sol-gel dip-coating technique. In this part, the effect of thickness and annealing temperature on structural and optical properties of titanium dioxide thin films was studied. The second part deals with the effect of UV irradiation time (t_{UV}), used for the deposition of Ag NPs, on structural, optical and photoelectrochemical (PEC) properties of silver loaded porous TiO₂ films (Ag/PTiO₂).

Several analysis techniques have been used to characterize our samples. Structural analysis includes X-ray diffraction, Raman spectroscopy, scanning electron microscopy and atomic force microscopy. Optical study was based on UV-Visible spectrometry and cyclic voltammetry was used to investigate photoelectrochemical properties of silver loaded PTiO₂ films in dark and under simulated solar light.

It was found that PTiO₂ films present a higher photoelectrochemical response compared with TiO₂ film. Ag loaded PTiO₂ films exhibit an enhancement in the visible light absorption due to the LSPR effect. Ag/PTiO₂ films present a higher PEC activity compared with bare PTiO₂ film. The highest PEC response was obtained for the sample prepared with 15 minutes of UV irradiation time. It was found that longer UV illumination lead to a decrease in PEC activity. The photocurrent values of the sol-gel prepared Ag/PTiO₂ films are comparable to those obtained for Ag NPs loaded TiO₂ nanotubes elaborated with the relatively complex metallic Ti anodization technique.

Key words: TiO₂, thin films, Ag nanoparticles, sol-gel, photodeposition, photoelectrochemical

تحضير و دراسة خصائص بلورات نانومترية المصنوعة أساسا من أكسيد التيتانيوم

ملخص :

في هذا العمل تم تحضير حبيبات نانومترية (NPs) من الفضة Ag فوق شرائح رقيقة من أكسيد التيتانيوم مسامية السطح ($PTiO_2$) و المحضرة بطريقة سائل-هلام . تم تحضير شرائح $PTiO_2$ بإضافة متعدد ايثيلين الغليكول إلى المحلول الابتدائي, بينما حضرت حبيبات الفضة بطريقة الإرجاع الضوئي باستعمال فترات إضاءة مختلفة بالأشعة فوق البنفسجية (t_{UV}). تم تقسيم هذه الدراسة إلى قسمين: الأول يتناول تأثير السمك ودرجة حرارة التلدين على الخواص البنيوية و الضوئية للشرائح الرقيقة لثاني أكسيد التيتانيوم و القسم الثاني مخصص لدراسة تأثير الزمن t_{UV} على الخصائص البنيوية و الضوئية و الفوطوكهروكيميائية (PEC) للشرائح $PTiO_2$ التي تم تطعيم سطحها بحبيبات من الفضة (Ag $PTiO_2$).

في هذا العمل تم استخدام العديد من تقنيات التحليل لتوصيف عيناتنا. يشمل التحليل البنيوي انعراج الأشعة السينية ، مطيافية رامان ، المجهر الالكتروني الماسح بينما اعتمدت دراسة الخصائص البصرية على مطيافية UV-visible. تم استخدام مقياس الجهد الدوري لدراسة الخصائص PEC لشرائح $Ag/PTiO_2$.

حبيبات الفضة المتحصل عليها موزعة بانتظام على سطح شرائح $PTiO_2$. الخصائص البلاسمونية لهذه الحبيبات تم إثباتها بالزيادة المسجلة في امتصاص الضوء المرئي. تحت تأثير إضاءة تحاكي أشعة الشمس وجدنا أن العينات $Ag/PTiO_2$ تمتاز بخصائص PEC عالية مقارنة بالشريحة $PTiO_2$. أعلى نشاط PEC سجل بالنسبة للعينة المحضرة بمدة اضاءة تقدر ب 15 دقيقة كما وجدنا أيضا أن فترات الإضاءة الطويلة تؤدي إلى انخفاض في النشاط PEC. العينات المحضرة خلال هذه الدراسة تمتاز بنشاط PEC مماثل لأنابيب TiO_2 النانومترية المطعم سطحها بحبيبات من الفضة.

الكلمات الدالة : TiO_2 , شرائح رقيقة ، حبيبات Ag، سائل-هلام .

Résumé

L'objectif de cette thèse est l'étude des propriétés structurales, optiques et photoélectrochimiques des couches minces TiO_2 à morphologie de surface poreuse (PTiO_2) décorées par des nanoparticules (NPs) d'argent. Les films PTiO_2 ont été élaborés par la technique sol-gel dip-coating en ajoutant le polyéthylène glycol (PEG) à la solution de départ. Les NPs d'argent ont été déposées sur la surface des films PTiO_2 par la méthode de photoréduction avec différentes durées d'irradiation par UV (t_{UV}).

L'étude a été divisée en deux parties. La première est consacrée à un travail d'optimisation de conditions d'élaboration des couches minces TiO_2 par la technique sol-gel dip-coating. Dans cette partie, l'effet de l'épaisseur et de la température de recuit sur les propriétés structurales et optiques des couches minces TiO_2 a été étudié. La seconde partie porte sur l'effet de t_{UV} sur les propriétés structurales, optiques et photoélectrochimiques (PEC) des films PTiO_2 décorés par des NPs d'Ag (Ag/PTiO_2).

Plusieurs techniques d'analyse ont été utilisées pour caractériser nos échantillons. L'étude des propriétés structurales a été effectuée par : la diffraction des rayons X, la spectroscopie Raman, la microscopie électronique à balayage et la microscopie à force atomique. L'étude des propriétés optiques a été basée sur la spectrophotométrie UV-Visible. La voltamétrie cyclique a été utilisée pour étudier les propriétés PEC des films PTiO_2 décorés par des NPs d'Ag à l'obscurité et sous irradiation par rayonnement d'un simulateur solaire.

Il a été trouvé que les films PTiO_2 présentent une réponse photoélectrochimique supérieure à celle du film de TiO_2 . Les films PTiO_2 décorés par les NPs d'Ag présentent une amélioration de l'absorption dans le domaine de la lumière visible qui est due à l'effet la résonance plasmon de surface localisé (RPSL). Les films Ag/PTiO_2 présentent une activité PEC supérieure à celle des films de PTiO_2 . La réponse PEC la plus élevée a été obtenue pour l'échantillon élaboré avec 15 minutes de temps d'irradiation par UV. Il a été aussi constaté qu'un éclairage plus long par UV conduit à une diminution de l'activité PEC. Les valeurs de photocourant des films Ag/PTiO_2 préparés dans ce travail sont comparables à celles obtenues pour les nanotubes de TiO_2 modifiés par des NPs d'Ag.

Mots clés : TiO_2 , couches minces, nanoparticules d'Ag, photodéposition, photoélectrochimique.