

INRS
UNIVERSITÉ DE RECHERCHE



UNIVERSITÉ
TOULOUSE III
PAUL SABATIER
Université
de Toulouse



Institut
Européen des
Membranes

Dépôt et caractérisation de dispositifs photocatalytiques à base de TiO_2 pour traitement de l'eau

Travail présenté au PR. CHAKER

réalisé par
Mustapha EDDAH

15 septembre 2020

Abstract

The pollution of fresh water supplies and growing demands for the clean drinking water pose a serious threat to mankind and the planet Earth. Conventional biological treatment processes are generally not effective for treatment of the variety of municipal and industrial pollutants entering into the water bodies. Advanced oxidation processes (AOPs) such as photocatalytic degradation process, have shown remarkable promise in water treatment, including for the destruction of emerging contaminants, naturally occurring toxins, pesticides, and other deleterious contaminants.

Photocatalytic (PC) process using TiO_2 has been extensively studied for the removal of recalcitrant organic pollutants due to its high photocatalytic activity, stability, and nontoxicity. Despite an increasing number of research studies in photocatalysis by using TiO_2 , its industrial applications are still limited. For instance, the removal of the TiO_2 from water after treatment is challenging which has not successfully addressed. Moreover, the relatively large band gap of TiO_2 requires ultraviolet (UV) light for excitation, which is only 5% of the natural solar light. Therefore, it is of great importance to develop photocatalysts that can be activated under both UV and visible light irradiation.

It is proven that nitrogen-doped TiO_2 extends the light absorption onset from 380 nm to visible light which leads to a photocatalytic activity under visible light irradiation. It is reported that the nitrogen-doped TiO_2 not only improves the visible light absorption edge, but also suppresses the recombination rate of photo-induced electrons and holes. It seems that nitrogen-doped thin film with high activity under both UV and visible irradiation would address the limitations of TiO_2 photocatalysis in water treatment processes.

It is also proven that the fabricating heterostructures with narrow band gap semiconductors would shift the activation range of TiO_2 to visible region. Of narrow band gap photocatalysts, $BiVO_4$ offers considerable promise as the results of its moderate bandgap of 2.4-2.5 eV.

Among the various technique to produce N-doped TiO_2 , pulsed laser deposition (PLD) is a promising method due to its versatility, simplicity and high reproducibility.

Nitrogen doped TiO_2 and layer-by-layer gradient nitrogen doped TiO_2 films ($TiO_2 - g - N$) with various porosity were synthesized by using pulsed laser deposition (PLD) for removal of sulfamethoxazole (SMX) in water. The gradient doped TiO_2 film would create an homojunction with different potential band edges would significantly enhance the charge separation as a result of band bending. $TiO_2 - BiVO_4$ heterojunctions were also deposited using the same technique to study the efficiency of the heterojunction for water treatment.

The films were characterized using various methods, giving structural (SEM, XPS, XRD, AFM, UV-Vis) or functional information (Linear and Cyclic Voltammetry, Water treatment

The superior performance of $TiO_2 - g - N$ in the visible region has been observed. The excellent attachment of various layers, reduced recombination rate of photoexcited electrons and high porosity contributed to this result.

Keywords : TiO_2 , $BiVO_4$, pulsed laser deposition, photocatalysis, gradient doping, heterojunction, water treatment, sulfamethoxazole

Résumé

La pollution des réserves d'eau douce et la demande croissante en eau potable constituent une menace sérieuse pour l'humanité et la planète. Les procédés de traitement biologique conventionnels ne sont généralement pas efficaces pour le traitement des divers polluants municipaux et industriels qui pénètrent les masses d'eau. Les processus d'oxydation avancée (POA), tels que la dégradation photocatalytique, se sont révélés remarquablement prometteurs pour le traitement de l'eau, notamment pour la destruction des nouveaux contaminants, toxines naturelles, pesticides et d'autres contaminants nocifs.

Le procédé photocatalytique (PC) utilisant le TiO_2 a été fortement étudié pour l'élimination des polluants organiques récalcitrants en raison de sa grande activité photocatalytique, de sa stabilité et de sa non-toxicité. Malgré un nombre croissant de recherches sur la photocatalyse à l'aide de TiO_2 , ses applications industrielles sont encore limitées. La bande interdite relativement large du TiO_2 nécessite une lumière ultraviolette (UV) pour son excitation, qui ne représente que 5% de la lumière solaire naturelle. Il est donc important de développer des photocatalyseurs qui peuvent être activés à la fois sous irradiation UV et visible.

Pour pallier le problème du TiO_2 présent dans l'eau après traitement, les couches minces sont une solution viable. Il est prouvé que le TiO_2 dopé à l'azote ($TiO_{2-x}N_x$) étend la gamme d'absorption de la lumière de 380 nm à la lumière visible, ce qui entraîne une activité photocatalytique accrue sous lumière visible. Le $TiO_{2-x}N_x$ réduit également le taux de recombinaison des électrons et des trous photo-induits. Des couches minces dopées à l'azote à forte activité sous irradiation UV et visible permettraient de remédier aux limites de la photocatalyse du TiO_2 dans les procédés de traitement de l'eau.

Il est également prouvé que la fabrication d'hétérostructures avec des semi-conducteurs à bande faible bandgap déplacerait la gamme d'activation du TiO_2 vers la région visible. Parmi les photocatalyseurs à faible bandgap, le $BiVO_4$ est très prometteur en raison de sa bande interdite de 2,4-2,5 eV.

Parmi les différentes méthodes de dépôt de TiO_2 dopé à l'azote, l'ablation laser pulsé (PLD) est une méthode prometteuse en raison de sa polyvalence, de sa simplicité et de sa grande reproductibilité.

Des films dopés à l'azote et à gradient d'azote couche par couche avec différentes porosités ont été synthétisés en utilisant le dépôt laser pulsé (PLD) pour l'élimination du sulfaméthoxazole (SMX) dans l'eau. Le film TiO_2 dopé au gradient créerait une homojonction avec des bords de bande potentiels différents; la séparation des charges serait considérablement améliorée par la flexion de la bande. Des hétérojonctions $TiO_2 - BiVO_4$ ont également été déposées en utilisant la même technique pour étudier l'efficacité de l'hétérojonction pour le traitement de l'eau.

Les films ont été caractérisés par différentes méthodes, donnant des informations structurales (MEB, XPS, XRD, UV-Vis, ...) ou fonctionnelles (voltampérométrie linéaire et cyclique, traitement de l'eau, ...)

La performance supérieure de $TiO_2 - g - N$ dans la région visible a été observée. L'excellente fixation des différentes couches, le taux réduit de recombinaison des électrons photoexcités et la haute porosité ont contribué à ce résultat.

Mots-clés : TiO_2 , $BiVO_4$, dépôt par laser pulsé, photocatalyse, dopage par gradient, hétérojonction, traitement de l'eau, sulfaméthoxazole

Table des matières

1	Introduction	5
1.1	Contexte général	5
1.2	Photocatalyse	6
1.3	Le Dioxyde de Titane : TiO_2	9
1.4	Contexte de la maîtrise	13
2	Outils	14
2.1	Depôt par ablation laser (INRS, Montréal)	14
2.2	Microscope électronique à balayage (INRS, Montréal)	16
2.3	Diffraction des Rayons X (INRS, Montréal)	17
2.4	Spectrométrie photoélectronique X (INRS, Montréal)	18
2.5	Microscope à Force Atomique (INRS, Montréal)	19
2.6	Spectroscopie UV-Visible (INRS, Montréal)	20
2.7	Photoluminescence (INRS, Montréal)	20
2.8	Cellule de caractérisations photo-électrochimique (IEM, Montpellier)	21
3	Préparation des photo-catalyseurs	24
3.1	Stratégie de travail	24
3.2	TiO_2 anatase	26
3.3	$TiO_{2-x}N_x$	35
3.4	Gradient de $TiO_{2-x}N_x$: $TiO_2 - g - N$	45
3.5	Hétérojonction $TiO_2 - BiVO_4$	50
4	Conclusion	53
	Bibliographie	54

1 Introduction

1.1 Contexte général

Le niveau actuel de pollution de l'eau fraîche ainsi que les demandes mondiales incessamment grandissantes sont un problème majeur du XXI^{me} siècle. En effet, l'utilisation massive des pesticides, engrais et herbicides dans le milieu agricole ; le rejet des effluents dans le monde industriel sont les principales sources de contamination des eaux accessibles facilement par l'homme (nappes phréatiques, eaux en surface).

Le traitement de la pollution résiduelle contenue dans les eaux usées est indispensable pour imaginer un avenir où les eaux déversées ont la qualité nécessaire en vue d'un recyclage ou tout simplement pour protéger l'environnement dans lequel les eaux sont déversées.

La forte amélioration du niveau de vie depuis la révolution industrielle du XIX^{me} siècle, emmenée par l'intensification de l'agriculture et de l'industrie, a entraîné une augmentation constante de la demande en eau douce. Parallèlement, chaque année, à cause de ces activités, la quantité et le nombre de contaminants chimiques dans les eaux usées ne fait qu'augmenter.[1]

Le traitement de l'eau se définit comme une combinaison de processus physiques, mécaniques, chimiques ou biologiques qui produisent une eau dénuée de tout composé toxique. Parmi ces processus, on peut citer la filtration, la floculation, ou la décantation.

Des techniques d'oxydation avancées (TOA) permettent de traiter efficacement les eaux polluées par des composants chimiques considérés comme étant « récalcitrants ». Ils sont considérés comme tels, soit parce que leur durée de vie est trop élevée, soit parce qu'ils empoisonnent les micro-organismes, comme les colorants ou les herbicides[1, 2].

Ces TOA fonctionnent par création *in-situ* d'entités fortement réactives, (HO^\bullet , $O_2^{\bullet-}$) chimiquement. Ces entités, les radicaux, vont dégrader les molécules « récalcitrantes » en molécules facilement dégradables et inoffensives par la suite : ce procédé se nomme la minéralisation.

Les TOA incluent l'oxydation chimique, l'oxydation photochimique et la photocatalyse.

La photocatalyse possède un attrait particulier du fait qu'elle permet de générer de puissants radicaux au moyen de photocatalyseurs peu coûteux, stables et sans pour autant nécessiter l'utilisation de produits chimiques supplémentaires. Le semi-conducteur le plus utilisé dans le domaine de la décontamination de l'eau est le TiO_2 , qui sera le sujet de notre étude tout au long de ce stage de maîtrise.

Ce manuscrit est divisé en 4 chapitres distincts :

- Le premier chapitre va détailler le principe de la photocatalyse, et faire un état de l'art de l'utilisation du TiO_2 dans ce processus.
- Le deuxième chapitre est consacré à tous les outils de préparation et de caractérisation du TiO_2 .
- Le troisième chapitre va exposer les résultats expérimentaux obtenus à ce jour grâce aux outils détaillés plus tôt.

1.2 Photocatalyse

1.2.1 Généralités

Le processus de photocatalyse commence avec l'absorption d'un photon (rayonnement lumineux) par un catalyseur (semi-conducteur) plongé dans l'eau à décontaminer. La photocatalyse est dite hétérogène si le catalyseur est d'une phase différente des polluants[2] et homogène dans le cas contraire. De plus, dans le cas de la photocatalyse hétérogène, le photocatalyseur n'est pas consommé et reste donc intact durant le processus de nettoyage.

Historiquement, la première publication ayant le terme « Photocatalyse » dans son titre remonte à 1911 où Bruner et al.[3] traitent de la dégradation de l'acide oxalique sous illumination en présence de sels d'uranium. Entre 1918 et 1927, Baur et al.[4] ont montré l'oxydation et/ou la réduction de substrat (AgNO_3) par une suspension d'oxyde de zinc (ZnO) irradiée sous lumière solaire. La première évocation de la photocatalyse hétérogène date de 1970, grâce aux travaux sur l'oxydation des paraffines et des oléfines sous irradiation UV[5]. En 1972, un grand tournant dans l'histoire de la photocatalyse survient avec les travaux de Fujishima et Honda sur la photolyse de l'eau pour la production d'hydrogène[6]. Depuis, le nombre de publications sur la photocatalyse subit une croissance exponentielle, signe de l'intérêt certain pour cette technologie.

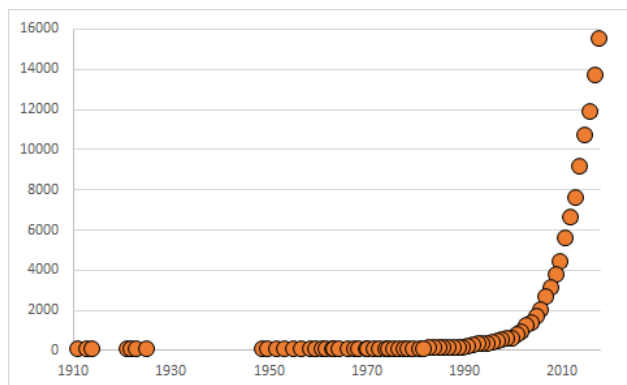


FIGURE 1 – Evolution annuelle du nombre d'articles liés à la photocatalyse de 1910 à 2018

Les différentes applications de la photocatalyse sont nombreuses : production d'hydrogène, traitement de l'air, en chimie fine, ou en traitement de l'eau. C'est cette dernière application qui nous intéressera tout au long de ce papier.

1.2.2 Principe de fonctionnement

La photocatalyse hétérogène comprend 5 étapes :

1. Diffusion des matériaux
2. Adsorption des réactifs à la surface du photocatalyseur
3. Réactions de surface
4. Désorption des produits de la réaction
5. Transfert des produits réactionnels vers la phase fluide.

La figure 2 présente le principe de fonctionnement de la photocatalyse, avec TiO_2 comme photocatalyseur.

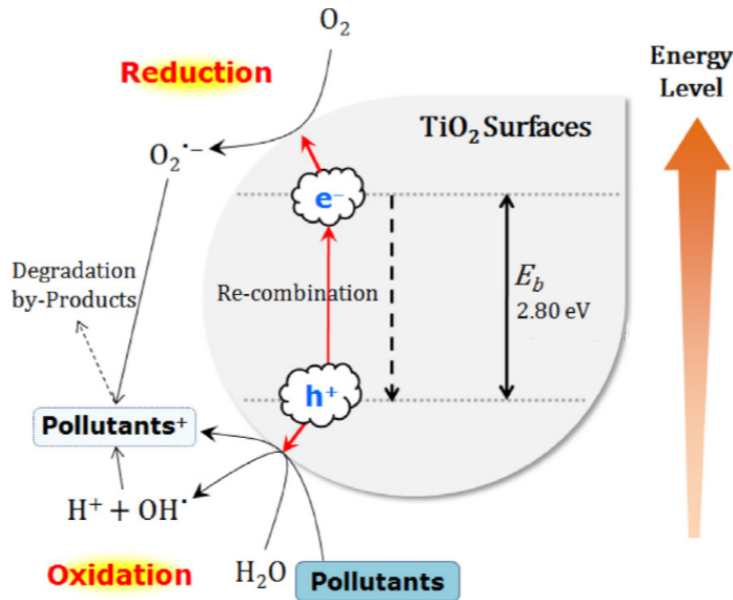


FIGURE 2 – Principe photocatalytique du TiO_2

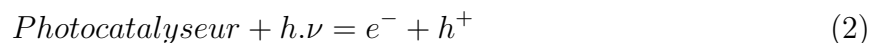
Comme évoqué précédemment, la photocatalyse débute avec l'absorption par un semi-conducteur d'un photon issu d'une irradiation. Ce photon doit avoir une énergie supérieure ou égale au gap de bande interdite entre la bande de valence (BV) et la bande de conduction (BC).

On calcule la longueur d'onde équivalente des photons incidents à l'aide de la formule de Planck :

$$E = \frac{h.c}{\lambda} \quad (1)$$

avec E (Joules) l'énergie du photon, h ($6.62E - 34 J.s$) la constante de Planck, c ($3E8 m.s^{-1}$) la vitesse de la lumière et λ (nm) est la longueur d'onde du photon.

Cet apport d'énergie va exciter un électron qui va donc passer à la BC, laissant derrière lui un trou dans la BV : Une paire électron-trou est créée.



Les électrons excités dans la BC et les trous dans la BV peuvent se recombiner, être piégés dans des états métastables, ou bien réagir avec des donneurs ou des accepteurs d'électrons à proximité immédiate de la surface du semi-conducteur. Les électrons libres dans la bande de conduction sont de bons agents réducteurs, tandis que les trous résultants dans la bande de valence sont de puissants agents oxydants. Cette capacité à donner et à accepter des électrons initie des processus d'oxydoréduction à la surface et constitue la base du processus de photocatalyse hétérogène.

À leur création, près de 90% de ces électrons et trous se recombinent entre eux en moins de 10 ns. Cette recombinaison limite grandement le rendement quantique (nombre de photons réémis suite à l'absorption d'un photon unique) et par conséquent l'efficacité même du processus de photoélectrolyse.

Le reste des électrons non-recombinés se déplace quant à lui vers la surface du semi-conducteur[7] et interagit par adsorption avec O_2 et H_2O de l'eau et va permettre de former des radicaux libres par oxydation et réduction.

L'origine de ce déplacement est due à un champ électrique interne au semi-conducteur. Ce champ électrique tient son origine du phénomène de band-bending. Ce banding de la BV et de la BC s'explique est dû à la différence entre le niveau de Fermi du semi-conducteur et de l'électrolyte. Le niveau de Fermi, que l'on peut définir dans notre domaine comme le potentiel chimique d'un électron, est généralement plus haut pour un semi-conducteur de type N que pour l'électrolyte. Un flux électronique du semi-conducteur vers l'électrolyte pallie cette différence et élève les niveaux énergétiques de la BV et de la BC.

L'efficacité photocatalytique d'un semi-conducteur est principalement déterminée par sa valeur de bande interdite et la mobilité de ses porteurs de charges. En effet, plus la valeur de bandgap est petite, plus la réaction d'excitation électronique peut se produire avec des photons de faible énergie. De plus, plus les porteurs de charge sont mobiles, plus ils pourront réagir en surface avec les accepteurs/donneurs d'électrons avant recombinaison.

Un autre paramètre qui influe sur le pouvoir photocatalytique d'un semi-conducteur est sa surface effective. En effet, plus un semi-conducteur a une surface élevée, plus il y aura de photons incidents qui pourront déclencher le processus de photocatalyse. Pour résumer, un bon photocatalyseur doit :

- Avoir une largeur de bande faible pour maximiser le nombre de photons utiles[8].
- Avoir une surface efficace importante pour maximiser le nombre de photons incidents[9].
- Être stable en vue d'une application industrielle[10].

Plusieurs semi-conducteurs ont été testés en photocatalyse, comme le TiO_2 , le ZnO , ou encore le CdS [11, 12]. Le semi-conducteur CdS , ayant un band gap plus bas que le TiO_2 (2.42 eV et 3.2 eV respectivement), a l'avantage d'absorber une fraction plus importante du spectre solaire, qui lui ne peut être excité que par les rayons UV. En contrepartie, ces semi-conducteurs sont instables durant l'oxydation photocatalytique.

Le TiO_2 procure plus de stabilité et constitue un bon compromis entre potentiel photocatalytique et stabilité à long terme. On comprend donc bien pourquoi le TiO_2 a un tel attrait dans le monde de la photocatalyse. En plus des propriétés évoquées plus haut ; il a un faible coût et a un fort potentiel de minéralisation des polluants organiques[1].

1.3 Le Dioxide de Titane : TiO_2

1.3.1 Histoire

Découvert en 1971 par William Gregor en Grande Bretagne, le TiO_2 a vu sa commercialisation débiter en 1923 en tant que pigment blanc pour peintures. L'intérêt pour le TiO_2 pour applications photoélectrolytiques a commencé en 1972 avec Fujishima et Honda[6]. Sa capacité à être excité par le rayonnement solaire rend le TiO_2 extrêmement intéressant dans les domaines de la photoélectrolyse, de l'énergie solaire ou encore des surfaces auto-nettoyantes. De ce fait, et du fait de sa biocompatibilité et sa disponibilité à faible cout, le TiO_2 reste à ce jour le photoélectrolyseur le plus utilisé dans le monde scientifique.

1.3.2 Propriétés Structurales

Le dioxyde de titane, ou TiO_2 existe en 3 phases : rutile (tétragonale), anatase (tétragonale) and brookite (orthorhombique). Nous nous concentrerons par la suite sur les 2 phases les plus communes, anatase et rutile.

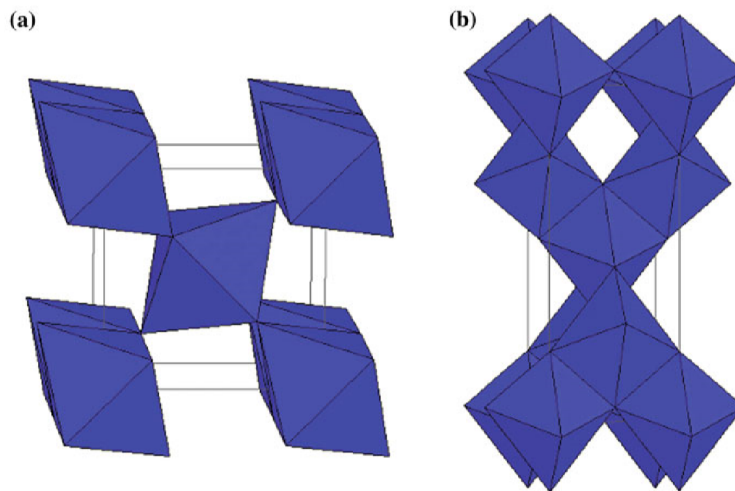


FIGURE 3 – Phase rutile **a** ($E_g = 3,2eV$) et anatase **b** ($E_g = 3,0eV$) du TiO_2 .

Toutes ces phases peuvent être décrites comme un agencement d'octaèdres de TiO_6 légèrement déformés, reliés par des sommets ou des arêtes, tandis que l'oxygène montre une triple coordination. Le rutile est plus dense ($4,250 g.cm^{-3}$) que l'anatase ($3,894 g.cm^{-3}$). Ces deux structures cristallines sont représentées en Figure 3.

Bien que la phase rutile soit la plus stable de toutes (aux pressions inférieures à 60 kPa[13]), la différence d'énergie interne avec la phase anatase est faible : la phase anatase est donc une phase métastable. Par conséquent, le TiO_2 anatase peut être facilement obtenu par synthèse à faible température (en-dessous de $400^\circ C$), tandis que la phase rutile, selon les conditions de pression, commence à apparaître entre 400 et $600^\circ C$, et devient la phase dominante aux températures supérieures à $600^\circ C$.

Bien que la largeur de bande de la phase rutile soit plus faible que celle de la phase anatase (3,0 eV et 3,2 eV respectivement), l'efficacité photo-électrolytique est plus importante pour la phase anatase[11]. Plusieurs explications existent pour ce fait contre-intuitif : différence

de niveaux de Fermi[14], mobilité des porteurs de charge[11, 15] ou encore une concentration accrue en radical hydroxyl pour la phase anatase[14].

Les travaux de Luttrell et al. suggèrent que la différence est principalement dûe à la mobilité des porteurs de charge[16].

1.3.3 Propriétés électro-optiques

Le TiO_2 est un semi-conducteur de type N. La figure 4 montre que la BV (bande de valence) est dominée majoritairement par l'orbitale 2p de l'atome O. L'orbitale 3d de l'atome de Titane est elle en bas de la BC (bande de conduction). Cette présence de l'oxygène dans la BV justifie le fait que le TiO_2 soit un semi-conducteur de type N, car pour chaque Oxygène manquant dans la structure, il y a 2 électrons libres compensés par les centres Ti^{3+} [17, 13].

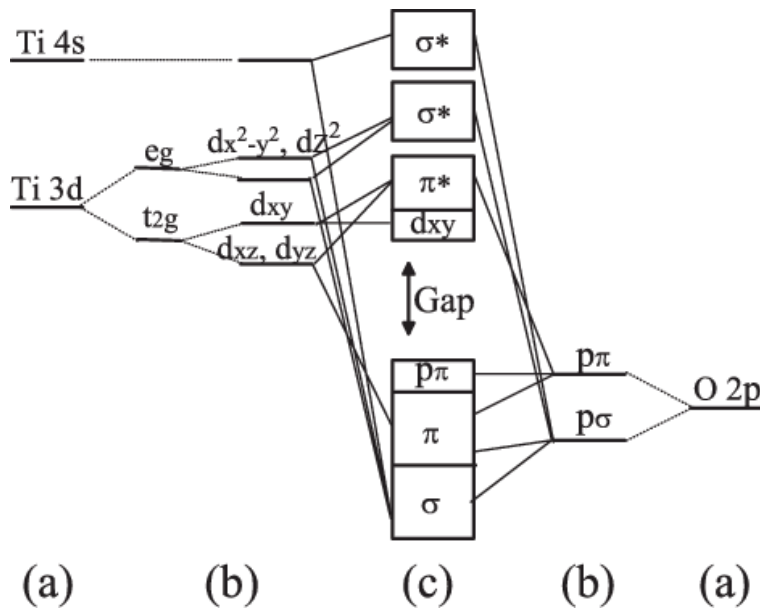


FIGURE 4 – Structure de liaison du TiO_2 anatase[9]

Pour la phase anatase, la bande interdite est de 3,2 eV, ce qui signifie que le TiO_2 anatase absorbe les photons de longueur d'onde inférieure ou égale à 380 nm. Le TiO_2 anatase absorbe donc dans le domaine UV du spectre solaire, ce qui correspond à moins de 6% de l'énergie solaire[18].

1.3.4 Mécanisme Photoélectrolytique du TiO_2

Lorsque le TiO_2 est soumis à un rayonnement de photons supérieurs à sa valeur de bande interdite, un électron passe de la BV à la BC en laissant un trou derrière lui. Les espèces chargées ne s'étant pas recombinaées avant leur arrivée à la surface du TiO_2 réagissent avec les substances adsorbées susceptibles d'accepter ou donner un électron. Cette réaction a lieu à condition que le potentiel redox de la réaction à venir soit compatible avec le semi-conducteur. Plus précisément, les molécules donneuses doivent avoir un potentiel redox supérieur en énergie à la BV, tandis que les molécules réceptrices doivent avoir un potentiel redox inférieur à la BC. La création d'hydrogène par photoélectrolyse de TiO_2 est détaillée en figure 5.

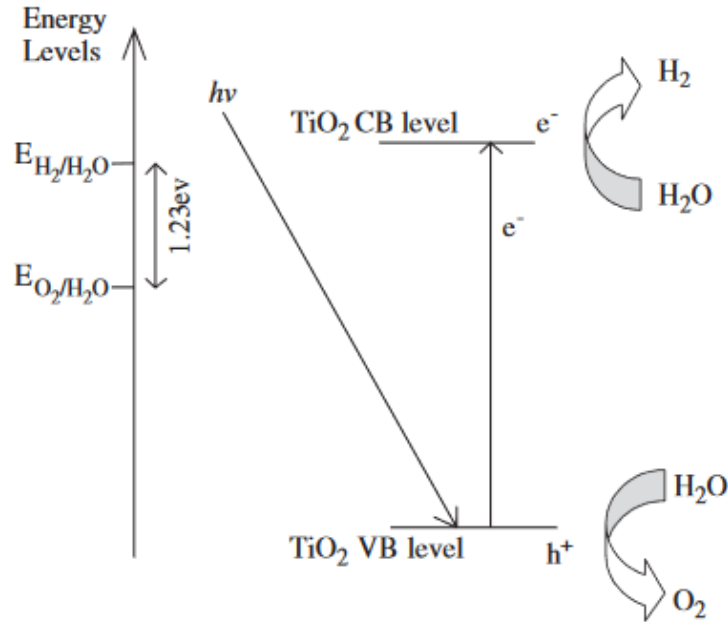


FIGURE 5 – Mécanisme de photoélectrolyse de TiO_2 pour la production de H_2 [19]

1.3.5 Modification du TiO_2

Comme évoqué plus haut en partie 1.3.3, le TiO_2 présente comme principales faiblesses :

1. Son incapacité à capter la lumière visible : le bandgap de 3,2 eV du TiO_2 anatase ne lui permettant d'utiliser uniquement les photons UV pour la production d'hydrogène, qui représentent à peine 4% de l'énergie du rayonnement solaire[20, 21]
2. La rapidité de la recombinaison électron-trou[22, 23]. Les électrons peuvent se recombiner très rapidement avec les trous et libérer de l'énergie sous forme de chaleur improductive ou de photons.

Ces faiblesses sont au coeur des travaux récents sur le TiO_2 pour la photoélectrolyse. Parmi ces travaux on peut citer :

1. Tout d'abord, un bon moyen d'améliorer le pouvoir photoélectrolytique est d'optimiser les caractéristiques macroscopiques du TiO_2 dit "pristine", c'est à dire du TiO_2 non modifié. En effet, la morphologie[24], la surface efficace[25] et la structure cristalline[21] sont des paramètres qui influent sur l'efficacité de ce photoélectrolyseur. La cristallinité peut être facilement ajustée grâce à la température[21] tandis que la modification de la surface efficace a été étudiée au travers du dépôt de TiO_2 en structures nanométriques telles que les nano-tubes[26], les nano-fils[27] ou les nano-sphères[28] par exemple. Leshuk et al. rapportent que leurs nano-sphères, fabriquées à l'aide d'un masque, ont une activité photoélectrolytique accrue et plus de facilité à extraire le TiO_2 de la solution une fois le nettoyage, problème commun lors de l'utilisation du P25, photoélectrolyseur à base de TiO_2 le plus utilisé en dimension industrielle.
2. Le dopage de TiO_2 par des métaux nobles comme le Platine[29] ou le Rhodium[29] a été étudié, en effet le dopage a pour effet de créer des sites préférentiels pour la

diffusion électronique en surface du TiO_2 . Les sites de création d'électrons et les sites de réactions redox sont alors séparés pour un plus faible taux de recombinaison, ce qui améliore l'activité photoélectrolytique. Zhao et al. rapportent qu'un dopage à 2,5 at.% Pt de TiO_2 donne un revenu quantique de 22,6 % contre des valeurs reportées entre 0,2 et 1% pour le TiO_2 "pristine".

- Le dopage avec des métaux de transition (atomes ayant leur sous-couche d incomplète) a été reporté comme étant un bon moyen d'améliorer l'activité photoélectrolytique, par exemple, le dopage au Fe[31, 32], Co[31], Ni[31], Mn[31, 32], V[32], Cu[33] ou Zn[34]. Cette amélioration est dûe au shift de la zone d'absorption du photoélectrolyseur vers le visible, rendue possible par le transfert de charge entre les électrons de la couche d et la BV/BC.
- Le dopage de TiO_2 est également possible avec des atomes non-métalliques, comme le C[35], B[36], I[31] ou N[37, 38]. Le dopage à l'azote semble être le plus efficace des dopages non-métalliques[37, 38, 39, 40, 41]. Phongamwong et al. rapportent qu'un dopage à 10 wt.% N de TiO_2 donne un band-gap de 2,18 eV. En 2014, Hou et al. ont reporté que le dopage à l'azote du TiO_2 a causé une amélioration de l'activité photoélectrolytique du TiO_2 pour la décontamination méthyl orange (MO), de par la bonne cristallinité, le faible bandgap (2,8 eV) et la forte mobilité des porteurs de charge. Cette amélioration de la mobilité des porteurs de charge est attribuée à la formation du cluster $[O - Ti^{4+} - N_2 - Ti^{4+} - VO]$ [41]. La baisse de bandgap est quant à elle expliquée par la formation d'une bande de substitution N 2p au-dessus de la bande de valence O 2p qui réduit la bande interdite de TiO_2 et l'absorption optique du TiO_2 dopé se déplace vers la région de la lumière visible[44]. La figure 6 explique le rôle du dopage dans le diagramme de bandes du TiO_2 . Ce dopage très prometteur a été un de nos angles d'études principaux durant ce stage.
- La mise en place d'une hétérojonction entre le TiO_2 et un semi-conducteur à faible bandgap a également été étudiée. Mu et al. rapportent que l'hétérojonction $In_2O_3-TiO_2$ présente d'excellents résultats en dégradation du colorant Rhodamine B.

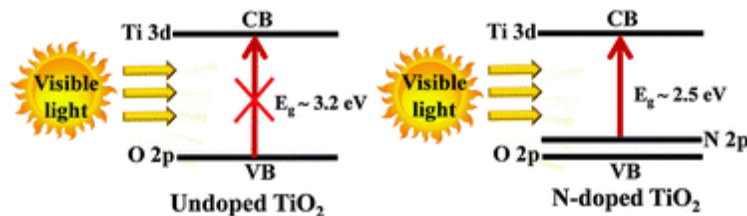


FIGURE 6 – Diagramme de bandes du TiO_2 et du $TiO_{2-x}N_x$ [41]

Le TiO_2 est donc l'un des photoélectrolyseurs les plus prometteurs pour la production d'hydrogène par photoélectrolyse[1]. Cependant, la bande interdite relativement large du TiO_2 limite sa région d'excitation dans l'ultraviolet ($\lambda < 388$ nm), qui ne représente qu'environ 5% de l'énergie du spectre solaire[11].

Des techniques d'amélioration du TiO_2 par modulation des caractéristiques macroscopiques, dopage ou par hétérojonction ont été étudiées[39, 40, 41, 22, 46, 47].

Le but du travail réalisé tout au long de cette maîtrise a donc été de développer et d'optimiser divers dispositifs photoélectrolytiques innovants à base de TiO_2 , par optimisation de phase et de morphologie, par dopage à l'Azote, et par hétérojonction avec $BiVO_4$.

Les caractéristiques structurales (phase, épaisseur, morphologie, stoechiométrie) et fonctionnelles (étude en cellule électrochimique) ont été étudiées.

1.4 Contexte de la maîtrise

Cette maîtrise s'inscrit dans le cadre d'une collaboration entre l'Institut National de la Recherche Scientifique (INRS, Montréal) sous la direction du Professeur Mohamed Chaker, l'Université Paul Sabatier (Toulouse, France) et l'Institut Européen des Membranes (Montpellier, France), sous la direction de la Professeure Stéphanie Roualdès. Dans un premier temps, lors du séjour à l'INRS (2019), j'ai étudié la synthèse des couches minces de TiO_2 par ablation laser et pulvérisation cathodique. Ces dépôts ont été caractérisés par différentes techniques incluant la diffraction par rayons X, l'XPS, la DRX ou le MEB. Dans le cadre du stage à l'IEM, interrompu par le confinement national causé par la pandémie de COVID-19, des caractérisations électrochimiques ont été réalisées sur une sélection de certaines couches minces. L'emplacement géographique des différentes manipulations est précisée dans la partie Outils.

Le travail réalisé à l'INRS était centré sur le développement de dispositifs à but de nettoyage photocatalytique d'eaux issues de l'industrie pharmaceutique tandis que l'axe d'étude adopté à l'IEM était sur la production d'hydrogène. Au vu de la réduction du temps de travail causé par le confinement, l'étude sur la production d'hydrogène n'a pas pu être réalisée à temps. Le choix a donc été fait dans ce rapport de se concentrer sur la partie photocatalyse.

Une première partie de ce rapport consiste à expliquer les différentes méthodes de caractérisations utilisées, tandis que la suivante présente les résultats obtenus à l'INRS et à l'IEM.

L'intérêt principal du travail réalisé ici est donc de faire directement le lien entre les caractéristiques propres de nos matériaux et leur comportement fonctionnel.

2 Outils

2.1 Dépôt par ablation laser (INRS, Montréal)

2.1.1 Principe

Comme évoqué précédemment, l'ablation laser pulsé (PLD) est un procédé physique en phase vapeur. La PLD consiste à focaliser toute l'énergie d'un laser sur une cible constituée du matériau à déposer, placée sous vide.

L'absorption du rayonnement laser par la surface (si la densité d'énergie est suffisante) vaporise le matériau et crée une plume de plasma. Cette plume de plasma, très directionnelle, vient alors au contact du substrat (chauffé ou non) placé en face de la cible (cf Fig. 7).

La matière ainsi déposée constitue notre couche mince. Il s'agit alors de jouer sur la composition du gaz dans l'enceinte, sa pression, la composition de la cible, la distance cible-substrat, la température du substrat, la densité énergétique du laser et le temps de dépôt afin d'obtenir la stoechiométrie, l'épaisseur et la qualité de dépôt voulue[48].

2.1.2 Montage

Le dispositif de PLD est constitué d'une chambre sous vide contenant le substrat ainsi que le matériau qu'on désire déposer (la cible). La chambre est usuellement pompée par pompe mécanique et turbo-moléculaire, afin de pouvoir travailler à des pressions allant de l'Ultra High Vacuum (10^{-9} Torr) jusqu'à 1 Torr.

La mise sous vide sert non seulement à éviter les contaminations du film déposé mais également de permettre aux particules de se déplacer plus rapidement grâce à un libre parcours moyen plus élevé.

L'énergie nécessaire pour ablater la surface de la cible provient d'un laser dont le faisceau passe par un système de lentilles, de miroirs et d'atténuateurs afin de pouvoir obtenir la fluence (énergie par unité de surface) voulue et de focaliser le faisceau sur la surface désirée. Le substrat est usuellement chauffé (par céramique ou par lampes halogènes) et en rotation.

La rotation du substrat permet donc de garantir l'uniformité du dépôt tandis que le chauffage du substrat permet d'augmenter le coefficient de diffusion des adatoms formés en surface et permet donc de minimiser les défauts.

De plus, les hautes températures "nettoient" le substrat avant déposition et permettent d'éviter d'obtenir des structures amorphes, structures que l'on cherche à tout prix à éviter dans le cas de notre étude du TiO_2 [49].

La cible est également en rotation et en translation afin de permettre de ne pas user la cible trop rapidement. La pression dans la chambre est gérée par des contrôleurs de débit massique, qui permettent de faire réagir, ou non, la matière ablatée avec un gaz choisi par l'utilisateur.

Le laser à excimère émet généralement dans l'Ultra-Violet, car l'énergie est généralement suffisante pour ablater le matériau choisi. Dans certains cas, des sources infrarouges sont préférables, car l'énergie des-dits lasers correspond à l'énergie vibrationnelle du matériau composant la cible[50]. Posséder un laser avec une haute cohérence spatiale est primordial afin de pouvoir suffisamment focaliser le rayon et ainsi ablater la cible. La fréquence du laser, comprise entre 1 et 20 Hz, sera judicieusement choisie par l'utilisateur pour faire un

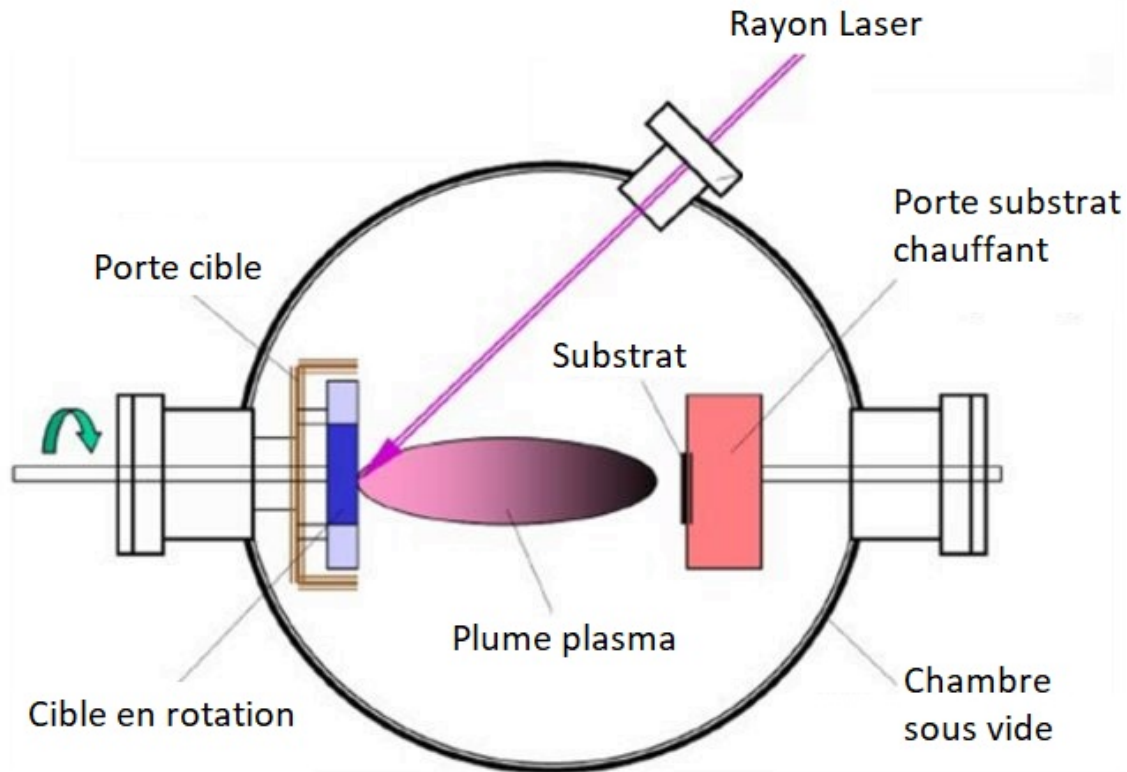


FIGURE 7 – Schéma de principe de l'Ablation par Laser Pulsé[48]

compromis entre la vitesse du processus, et la volonté de ménager la cible.

La cible doit posséder un coefficient d'absorption cohérent avec la longueur d'onde du laser utilisé. Dans le cas d'un dépôt dans une chambre remplie de gaz inerte, la cible doit avoir une stoechiométrie similaire à celle du film que l'on désire déposer.

2.1.3 Interêts

L'attrait de la méthode de PLD pour la création de couches minces complexes est dûe à sa simplicité et au nombre de paramètres ajustables. En effet, le montage présenté en Figure 7 est très simple. La PLD a également pour avantage principal la conservation de la stoechiométrie du matériau ablaté.

Le fait de pouvoir se servir différents gaz non-inertes permet de faire réagir la plume de plasma, composée de matériau ablaté, avec le gaz et ainsi créer un film moléculaire, ou d'oxyde. Par exemple, lors des dépôts de TiO_2 , on injecte de l'Oxygène (O_2) en tirant au laser sur une cible de Titane (Ti). Une autre utilisation du gaz est de pouvoir ajuster le taux de dépôt, en utilisant du gaz inerte : plus la pression en gaz inerte est élevée, plus le taux de dépôt est bas[49]. Pour obtenir un dépôt de TiO_2 le plus poreux possible, nous allons donc travailler à des pressions et des températures élevées.

2.2 Microscopie électronique à balayage (INRS, Montréal)

Le SEM (Scanning Electron Microscopy) est une technique d'analyse qui permet d'étudier la surface d'un échantillon en utilisant le même principe de fonctionnement qu'un microscope classique mais appliqué aux électrons, car les longueurs d'onde associées aux électrons permettent de fortement diminuer la résolution par rapport à un microscope classique.

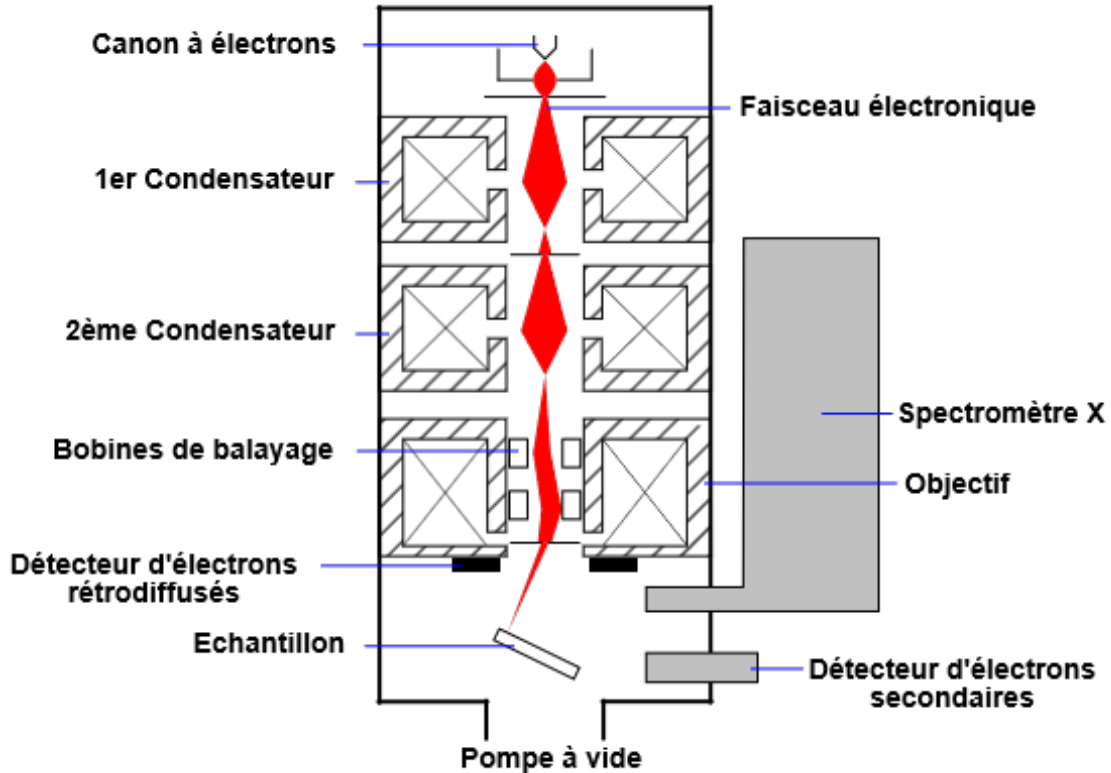


FIGURE 8 – Schéma de principe de la microscopie électronique à balayage (Wikimedia Commons)

Un faisceau d'électrons est projeté sur l'échantillon à analyser. L'interaction entre le faisceau et l'échantillon génère une multitude de sous-produits. Parmi eux, on compte les électrons secondaires - créés par éjection d'un électron situé dans une couche à faible énergie de liaison -, les électrons rétrodiffusés - électrons incidents réémis suite à la collision avec l'échantillon - et des rayons X par divers processus (désexcitation, Auger, électrons rétrodiffusés, électrons secondaires par ionisation). Les électrons créés sont accélérés et comptés par un détecteur. Les rayons X quant à eux permettent d'étudier la chimie de la surface étudiée.

Dans notre cas, le SEM nous permet d'étudier succinctement la morphologie du film déposé pour évaluer la porosité, mais surtout de mesurer l'épaisseur du film résultant. Il est également en projet de travailler sur les rayons X pour avoir une cartographie précise du film, via la technique EDX - Energy dispersive X-ray spectrometry.

2.3 Diffractométrie des Rayons X (INRS, Montréal)

La diffractométrie des rayons (X-ray diffractometry) est une technique de caractérisation non destructive des phases cristallines en présence dans une couche mince ou dans une poudre.

La XRD nous permet de déterminer si on a bien réussi à déposer du TiO₂ anatase, et non des dérivés de type Ti_xO_y. De manière générale, la XRD permet aussi de vérifier si la matière déposée sur notre substrat l'a été de façon épitaxiale ou non, et de déterminer les orientations privilégiées du cristal.

Dans notre étude, cela ne sera pas nécessaire car nous ne recherchons pas spécialement un dépôt en phase monocristalline.

Le principe de la XRD repose sur le fait que les couches minces sont déposées en plans parallèles. Une source rayons X émet un rayonnement qui sera réfléchi par la surface étudiée, la différence de marche entre les rayons réfléchis dès le premier plan et ceux qui pénètrent la couche avant d'être captés par le détecteur.

Cette différence de marche entre les rayons crée des interférences si elle est un multiple de leur longueur d'onde. Les interférences constructives créent des pics de diffraction ; c'est la condition de Bragg :

$$n\lambda = 2.d.\sin(\theta) \quad (3)$$

où n est un nombre entier, λ la longueur d'onde, d la distance entre les plans, et θ l'angle d'incidence.

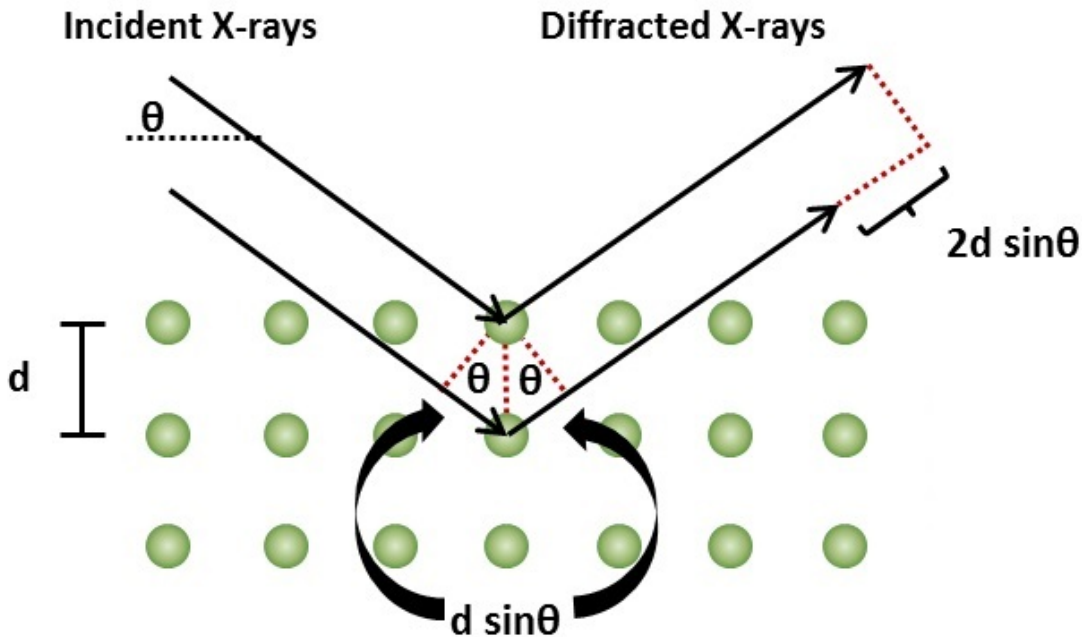


FIGURE 9 – Schéma de principe de la condition de Bragg

2.4 Spectrométrie photoélectronique X (INRS, Montréal)

La spectrométrie photoélectronique X, ou XPS, est une méthode de spectrométrie photo-électronique qui implique la mesure des spectres d'électrons photo-émis créés par des photons de rayons X. L'échantillon est bombardé par des rayons X émis par un filament d'aluminium chauffé grâce à un fort courant électrique. En collisionnant avec les atomes présents sur le substrat, des photoélectrons sont émis et captés par un détecteur qui filtre les électrons incidents par énergie. La mesure du nombre et de l'énergie des électrons qui s'échappent de la surface (entre 1 et 10 nm de profondeur) permet de remonter à l'énergie de liaison des atomes à la surface du matériau étudié grâce à la formule suivante, issue des travaux d'Ernest Rutherford :

$$E_{liaison} = E_{photonX} - E_{cintique} - \Phi_{XPS} \quad (4)$$

Avec $E_{liaison}$ l'énergie de liaison de l'électron émis par l'atome en surface, $E_{photonX}$ l'énergie des photons rayons-X utilisés, $E_{cintique}$ l'énergie mesurée par le détecteur et Φ_{XPS} la fonction de travail du spectromètre.

Ces énergies bien distinctes à chaque élément du tableau périodique, permettent de déterminer les éléments en présence dans la couche mince.

Cependant, lorsque l'étude XPS concerne des couches isolantes ou semi-conductrices, on note l'apparition d'un potentiel positif lié au bombardement des photons X. Cet effet de charge ralentit les électrons émis - qui sont logiquement attirés par le potentiel positif de la couche - et provoque un décalage en énergie. Fort heureusement, ce décalage ne dépend pas de l'énergie de base et peut donc être facilement corrigé en ajoutant un offset basé sur le pic C_1 du Carbone de contamination (issu du contact avec l'air).

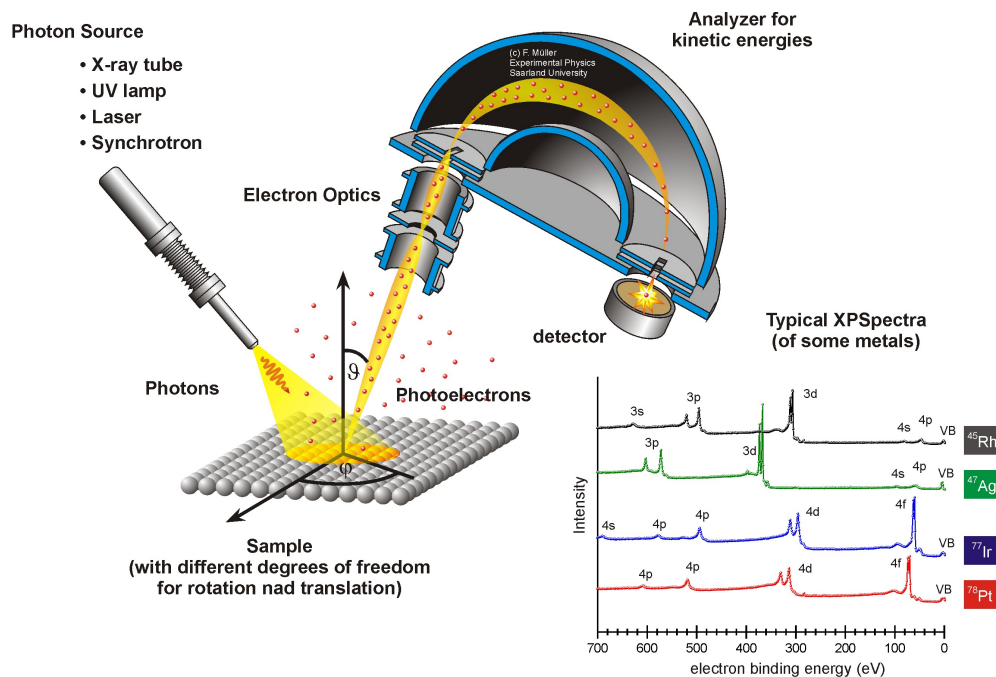


FIGURE 10 – Schéma de principe du XPS (Université de Vienne)

2.5 Microscope à Force Atomique (INRS, Montréal)

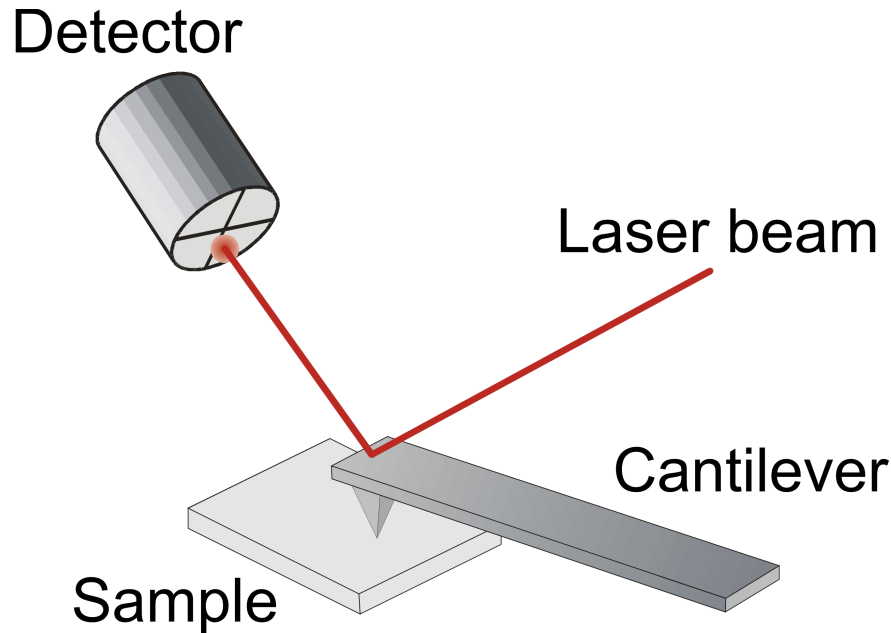


FIGURE 11 – Schéma de principe de l'AFM

La Microscopie à Force Atomique (AFM) est une méthode de caractérisation qui permet de cartographier la morphologie des couches minces. Le principe est le suivant : une pointe - dont le rayon de courbure va du nanomètre à la dizaine de nanomètres - est fixée à un cantilevier relié à un piézoélectrique. Un faisceau laser envoyé sur le haut du cantilevier est réfléchi et détecté par des photodiodes. Le calcul du temps d'arrivée du laser permet de déterminer la déformation que subit le cantilevier suite aux irrégularités de la surface étudiée. Grâce à une boucle d'asservissement, l'échantillon se déplace très doucement sous la pointe pour balayer la zone d'étude tout en évitant d'endommager la pointe suite à un dénivelé trop brusque.

2 modes principaux existent :

- Le mode contact, où la pointe est en contact permanent avec la couche
- Le mode tapping, où le levier oscille pour faire tapoter la pointe sur l'échantillon

Le mode que j'ai eu l'occasion d'utiliser - et également le plus utilisé - est le mode tapping car il permet de ménager le substrat et l'échantillon. Le levier est soumis - grâce au piézoélectrique - à une oscillation de fréquence égale à sa fréquence de résonance - pour éviter des modes de résonances à plusieurs harmoniques. Lorsque la pointe s'approche de la surface, l'amplitude, la fréquence et la phase de l'oscillation varient. Ces données permettent de créer une réelle cartographie de la surface étudiée. La rugosité est déterminée par la RMS (Root mean square - écart type) de la composante Z. On peut également trouver la hauteur et le diamètre des pics et trous que l'on trouve sur la surface. Grâce à ces données, on peut remonter à une valeur de porosité :

$$p \leq \frac{\zeta_{trous} \cdot \overline{h_{trous}}}{(\zeta_{trous} + \zeta_{pics})(\overline{h_{trous}} + \overline{h_{pics}})} \quad (5)$$

2.6 Spectroscopie UV-Visible (INRS, Montréal)

La spectroscopie UV-Visible est une technique non-destructrice très utilisée pour l'étude des optiques des matériaux photosensibles, notamment leur domaine d'absorption et leur énergie de la bande interdite.

La spectrophotométrie UV-visible est une technique d'analyse qui se base sur la mesure de l'absorbance d'un milieu solide ou liquide à différentes longueurs d'ondes. Le spectre obtenu indique les variations de la densité optique en fonction de la longueur d'onde de la lumière traversant notre échantillon.

Le tracé de l'absorption en fonction de la longueur d'onde du faisceau incident nous permet de savoir à quelle longueur d'onde notre semi-conducteur est excité, et ainsi remonter, grâce au tracé du diagramme de Tauc, à la valeur du band-gap. L'expression de Tauc s'écrit ainsi :

$$\alpha(h\nu) = K(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (6)$$

Avec α le coefficient d'absorption de notre matériau, h la constante de Planck, K une constante dépendante du matériau, et ν la fréquence de la lumière incidente.

Les courbes de Tauc tracées en fonction de l'énergie d'excitation exprimée sont tracées, et la partie linéaire du tracé permet de remonter à la valeur du bandgap par extrapolation de la partie linéaire jusqu'à l'intersection avec l'axe des abscisses. Cette dernière donne la valeur du gap optique E_g .

2.7 Photoluminescence (INRS, Montréal)

Le principe de la photoluminescence est d'étudier la réémission de photons par notre échantillon une fois excité par irradiation.

La spectroscopie de photoluminescence continue est une technique de caractérisation non intrusive permettant de caractériser les centres optiquement actifs dans un matériau. Elle consiste à détecter et classer les différents types de réponses (inter-bandes, issues d'impuretés ou intra-bandes)[51].

La photoluminescence consiste donc en l'observation et l'étude des recombinaisons radiatives[52]. Ces recombinaisons se manifestent sur le spectre de PL comme un ensemble de raies caractéristiques des divers processus de recombinaisons radiatives qui se produisent dans l'échantillon. Cela nous donne des informations sur les différents modes de recombinaison ainsi que sur la séparation des paires électrons-trous. Il est également possible de faire une analyse temporelle pour estimer la durée de vie des photons réémis suite à l'excitation initiale[53]. Cela nous donne ainsi des informations sur le temps de recombinaison des porteurs de charge, donnée essentielle en photocatalyse.

2.8 Cellule de caractérisations photo-électrochimique (IEM, Montpellier)

La figure 12 montre le schéma de principe de la cellule photoélectrochimique qui sera la seule méthode de caractérisation fonctionnelle tout au long de notre travail.

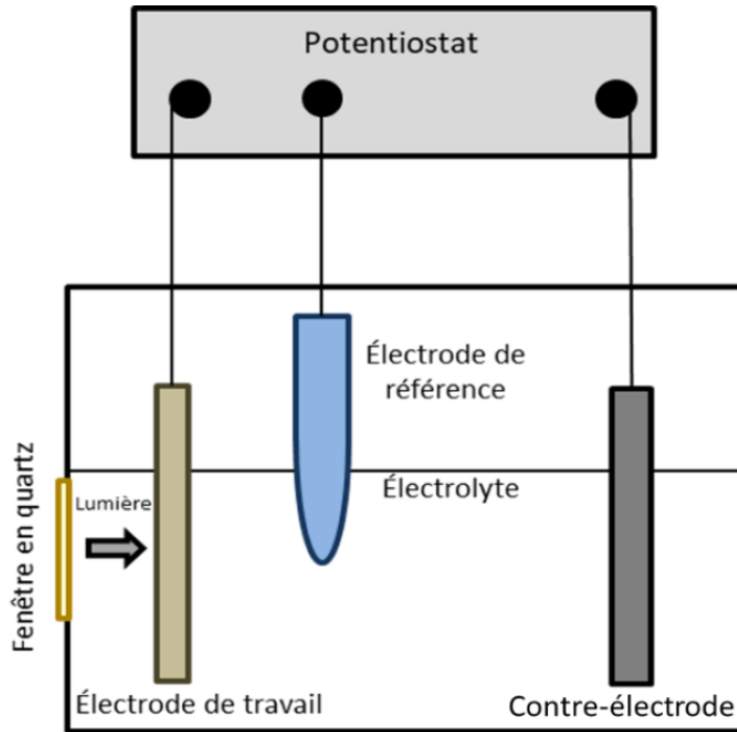


FIGURE 12 – Schéma de principe de la cellule photo-électrochimique

Le schéma de principe de notre cellule est présenté en figure 12. Elle est composée d'une électrode de travail, d'une contre électrode et d'une électrode de référence (électrode Ag/AgCl saturée en KCl) toutes trois plongées dans un électrolyte acide. L'électrode de référence permet de rapporter tous les potentiels mesurés à un potentiel fixe (0,197 V vs. ERH, Électrode Réversible à Hydrogène).

Notre électrode de travail est l'échantillon de TiO₂ ou N-TiO₂ déposé sur ITO. La présence de l'ITO est primordiale pour permettre le contact électrique et la récupération du courant. La contre-électrode est en carbone vitreux, de dimension supérieure à celles de l'électrode de travail. Ceci étant dans le but de ne pas avoir la contre électrode comme limitant dans les processus électrolytiques ayant lieu dans la cellule. Les électrodes sont connectées à un potentiostat par des fils d'or, en prenant garde de ne pas les faire tremper dans l'électrolyte afin d'éviter l'interférence de leur réponse électrochimique.

L'électrolyte, H₂SO₄ 0,5 M, est préparé par dilution à partir d'une solution mère 100% H₂SO₄ dans de l'eau MilliQ ultrapure (18 MΩ). Cet électrolyte subit ce qu'on appelle un dégazage (ajout d'Argon dans la solution pendant une dizaine de minutes) afin d'éliminer l'oxygène dissous dans la solution. En effet, le dioxygène présent dans l'électrolyte pourrait se réduire durant l'expérience et donc perturber le résultat.

2 lampes différentes sont utilisées pour les analyses photo-électrochimiques : une lampe visible de 150W (λ à 400 nm) et une lampe UV-A de 75 W (λ 355-365 nm) situées à 10 cm de la surface de nos échantillons. La cellule est enfin recouverte d'un cache opaque afin de pouvoir négliger la contribution de la lumière ambiante dans nos expériences.

Cette cellule sera le siège de 4 caractérisations électrochimiques distinctes :

1. Voltammétrie cyclique
2. Voltammétrie linéaire
3. Spectroscopie d'impédance
4. Photocourant

Chacune de ces caractérisations aura lieu sous illumination visible, UV et dans le noir afin de pouvoir séparer les différentes contributions, intrinsèques au matériau ou issues des photons.

2.8.1 Voltammétrie linéaire et cyclique

Les mesures de voltammétrie consistent tout simplement à l'application d'une tension E entre l'électrode de travail et la contre électrode. Dans le cas de la voltammétrie linéaire, cette tension va varier linéairement entre 2 bornes en potentiel, tandis que pour la voltammétrie cyclique, cette consigne en tension va se répéter plusieurs fois (exemple : début d'expérience à 0V, montée jusqu'à 1V, redescende à 0V, etc..).

La voltammétrie consiste donc tout simplement à mesurer le courant naissant de cette application de tension. Les courbes courant-tension obtenues sont appelées des voltammogrammes.

Les différents pics sur les voltammogrammes cycliques nous renseignent sur l'intensité et la rapidité des réactions d'oxydation et de réduction dans l'électrolyte[54]. Le caractère répétitif de l'application en potentiel nous permet également d'apprécier qualitativement la stabilité de la couche déposée[55].

Pour ce qui est de la voltammétrie linéaire, elle nous permet surtout d'apprécier à partir de quel potentiel les réactions ont lieu[56]. En prenant pour référence le potentiel d'oxydation de l'eau ou de réduction protonique, plus le potentiel à partir duquel l'échantillon étudié est siège de réactions d'oxydoréduction, plus il est efficace.

Dans le cadre de notre travail, une première expérience de voltammétrie cyclique a été réalisée entre 0 et 1V (tensions ramenées à l'électrode de référence Ag/AgCl sat. KCl) à une vitesse de balayage de 20mV/s et une seconde a été réalisée de 1 à 2V.

En voltammétrie linéaire, les bornes de potentiel ont été fixées entre -1 et 2.5 V, pour une vitesse de balayage de 20mV/s.

Toutes ces expériences ont été réalisées dans le noir, sous illumination visible et sous lumière UV.

2.8.2 Spectroscopie d'impédance

La spectroscopie d'impédance électrochimique consiste à étudier la réponse du système suite à une perturbation. Dans notre cas, cette perturbation est un signal alternatif de faible amplitude.

Au cours de nos travaux, le signal est un signal en tension sinusoïdale (moyenne 0 V et amplitude 10 mV), sur une gamme de fréquence allant de 1 000 000 à 0,1Hz.

À chaque fréquence, le couple de valeurs courant-tension permet de calculer une impédance complexe. Les résultats sont tracés sur un diagramme de Nyquist où on représente l'opposé de la partie imaginaire de l'impédance complexe en fonction de la partie réelle de l'impédance complexe sur l'ensemble des fréquences.

La variation de la fréquence du signal appliqué justifie l'intérêt de cette technique. En effet, l'imposante gamme de fréquences sur laquelle on travaille permet de différencier les processus réactionnels lents des processus rapides. À haute fréquence, seuls les processus rapides sont visibles, et les processus lents apparaissent au fur et à mesure que la fréquence appliquée diminue[56, 54].

Dans notre cas, le paramètre tiré de la courbe d'impédance sera la résistance de transfert de charge à l'interface entre l'électrode de travail et électrolyte. Cette résistance, obtenue par extrapolation de l'impédance complexe à haute fréquence, nous renseigne sur la mobilité de porteurs de charge[56, 55].

2.8.3 Photocourant

Le principe de la mesure de photocourant est très simple. Toujours dans la cellule photoélectrochimique, l'électrode de travail étudiée est soumise à l'application d'un potentiel à un point de fonctionnement connu (1V continu dans notre cas) et éclairée par une source lumineuse intermittente. Le but de cette mesure est d'observer le comportement dynamique du matériau, et permet notamment d'évaluer si les charges se recombinent rapidement. Le courant est mesuré et normalisé selon la surface effective plongée dans l'électrolyte. Cette expérience est réalisée sous illumination visible ou UV.

3 Préparation des photo-catalyseurs

3.1 Stratégie de travail

Le TiO_2 , un des photocatalyseurs les plus étudiés en matière de dégradation des produits organiques et production d'hydrogène, possède de très bonnes propriétés électroniques et catalytiques, une bonne bio-compatibilité, coûte peu cher et n'est pas toxique[5, 55, 57, 35, 57]. Cependant, son activité photocatalytique est principalement confinée à la plage UV, qui ne représente que 5% de l'énergie solaire. De nombreux efforts ont été entrepris pour étendre la réponse photocatalytique du TiO_2 des rayons Ultra-Violets au Visible, parmi eux, le dopage non-métallique est au coeur de notre travail. Cependant, ce TiO_2 modifié présente toujours une absorption de lumière limitée et pose des problèmes de photocorrosion, de manque de stabilité thermique ou encore d'utilisation de métaux lourds, toxiques, ou non respectueux de l'environnement.

Il est prouvé que le $TiO_{2-x}N_x$ est a un bandgap plus faible que le TiO_2 , ce qui conduit à une activité photocatalytique accrue sous irradiation par le Soleil[46, 22, 39, 40, 39, 58, 59]. Il semblerait donc qu'une couche mince dopée à l'azote, soumise à un rayonnement Solaire, serait un dispositif intéressant remédiant aux limites de la photocatalyse au TiO_2 dans les procédés de photoélectrolyse de l'eau.

Parmi les matériaux étudiés pour l'hétérojonction, on trouve le $BiVO_4$ [60], un matériau peu coûteux et largement disponible, qui est l'un des semi-conducteurs réagissant le plus à la lumière visible, en raison de son bandgap étroit (2.4 eV)[60], et a suscité par conséquent un intérêt non négligeable en vue d'applications de photocatalyse[61, 55]. À ce jour, la performance photocatalytique du $BiVO_4$ reste limitée, principalement en raison de la recombinaison très rapide des porteurs de charge[61].

Au vu de la bibliographie étudiée en partie 1.3.5, nous avons décidé de nous intéresser au TiO_2 déposé par PLD de la manière suivante :

Dans un premier temps, le TiO_2 a été déposé en tant que tel en maximisant du mieux possible le contrôle de la phase, la porosité et le taux de dépôt. Ce travail a été mené intégralement à l'INRS au cours de l'année 2019. Le travail sur la porosité est particulièrement important car il permet par la suite de maximiser la surface effective des dispositifs. Cette première étape est essentielle afin de pouvoir espérer créer des dispositifs photocatalytiques plus complexes par la suite.

Ensuite, le dopage du TiO_2 par l'Azote a été étudié, afin de déterminer quelles conditions de dépôt permettent d'obtenir des couches minces de $TiO_{2-x}N_x$ avec un bandgap[46, 62, 63, 59, 64] et une vitesse de recombinaison électrons/trous les plus faibles possibles[65, 66, 67, 68, 43], et étudier l'effet de ces caractéristiques sur le pouvoir de décontamination par photocatalyse[39, 66]. Cette étude a été faite en proportion d'ajout de dopant dans la chambre de PLD. Ce travail a également été mené à l'INRS durant l'année 2019. La connaissance des conditions pour déposer les couches que l'on souhaite a été primordiale pour pouvoir déposer différentes couches de même épaisseur à la même pression. Cela nous garantit d'avoir des surfaces actives et des porosités équivalentes pour chaque échantillon.

Armé de ces connaissances sur les manières de déposer le TiO_2 et le $TiO_{2-x}N_x$, un dispositif photocatalytique innovant a été développé : un échantillon composé de 6 sous-couches en gradient de dopage. Le but de ce dispositif, qui sera développé plus bas, est

principalement de capter un maximum de photons, et de créer des niveaux énergétiques entre la bande de valence et de conduction du TiO_2 . Ainsi, le cheminement que prendront les électrons frappés par des photons sera beaucoup plus simple que si il n'y avait pas de "marche".

Ces différents échantillons, TiO_2 , $TiO_{2-x}N_x$ et le gradient de dopage, ont donc été déposés par PLD et caractérisés structurellement (MEB, XRD, XPS) à l'INRS, puis caractérisés fonctionnellement (Voltammétrie cyclique, linéaire, photocourant, impédance) par mes soins à l'IEM.

Il parait alors intéressant d'étudier les possibilités offertes par l'hétérojonction $TiO_2 - BiVO_4$, étendant la gamme de rayons absorbés par notre dispositif photocatalytique et facilitant la séparation des paires électrons-trous[69, 70]. Le dopage au N du TiO_2 parait aussi comme étant une méthode d'amélioration intéressantes.

Au vu de la bibliographie étudiée en partie 1.3.5, nous avons décidés de nous intéresser au TiO_2 de la manière suivante : Dans un premier temps, le TiO_2 a été optimisé en tant que tel en maximisant du mieux possible le contrôle de la phase, la porosité et le taux de dépôt. Le travail sur la porosité est particulièrement important car il permettra par la suite de maximiser la surface de contact entre TiO_2 et $BiVO_4$. Cette première étape est essentielle afin de pouvoir espérer créer des dispositifs photocatalytiques plus complexes par la suite.

Ensuite, le dopage du TiO_2 par l'Azote sera étudié, afin de déterminer quelles conditions de dépôt permettent d'obtenir des couches minces de $TiO_{2-x}N_x$ avec un bandgap[46, 62, 63, 59, 64] et une vitesse de recombinaison électrons/trous les plus faibles possibles[65, 66, 67, 68, 43], et étudier l'effet de ces caractéristiques sur le pouvoir de décontamination par photocatalyse[39, 66].

Enfin, l'hétérojonction $TiO_2 - BiVO_4$ sera étudiée afin d'observer l'effet de l'ajout du $BiVO_4$ sur le rendu quantique, le taux de recombinaison, et la stabilité du photocatalyseur.

La stratégie de travail est résumée dans la figure 13.

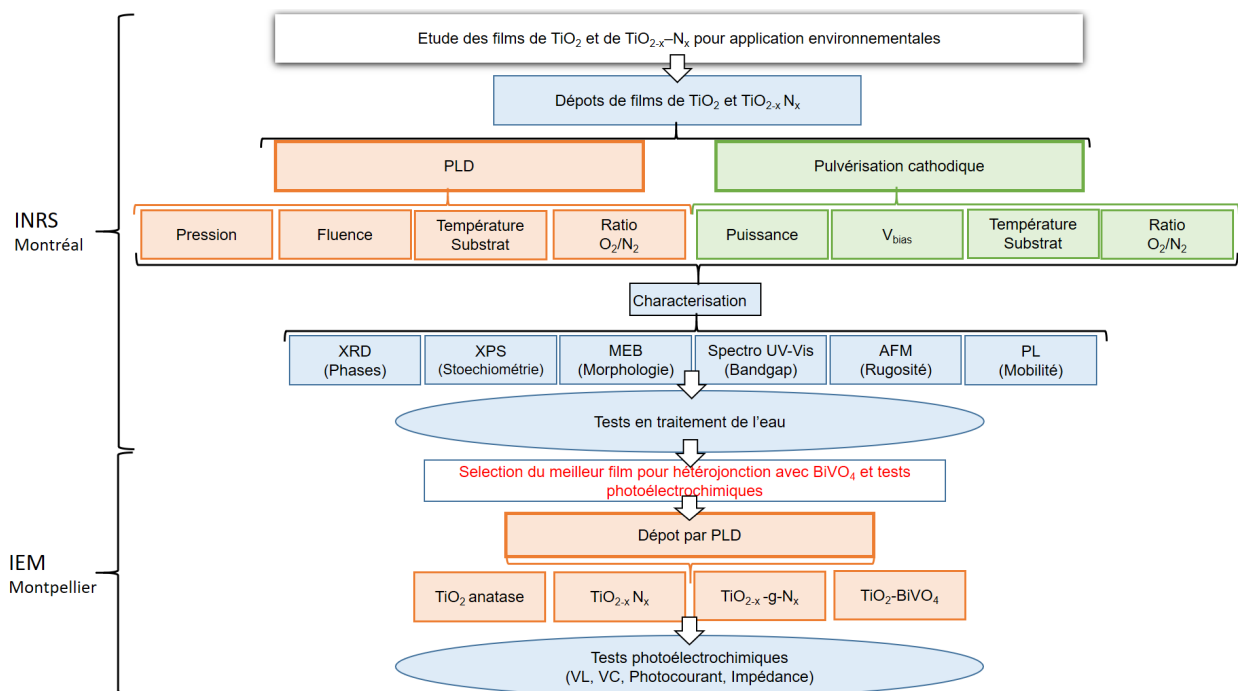


FIGURE 13 – Plan de travail suivi durant la maîtrise

3.2 TiO_2 anatase

Pour commencer, nous étudions donc les manières d’obtenir du TiO_2 anatase et poreux de façon systématique.

3.2.1 Ablation Laser Pulsé

Afin d’évaluer l’effet du temps de dépôt sur l’épaisseur et la cristallinité de TiO_2 , les conditions de dépôt sont fixées selon les valeurs indiquées dans la Table 1. Le seul paramètre varié fut ainsi la durée de dépôt (9, 18 et 27 min).

TABLE 1 – Conditions expérimentales PLD : TiO_2 anatase

Cible	Ti
Fluence	$4 J.cm^{-2}$
Pression de base	1.4 mTorr
Température du substrat	350 deg C
Pression O2	37.5 mTorr
Distance Substrat-cible	6.5 cm
Fréquence laser	10 Hz
Nombre de pulses	$\in \{ 5400 , 10\ 800, 16\ 200 \}$

Comme le montre la Figure 14, les profils XRD du TiO_2 préparé avec les conditions en Table 1 sont compatibles avec la phase de TiO_2 anatase pure (JCPDS 21-1272). L'intensité des pics anatases augmente avec la durée de déposition. Ce résultat est très encourageant dans la mesure où la phase anatase est celle ayant le meilleur potentiel photocatalytique[11].

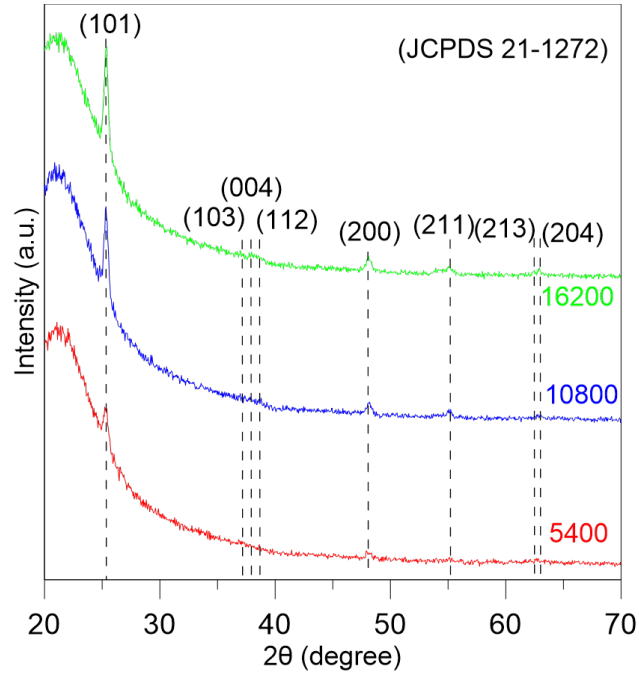


FIGURE 14 – Pics de diffraction correspondant aux conditions de la Table 1

Les études à l'aide du SEM ont elle, comme indiqué précédemment, servi principalement à déterminer l'épaisseur des couches déposées, mais également à analyser succinctement la porosité. Une étude sur l'épaisseur de couche en fonction du nombre de pulses laser a donc été réalisée, étude dont les résultats sont en Figures 15 et 16.

La Figure 15 montre que l'on a respectivement déposé 20 et 50 nm, pour les durées 9 et 18 minutes. Ces épaisseurs très fines ouvrent la possibilité de créer des couches germes pour la croissance de nano-rods de TiO_2 [71]. En effet il a été démontré que des couches très fines de TiO_2 permettent d'améliorer de façon significative l'adhésion des colonnes de TiO_2 déposées après coup, augmentant donc la durée de vie du photocatalyseur[39, 16, 72].

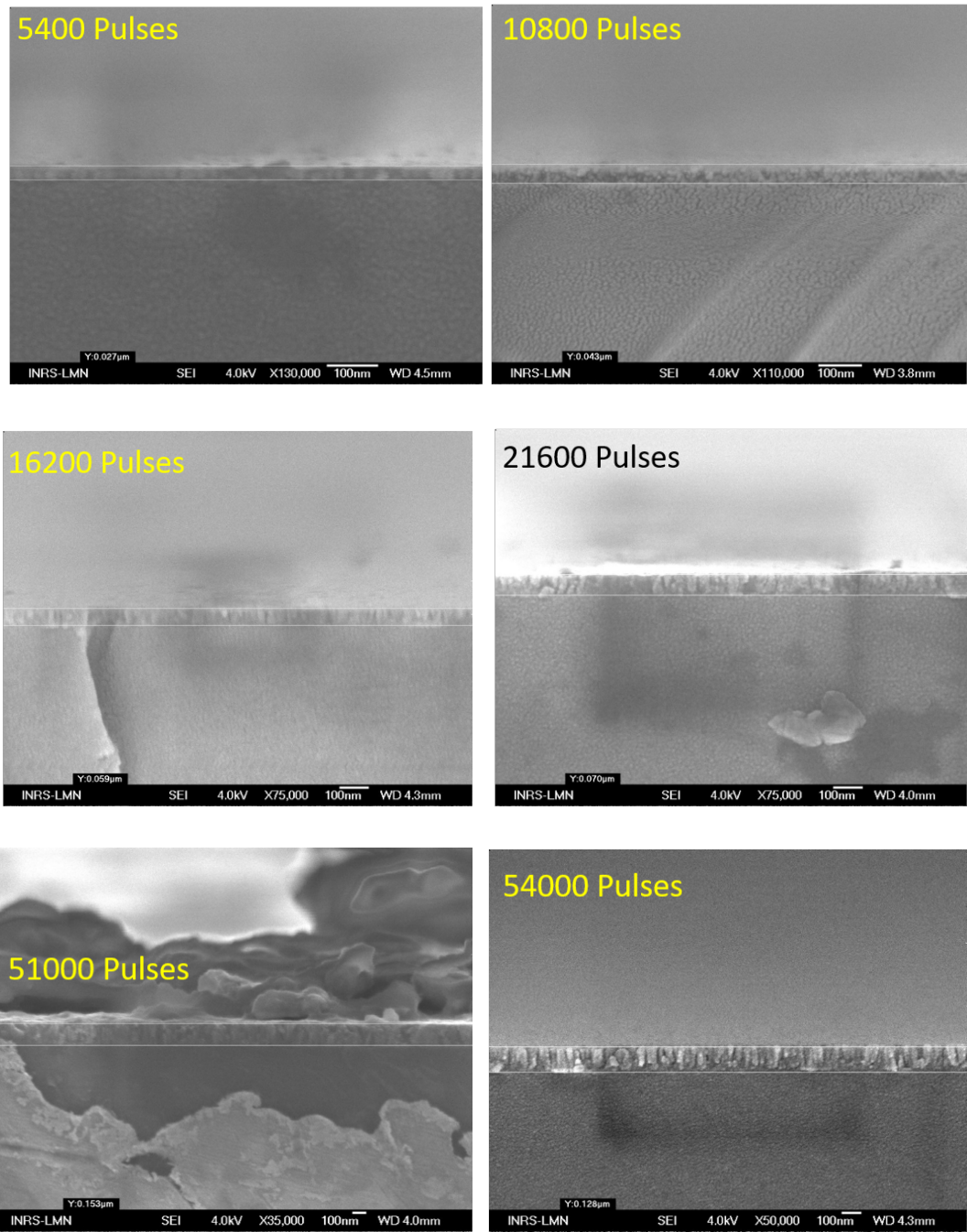


FIGURE 15 – Détermination de l'épaisseur en fonction du nombre de pulses

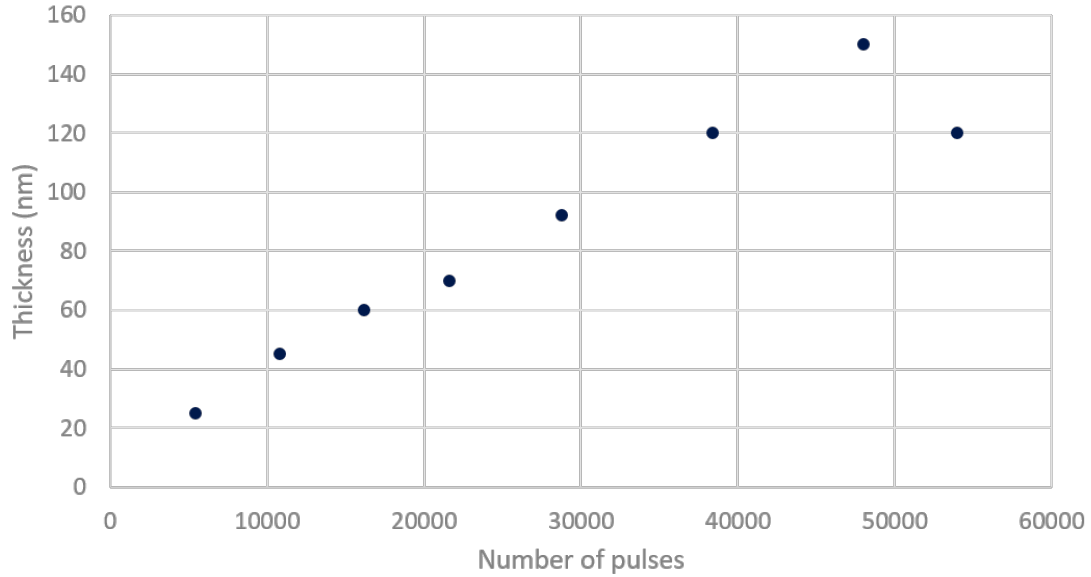


FIGURE 16 – Épaisseur en fonction du nombre de pulses, déterminé avec la Figure 15

La figure 16 montre qu'un dépôt de 18 minutes (10 800 pulses) crée une couche mince d'environ 35 nm, qui peut être utilisée comme couche de germination pour une croissance bien alignée de nano-tiges de TiO_2 .

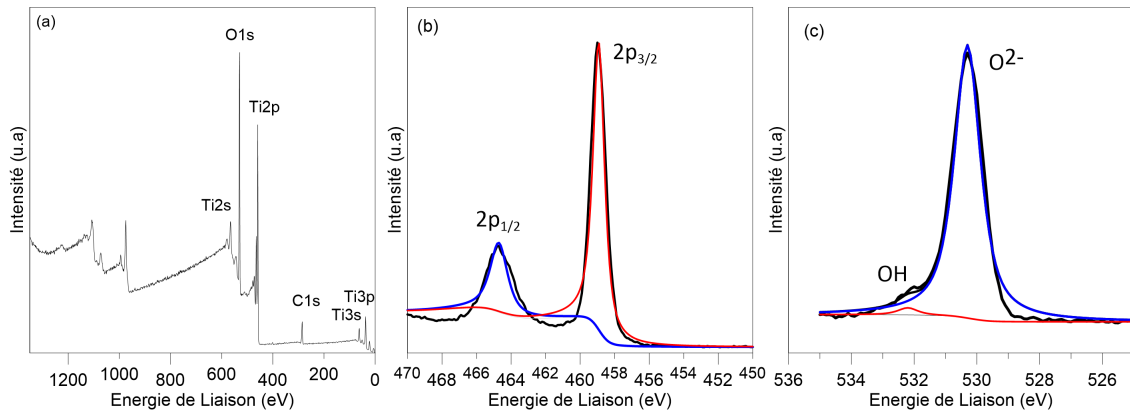


FIGURE 17 – Survol XPS du TiO_2 préparé avec les conditions de la table 1 (a) spectre haute résolution des pics Ti $2p_{3/2}$ et $2p_{1/2}$ (b) spectre haute résolution de O1s (c)

Les spectres XPS du TiO_2 préparé avec les conditions de la Table 1 sont présentés à la figure 17. Le spectre d'étude du TiO_2 contient les pics Ti2p et O1 de la contamination par le dioxyde de titane et le carbone. Les groupes Ti^{3+} et Ti^{4+} sont situés à des énergies de liaison respectives de 457/462 eV et 464,8/459 eV, comme illustré à la figure 5 (b). Les O1 du film de TiO_2 sont représentés sur la figure 5 (c), indiquant un pic à 530,3 eV et un épaulement situé du côté des énergies de liaison supérieures, correspondant respectivement à $O-2$ et à OH. Au moyen du logiciel CasaXPS, on peut déduire de ces spectres les proportions de chaque atome qui nous intéresse, soit le titane et l'oxygène, afin de confirmer le respect de la stoechiométrie

de TiO_2 . On trouve donc Ti_{2p} à 27 % at et O_{1s} à 69% at, soit un rapport de 2.5 pour 1, ce qui implique une sur-représentation d'oxygène, ce qui diminue l'activité photocatalytique[13]. Des contaminations carbonées, qui représentent 4% at d'impuretés, complètent la listes des atomes présents dans notre échantillon de TiO_2 .

Par la suite, une cible de TiO_2 a été utilisée afin d'étudier l'effet de la pression sur la porosité de la couche déposée. Pour rappel, plus notre couche sera poreuse, plus l'efficacité photocatalytique sera bonne, car plus de photons pourront être captés.

TABLE 2 – Conditions expérimentales PLD : Etude de porosité avec Cible TiO_2

Cible	TiO_2
Fluence	$4 J.cm^{-2}$
Température du substrat	$350^\circ C$
Pression O2	$\in \{ 2, 5, 10, 50 \}$ mTorr
Distance Substrat-cible	6.5 cm
Fréquence laser	10 Hz
Nombre de pulses	21 000

Une analyse XRD préalable a été réalisée afin de confirmer que le TiO_2 déposé est bien de phase majoritairement anatase. La figure 18.(a) montre qu'à basse pression, des pics caractéristiques du Rutile sont détectés. Cela est dû au fait que la cible est initialement composée de TiO_2 en phase Rutile. On remarque bien que les pics du rutile disparaissent graduellement avec l'augmentation de pression.

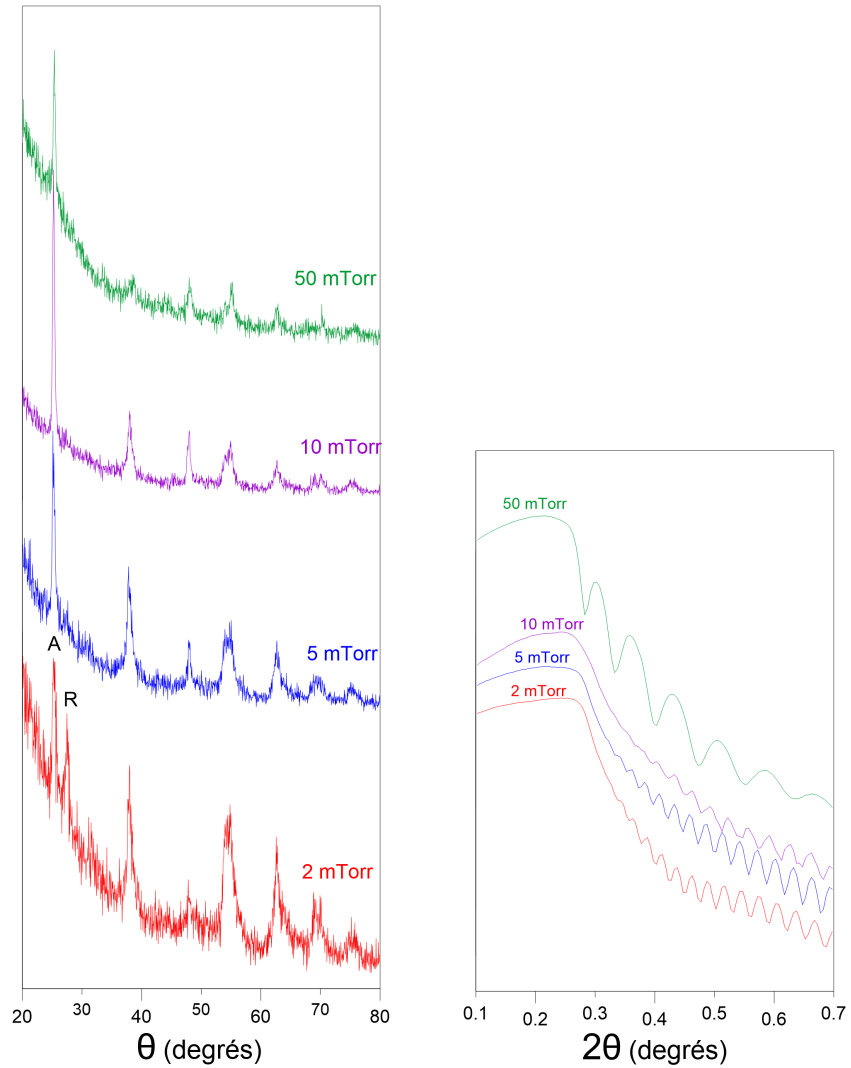


FIGURE 18 – Spectres XRD (a) et XRR (b) correspondant aux conditions de la Table 2

La mesure de densité par XRR, indiquée en Figure 18 confirme qu'une augmentation en pression mène à une augmentation de la porosité. La densité du TiO_2 déposé à 50 mTorr descend jusqu'à $3.55g.cm^{-3}$, ce qui correspond à 90% de la densité théorique du TiO_2 anatase, ce qui est un résultat encourageant au vu des faibles pressions étudiées et des capacités de la PLD IPEX. Une étude plus poussée en gamme de pression sera présentée en Partie 3.3.

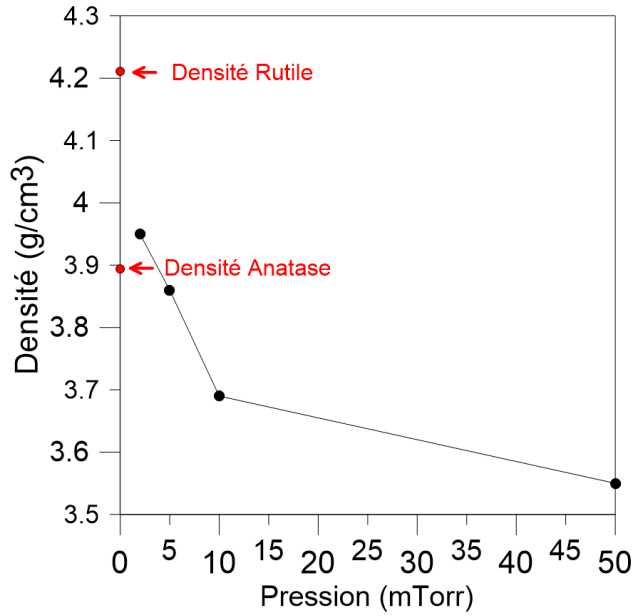


FIGURE 19 – Densités calculées à partir de la Figure 18.(b)

Des mesures optiques ont également été réalisées sur nos couches de TiO_2 pristine déposées par PLD. La figure 20 montre les mesures d'absorption UV-Visible et le diagramme de Tauc résultant. Étant donné que le TiO_2 est un semi-conducteur, on choisit $r = 2$. Ainsi, on trouve que notre bandgap vaut 3.22 eV, ce qui correspond bien au bandgap de la phase anatase, évalué à $\sim 3.2eV$

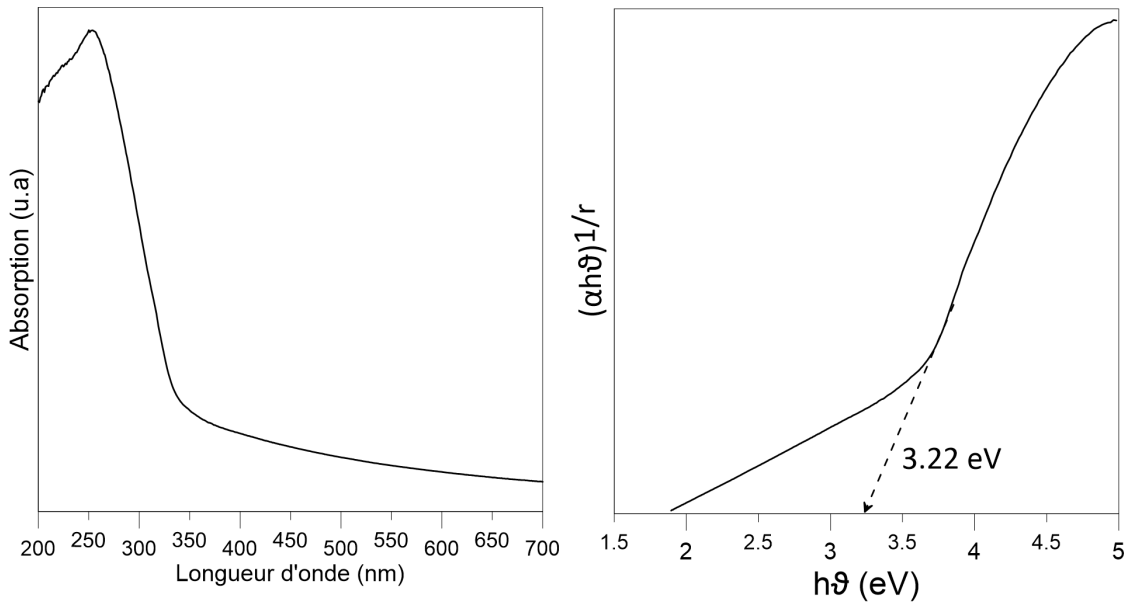


FIGURE 20 – Mesures d'absorption UV-Visible du TiO_2 déposé selon la Table 1 (a) et Tauc-plot correspondant (b)

Des mesures de voltammétries cycliques, linéaires, et de photocourant ont également été réalisées afin d'observer qualitativement l'évolution de l'intensité des réaction d'oxydo-réduction ayant lieu en surface de notre échantillon de TiO_2 selon différentes illuminations.

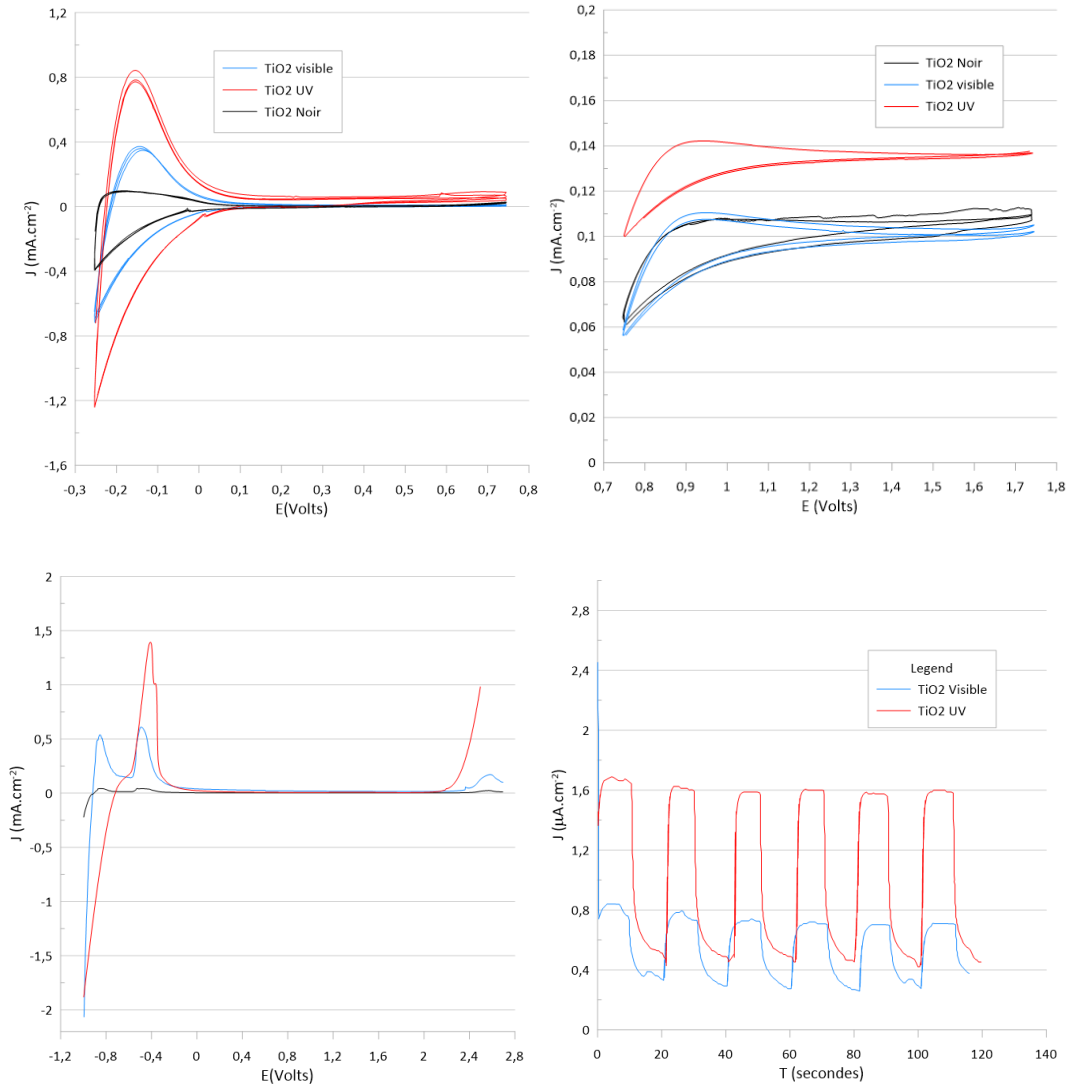


FIGURE 21 – Voltammogrammes cycliques de 0 à 1V (a), de 1 à 2V (b), voltammogramme linéaire de -1 à 2,5V (c) (sans illumination en noir, visible en bleu et UV en rouge) et photocourant (d) du TiO_2

La figure 21 (a) montre qu'entre 0-1V et 1-2V, la hiérarchie d'excitation lumineuse Noir-Visible-UV est respectée. Les courants sont tous très faibles, en dixièmes de mA, ce qui nous permet de conclure que le TiO_2 pur n'a pas une bonne activité photocatalytique. En figure 21 (b), on remarque bien que l'UV est la seule excitation lumineuse à réellement stimuler, du fait du bandgap trop élevé du TiO_2 pur. Aucune réaction d'oxydoréduction n'est observable aux potentiels habituels, mais en (b), on remarque tout de même une forte montée en courant aux alentours de -0.2V, et ce pour les 3 illuminations.

Cette montée en courant s'explique par le phénomène de band-bending évoqué en 1.2.2, l'accumulation des charges permettant l'équilibre des niveaux de Fermi prend fin avec un flux électronique correspondant à la montée en potentiel.

La voltammétrie linéaire s'interprète de manière similaire, à la différence qu'au vu des forts potentiels appliqués, on remarque 3 zones bien distinctes : 2 branches, représentant l'oxydation et la réduction de l'électrolyte, et un domaine au courant nul appelé domaine d'électroactivité du solvant.

Pour ce qui est du photocourant, la hiérarchie Visible-UV est encore respectée avec des courants qui restent extrêmement faibles. On peut constater que la descente lors de l'arrêt de l'illumination est très abrupte, ce qui suppose une recombinaison de charges très rapide. Malgré cela, on note tout de même que les courants maximums restent très stables, ce qui est un résultat encourageant pour la suite.

Nous avons donc pu trouver une méthode permettant d'obtenir du TiO_2 anatase de façon systématique par PLD. Les mesures XRD montrent qu'un bon contrôle de la phase est possible grâce à un ajustement en température et pression, et ce quelle que soit la cible (Ti ou TiO_2).

Les mesures de réflectométrie ont montré qu'il est très facile d'obtenir des films de densité inférieure à celle du TiO_2 bulk, et ce bien que cette première étude ait été faite dans une gamme de pression relativement faible.

Les mesures UV-Visible ont quant à elles confirmé les craintes évoquées en partie 1.3.3 concernant la valeur de bandgap trop haute pour exploiter les rayons de lumière visibles du Soleil. Des mesures de Photoluminescence ont également été réalisées, mais il ne fait pas sens de les montrer seules, elles seront présentes en Partie 3.3.

Les mesures photoélectrochimiques ont confirmé le manque d'activité général de TiO_2 pristine, dans le noir et sous illumination visible

3.3 $TiO_{2-x}N_x$

Parmi tous les éléments non métalliques, il a été prouvé que l'azote est l'un des dopants les plus efficaces pour le photocatalyseur TiO_2 . L'étude de l'incorporation de N dans TiO_2 a démarré en 2001 avec Asahi et al. qui découvrent que le TiO_2 dopé à l'azote avait une meilleure activité photocatalytique, plus précisément une meilleure photodégradation du bleu de méthylène sous irradiation de lumière visible.

De nombreux calculs théoriques et expériences ont démontré et confirmé que N est l'un des candidats dopants les plus prometteurs pour le décalage vers le rouge du bord d'absorption, notamment parce qu'il n'y a pas de problèmes de corrosion photonique qu'on pourrait avoir avec des métaux, la taille des atomes est semblable, son énergie d'ionisation est faible, et c'est un atome stable.

L'incorporation de l'azote dans le réseau TiO_2 conduit à la formation d'un nouvel état énergétique à mi-chemin entre la BC et la BV, c'est-à-dire une bande N 2p au-dessus la bande de valence de O2p, qui finit par réduire la bande interdite du TiO_2 et déplace l'absorption optique vers la région de la lumière visible.

Par conséquent, il est possible pour l'électron de migrer de la bande de valence à la bande de conduction lors de l'absorption de la lumière visible, ce qui conduit à l'activité lumineuse visible du TiO_2 dopé à l'azote. Les électrons dans la bande de conduction s'accumulent à la surface du catalyseur, puis sont ensuite piégés par l'oxygène, soit dissous dans l'eau ou dans l'atmosphère, pour donner des espèces très oxydantes, comme les anions radicaux superoxyde et les radicaux hydroxyle. Les trous générés dans la BV sont balayés par les ions OH pour générer des espèces hautement oxydantes, telles que les radicaux hydroxyles (HO), tous ces radicaux sont très réactifs.

Le dopage à l'azote induit des améliorations significatives de la capacité d'absorption optique et de dégradation photocatalytique du TiO_2 dans la région de la lumière visible. Mais il faut tout de même nuancer, car il existe 2 modes de dopages distincts, substitutionnel ou interstitiel.

Le débat sur le mécanisme de dopage le plus efficace est toujours en cours à l'heure actuelle. Le dopage substitutionnel entraîne une modification de la surface par la fixation de l'azote par des forces d'interactions, telles que les interactions dipôle-dipôle, van der Waals, ou les interactions électrostatiques. Le dopage interstitiel quant à lui affecte la structure du réseau du TiO_2 dopé à l'azote.

Le dopage substitutif réduit la bande interdite (3,06 eV) mais dans une moindre mesure que le dopage interstitiel (2,46eV). La localisation du dopage azoté dans le TiO_2 est essentielle pour son comportement en tant que photocatalyseur, mais il existe une controverse quant à la position la plus bénéfique. De nombreux rapports ont montré qu'une combinaison de substitution et de dopage interstitiel se produit généralement lors du dopage azoté des réseaux TiO_2 , et c'est également ce qu'on a pu observer à l'INRS.

Valentin et al. et Gao et al. ont étudié l'incorporation substitutionnelle du TiO_2 par méthode de dépôt mécanicochimique et en ont détaillé les mécanismes : pour ce qui est de la substitution, l'atome de N remplace O dans le réseau TiO_2 et montre des états d'oxydation positif, comme par exemple NO^- , NO_2^- , et NO_3^- . Les réponses en lumière visible pour le TiO_2 anatase dopé à l'azote substitutionnel provenaient d'états localisés N 2p occupés, qui étaient légèrement supérieurs au maximum de la VB.

La liaison N-O montrait des états localisés de la liaison II . Les deux états de liaison ont été trouvés dans le niveau d'énergie profond et se trouvaient en dessous du sommet de la bande O 2p. Les deux autres états d'anti-liaison ont été trouvés situés au-dessus de la bande O 2p. En d'autres termes, les états localisés étaient responsables de l'excellente absorption optique lorsque l'atome N était situé au site de substitution. Au contraire, le site interstitiel pour le dopage N a eu des effets désavantageux sur la réaction photocatalytique en raison du piégeage du trou.

De plus, l'amélioration de la séparation des charges a été attribuée à la formation d'un amas paramagnétique $[\text{O} - \text{Ti}^{4+} - \text{N}_2 - \text{Ti}^{4+} - \text{VO}]$. La lacune d'oxygène de surface induite par le traitement sous vide a piégé l'électron et a favorisé la génération d'un radical anion super oxygène qui était une espèce active nécessaire dans le processus photocatalytique.

Les modèles de la bande d'énergie interdite prédisent également que le N substitutif génère des états profonds entre la BC et la BV juste au-dessus du sommet de la VB en raison du mélange des orbitales N 2p et Ti 3d, tandis que c'est tout l'inverse pour le N interstitiel, qui lui crée des états peu profonds. Habituellement, le dopage à l'azote est associé à la formation de vides d'oxygène et d'électrons pour maintenir la neutralité du réseau. De ce point de vue, il a été suggéré que la présence de vides d'oxygène supplémentaires pourrait être le facteur clé permettant d'obtenir de meilleures performances photocatalytiques, ce qui entraîne un décalage vers le rouge du bord de la bande d'absorption en raison d'un décalage positif du VB et améliore l'injection d'électrons et la séparation des charges.

3.3.1 Ablation Laser Pulsé

Comme évoqué en partie 3.1, la suite de notre étude consiste à étudier la modification du TiO_2 par dopage à l'Azote.

TABLE 3 – Conditions expérimentales PLD : $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_2$

Cible	Ti
Fluence	4 J.cm^{-2}
Pression de base	1.4 mTorr
Température du substrat	350 deg C
Pression totale	37.5 mTorr
Distance Substrat-cible	6.5 cm
Frequence laser	10 Hz
Nombre de pulses	10 800
Ratio $\frac{\text{N}_2}{\text{N}_2+\text{O}_2}$	$\in [10 : 100]$

Tout d'abord, les mesures XRD ont permis de confirmer que, malgré la présence de N_2 dans l'enceinte, on ne perd pas la phase anatase des couches déposées (Figure 22), bien que les pics diminuent en intensité au fur et à mesure de l'ajout de N_2 dans l'enceinte, à épaisseur égale. Aucun autre pic lié à l'apparition de N n'est visible, cependant, un léger shift du pic (101) vers les angles plus faibles est apparu, comme on peut le voir en Figure 22. En effet, le rayon de l'atome N étant supérieur à celui de O, le pic (101) se décale légèrement vers les angles faibles, confirmant l'incorporation de N dans la maille de TiO_2 .

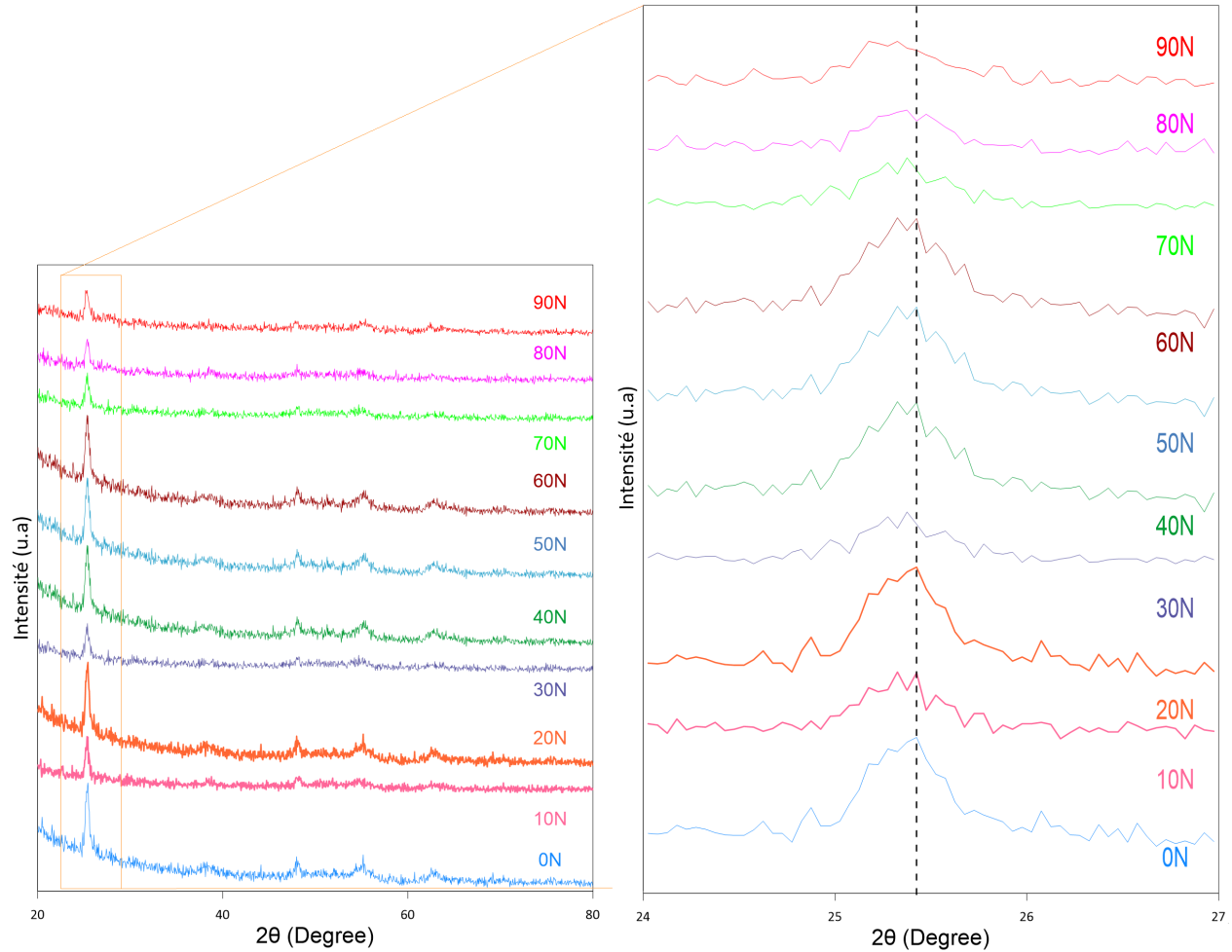


FIGURE 22 – XRD du $TiO_{2-x}N_x$ pour différentes valeurs du ratio $\frac{N_2}{N_2+O_2}$ (a), vue agrandie sur les pics (101) (b)

La composition des films a été étudiée par XPS. Cette étude permet de confirmer ou non la présence du dopant N dans la maille du TiO_2 , soit en tant que dopant interstitiel (l'atome dopant s'ajoute à la maille), soit en tant que dopant substitutionnel (l'atome dopant remplace un atome de la maille élémentaire).

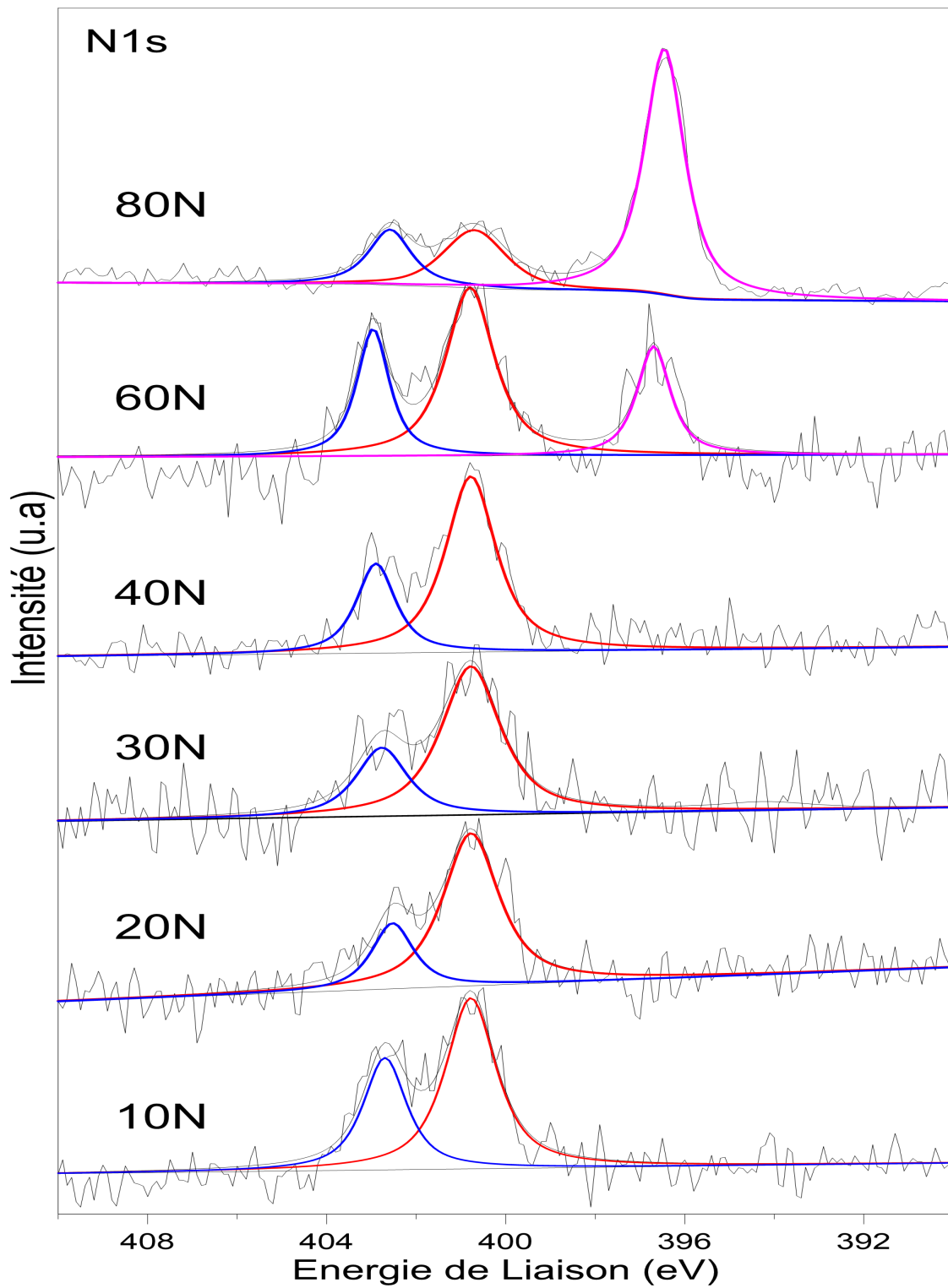


FIGURE 23 – XPS du $TiO_{2-x}N_x$ pour différentes valeurs du ratio $\frac{N_2}{N_2+O_2}$

La figure 22 présente les spectres XPS des pics N1s des couches minces déposées avec un ratio $\frac{N_2}{N_2+O_2}$ compris entre 10 et 80%. On note l'apparition d'un pic à 396 eV à partir d'une proportion supérieure à 50%. Ces pics sont liés à l'incorporation de N dans la structure de TiO_2 [40]. Asahi ont conclu que le seul dopage structural (396 eV) entraînait une augmentation de l'activité photocatalytique. La difficulté apparente pour l'obtention de l'incorporation de N dans nos couches est due à la réactivité beaucoup plus élevée de Ti vis-à-vis de l'oxydation par rapport à N[39].

Ces mesures, réalisées après etching à l'Argon permettent de remonter au pourcentage d'impuretés N implantées dans la structure TiO_2 . Ce pourcentage est indiqué en figure 24.

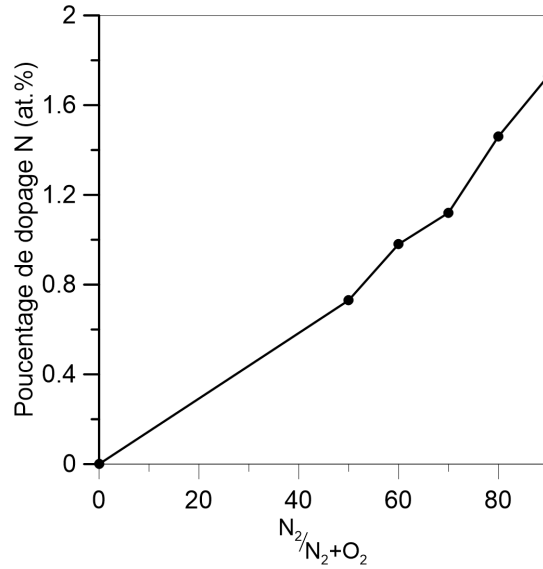


FIGURE 24 – Pourcentage d'impuretés N implantées dans la couche de TiO_2 en fonction du ratio de gaz

On en vient finalement aux mesures optiques qui vont déterminer si le dopage N par PLD a réellement créé des couches de $TiO_{2-x}N_x$ avec un bandgap inférieur aux 3.22 eV de la figure 20, et une meilleure mobilité/durée de vie des porteurs de charge.

La figure 25 montre les mesures d'absorption UV-Visible et le diagramme de Tauc résultant. On observe bien une diminution nette du bandgap jusqu'à 2.64 eV pour un ratio $\frac{N_2}{N_2+O_2}$ de 90%, ce qui est une très bonne nouvelle dans la mesure où le maximum d'émission du Soleil est aux alentours de 500 nm [74], ce qui correspond à une énergie de 2.48 eV (cf Formule 1).

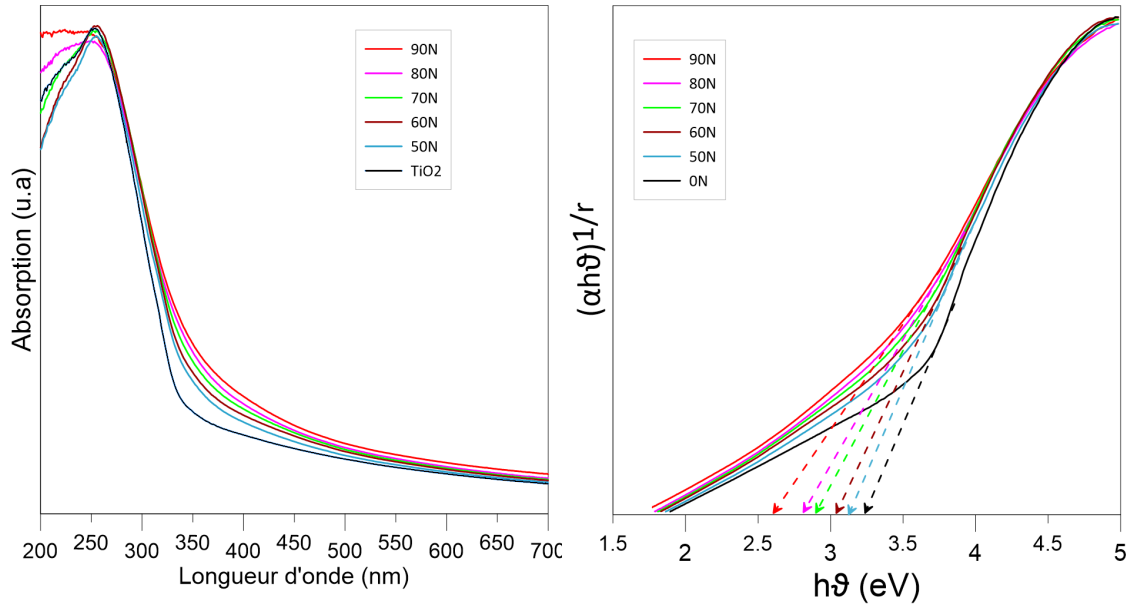


FIGURE 25 – Mesures d’absorption et Bandgap des couches de $TiO_{2-x}N_x$ en fonction du ratio de gaz

Enfin, nous avons mesuré l’intensité par Photoluminescence afin d’observer l’effet du dopage à l’azote sur la séparation des porteurs de charge. La figure 26 montre que le dopage à l’azote a un réel effet sur le taux de recombinaison des paires électrons-trous : plus la proportion en azote augmente, plus le taux est faible. La figure 26 montre que l’ajout d’impuretés N dans les mailles de TiO_2 fait grandement baisser l’intensité d’excitation photoluminescente, et ce dès 0.73 at. % de N, cette baisse est une indication de l’amélioration de la séparation des porteurs de charges.

Grâce au nouveau diagramme de bandes imposé par l’implantation des atomes de N, les électrons issus de l’absorption photonique sont piégés par les lacunes d’oxygènes[65, 52]. Preethi et al. rapportent que ces pièges à électrons peuvent devenir des zones privilégiées de recombinaison, et que par conséquent un dopage trop important résulterait une activité photocatalytique moindre. Il existe donc un maximum de dopage vers lequel il faut tendre.

Chen et al. rapportent que la concentration de N optimale pour la photocatalyse est comprise entre 1 et 1.6 at. % de N.

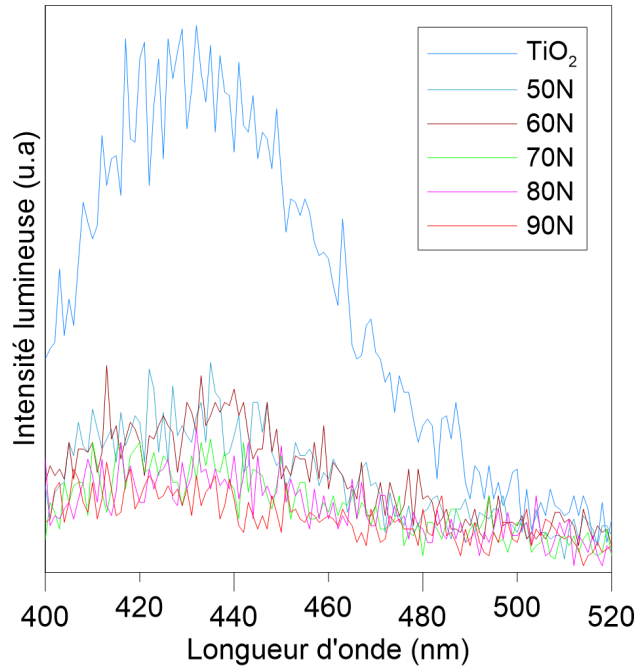
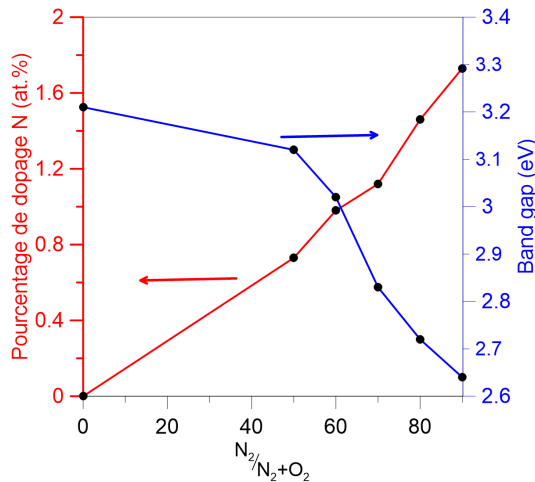


FIGURE 26 – Mesures de Photoluminescence pour différents ratios de gaz $\frac{N_2}{N_2+O_2}$

La figure 27 résume les valeurs de bandgap et de pourcentage de dopage trouvées en fonction du ratio de gaz.



$\frac{N_2}{N_2+O_2}$ (%)	N (at.%)	Bandgap (eV)
0	0	3.21
50	0.73	3.12
60	0.98	3.02
70	1.12	2.83
80	1.46	2.72
90	1.73	2.64

FIGURE 27 – Valeurs de dopage et de bandgap des couches $TiO_{2-x}N_x$

Une étude a également été réalisée afin d'étudier l'effet de la haute pression sur la porosité des couches de $TiO_{2-x}N_x$. La Table 4 résume les conditions expérimentales utilisées.

La figure 28 montre les mesures de XRR réalisées afin d'évaluer l'évolution de la porosité en fonction de la pression totale. On remarque immédiatement que les valeurs de porosité ne sont pas du tout comparables à celles obtenues en figure 19. En effet la densité descend jusqu'à 1.98 pour une pression de 225 mTorr, ce qui correspond à une porosité de près de 50%.

TABLE 4 – Conditions expérimentales PLD : $TiO_{2-x}N_x$ poreux

Cible	Ti
Fluence	$4 J.cm^{-2}$
Température du substrat	350 deg C
Pression totale	$\in \{ 2, 3, 4, 5, 6 \}$
Distance Substrat-cible	6.5 cm
Frequence laser	10 Hz
Nombre de pulses	10 800
Ratio $\frac{N_2}{N_2+O_2}$	80 %

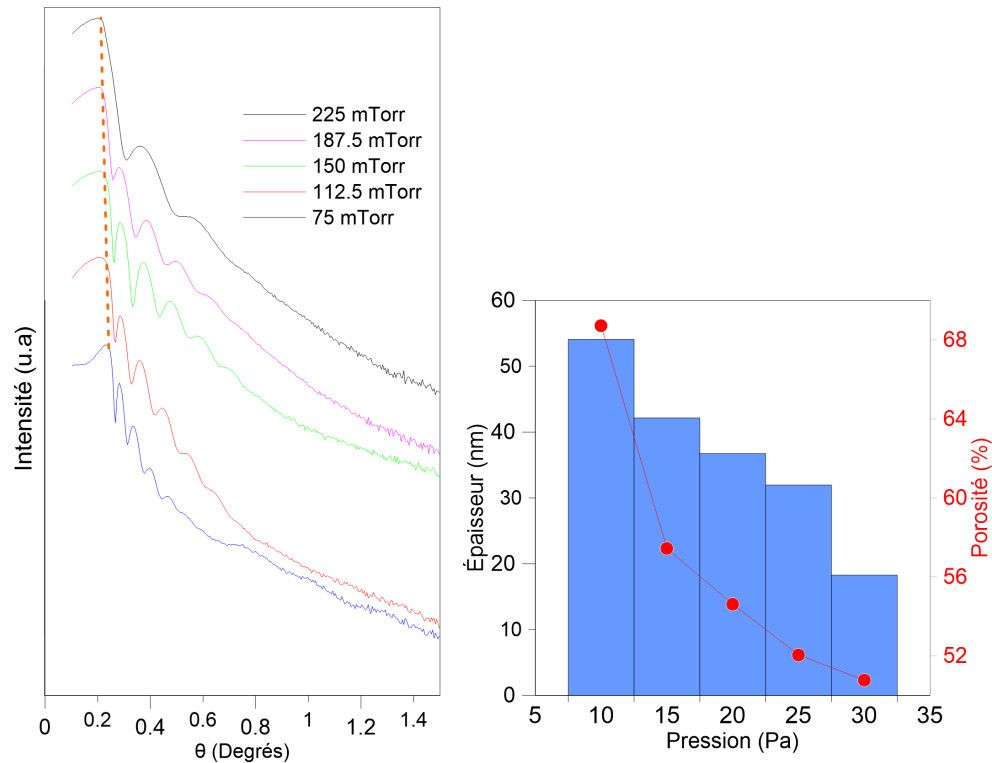


FIGURE 28 – Mesures XRR des conditions de la Table 4 (a) et épaisseur/porosité correspondantes

Enfin, des mesures de voltammétries ont été réalisées afin d’apprécier l’évolution des réactions d’oxydo-réduction ayant lieu. Pour rappel, ces mesures ont été réalisées en dernier durant le stage de fin de maîtrise à l’IEM et avaient pour but d’aboutir à une étude sur la production d’hydrogène. Les couches à l’étude sont donc des couches de 500nm de $TiO_{2-x}N_x$ déposées par PLD à 75 mTorr.

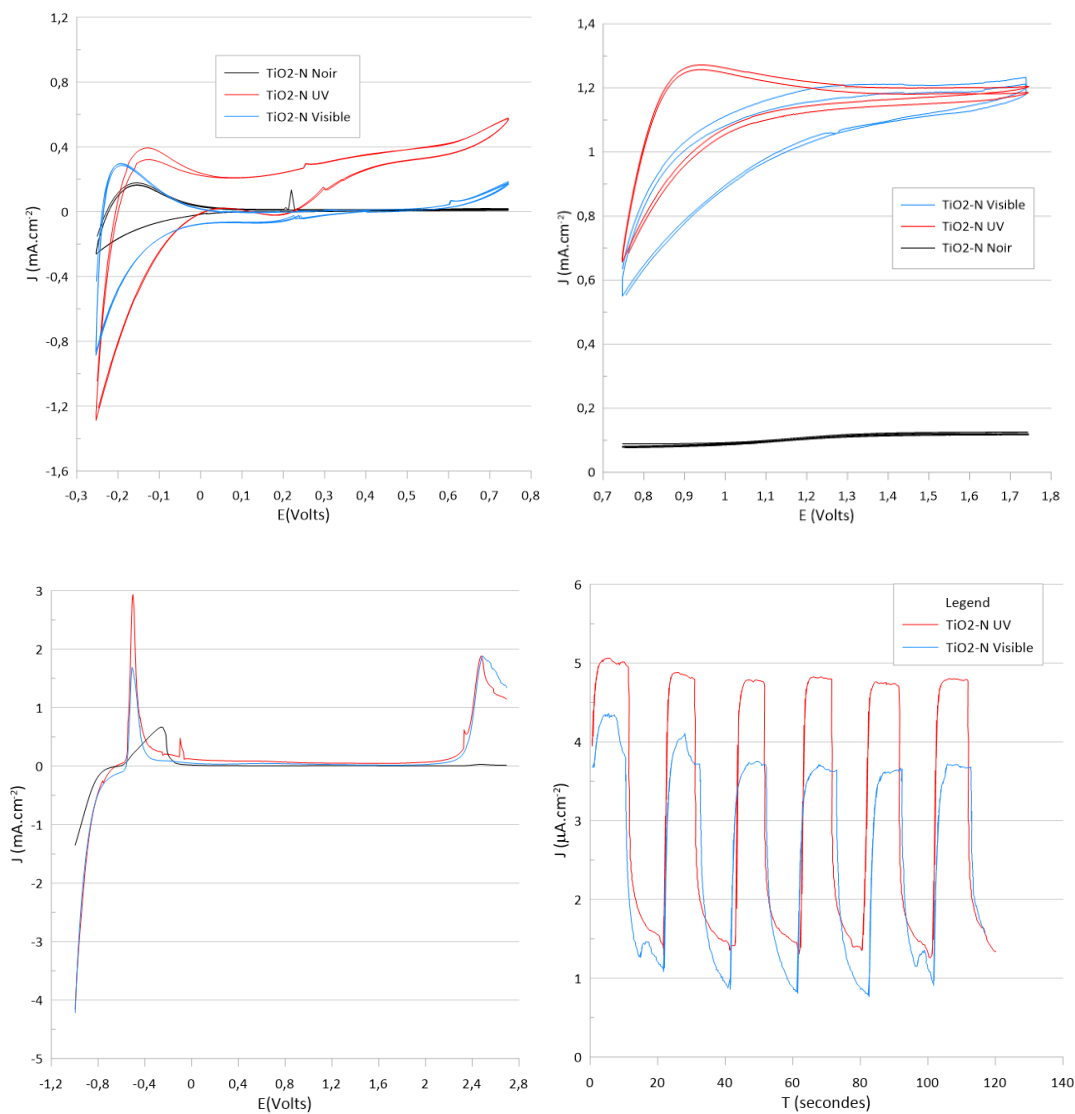


FIGURE 29 – Voltammogrammes cycliques de 0 à 1V (a), de 1 à 2V (b), voltammogramme linéaire de -1 à 2.5V (c) (sans illumination en noir, visible en bleu et UV en rouge) et photocourant (d) du $TiO_{2-x}N_x$

Les courbes de la figure 29 ressemblent fortement à celles du TiO_2 pur à la différence que la réponse dans le visible semble avoir "rattrapé" celle dans l'UV. Les réponses restent relativement faibles en valeurs absolues de courant mais on remarque bien que la hiérarchie Visible-UV s'est resserrée. La voltammétrie linéaire nous montre un phénomène intéressant : il semble y avoir un frein à la réduction aux forts potentiels. Ce frein peut s'expliquer par le fait qu'il n'y a pas d'évacuation du gaz produit dans la cellule. Par conséquent, on observe des bulles se former à la surface de l'échantillon, qui réduisent la surface effective. Cette théorie pourra se vérifier en travaillant dans une cellule ayant un système de dégazage ou de circulation de l'électrolyte.

Pour ce qui est du photocourant, la hiérarchie Visible-UV est encore respectée avec des courants plus importants. Les valeurs de courant restent très stables, et on pourra comparer les différences dans la descente lors de l'arrêt de l'illumination plus tard.

3.3.2 Pulvérisation cathodique

Parallèlement à l'étude par PLD, une étude sur le dopage à l'azote par sputtering a été menée. Les conditions et résultats de cette étude sont présentées succinctement en Tables 5 et 6.

TABLE 5 – Conditions expérimentales Sputtering : $TiO_{2-x}N_2$ poreux

Cible	TiO_2
Durée	30 min
Température du substrat	450 deg C
Pression	2 mTorr
Puissance	350 W
Ratio $\frac{N_2}{N_2+Ar}$	$\in \{0, 10\}$

TABLE 6 – Dopage et Bandgap en fonction du ratio de gaz utilisé

Ratio $\frac{N_2}{N_2+Ar}$	Pourcentage de N	Bandgap
0	0 %	3.18 eV
10	5 %	2.45 eV

Cette partie n'est pas plus développée car lors des dépôts, la cible de TiO_2 s'est fissurée, rendant tout nouveau dépôt impossible. Une étude à basse pression du $TiO_{2-x}N_x$ par sputtering serait intéressante afin de pouvoir réellement hiérarchiser la contribution du dopage et de la porosité. En effet, si l'écart venait à être minime, il pourrait se poser la question de déposer des films fortement dopés à basse pression pour réduire le temps de dépôt.

3.4 Gradient de $TiO_{2-x}N_x$: $TiO_2 - g - N$

Un premier dispositif que nous mettons en place avec Amir MIRZAEI est un ensemble de 6 couches de $TiO_{2-x}N_x$ de moins en moins riche en N_2 au fur et à mesure que l'on s'éloigne du substrat de FTO. Le but du FTO est de pouvoir appliquer une tension continue afin d'évacuer les porteurs de charges loin du "bulk" où ils peuvent facilement et rapidement se recombiner.

Liu et al. ont fabriqué une photoanode de TiO_2 avec un dopage à gradient de vanadium par technique sol-gel à utiliser dans les cellules solaires sensibilisées par un colorant (DSSC).

De plus, le dopage progressif fait office de couches successives absorbant les photons de plus faible énergie au fur et à mesure qu'ils pénètrent dans la succession de couches.

À cet égard, nous avons utilisé un dépôt laser pulsé pour préparer des films minces de $TiO_{2-x}N_x$ à gradient d'homojonction, à forte porosité en vue d'une utilisation pour l'élimination de l'antibiotique sulfaméthoxazole dans l'eau. Ce dispositif de couches à gradient de dopage sera appelé $TiO_2 - g - N$ par la suite.

La figure 30 montre un schéma de principe du dispositif en question, tandis que la table montre les conditions expérimentales utilisées pour déposer ce dispositif.

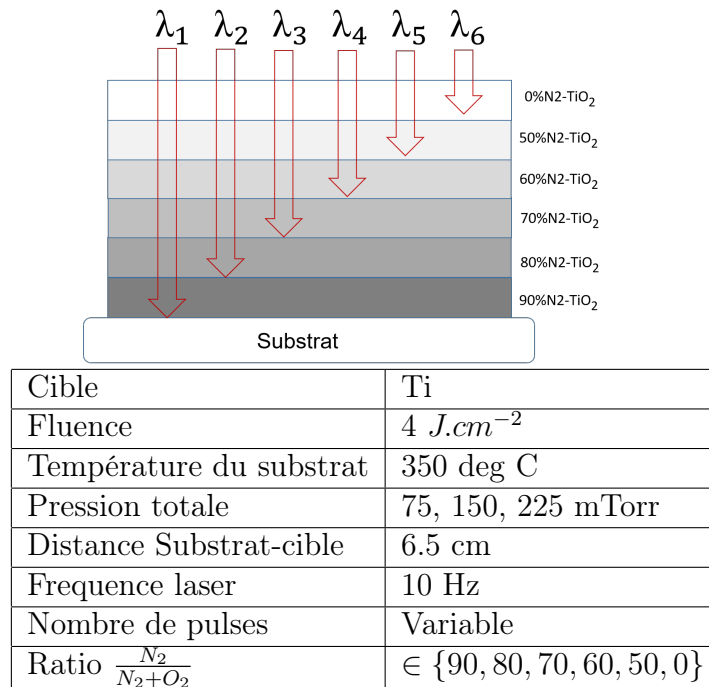


FIGURE 30 – Dispositif à gradient de dopage $TiO_2 - g - N$.

Le nombre de pulses a été ajusté grâce aux études préalables de façon à avoir des couches de 500nm d'épaisseur totale.

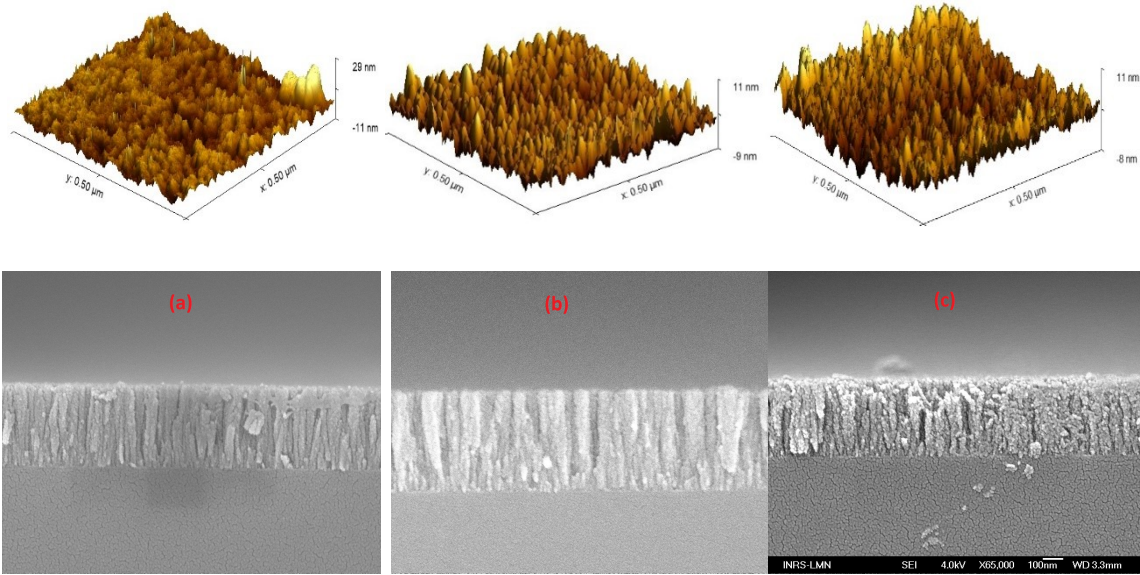


FIGURE 31 – Morphologie et épaisseurs des couches $TiO_2 - g - N$, à 75 (a), 150 (b) et 225 mTorr (c)

La figure 31 montre d'abord l'aspect macroscopique des couches déposées. On voit bien que l'augmentation en pression cause une augmentation de la porosité mais également une augmentation des défauts en surface.

Dans un premier temps, une mesure UV-Visible a été réalisée. La figure 32 présente le résultat de ces mesures, et confirme que l'incorporation de N dans notre couche de $TiO_2 - g - N$ provoque un red-shift du maximum d'absorbance, qui se rapproche donc du maximum d'émission du spectre solaire. Ce décalage vers les grandes longueurs d'onde, plus prononcé pour le $TiO_2 - g - N$ déposé à 75 mTorr, est encourageant car le taux de dépôt à cette pression reste raisonnable (180 000 pulses total pour 500 nm déposés).

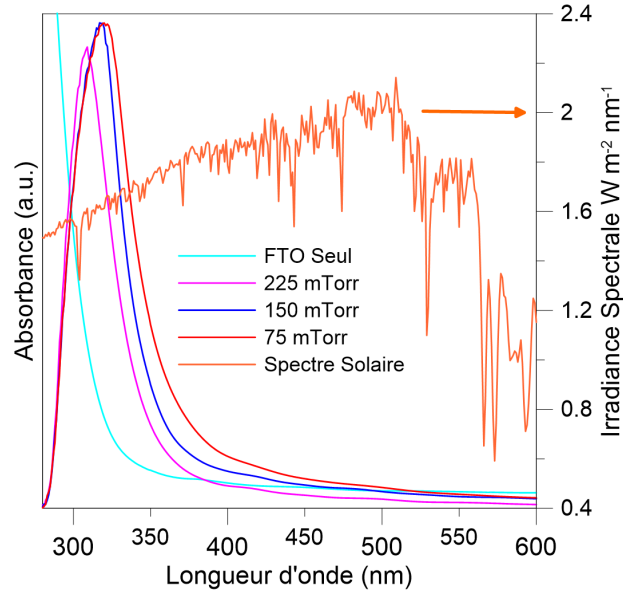


FIGURE 32 – Mesures UV-Visibles des $TiO_2 - g - N$ à 3 pressions différentes : 75,150 et 225 mTorr

Les mesures de Photoluminescence des différentes couches $TiO_2 - g - N$ sont présentées figure 33. Comme évoqué précédemment, une baisse d'intensité d'excitation photoluminescente est signe d'amélioration de la séparation des porteurs de charge.

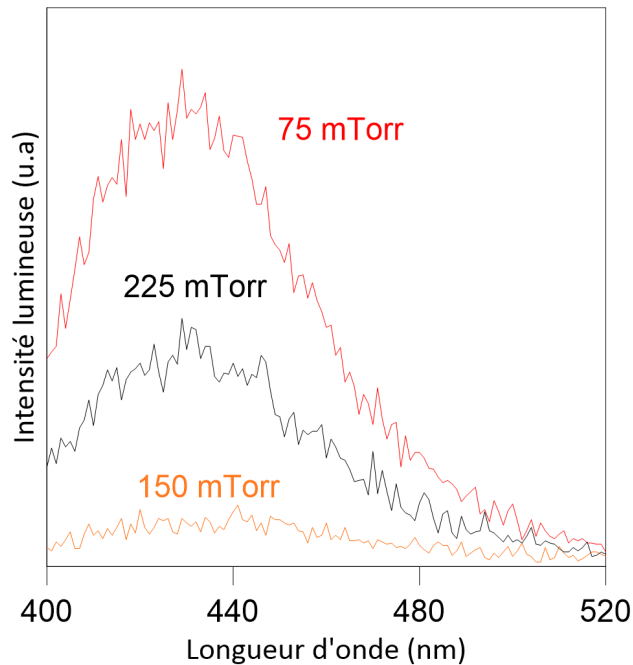


FIGURE 33 – Mesures de Photoluminescence des $TiO_2 - g - N$ à 3 pressions différentes : 75,150 et 225 mTorr

Au vu des résultats en figures 32 et 33, il paraît intéressant de comparer l'efficacité

photocatalytique des couches $TiO_2 - g - N$ déposées aux pressions de 75 et 150 mTorr, étant donné qu'elles ont respectivement le bandgap le plus faible et la meilleure séparation des porteurs de charge. Comparer leur efficacité pour notre application est un bon moyen de quantifier l'importance de ces 2 caractéristiques dans un dispositif photocatalytique.

La figure 34 montre la dégradation photocatalytique du Sulfaméthoxazole, de concentration initiale de 1000 ppb (partie par milliard), qui a été soumis à un traitement au $TiO_2 - g - N$ d'une durée allant jusqu'à 5h.

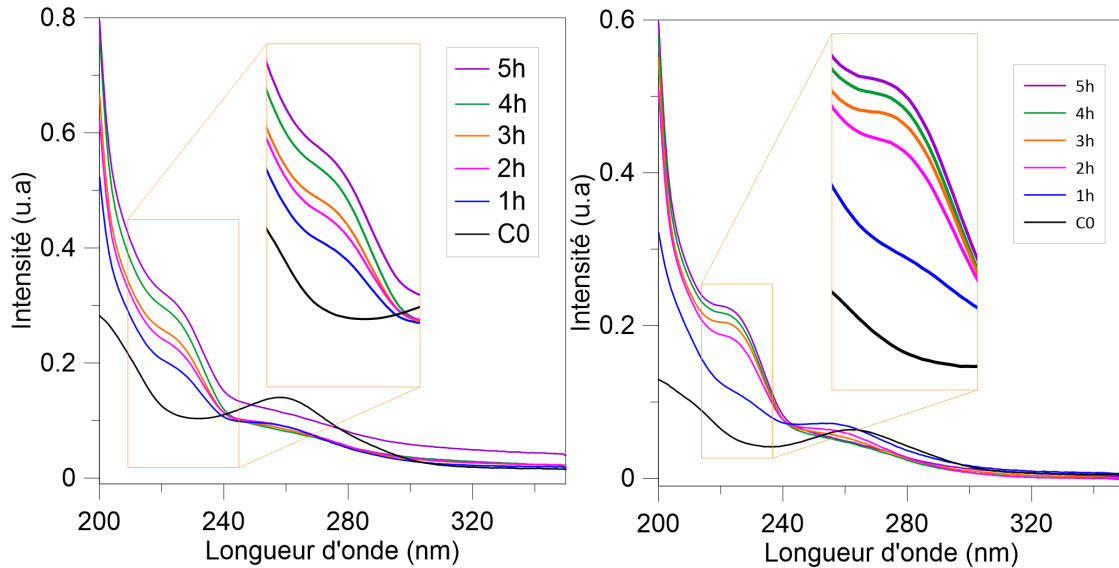


FIGURE 34 – Dégradation photocatalytique du Sulfaméthoxazole par $TiO_2 - g - N$ à 75 (a) et 150 (b) mTorr

Les 2 graphes montrent qu'au bout de 5h, le pic caractéristique du SMX (aux alentours de 260nm) est complètement aplati, synonyme de la consommation du polluant de la solution. Ce résultat est très encourageant dans la mesure où les couches de $TiO_2 - g - N$ sont plus efficaces que ce que l'on peut trouver dans la bibliographie. Des mesures plus précises par HPLC réalisées plus tard donnent une consommation de 85% du SMX au bout des 5h pour le $TiO_2 - g - N$ déposé à 75 mTorr. À titre de comparaison, Yu Fan Zhou et al. rapportent une dégradation de 10% du Sulfaméthoxazole à concentration et volume égal, au bout de 90 min, alors que le $TiO_2 - g - N$ à 75mTorr consomme 40% du polluant pour la même durée.

Au vu de ces résultats, le choix s'est donc porté sur l'échantillon à 75mTorr, du fait de ses très bons résultats en dégradation photocatalytique et de son temps de dépôt raisonnable.

Des mesures de voltammétries ont donc été réalisées à l'IEM de Montpellier, toujours dans le but d'apprécier les réactions électrochimiques ayant lieu en surface de notre couche. Tout comme le $TiO_{2-x}N_x$, ces couches consistent en 500nm de $TiO_2 - g - N$ déposées par PLD à 75 mTorr.

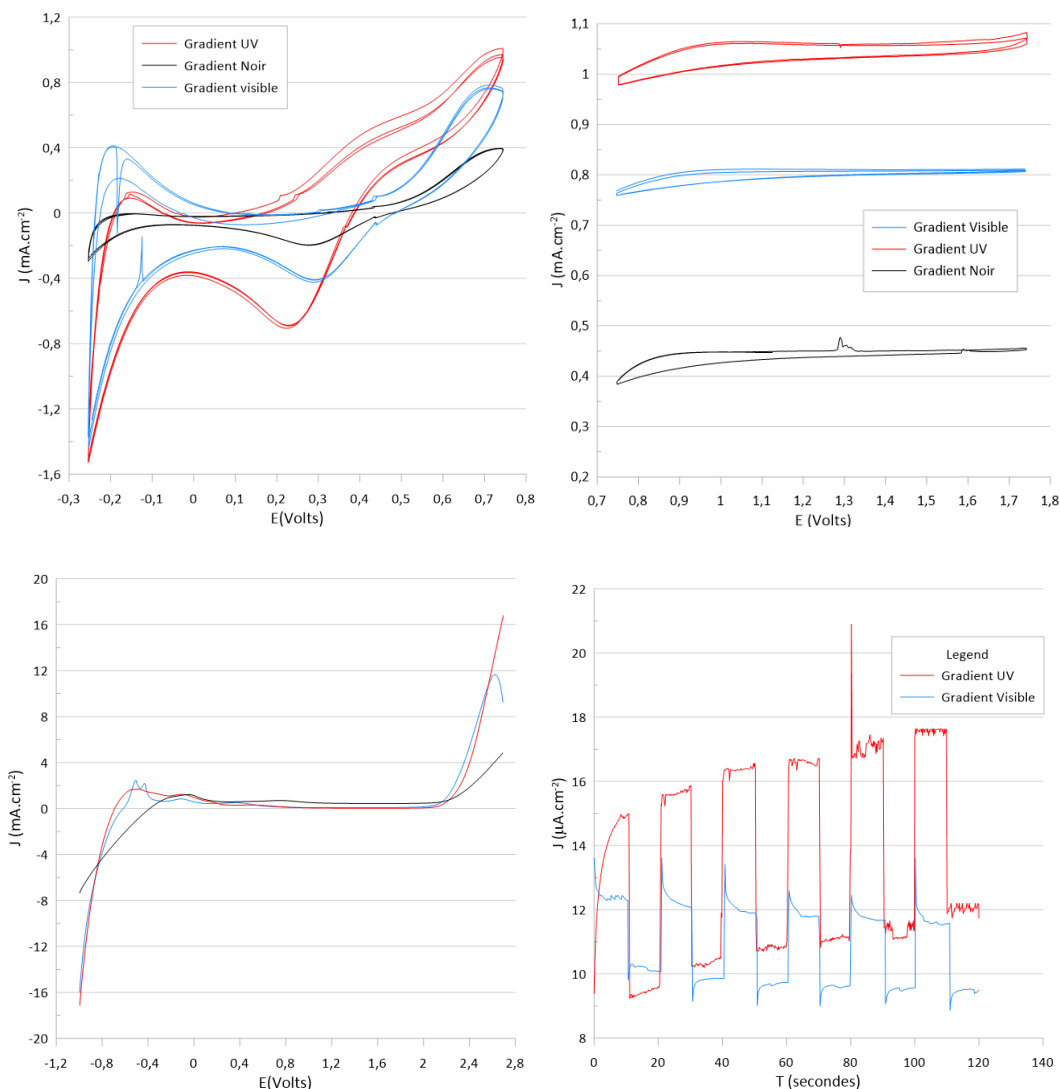


FIGURE 35 – Voltammogrammes cycliques de 0 à 1V (a), de 1 à 2V (b), voltammogramme linéaire de -1 à 2.5V (c) (sans illumination en noir, visible en bleu et UV en rouge) et photocourant (d) du gradient de dopage $TiO_2 - g - N$

Dans ce cas également, la hiérarchie Noir-Visible-UV est respectée, mais les courants sont beaucoup plus importants. On remarque aussi en (a) l'apparition d'un pic négatif aux alentours de 0,3V que l'on peut attribuer à la réduction des ions Ti^{4+} en Ti^{3+} . Le contre pic positif d'oxydation étant aux alentours de 0,7V avec l'oxydation de Ti^{3+} .

Pour ce qui est de la voltammétrie linéaire, les courants sont exceptionnellement importants avec, par exemple, un maximum à 16 mA/cm² pour le $TiO_2 - g - N$ sous UV. Ces résultats très impressionnants seront mis en contexte par rapport aux autres plus bas.

Les valeurs de photocourants sont également très élevées, la stabilité des mesures est plus compliquée à déduire (notamment avec la tendance lourde du photocourant sous UV à augmenter) mais les valeurs sont encore très encourageantes.

On voit donc bien la différence entre le $TiO_2 - g - N$ et les autres dispositifs, que ce

soit au niveau de la chimie (seul dispositif à voir des réductions de Ti^{3+} dans le noir) ou de l'ordre de grandeur des courants en jeu. Devant l'écart flagrant, plusieurs mesures ont été faites pour confirmer, et le $TiO_2 - g - N$ reste au-dessus quelles que soient les conditions ou le nombre de répétitions. Cela nous conforte dans l'idée que le $TiO_2 - g - N$ est un dispositif performant et stable.

On peut donc bien conclure que l'incorporation de N dans la couche cause donc bien une facilitation du mouvement des électrons et améliore la réponse du TiO_2 dans le visible, qui est le but premier du dopage à l'azote, seul ou en gradient.

3.5 Hétérojonction $TiO_2 - BiVO_4$

Pour réaliser des dispositifs photocatalytiques mettant en place des hétérojonctions $TiO_2 - BiVO_4$, on utilise d'abord la recette de la Table 7 pour déposer du $BiVO_4$ sur des substrats de FTO.

Ensuite, on dépose du TiO_2 sur le même échantillon suivant les conditions de la table 1, pour une pression de 200 mTorr.

TABLE 7 – Conditions expérimentales PLD : $BiVO_4$

Cible	$BiVO_4$
Fluence	$4 J.cm^{-2}$
Température du substrat	625 deg C
Pression O2	200 mTorr
Distance Substrat-cible	6.5 cm
Fréquence laser	10 Hz
Nombre de pulses	$\in \{ 0, 25\ 200, 30\ 240, 37\ 800, 50\ 400 \}$
Ratios $BiVO_4 - TiO_2$	$\in \{ 0-1, 3-3, 3-2, 3-1, 1-0 \}$

Plusieurs ratios d'épaisseurs seront étudiés pour étudier l'effet de l'ajout graduel du $BiVO_4$ dans nos couches de TiO_2 anatase poreux. Habituellement, les hétérojonctions $TiO_2 - BiVO_4$ se font dans l'autre sens, avec le TiO_2 recouvert d'une fine couche de $BiVO_4$, mais dans notre cas, la température de dépôt du $BiVO_4$ aurait assuré une transition de phase du TiO_2 de l'anatase vers le rutile, rendant inutile notre étude préliminaire.

La figure 36 montre les mesures d'absorbance des différentes couches $TiO_2 - BiVO_4$. On remarque aisément le redshift augmentant avec la proportion de $BiVO_4$. Ceci s'explique avec la valeur de bandgap très faible du $BiVO_4$ pristine (2.4 eV).

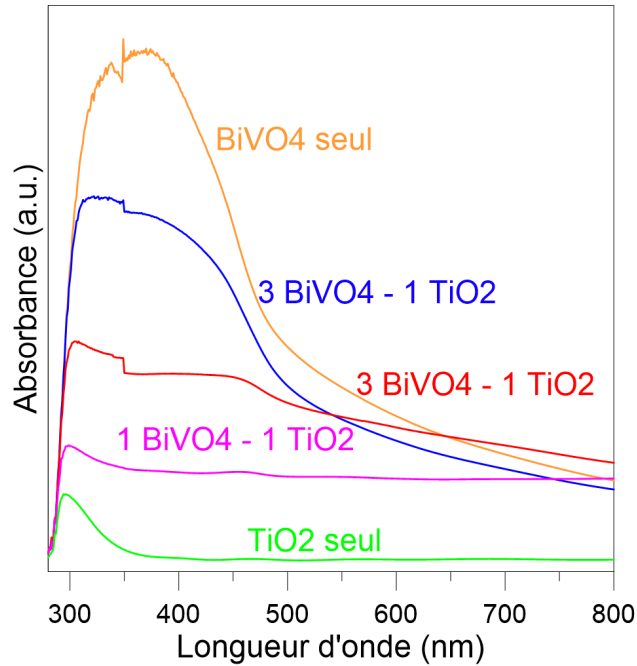


FIGURE 36 – Mesures UV-Vis des TiO_2 - $BiVO_4$ pour différents ratios d'épaisseurs

Des mesures de photoluminescence ont été effectuées mais le dépôt très irrégulier du $BiVO_4$ ne permettait pas d'obtenir un spectre définitif. Cependant, on peut estimer que le TiO_2 a une bien meilleure séparation des charges que $BiVO_4$, notamment à cause de son bandgap pristine élevé, qui défavorise le retour spontané des électrons vers la BV.

Un test photocatalytique a tout de même pu être effectué sur une solution d'Acide Orange 7 concentrée à 4mg/L. La figure 37 montre le spectre de transmission de la solution avant (C0) et après 2 heures de décontamination au simulateur solaire avec du TiO_2 anatase seul, du $BiVO_4$ monoclinique seul, et du $3BiVO_4 - 1TiO_2$. On voit que l'intensité la plus faible dans les longueurs d'onde visibles se trouve avec le $3BiVO_4 - 1TiO_2$, ce qui signifie que l'eau devient plus claire après 2 heures de traitement photocatalytique par $3BiVO_4 - 1TiO_2$ qu'avec TiO_2 seul ou $BiVO_4$ seul. C'est un résultat encourageant dans la mesure où par la suite, il sera possible de déposer du $BiVO_4$ sur toute la surface du substrat.

Des substrats TiO_2 - $BiVO_4$ avec un ordre de couches inversé ont également été déposés afin d'étudier l'influence de l'ordre des couches sur la réponse à l'illumination mais des problèmes de conductivité des couches ITO ont été observés, ce qui a coupé court à l'étude.

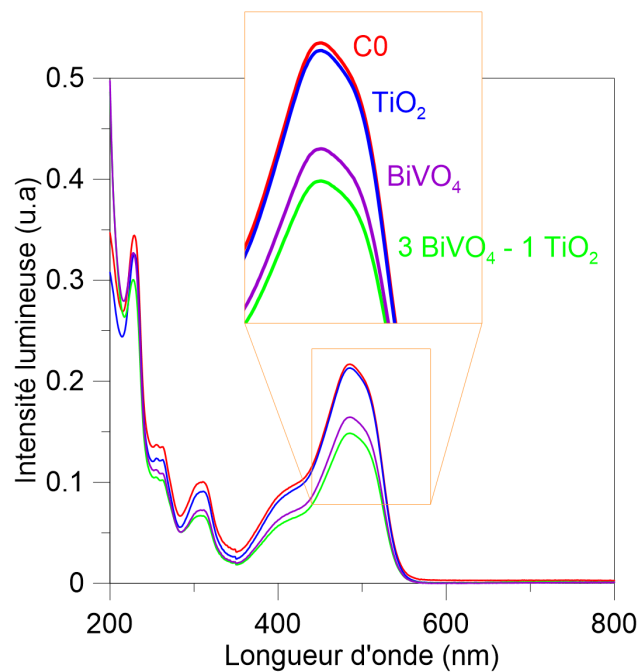


FIGURE 37 – Décontamination de l'Acide Orange 7 TiO_2 - $BiVO_4$ pour différents ratios d'épaisseurs

4 Conclusion

Des couches minces de TiO_2 , $TiO_{2-x}N_x$, $TiO_2 - g - N$ et $TiO_2 - BiVO_4$ ont pu être déposées par Ablation Laser Pulsé. L'influence des nombreuses variables qu'offre la PLD sur les propriétés morphologiques, la phase, le band-gap, la durée de vie des porteurs de charge a été étudiée. La connaissance de ce que changent ces variables sur les propriétés intrinsèques des matériaux de TiO_2 nous a permis de comparer, via caractérisations électrochimiques, l'intensité des réactions chimiques ayant lieu dans la cellule selon le dopage ou l'utilisation d'un gradient. L'efficacité photocatalytique et photoelectrolytique de certains dispositifs a pu être déterminée de manière qualitative, ce qui ouvre déjà des perspectives pour la suite. Une étude de la production d'hydrogène serait intéressante afin de pouvoir faire un lien entre l'amélioration des courants générés et l'objectif final, qui est de produire de l'hydrogène.

Il serait également intéressant d'étudier le $TiO_{2-x}N_x$ dans une plus large gamme de pression afin de pouvoir quantifier la contribution du dopage substitutionnel, interstitiel et des lacunes oxygénées. Cette étude nécessite beaucoup de dépôts et d'analyse XPS mais les conclusions qui pourraient en sortir seraient extrêmement intéressantes. Elles pourraient notamment nous permettre d'ajuster la pression de dépôt de $TiO_2 - g - N$, afin d'optimiser le gradient de dopage.

Malgré cette inconnue, les couches de $TiO_2 - g - N$ ont montré une efficacité exceptionnelle comparée au TiO_2 seul ou au $TiO_{2-x}N_x$. En effet, une réelle amélioration de la réponse électrochimique, et de l'efficacité de décontamination photocatalytique dans le visible a pu être observée. L'idée du gradient est donc impérativement à approfondir pour de futurs travaux au vu de ce qu'elle a à proposer. Une publication, *Layer-by-layer growth of gradient nitrogen doped TiO2 by pulsed laser deposition for photocatalytic degradation of sulfamethoxazole* traitant sur l'amélioration de TiO_2 par dopage en gradient est actuellement en cours d'écriture par Amir MIRZAEI.

D'autres échantillons ont été étudiés au cours de ce stage, notamment des hétérojonctions $TiO_2 - BiVO_4$, mais des problèmes de conductivité du substrat d'ITO ont rendu les résultats inexploitable. Un gradient $TiO_2 - g - N$ dans le sens inverse de dopage (0% de N près de l'ITO jusqu'à 90% en dernière couche) avait également été mis au point et écarté pour les mêmes raisons.

Bibliographie

- [1] Nevim San, Arzu Hatipoğlu, Gülin Koçtürk, and Zekiye Çınar. Photocatalytic degradation of 4-nitrophenol in aqueous tio₂ suspensions : Theoretical prediction of the intermediates. 2002.
- [2] István Ilisz, András Dombi, Károly Mogyorósi, András Farkas, and Imre Dékány. Removal of 2-chlorophenol from water by adsorption combined with tio₂ photocatalysis. *Applied Catalysis B : Environmental*, 39(3) :247 – 256, 2002. ISSN 0926-3373. doi : [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(02\)00101-7](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(02)00101-7). URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337302001017>.
- [3] Bruner L and Kozak J. Information on the photocatalysis i the light reaction in uranium salt plus oxalic acid mixtures. *Z Elektrochem Angew*, 17 :354–360, 1911.
- [4] E. Baur and A. Perret. The action of light on dissolved silver salts in the presence of zinc oxide. *Helvetica Chimica Acta*, 7 :910–915, 1924.
- [5] S. J. Teichner M. Formenti. Partial oxidation of paraffins and olefins by heterogeneous photocatalysis. 2, pages 1011–1023, 1973.
- [6] A Fujishima and K Honda. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*, 238(5358) :37—38, July 1972. ISSN 0028-0836. doi : 10.1038/238037a0. URL <https://doi.org/10.1038/238037a0>.
- [7] Kavita Kabra, Rubina Chaudhary, and Rameshwar L. Sawhney. Treatment of hazardous organic and inorganic compounds through aqueous-phase photocatalysis : a review. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 43(24) :7683–7696, 2004. doi : 10.1021/ie0498551. URL <https://doi.org/10.1021/ie0498551>.
- [8] L E. Brus. Electron-electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites : The size dependence of the lowest excited electronic state. *The Journal of Chemical Physics*, 80 :4403–4409, 05 1984. doi : 10.1063/1.447218.
- [9] L.Bras. *The Journal of Chemical Physics*, 85 :2555–2560, 05 1986.
- [10] N. Stevens, C. I. Priest, R. Sedev, and J. Ralston. Wettability of photoresponsive titanium dioxide surfaces. *Langmuir*, 19(8) :3272–3275, 2003. doi : 10.1021/la020660c. URL <https://doi.org/10.1021/la020660c>.
- [11] Shang-Di Mo and W. Y. Ching. Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide : Rutile, anatase, and brookite. *Phys. Rev. B*, 51 :13023–13032, May 1995. doi : 10.1103/PhysRevB.51.13023. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.51.13023>.
- [12] Mihaela Cirisan. Dynamique d’expansion de la plume du plasma formée lors d’un impact laser nd :yag nanoseconde sur une surface métallique en milieu atmosphérique : caractérisation expérimentale et simulation numérique. 04 2019.

- [13] Coron Ado and Mathieu Juan. *Design of advanced photocatalytic materials for energy and environmental applications*. 2014. URL <https://eprints.soton.ac.uk/48210/>.
- [14] Shun Kashiwaya, Jan Morasch, Verena Streibel, Thierry Toupance, Wolfram Jaegermann, and Andreas Klein. The Work Function of TiO₂. *Surfaces*, 1(1) :73–89, September 2018. ISSN 2571-9637. doi : 10.3390/surfaces1010007. URL <http://www.mdpi.com/2571-9637/1/1/7>.
- [15] Hengzhong Zhang and Jillian F. Banfield. Understanding polymorphic phase transformation behavior during growth of nanocrystalline aggregates : insights from tio₂. *The Journal of Physical Chemistry B*, 104(15) :3481–3487, 2000. doi : 10.1021/jp000499j. URL <https://doi.org/10.1021/jp000499j>.
- [16] Tim Luttrell, Sandamali Halpegamage, Junguang Tao, Alan Kramer, Eli Sutter, and Matthias Batzill. Why is anatase a better photocatalyst than rutile? - model studies on epitaxial tio₂ films. *Scientific reports*, 4 :4043, 02 2014. doi : 10.1038/srep04043.
- [17] María D. Hernández-Alonso, Fernando Fresno, Silvia Suárez, and Juan M. Coronado. Development of alternative photocatalysts to tio₂ : Challenges and opportunities. *Energy Environ. Sci.*, 2 :1231–1257, 2009. doi : 10.1039/B907933E. URL <http://dx.doi.org/10.1039/B907933E>.
- [18] I. Ka, B. Gonfa, V. Le Borgne, D. Ma, and M. A. El Khakani. Solar Cells : Pulsed Laser Ablation Based Synthesis of PbS-Quantum Dots-Decorated One-Dimensional Nanostructures and Their Direct Integration into Highly Efficient Nanohybrid Heterojunction-Based Solar Cells (Adv. Funct. Mater. 26/2014). *Advanced Functional Materials*, 24 (26) :4018–4018, July 2014. ISSN 1616301X. doi : 10.1002/adfm.201470169. URL <http://doi.wiley.com/10.1002/adfm.201470169>.
- [19] Johanna Toupin. Photoélectrolyse de l’eau : étude de matériaux semiconducteurs de type p comme photocathode pour la réduction de protons en h₂. 2016.
- [20] Lianfu Zhang, Qingrui Sun, and Hongxiao Yan. Method for preparing iodine-doped TiO₂ nano-catalyst and use thereof in heterogeneously catalyzing configuration transformation of trans-carotenoids, May 2017. URL <http://www.freepatentsonline.com/9656250.html>.
- [21] Keiichi Tanaka, Mario F. V. Capule, and Teruaki Hisanaga. Effect of crystallinity of TiO₂ on its photocatalytic action. *Chemical Physics Letters*, 187(1) :73–76, November 1991. ISSN 0009-2614. doi : 10.1016/0009-2614(91)90486-S. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/000926149190486S>.
- [22] Peng Xu, Lan Mi, and Pei-Nan Wang. Improved optical response for N-doped anatase TiO₂ films prepared by pulsed laser deposition in N₂/NH₃/O₂ mixture. *Journal of Crystal Growth*, 289(2) :433–439, April 2006. ISSN 00220248. doi : 10.1016/j.jcrysgro.2005.11.099. URL <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022024805014429>.

- [23] J. F. Guayaquil-Sosa, Benito Serrano-Rosales, P. J. Valadés-Pelayo, and H. de Lasa. Photocatalytic hydrogen production using mesoporous TiO₂ doped with Pt. *Applied Catalysis B : Environmental*, 211 :337–348, August 2017. ISSN 0926-3373. doi : 10.1016/j.apcatb.2017.04.029. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337317303338>.
- [24] Narayanan Lakshminarasimhan, Eunyong Bae, and Wonyong Choi. Enhanced Photocatalytic Production of H₂ on Mesoporous TiO₂ Prepared by Template-Free Method : Role of Interparticle Charge Transfer. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(42) :15244–15250, October 2007. ISSN 1932-7447. doi : 10.1021/jp0752724. URL <https://doi.org/10.1021/jp0752724>.
- [25] Jianhua Liu, Qiang Guo, Mei Yu, and Songmei Li. Effect of TiO₂ nanostructures on specific capacitance of Al₂O₃-TiO₂ composite film on etched aluminum foil formed by the sol-gel and anodizing. *Ceramics International*, 40 :3687–3692, March 2014. doi : 10.1016/j.ceramint.2013.09.056.
- [26] Joanna Podporska-Carroll, Eugen Panaitescu, Brid Quilty, Lili Wang, Latika Menon, and Suresh C. Pillai. Antimicrobial properties of highly efficient photocatalytic TiO₂ nanotubes. *Applied Catalysis B : Environmental*, 176-177 :70–75, October 2015. ISSN 0926-3373. doi : 10.1016/j.apcatb.2015.03.029. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337315001502>.
- [27] Yanlin Zhang, Changseok Han, Geshan Zhang, Dionysios D. Dionysiou, and Mallikarjuna N. Nadagouda. PEG-assisted synthesis of crystal TiO₂ nanowires with high specific surface area for enhanced photocatalytic degradation of atrazine. *Chemical Engineering Journal*, 268 :170–179, May 2015. ISSN 1385-8947. doi : 10.1016/j.cej.2015.01.006. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894715000261>.
- [28] Tim Leshuk, Stuart Linley, George Baxter, and Frank Gu. Mesoporous Hollow Sphere Titanium Dioxide Photocatalysts through Hydrothermal Silica Etching. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 4(11) :6062–6070, November 2012. ISSN 1944-8244. doi : 10.1021/am3016922. URL <https://doi.org/10.1021/am3016922>.
- [29] Cui Jin, Ying Dai, Wei Wei, Xiangchao Ma, Mengmeng Li, and Baibiao Huang. Effects of single metal atom (Pt, Pd, Rh and Ru) adsorption on the photocatalytic properties of anatase TiO₂. *Applied Surface Science*, 426 :639–646, December 2017. ISSN 0169-4332. doi : 10.1016/j.apsusc.2017.07.065. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S016943321732055X>.
- [30] Qianfei Zhao, Mei Wang, He Yang, Dai Shi, and Yuzheng Wang. Preparation, characterization and the antimicrobial properties of metal ion-doped TiO₂ nano-powders. *Ceramics International*, 44(5) :5145–5154, April 2018. ISSN 0272-8842. doi : 10.1016/j.ceramint.2017.12.117. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884217328262>.

- [31] Siva Nagi Reddy Inturi, Thirupathi Boningari, Makram Suidan, and Panagiotis G. Smirniotis. Visible-light-induced photodegradation of gas phase acetonitrile using aerosol-made transition metal (V, Cr, Fe, Co, Mn, Mo, Ni, Cu, Y, Ce, and Zr) doped TiO₂. *Applied Catalysis B : Environmental*, 144 :333–342, January 2014. ISSN 0926-3373. doi : 10.1016/j.apcatb.2013.07.032. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337313004517>.
- [32] Hayat Khan and Dimitrios Berk. Synthesis, physicochemical properties and visible light photocatalytic studies of molybdenum, iron and vanadium doped titanium dioxide. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 111(1) :393–414, February 2014. ISSN 1878-5204. doi : 10.1007/s11144-013-0637-3. URL <https://doi.org/10.1007/s11144-013-0637-3>.
- [33] Biswajit Choudhury, Amarjyoti Choudhury, and Debajit Borah. Interplay of dopants and defects in making Cu doped TiO₂ nanoparticle a ferromagnetic semiconductor. *Journal of Alloys and Compounds*, 646 :692–698, October 2015. ISSN 0925-8388. doi : 10.1016/j.jallcom.2015.06.199. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838815303145>.
- [34] K. Kaviyarasu, N. Geetha, K. Kanimozhi, C. Maria Magdalane, S. Sivaranjani, A. Ayeshamariam, J. Kennedy, and M. Maaza. In vitro cytotoxicity effect and antibacterial performance of human lung epithelial cells A549 activity of Zinc oxide doped TiO₂ nanocrystals : Investigation of bio-medical application by chemical method. *Materials Science and Engineering : C*, 74 :325–333, May 2017. ISSN 0928-4931. doi : 10.1016/j.msec.2016.12.024. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0928493116316940>.
- [35] Seunghyun Weon and Wonyong Choi. TiO₂ Nanotubes with Open Channels as Deactivation-Resistant Photocatalyst for the Degradation of Volatile Organic Compounds. *Environmental Science & Technology*, 50(5) :2556–2563, March 2016. ISSN 1520-5851. doi : 10.1021/acs.est.5b05418.
- [36] Esra Bilgin Simsek. Solvothermal synthesized boron doped TiO₂ catalysts : Photocatalytic degradation of endocrine disrupting compounds and pharmaceuticals under visible light irradiation. *Applied Catalysis B : Environmental*, 200 :309–322, January 2017. ISSN 0926-3373. doi : 10.1016/j.apcatb.2016.07.016. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337316305501>.
- [37] Jin Wang, De Nyago Tafen, James P. Lewis, Zhanglian Hong, Ayyakkannu Manivannan, Mingjia Zhi, Ming Li, and Nianqiang Wu. Origin of photocatalytic activity of nitrogen-doped tio₂ nanobelts. *Journal of the American Chemical Society*, 131(34) :12290–12297, 2009.
- [38] Ming Zhou. *Novel photocatalytic TiO₂-based porous membranes prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition (PECVD) for organic pollutant degradation in water*. PhD thesis, 07 2015.

- [39] Tatsunori Sakano, Takeshi Okato, and Minoru Obara. Nitrogen-doped TiO₂ thin films grown on various substrates. page 610615, San Jose, CA, February 2006. doi : 10.1117/12.645433. URL <http://proceedings.spiedigitallibrary.org/proceeding.aspx?doi=10.1117/12.645433>.
- [40] Shahzad Abu Bakar and Caue Ribeiro. Nitrogen-doped titanium dioxide : An overview of material design and dimensionality effect over modern applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology C : Photochemistry Reviews*, 27 :1–29, June 2016. ISSN 13895567. doi : 10.1016/j.jphotochemrev.2016.05.001. URL <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1389556716300089>.
- [41] Sajid Ali Ansari, Mohammad Mansoob Khan, Mohd Omaish Ansari, and Moo Hwan Cho. Nitrogen-doped titanium dioxide (N-doped TiO₂) for visible light photocatalysis. *New Journal of Chemistry*, 40(4) :3000–3009, 2016. ISSN 1144-0546, 1369-9261. doi : 10.1039/C5NJ03478G. URL <http://xlink.rsc.org/?DOI=C5NJ03478G>.
- [42] Thanaree Phongamwong, Metta Chareonpanich, and Jumras Limtrakul. Role of chlorophyll in Spirulina on photocatalytic activity of CO₂ reduction under visible light over modified N-doped TiO₂ photocatalysts. *Applied Catalysis B : Environmental*, 168–169 :114–124, June 2015. ISSN 0926-3373. doi : 10.1016/j.apcatb.2014.12.022. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337314007966>.
- [43] Xian Hou, Cheng-Wei Wang, Wei-Dong Zhu, Xiang-Qian Wang, Yan Li, Jian Wang, Jian-Biao Chen, Tian Gan, Hai-Yuan Hu, and Feng Zhou. Preparation of nitrogen-doped anatase TiO₂ nanoworm/nanotube hierarchical structures and its photocatalytic effect. *Solid State Sciences*, 29 :27–33, March 2014. ISSN 1293-2558. doi : 10.1016/j.solidstatesciences.2014.01.007. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1293255814000107>.
- [44] Song-Zhe Chen, Peng-Yi Zhang, Da-Ming Zhuang, and Wan-Peng Zhu. Investigation of nitrogen doped tio₂ photocatalytic films prepared by reactive magnetron sputtering. *Catalysis Communications*, 5(11) :677 – 680, 2004. ISSN 1566-7367. doi : <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2004.08.011>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1566736704001645>.
- [45] Jingbo Mu, Bin Chen, Mingyi Zhang, Zengcai Guo, Peng Zhang, Zhenyi Zhang, Yangyang Sun, Changlu Shao, and Yichun Liu. Enhancement of the Visible-Light Photocatalytic Activity of In₂O₃-TiO₂ Nanofiber Heteroarchitectures. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 4(1) :424–430, January 2012. ISSN 1944-8244. doi : 10.1021/am201499r. URL <https://doi.org/10.1021/am201499r>.
- [46] Tomoko Yoshida, Satoshi Niimi, Muneaki Yamamoto, Toyokazu Nomoto, and Shinya Yagi. Effective nitrogen doping into TiO₂ (N-TiO₂) for visible light response photocatalysis. *Journal of Colloid and Interface Science*, 447 :278–281, June 2015. ISSN 00219797. doi : 10.1016/j.jcis.2014.12.097. URL <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021979715000193>.

- [47] G. Socol, Yu. Gnatyuk, N. Stefan, N. Smirnova, V. Djokić, C. Sutan, V. Malinovski, A. Stanculescu, O. Korduban, and I.N. Mihailescu. Photocatalytic activity of pulsed laser deposited TiO₂ thin films in N₂, O₂ and CH₄. *Thin Solid Films*, 518(16) :4648–4653, June 2010. ISSN 00406090. doi : 10.1016/j.tsf.2009.12.051. URL <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040609009020331>.
- [48] Robert Eason, editor. *Pulsed laser deposition of thin films : applications-led growth of functional materials*. Wiley-Interscience, December 2006. URL <https://eprints.soton.ac.uk/48210/>.
- [49] H. Lin, Abdul K. Rumaiz, Meghan Schulz, Demin Wang, Reza Rock, C.P. Huang, and S. Ismat Shah. Photocatalytic activity of pulsed laser deposited tio₂ thin films. *Materials Science and Engineering : B*, 151(2) :133 – 139, 2008. ISSN 0921-5107. doi : <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2008.05.016>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092151070800202X>.
- [50] Daniel M. Bubb, J. S. Horwitz, J. H. Callahan, R. A. McGill, E. J. Houser, D. B. Chrisey, M. R. Papantonakis, R. F. Haglund, M. C. Galicia, and A. Vertes. Resonant infrared pulsed-laser deposition of polymer films using a free-electron laser. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 19(5) :2698–2702, 2001.
- [51] Jing Liqiang, Qu Yichun, Wang Baiqi, Li Shudan, Jiang Baojiang, Yang Libin, Fu Wei, Fu Honggang, and Sun Jiazhong. Review of photoluminescence performance of nano-sized semiconductor materials and its relationships with photocatalytic activity. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 90(12) :1773–1787, July 2006. ISSN 09270248. doi : 10.1016/j.solmat.2005.11.007. URL <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0927024805003570>.
- [52] S A Abdullah, M Z Sahdan, N Nafarizal, H Saim, A S Bakri, C H Cik Rohaida, F Adriyanto, and Y Sari. Photoluminescence study of trap-state defect on TiO₂ thin films at different substrate temperature via RF magnetron sputtering. *Journal of Physics : Conference Series*, 995 :012067, April 2018. ISSN 1742-6588, 1742-6596. doi : 10.1088/1742-6596/995/1/012067. URL <http://stacks.iop.org/1742-6596/995/i=1/a=012067?key=crossref.8ec2506a0ce275208cd4dd2cc2474811>.
- [53] Shashikant Sharma, C. Periasamy, and P. Chakrabarti. Thickness dependent study of RF sputtered ZnO thin films for optoelectronic device applications. *Electronic Materials Letters*, 11(6) :1093–1101, November 2015. ISSN 1738-8090, 2093-6788. doi : 10.1007/s13391-015-4445-y. URL <http://link.springer.com/10.1007/s13391-015-4445-y>.
- [54] Noemie Elgrishi, Kelley J. Rountree, Brian D. McCarthy, Eric S. Rountree, Thomas T. Eisenhart, and Jillian L. Dempsey. A Practical Beginner’s Guide to Cyclic Voltammetry. 11 2017. doi : 10.1021/acs.jchemed.7b00361.s002. URL https://acs.figshare.com/articles/journal_contribution/A_Practical_Beginner_s_Guide_to_Cyclic_Voltammetry/5568238.
- [55] Bin Zhou, Xu Zhao, Huijuan Liu, Jiuhui Qu, and C.P. Huang. Synthesis of visible-light sensitive M–BiVO₄ (M=Ag, Co, and Ni) for the photocatalytic degradation of organic

- pollutants. *Separation and Purification Technology*, 77(3) :275–282, March 2011. ISSN 13835866. doi : 10.1016/j.seppur.2010.12.017. URL <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1383586610005289>.
- [56] Laurène Youssef. *Développement par procédé plasma de couches minces de type TiO₂ dopé à l'azote pour la production d'hydrogène par photo-électrolyse de l'eau sous lumière solaire*. These de doctorat, Montpellier, November 2018.
- [57] Meijie Ren. TiO₂ : Application in Photocatalysis for the Degradation of Organic Pollutants and Aggregation Behavior in Aquatic Systems. page 139.
- [58] F. Sauvage, F. Di Fonzo, A. Li Bassi, C. S. Casari, V. Russo, G. Divitini, C. Ducati, C. E. Bottani, P. Comte, and M. Graetzel. Hierarchical TiO₂ Photoanode for Dye-Sensitized Solar Cells. *Nano Letters*, 10(7) :2562–2567, July 2010. ISSN 1530-6984, 1530-6992. doi : 10.1021/nl101198b. URL <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/nl101198b>.
- [59] G. Sauthier, E. György, and A. Figueras. Investigation of nitrogen-doped TiO₂ thin films grown by reactive pulsed laser deposition. *Journal of Materials Research*, 23(9) : 2340–2345, September 2008. ISSN 0884-2914, 2044-5326. doi : 10.1557/jmr.2008.0306. URL https://www.cambridge.org/core/product/identifier/S0884291400036864/type/journal_article.
- [60] Huilin Hou, Lin Wang, Fengmei Gao, Xianfeng Yang, and Weiyu Yang. BiVO₄@TiO₂ core-shell hybrid mesoporous nanofibers towards efficient visible-light-driven photocatalytic hydrogen production. *Journal of Materials Chemistry C*, 7(26) :7858–7864, 2019. ISSN 2050-7526, 2050-7534. doi : 10.1039/C9TC02480H. URL <http://xlink.rsc.org/?DOI=C9TC02480H>.
- [61] Sitaramanjaneya Mouli Thalluri, Conrado Martinez Suarez, Simelys Hernández, Samir Bensaid, Guido Saracco, and Nunzio Russo. Elucidation of important parameters of BiVO₄ responsible for photo-catalytic O₂ evolution and insights about the rate of the catalytic process. *Chemical Engineering Journal*, 245 :124–132, June 2014. ISSN 13858947. doi : 10.1016/j.cej.2014.02.017. URL <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894714001545>.
- [62] M. Subramanian, S. Vijayalakshmi, S. Venkataraj, and R. Jayavel. Effect of cobalt doping on the structural and optical properties of TiO₂ films prepared by sol-gel process. *Thin Solid Films*, 516(12) :3776–3782, April 2008. ISSN 0040-6090. doi : 10.1016/j.tsf.2007.06.125. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040609007010589>.
- [63] G. Sauthier, F.J. Ferrer, A. Figueras, and E. György. Growth and characterization of nitrogen-doped TiO₂ thin films prepared by reactive pulsed laser deposition. *Thin Solid Films*, 519(4) :1464–1469, December 2010. ISSN 00406090. doi : 10.1016/j.tsf.2010.09.043. URL <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040609010013775>.

- [64] Nobuaki Sato, Minoru Matsuda, Masaki Yoshinaga, Takahiro Nakamura, Shunichi Sato, and Atsushi Muramatsu. The Synthesis and Photocatalytic Properties of Nitrogen Doped TiO₂ Films Prepared Using the AC-PLD Method. *Topics in Catalysis*, 52(11) : 1592–1597, October 2009. ISSN 1022-5528, 1572-9028. doi : 10.1007/s11244-009-9286-1. URL <http://link.springer.com/10.1007/s11244-009-9286-1>.
- [65] L. K. Preethi, Rajini P. Antony, Tom Mathews, Lukasz Walczak, and Chinnakonda S. Gopinath. A Study on Doped Heterojunctions in TiO₂ Nanotubes : An Efficient Photocatalyst for Solar Water Splitting. *Scientific Reports*, 7(1) :14314, December 2017. ISSN 2045-2322. doi : 10.1038/s41598-017-14463-0. URL <http://www.nature.com/articles/s41598-017-14463-0>.
- [66] Rajesh Pandiyan, Nazar Deegan, Ahmad Dirany, Patrick Drogui, and My Ali El Khakani. Probing the Electronic Surface Properties and Bandgap Narrowing of in situ N, W, and (W,N) Doped Magnetron-Sputtered TiO₂ Films Intended for Electro-Photocatalytic Applications. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(1) :631–638, January 2016. ISSN 1932-7447, 1932-7455. doi : 10.1021/acs.jpcc.5b08057. URL <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jpcc.5b08057>.
- [67] H. Lin, Abdul K. Rumaiz, Meghan Schulz, Demin Wang, Reza Rock, C.P. Huang, and S. Ismat Shah. Photocatalytic activity of pulsed laser deposited TiO₂ thin films. *Materials Science and Engineering : B*, 151(2) :133–139, June 2008. ISSN 09215107. doi : 10.1016/j.mseb.2008.05.016. URL <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S092151070800202X>.
- [68] H. Lin, A. K. Rumaiz, M. Schulz, C. P. Huang, and S. Ismat Shah. Hydrogen generation under visible light using nitrogen doped titania anodes. *Journal of Applied Physics*, 107(12) :124305, June 2010. ISSN 0021-8979, 1089-7550. doi : 10.1063/1.3428514. URL <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.3428514>.
- [69] Xiaofan Zhang, Bingyan Zhang, Kun Cao, Jérémie Brillet, Jianyou Chen, Mingkui Wang, and Yan Shen. A perovskite solar cell-TiO₂@BiVO₄ photoelectrochemical system for direct solar water splitting. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(43) :21630–21636, 2015. ISSN 2050-7488, 2050-7496. doi : 10.1039/C5TA05838D. URL <http://xlink.rsc.org/?DOI=C5TA05838D>.
- [70] Tiekun Jia, Fang Fu, Dongsheng Yu, Jianliang Cao, and Guang Sun. Facile synthesis and characterization of N-doped TiO₂/C nanocomposites with enhanced visible-light photocatalytic performance. *Applied Surface Science*, 430 :438–447, February 2018. ISSN 0169-4332. doi : 10.1016/j.apsusc.2017.07.024. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433217320147>.
- [71] I. Ka, B. Gonfa, V. Le Borgne, D. Ma, and M. A. El Khakani. Pulsed laser ablation based synthesis of pbs-quantum dots-decorated one-dimensional nanostructures and their direct integration into highly efficient nanohybrid heterojunction-based solar cells. *Advanced Functional Materials*, 24(26) :4042–4050. doi : 10.1002/adfm.201304191. URL <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adfm.201304191>.

- [72] Hemraj M. Yadav, Sachin V. Otari, Raghvendra A. Bohara, Sawanta S. Mali, Shivaji H. Pawar, and Sagar D. Delekar. Synthesis and visible light photocatalytic antibacterial activity of nickel-doped TiO₂ nanoparticles against Gram-positive and Gram-negative bacteria. *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, 294 :130–136, November 2014. ISSN 1010-6030. doi : 10.1016/j.jphotochem.2014.07.024. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1010603014003359>.
- [73] R. Asahi. Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides. *Science*, 293(5528) :269–271, July 2001. ISSN 00368075, 10959203. doi : 10.1126/science.1061051. URL <http://www.sciencemag.org/cgi/doi/10.1126/science.1061051>.
- [74] Jared Lynch, Cinzia Giannini, Jason K. Cooper, Anna Loiudice, Ian D. Sharp, and Raffaella Buonsanti. Substitutional or interstitial site-selective nitrogen doping in tio₂ nanostructures. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(13) :7443–7452, 2015. doi : 10.1021/jp512775s. URL <https://doi.org/10.1021/jp512775s>.