



MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITÉ Abbès LAGHROUR DE KHENCHELA
FACULTÉ DES SCIENCES ET TECHNOLOGIE



Département des Sciences de la Matière

N° de série :.....

Mémoire de fin d'études

Pour l'obtention du diplôme de Master (L.M.D)

Filière : Sciences de la Matière

Spécialité : Chimie des matériaux

Intitulé :

Étude théorique et expérimentale du dopage des *blends* de TiO_2

Réalisé par : Sana MEDDOUR
Salma LOURAGHI

Dirigé par : M^{lle} D. BEDGHIOU

Soutenance prévue le 30/06/2019

Devant le jury composé de :

M. N. BENYEZZA
M. A. BOUMAZA
M. K. BOUJAMAA

Univ. Abbès LAGHROUR de Khenchela
Univ. Abbès LAGHROUR de Khenchela
Univ. Abbès LAGHROUR de Khenchela

Président
Rapporteur
Examineur

Promotion Juin 2019

Dédicace

Je dédie ce modeste travail :

A Mon père

A ma mère

A mes frères surtout mon frère Ziad, et mes sœurs

A mon fiancé Lamin

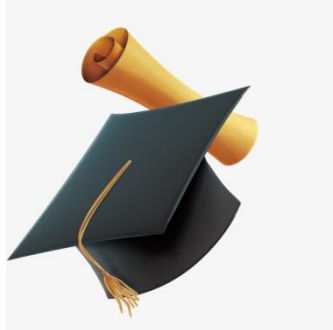
A toute ma belle-famille

A mon binôme Salma et sa famille

A toutes mes copines

A tous mes ami(e)s qui m'ont aidée de près ou de loin à réaliser ce travail.

Sana



Dédicace

Je dédie ce mémoire à :

A mes très chers parents qui m'ont tout donné, qui ont toujours été là pour moi et qui m'ont donné un adorable modèle de labeur et de persévérance

A Mes frères qui n'ont cessé d'être pour moi des exemples de persévérance, de courage et de générosité

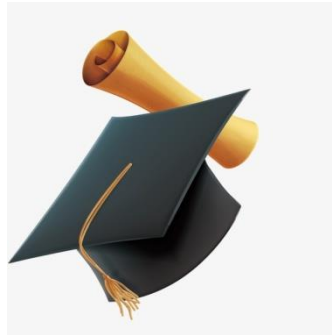
A toute ma famille, et ma belle-famille pour laquelle je souhaite une vie pleine de santé

A Mon binôme Sana et sa famille

A tous mes amis(e)s, mes collègues ; à tous ceux qui m'aiment

A tous les gens qui nous ont aidés pour accomplir ce travail.

Salma



Remerciements

*C'est avec gratitude que nous reconnaissons ce que nous devons :
Nous commençons par remercier et rendre grâce à Dieu le Tout Puissant
qui nous a donné santé, courage et ouverture d'esprit, de mener à bon
terme ce travail.*

*Notre chère promotrice, M^{lle} D. Bedghiou, malgré le fait qu'elle
soit impliquée dans la préparation de sa thèse de doctorat, elle a réussi à
nous encadrer et nous soutenir grâce à sa patience et ses
encouragements.
Nous vous remercions vivement.*

*Nos sincères remerciements s'adressent également à notre
promoteur Pr A. Boumaza qui nous a accompagnées durant ce travail.*

*Nos vifs remerciements aux membres de jury M. N. Benyezza et
M. K. Boujamaa d'avoir accepté d'évaluer notre mémoire et de consacrer
de leur temps pour le lire et le corriger.*

*Enfin, nous tenons à remercier tous ceux qui ont participé de près
ou de loin, dans la réalisation de ce travail.*

Liste des figures

Figure I.1 : Modes de fabrication des produits intermédiaires de dioxyde de titane : (a) procédé au sulfate, (b) procédé au chlore

Figure I.2 : Structure cristalline de (a) rutile, (b) anatase, (c) bronze, (d) brookite (e) columbite, (f) hollandite, (g) baddeleyite et (h) ramsdellite

Figure I.3 : Représentation schématique des bandes d'énergie d'un solide

Figure I.4 : Structure de bande d'un semiconducteur à gap (a) direct et (b) indirect

Figure I.5 : Structures des bandes calculées pour (a) rutile, (b) anatase et (c) brookite

Figure I.6 : Représentation schématique de la structure électronique de TiO_2

Figure I.7 : Absorption du dioxyde de titane dans le domaine des UV

Figure I.8 : (a) Spectre de lumière avec (b) la zone d'action du TiO_2

Figure I.9 : Illustration d'applications concrètes des propriétés de TiO_2 (a) antibuée (b) dalles stérilisantes (c) dalles autonettoyantes et (d) toile autonettoyante

Figure I.10 : Schéma d'une goutte d'eau sur les surfaces hydrophiles, super-hydrophile, hydrophobes et super-hydrophobes

Figure II.1 : Schéma synoptique du processus de photocatalyse sur une particule de TiO_2

Figure II.2 : Représentation schématique de l'effet du dopage sur la diminution de la bande interdite du TiO_2 (« S » désigne une espèce adsorbée)

Figure II.3: Clichés de (a) MET HR des P25 avec identification de la forme des cristaux (b) MET HR des P25 avec mesure de la distance interplanaire indiquant la direction cristallographique et (c) MET HR de P25 montrant à la fois des particules de rutile et d'anatase

Figure II.4 : (a) Evolution de la production de l'hydrogène généré par différents composés (b) Schéma représentant le transfert des électrons photogénérés à partir de la bande de conduction de la brookite vers la bande de conduction de l'anatase

Figure II.5 : Dégradation photocatalytique de (a) MO et (b) 2,4-DCP avec divers composites à base de TiO_2

Figure II.6 : Activité photocatalytique des échantillons-NSTi mesurée par le biais de la dégradation du phénol

Figure II.7 : Dégradation photocatalytique du MO en utilisant des blends brookite -anatase-rutile, l'encart montre l'élimination du MO suivie avec TOC en utilisant l'échantillon T2

Figure II.8 : Tableau périodique des impuretés incorporées dans TiO_2

Figure II.9 : Dégradation photocatalytique de MB via les échantillons a, b, c, d, e, f et P25

Figure IV.1 : Maille élémentaire (a) anatase (b) rutile (c) *blend*, maille multiple (d) anatase et (e) rutile. L'atome de substitution est marqué en jaune

Figure IV.2 : Changements des positions atomiques après l'optimisation de la géométrie

Figure IV.3 : Évolution de la longueur de liaison Ti-dopant

Figure IV.4 : Structure de bandes électroniques de (a) anatase pure (b) anatase-B (c) anatase-C et (d) anatase-N

Figure IV.5 : Structure de bandes électroniques de (a) rutile pure (b) rutile-B (c) rutile-C et (d) rutile-N

Figure IV.6 : Structure de bandes électroniques de (a) blend pure (b) blend-B (c) blend-C et (d) blend-N

Figure IV.7 : Densités d'états électronique totales et partielles de (a) anatase (b) rutile et (c) *blend* calculées à 0 GPa via la GGA

Liste des tableaux

Tableau I.1 Indices de réfraction des polymorphes de TiO₂

Tableau. I.2. Caractéristiques des différentes structures de TiO₂

Tableau.II.1. Propriétés physico-chimiques des nanoparticules de type P 25

Tableau.II.2. Composition et surface spécifique de divers blends anatase-brookite

Tableau.II.3. Composition et photoactivité des échantillons NSTi

Tableau.II.4. Composition et photoactivité des nanocomposites brookite-anatase-rutile

Tableau.II.5 Informations sur les *blends* anatase-brookite- rutile dopé au N

Sommaire

Introduction générale.....	1
-----------------------------------	----------

Chapitre I : Généralités sur le dioxyde de titane (TiO₂)

I.1. Introduction.....	5
I.2. Propriétés structurales et thermodynamiques.....	6
I.2.1. Phase rutile.....	8
I.2.2. Phase anatase.....	8
I.2.3. Phase brookite.....	9
I.3. Propriétés électroniques et optiques.....	9
I.4. Applications.....	14
I.4.1. Pigments et peintures.....	14
I.4.2. Activité photocatalytique	15
I.4.3 Super-hydrophilie (antibuée).....	16
I.4.4. Electronique et photovoltaïque.....	17
I.4.5. Eclairage des tunnels.....	18
I.4.6. Chauffage.....	18
I.4.7 Biocompatibilité du TiO₂.....	19
I.4.8. Autres applications.....	19
I.5. Paramètres physiques des différentes structures de TiO₂.....	20
Références.....	21

Chapitre II : Amélioration de la photoactivité du dioxyde de titane

II.1. Introduction.....	27
II.2. Blends à base de TiO₂.....	29
II.2.1. Mélange de phases anatase et rutile.....	29
II.2.2. Mélange de phases anatase et brookite.....	31
II.2.3. Mélange de phases brookite et rutile.....	33
II.2.4. Mélange de phases anatase rutile et brookite.....	34
II.3. Dopage du dioxyde de titane.....	35
II.3.1. Influence du dopage sur les propriétés des couches minces de TiO₂.....	35
II.3.2. Différents types de dopages et leurs effets.....	36

II.3.2.1. Dopage cationique.....	36
II.3.2.2. Dopage anionique.....	37
II.3.3. Effet du dopage sur la conductivité.....	38
II.4. Dopage des <i>blends</i>	39
II.5. Conclusion.....	40
Références.....	41

Chapitre III : Cadre théorique des calculs ab-initio

III.1. Introduction.....	46
III.2. Équation de Schrödinger.....	46
III.3. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	47
III.4. Description succincte du code CASTEP.....	47
Références.....	50

Chapitre IV : Résultats et interprétations

IV.1. Introduction.....	52
IV.2. Méthodes de calcul.....	52
IV.3. Résultats et discussions.....	54
IV.3.1. Propriétés structurales.....	54
IV.3.2. Propriétés électroniques.....	55
IV.4. Conclusion.....	59
Références.....	60
Conclusion générale	61
Annexe	63

Résumés

Introduction générale

Introduction générale

Le développement technologique actuel conduit les industriels à utiliser des matériaux de plus en plus performants. La recherche dans le domaine des matériaux consiste à imaginer et concevoir de nouvelles architectures offrant de meilleures performances que les matériaux déjà existants. Le dioxyde de titane TiO_2 est l'un des semiconducteurs les plus utilisés dans ce but.

TiO_2 est un bon matériau photoactif car il possède une grande stabilité chimique et photoélectro-chimique, une faible toxicité et une réactivité appréciable. Cependant, TiO_2 présente deux problèmes majeurs : (i) sa bande interdite relativement grande (3,0 eV) fait de lui un matériau inadapté pour une exploitation maximale du spectre solaire où l'émission maximale se situe à 1,6 eV. (ii) un faible rendement quantique de conversion de la lumière dû à un fort taux de recombinaison des charges (électron et trou). La stratégie de la modification de ses propriétés physiques en réduisant sa bande interdite est très prometteuse [1-2].

D'après la littérature, Il existe de nombreuses méthodes qui pourraient améliorer sa photoactivité, *e.g.*, mélanger ses polymorphes (*Blends*), dopage de TiO_2 par des métaux, augmentation de la surface spécifique et la réduction de la taille des particules de TiO_2 , ajouter des colorants, etc. [3-5]. La présente étude s'intéresse précisément à l'amélioration de la photoactivité de TiO_2 *via* les *blends* et le dopage.

Grâce à l'accroissement rapide et continue de l'outil informatique et le développement de nouveaux algorithmes plus performants, contribuant à l'évolution des techniques de modélisation numérique des matériaux à l'échelle atomique, il devient possible aujourd'hui de caractériser avec une grande précision différentes propriétés de nombreux matériaux. Ainsi, la simulation numérique des propriétés physico-chimiques des matériaux de tous types par l'intermédiaire des calculs de structure électroniques est actuellement un domaine de recherche extrêmement actif. La plupart des progrès récents dans ce domaine est due à la réussite de l'approximation du gradient généralisé (GGA) de la DFT dans la description des systèmes à plusieurs électrons.

L'objectif principal du travail de recherche mené au cours de ce mémoire est l'étude modélisatrice, basé sur la DFT par le biais du code CASTEP, des propriétés structurales et électroniques de l'anatase, rutile et le *blend* anatase-rutile, tous les trois purs ou dopés par B, C ou N.

Le présent manuscrit comporte quatre chapitres. Le premier chapitre présente des généralités sur le dioxyde de titane telles que : ses propriétés structurales, thermodynamiques, électroniques, et optiques, ainsi que ses différentes applications. Le deuxième chapitre donne des informations bien détaillées sur les *blends* et le dopage du TiO₂. Le troisième chapitre décrit le cadre théorique dans lequel a été effectuée cette étude. Le dernier chapitre est consacré à la présentation des résultats obtenus concernant les propriétés structurales, électroniques de nos composés.

Références

- [1] H. Xu *et al.* J.Mater. Chem. A **2** (2014) 12642
- [2] S. Kalathil *et al.* Nanoscale **5** (2013) 6323
- [3] M. M. Khan *et al.* J. Mater. Chem. A **2** (2014) 67
- [4] R. Asahi *et al.* Chem. Rev. **114** (2014) 9824
- [5] R. Daghrir *et al.* Ind. Eng. Chem. Res. **52** (2013) 3581

Chapitre I :

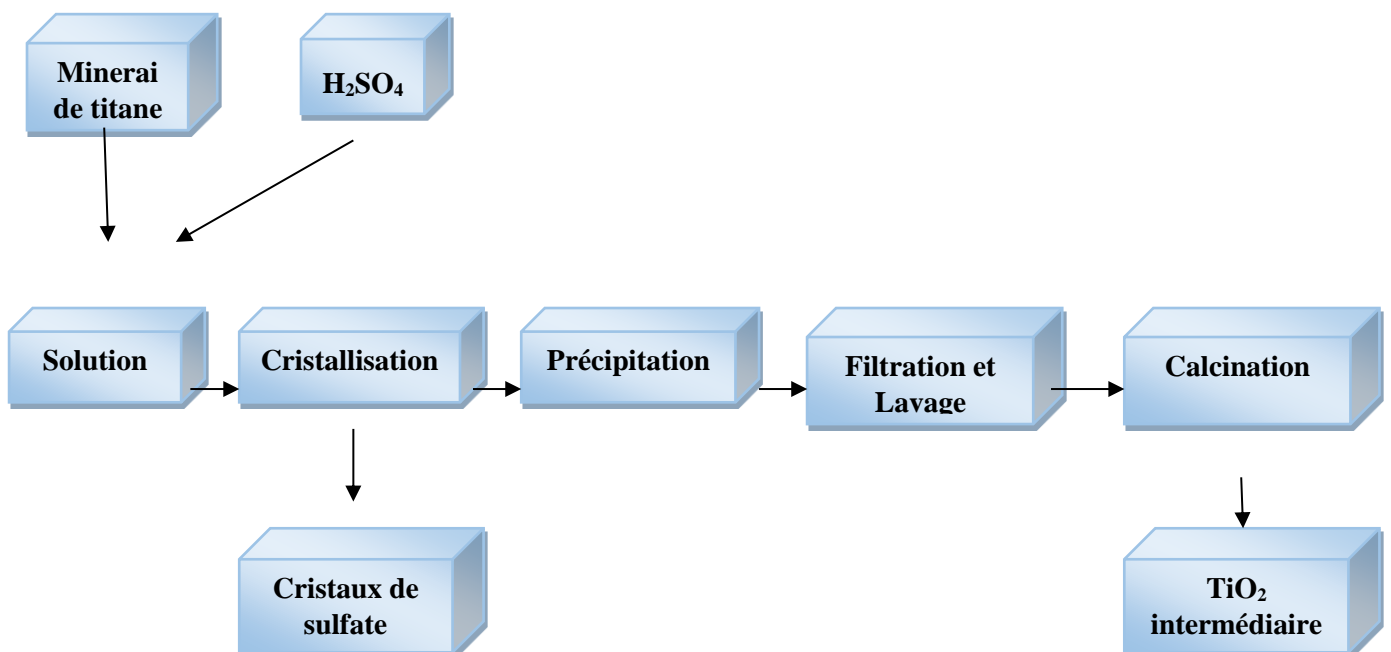
Généralités sur le dioxyde de titane (TiO₂)

I.1. Introduction

Le titane a été découvert en 1791 par un prêtre britannique nommé William Gregor (1761-1817). Après avoir examiné des minerais trouvés en sables d'alluvion du fleuve de Helford à Mannaccan, il a pu séparer avec un aimant permanent un minerai dense et noir qu'il avait appelé le manaccanite (c'est-à-dire ilménite) [1]. Il avait constaté que la dissolution des cristaux d'ilménite dans l'acide chlorhydrique concentré et chaud conduisait à l'obtention d'une poudre insoluble : c'était en fait le premier dioxyde de titane impur de l'Histoire [2-3]. Indépendamment, en 1795 à Berlin, le chimiste allemand Martin Heinrich Klaproth a découvert le même dioxyde préparé à partir du rutile hongrois, et lui donna le nom latin *Titane*. La première grande quantité de métal titanique pur a été produite à General Electric (GE) par Mathew en 1910 [1].

Le titane est un matériau industriel de pointe possédant des propriétés remarquables, parmi lesquelles nous citons la faible densité, la haute résistance mécanique, les excellentes propriétés à basse température, et l'excellente résistance à la corrosion marine, chimique et atmosphérique [4]. Au niveau industriel, on distingue deux méthodes principales de production du dioxyde de titane : le procédé au sulfate (**Figure I.1.(a)**) et le procédé au chlore (**Figure I.1.(b)**).

(a)



(b)

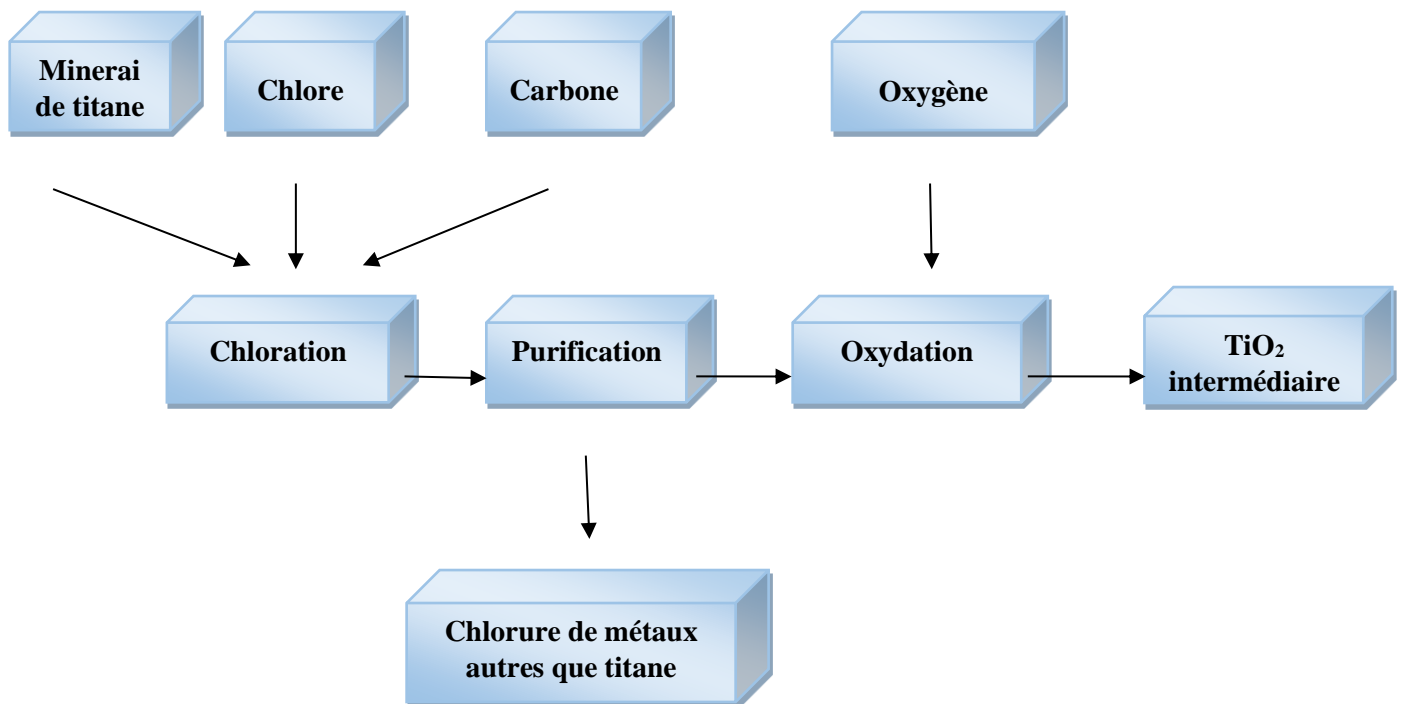


Figure I.1. Modes de fabrication des produits intermédiaires de dioxyde de titane : (a) procédé au sulfate, (b) procédé au chlore [5]

I.2. Propriétés structurales et thermodynamiques

Contrairement aux autres oxydes, le dioxyde de titane compte plusieurs polymorphes. Jusqu'à présent, huit sont répertoriés, à savoir : rutile, anatase, brookite, bronze (TiO₂-B) [6], columbite (TiO₂-II, srilankite ou bien TiO₂ type α -PbO₂) [4], hollandite (TiO₂-H) [7], ramsdellite (TiO₂-R) [8] et baddeleyite (TiO₂-III) [9] (voir **Figure I.2**). Les trois premiers étant les principaux ; le rutile est l'espèce la plus commune, formée typiquement dans une large gamme de pressions et de températures, l'anatase est le polymorphe de basse température tandis que la brookite est la forme la plus rare.

Néanmoins, dans des conditions de pression et de température particulières, les cinq autres formes ont été observées. En effet, la présence de l'espèce (TiO₂-B), synthétisée et caractérisée pour la première fois au laboratoire par L. Brohan en 1980 [10], a été rapportée récemment dans le minerai de pérovskite [11] et dans les Tektites sous forme de lamelle associée à l'anatase dans des veines hydrothermales [21].

Les autres variétés ont été obtenues par des réactions topotactiques (hollandite et ramsdellite) ou par traitement à haute température de l'anatase ou du rutile (columbite et baddeleyite) [13-16]. Par exemple, à haute pression (plus que 10 GPa), la structure baddeleyite apparaît [17], alors que le srilankite a été accru par épitaxie atomique de couche à partir de TiCl₄ et H₂O [18].

Dans toutes ces variétés, à l'exception de la baddeleyite, le titane est trouvé en coordination octaédrique (octaèdres TiO₆) (voir **Figure I.2**). Les réseaux tridimensionnels de chaque variété ne diffèrent que par le mode d'agencement des octaèdres TiO₆ qui peuvent être reliés entre eux par des arêtes et/ou des sommets. Pour le polymorphe baddeleyite, le titane est trouvé en coordination sept comme dans les structures de l'oxyde ZrO₂[19].

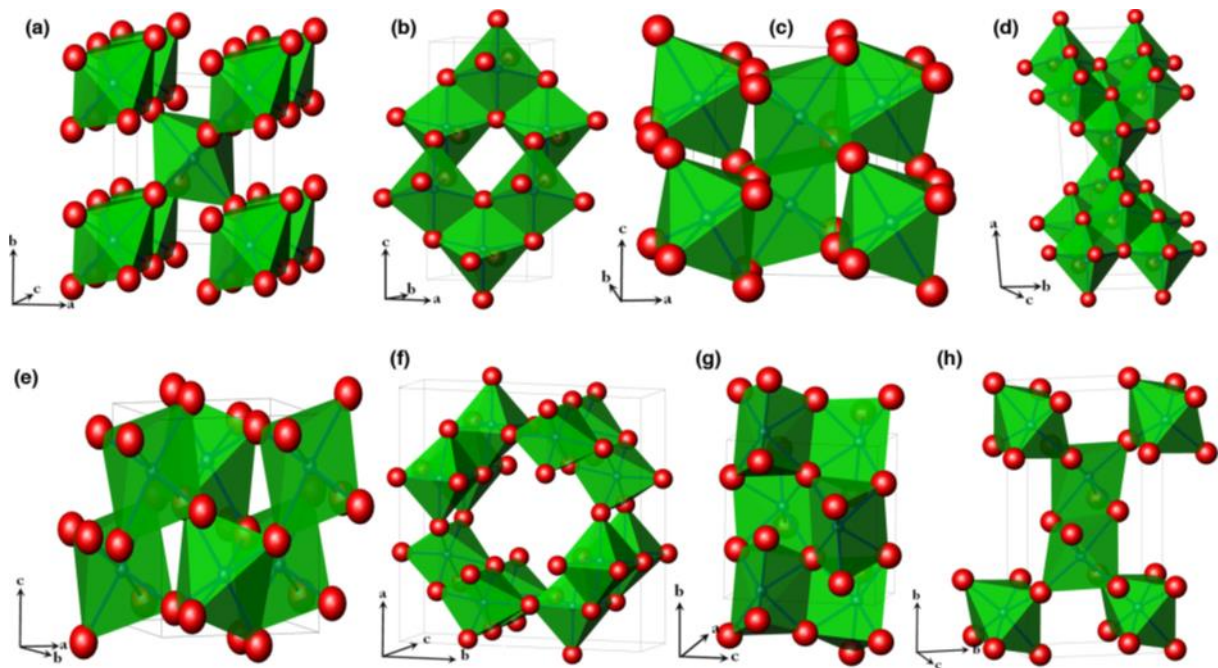


Figure I.2 Structure cristalline de (a) rutile, (b) anatase, (c) bronze, (d) brookite

(e) columbite, (f) hollandite, (g) baddeleyite et (h) ramsdellite [20]

I.2.1. Phase rutile

Décrit par Abraham Gottlob Werner en 1803, le rutile dérive son nom du latin *rutilus* : rouge, en référence à sa couleur rouge profond observée dans quelques spécimens par lumière transmise [21]. En raison de sa densité (de 4,20 à 5,60) et sa stabilité à des températures supérieures à 850°C, ainsi qu'à hautes pressions, le rutile est la forme de TiO₂ la plus couramment utilisée dans les différents usages industriels. Ce qui la rend par conséquent la structure cristalline la plus étudiée [22].

Sa maille élémentaire est quadratique (**Figure I.2(a)**), avec les paramètres de maille (mesurés par diffraction de neutrons à 15 °K) suivants : $a = b = 4,587 \text{ \AA}$, $c = 2,954 \text{ \AA}$, paramètre interne $x = 0,305$ et $c / a = 0,644$ [23]. Dans cette structure, chaque atome de titane est au centre d'un octaèdre légèrement distordu d'atomes d'oxygène avec quatre liaisons équatoriales Ti-O courtes (1,945 Å) et deux liaisons apicales plus longues (1,979 Å). L'enchaînement de ces octaèdres se fait soit par des arrêtes soit par des sommets. Les atomes d'oxygène sont, quant à eux, tous liés à trois atomes de titane (deux liaisons courtes et une liaison longue). Le rutile peut exister à n'importe quelle température au-dessous de 1800°C, le point auquel le dioxyde de titane devient liquide.

I.2.2. Phase anatase

L'anatase fut isolé pour la première fois en 1791 par le révérend William Gregor dans le sable noir du Devon (Angleterre). Le mot dérive du grec " *ana* " = étiré - " *anatisis* " = allongement (pour les cristaux octaédriques allongés) [24]. L'anatase est un état métastable qui revient sous forme rutile si la température de croissance dépasse 400°C. En tant que matériau massif, l'anatase se transforme de façon irréversible en rutile à une température d'environ 820°C [25]. Toutefois, la température de transition lors de la formation d'une couche mince est abaissée : entre 550°C et 650°C en LP-MOCVD [26- 27] et entre 650°C et 700°C dans des conditions d'élaboration UHV-MOCVD [28].

La température de transformation peut être modifiée en ajoutant des impuretés dans le TiO₂. Par exemple, la phase d'anatase disparaît complètement à des températures aux environs de 530°C, de 680°C, et de 830°C pour des échantillons en poudre contenant du vanadium, du molybdène, et du tungstène respectivement [29].

La structure de maille de la phase anatase (**Figure I.2(b)**) est plus complexe que celle de la phase rutile (**Figure I.2(a)**). Sa maille élémentaire est toujours quadratique, avec les paramètres cristallins suivants : $a = b = 3,782 \text{ \AA}$, $c = 9,502 \text{ \AA}$, paramètre interne $z = 0,208$, $c/a = 2,512$ [23] et densité de 3,82 à 3,97. Cette structure consiste également en un arrangement d'octaèdres distordus d'atomes d'oxygènes centrés sur des atomes de titane. Les distances dans le cristal sont très légèrement raccourcies par rapport à la phase rutile : quatre liaisons quasi-équatoriales courtes (1,933 Å) et deux liaisons apicales longues (1,978 Å) pour chaque atome de titane. Les atomes d'oxygène sont trivalents avec deux liaisons courtes et une liaison longue.

I.2.3. Phase brookite

La brookite fut décrite par le minéralogiste français Armand Lévy (1795-1841) en 1825 et dédiée à Henry-James Brooke (1771-1857), minéralogiste anglais [30]. La structure brookite, qui est une forme instable et difficilement isolable de TiO₂, a été obtenue par la méthode de sol-gel [6-7] (voir **Figure I.2(d)**). Elle est orthorhombique ($a=0.546 \text{ nm}$, $b=0.918 \text{ nm}$, $c=0.514 \text{ nm}$) et principalement observée à hautes températures [31-32]. Les couches minces de TiO₂ avec les trois structures peuvent être synthétisées, bien que, seulement l'anatase et le rutile sont généralement présents et pour lesquelles un grand nombre de travaux, aussi bien expérimentaux que théoriques, ont été menés.

I.3. Propriétés électroniques et optiques

Dans un solide cristallin, les électrons occupent des états quantiques ayant la symétrie du cristal. Chacun de ces états est caractérisé par une énergie et l'ensemble des énergies accessibles par les électrons est appelé le spectre. Pour tous les solides cristallins ce spectre est constitué de plusieurs bandes d'énergies accessibles et séparées par des bandes interdites.

En raison du principe d'exclusion de Pauli, les électrons (fermions) d'un cristal se répartissent sur des états quantiques distincts. À basse température et à température ambiante, tous les états de basse énergie sont occupés ; les bandes se remplissent ainsi par niveaux d'énergies croissants. Les états de plus basse énergie correspondent aux niveaux atomiques des électrons, qui restent localisés autour de chaque atome. Des états de plus haute énergie sont affectés par la présence des autres atomes, et les électrons contribuant à la cohésion locale du cristal (entre atomes voisins) ont une énergie dans une bande appelée bande de valence.

À l'opposé, les états d'énergie supérieure sont délocalisés et appartiennent à la bande de conduction. Les électrons occupant cette bande sont appelés électrons de conduction, ou électrons libres [33]. On appelle gap la largeur de la bande interdite, laquelle est l'intervalle d'énergies situé entre l'état de plus basse énergie de la bande de conduction et l'état de plus haute énergie de la bande de valence.

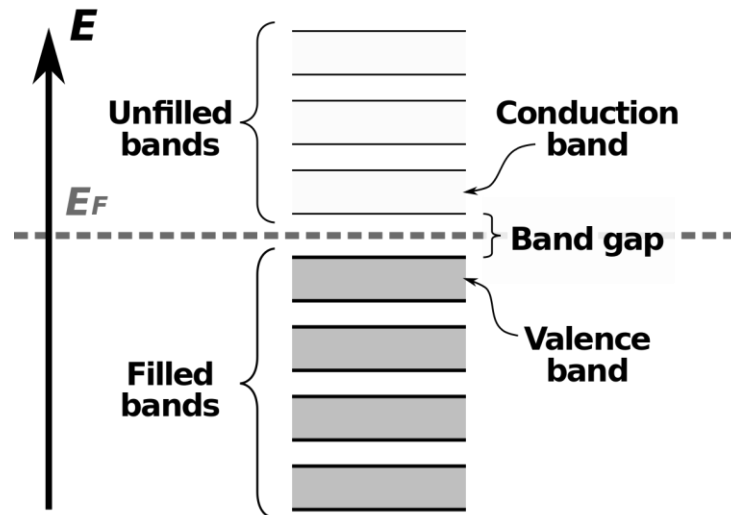


Figure I.3. Représentation schématique des bandes d'énergie d'un solide [34]

Selon la structure de bande (diagramme Energie-Vecteur d'onde), les semiconducteurs peuvent être divisés en deux groupes : les matériaux à gap direct et les matériaux à gap indirect. On parle d'un semiconducteur à gap direct, quand le maximum de sa bande de valence et le minimum de sa bande de conduction sont face à face (même valeur de k) (voir **Figure I.4.(a)**) [35-36]. Alors qu'il s'agit d'un semi-conducteur à gap indirect, lorsque le maximum de la bande de valence n'est pas en face du minimum de la bande de conduction (ils correspondent à deux vecteurs d'onde k différents) (**Figure I.4.(b)**) [37-38].

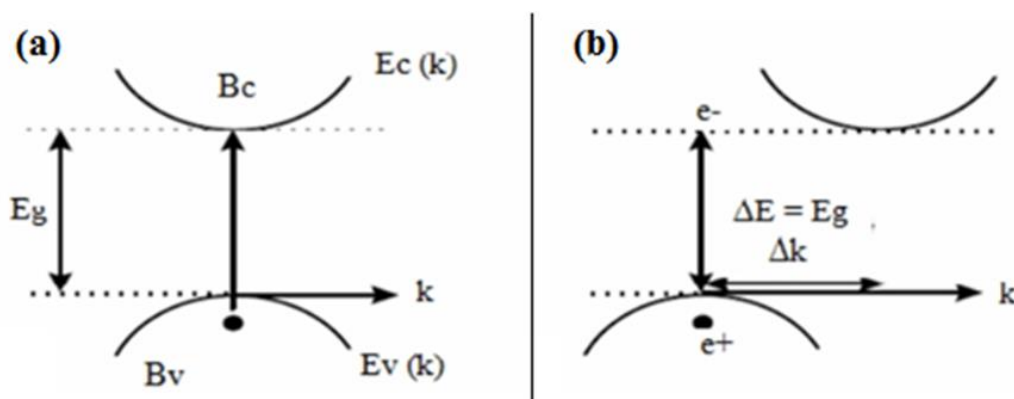


Figure I.4. Structure de bande d'un semiconducteur à gap (a) direct et (b) indirect [37]

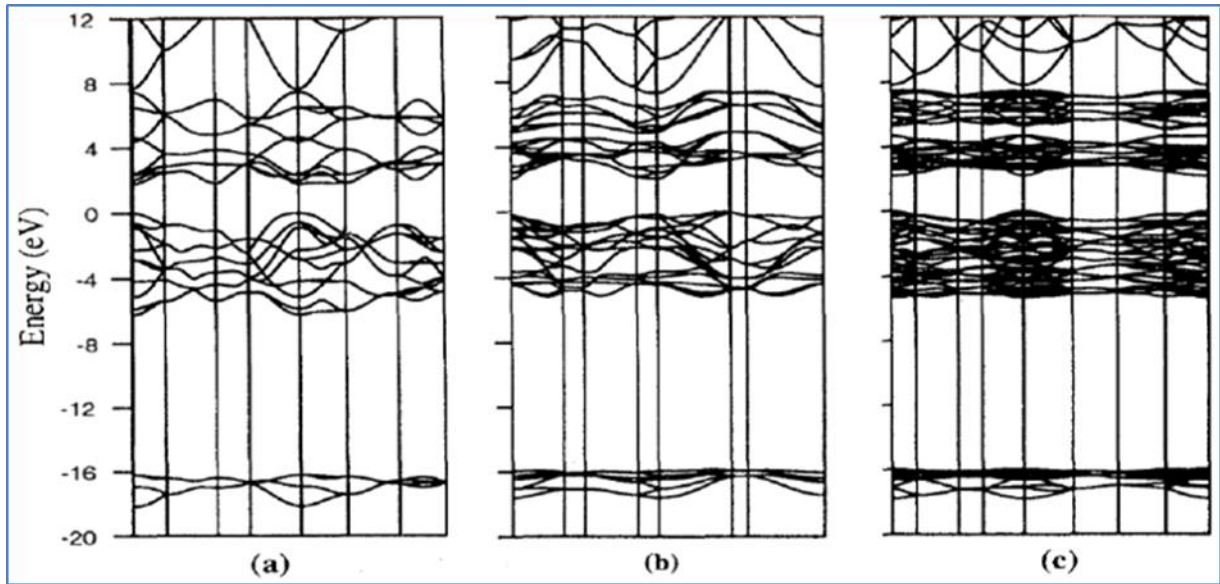


Figure I.5. Structures des bandes calculées pour (a) rutile, (b) anatase et (c) brookite [39-40]

Sur la **Figure I.5**, le haut de la bande de valence (BV), constituée des états σ et π (principalement issus des états $p\sigma$ de l'oxygène) et $p\pi$ (issus des états $p\pi$ non liants de l'oxygène), est pris à 0 eV (voir **Figure I.6**). Le bas de la bande de conduction (BC) est constitué des états $t_{2g}(\pi^*)$ et $e_g(\sigma^*)$ issus principalement des états d du titane [39-40].

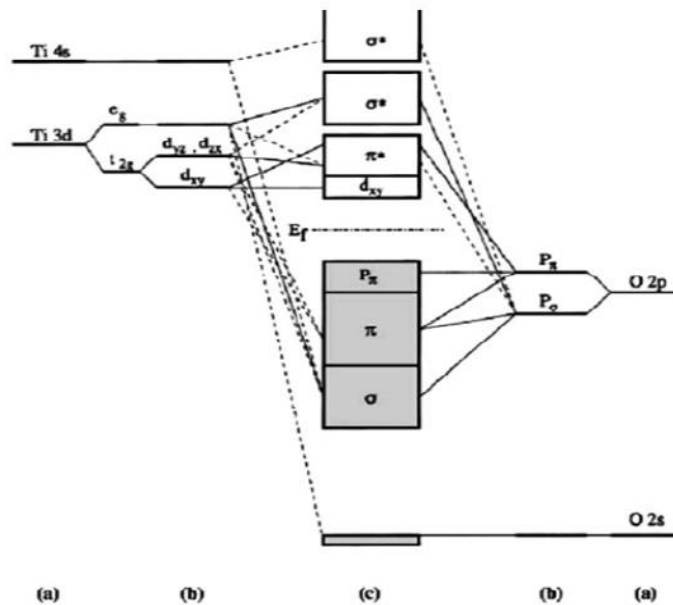


Figure I.6. Structure électronique schématique de TiO₂ anatase, (a) niveaux atomiques, (b) éclatements des niveaux sous l'effet du champ cristallin et (c) niveaux d'interactions [41]

Le TiO₂ est ainsi un matériau semiconducteur avec une large bande interdite (band-gap). Cependant la transition directe de plus basse énergie est interdite par raison de symétrie. Les gaps du rutile de l'anatase et de la brookite sont donc indirects et ont pour valeur 3,0 eV (411nm) ; 3,2 eV (384nm) et 3,10 eV (400nm) respectivement [42-43]. Ces valeurs de gap donnent lieu à des transitions correspondant à des photons se situant dans le domaine de l'ultraviolet (**Figure1.7**). Ces propriétés optiques ainsi que sa non toxicité permettent au TiO₂ d'être employé par exemple comme écran anti UV pour les crèmes solaires [44-45].

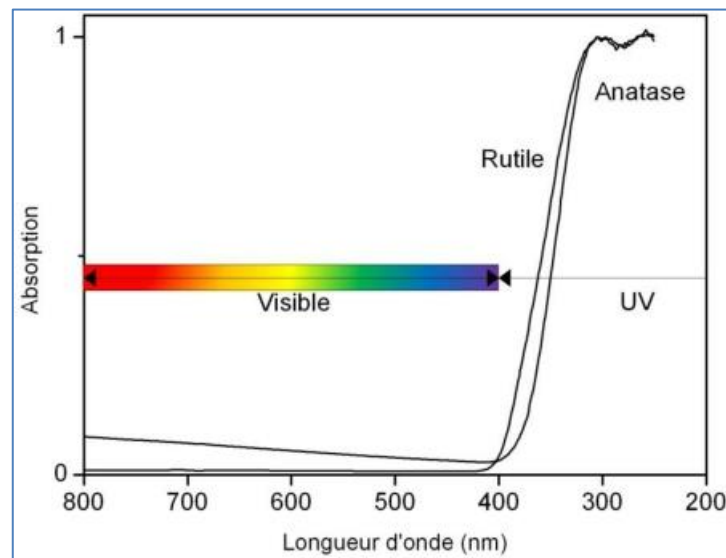


Figure I.7. Absorption du dioxyde de titane dans le domaine des UV [46]

Même si l'unité de base est la même dans les deux phases (anatase et rutile), les plans cristallographiques sont différents. Les différences entre les plans cristallographiques du rutile et de l'anatase induisent le léger écart sur la valeur de leur bande interdite. Il faut donc un peu moins d'énergie pour créer des paires électron/trou dans le rutile mais son rendement quantique est un peu moins bon, ce qui fait de l'anatase la phase la plus active en photovoltaïque. En effet, il a été montré que l'anatase était la forme la plus active [47-48] sur le plan photocatalytique et par suite sur le plan photovoltaïque.

Le TiO₂ semiconducteur est intéressant grâce à sa constante diélectrique élevée : 173 pour la structure rutile et 48 pour la structure anatase [49]. Si la conductivité électrique du TiO₂ est suffisamment élevée, il peut être utilisé comme un oxyde conducteur transparent (transparent conducting oxide : TCO) comme l'oxyde d'indium-étain, le fluor dopé avec l'oxyde d'étain ou l'oxyde de zinc [50].

De plus le TiO₂ est un matériau avec un indice de réfraction élevé (**Tableau I.1**) et parmi les trois phases cristallines stables, c'est le rutile qui possède le plus grand indice. Ceci combiné à un coefficient de diffusion de la lumière visible élevé, font de la phase rutile un pigment blanc de choix pour l'industrie (peintures, colorant alimentaire ou pharmaceutique [51-52]).

Tableau I.1 Indices de réfraction des polymorphes de TiO₂

Indice de réfraction [53]	Rutile	Anatase	Brookite
	2,605-2,903	2,561-2,488	2,583-2,700

La lumière utilisable avec le TiO₂ non dopé pour les applications photovoltaïques, est limitée à des longueurs d'ondes inférieures à 400 nm, c'est-à-dire dans l'ultraviolet (UV) (**Figure I.8**).

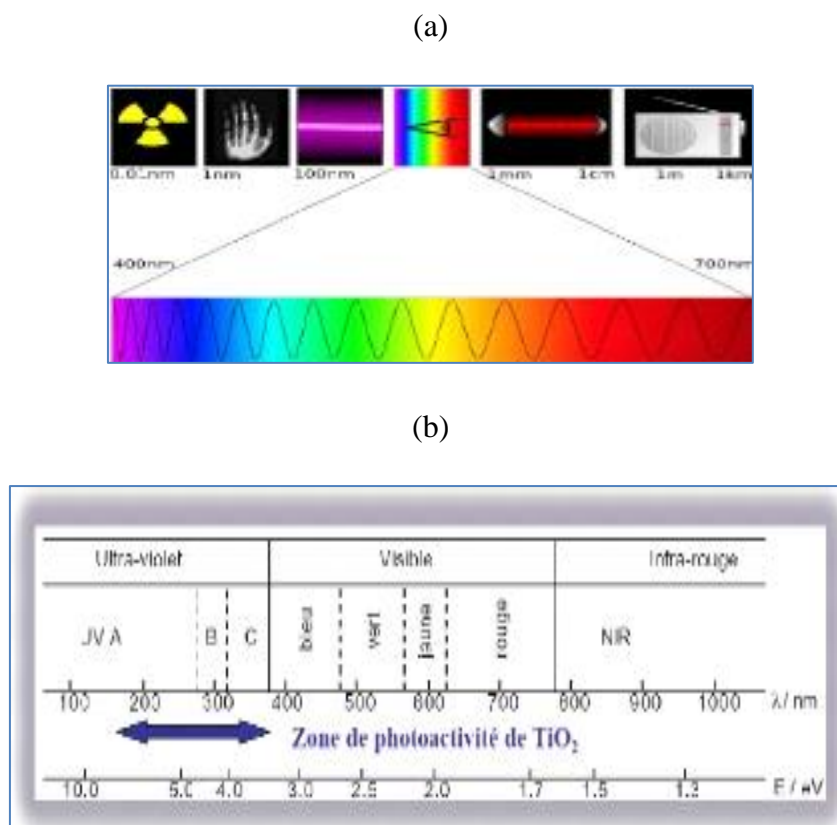


Figure I.8 (a) Spectre de lumière (b) avec la zone d'action du TiO₂ [54]

Des matériaux pouvant travailler dans le visible sont plus souhaitables en termes d'utilisation de la lumière naturelle. En effet, seulement 5% de la lumière solaire est utilisée dans le cas de l'anatase [54]. Pour cette raison, le dopage de TiO₂ anatase a été étudié pour déplacer son gap dans le visible. Grâce au dopage, on peut translater la bande d'absorption d'une couche mince et dans notre cas on peut exploiter le domaine visible de la lumière pour des applications photovoltaïques ou photocatalytiques [55-56].

I.4. Applications

Le dioxyde de titane, dont l'abondance relative représente 0,44% [c] de l'écorce terrestre, est bon marché, biocompatible, chimiquement inerte, donc très stable et non toxique. On peut l'utiliser soit sous forme de poudre dans l'eau (destruction de polluants, pesticides, colorants) avec séparation et recyclage en fin de traitement, soit sous forme déposée sur support (fibres de verre, tissus, plaques, etc). Grâce à ces propriétés, ce matériau semble particulièrement attractif. Ainsi, la recherche dans divers domaines est consacrée à dioxyde de titane sous diverses formes telles que cristal simple, céramique et couche mince.

I.4.1. Pigments et peintures

En termes d'applications, les oxydes de titane se sont imposés comme pigments blancs les plus performants et les plus utilisés dans le monde. En effet, TiO₂ est chimiquement inerte, résistant à la lumière du soleil, non toxique et très opaque. De plus, le dioxyde de titane pur possède un indice de réfraction très haut ($n_{\text{anatase}} = 2.55$ et $n_{\text{rutile}} = 2.7$ à 590 nm), et une dispersion optique plus élevée que celle du diamant [57]. Ainsi, l'indice de réfraction élevé, qui provoque la réflexion totale de la lumière incidente, confère au blanc de titane un attrait certain dans la réalisation de peintures.

Il a remplacé depuis 1920, les anciens pigments tels que : le blanc de zinc (ZnO), le blanc de plomb ou céruse (2PbCO₃, Pb(OH)₂), le lithopone (ZnS, BaS) trouvés principalement dans la fabrication de la peinture et des matières plastiques [57]. Il représente aussi environ les trois quarts de la production mondiale de pigments minéraux synthétiques, devant les oxydes de fer (pigments rouge, noir et jaune), le noir de carbone et le jaune de chrome. Les pigments blancs sont aussi largement employés dans le papier, les encres d'imprimerie, les cosmétiques et l'industrie du textile [58]. La forme rutile est utilisée en tant que pigment blanc dans les peintures bâtiment, les encres et spécialement dans les matières plastiques.

Grâce à son coefficient de réfraction élevé, il est utilisé comme pigment pour le papier glacé ou pour la peinture à partir des poudres de TiO₂, remplaçant l'oxyde de plomb qui est toxique [25]. Il est considéré comme le meilleur des pigments blancs. Pour les papiers, le TiO₂ est utilisé comme agent opacifiant (charge représentant de 15 à 20 % de la masse du papier) soit dans la masse soit dans le couchage du papier [57].

I.4.2. Activité photocatalytique

C'est surtout dans le domaine de l'environnement que dioxyde de titane a fait récemment une percée importante. En effet, il se trouve que le TiO₂ est un semi-conducteur à grande activité photocatalytique, ayant une bonne stabilité thermique, qui est chimiquement et biologiquement inerte, peu cher, facile à produire et à utiliser. Son seul inconvénient est qu'il absorbe principalement dans l'UV vu son gap ~3.2-3.0 eV et qu'il n'absorbe que 5% seulement des radiations visibles [59]. Son activité photocatalytique exceptionnelle lui permet : de dégrader efficacement la pollution organique contenue dans l'eau (déméralisation), de dégrader les matières organiques volatiles (MOV), d'éliminer efficacement les bactéries, les virus, les alcools, les aérosols, les produits de nettoyage, les solvants de peinture, le CO et même la fumée de tabac.

Pour ces raisons, l'oxyde de titane surtout sous sa variété anatase [60], a été utilisé dans l'épuration des eaux usées (traitement d'eau par oxydation des molécules organiques dissoutes) [61] ; la désodorisation des foyers et des lieux de travail [62-63] ; dans l'élaboration de surfaces autonettoyantes (exemple les vitres) [64-65] ; dans la stérilisation dans les hôpitaux [66] ; dans le traitement du cancer [67]. Enfin, Il a même été reporté récemment la possibilité de l'incorporer dans du textile à base de coton qui devient par conséquent autonettoyant [68- 69].

En effet, il existe de nombreux exemples d'applications environnementales de la photocatalyse qui sont déjà ou sont sur le point d'être industrialisées. C'est au Japon que l'on trouve une concrétisation de la plupart de ces applications. Quelques exemples sont donnés avec les photos de (la **Figure I.9**). Les champs d'application vont du revêtement d'objet ou d'édifices en plein air (verres, glaces, vitrage, éclairage, bétons,etc) par une couche submicronique (donc invisible) de TiO₂ ce qui rend ces objets "auto-nettoyants" [15]. Il existe depuis 2003 un dispositif qui permet de traiter des gros volumes, si les gaz polluants sont solubles dans l'eau, ou encore un système mis au point pour capter et détruire les odeurs par photocatalyse, à l'aide d'un papier enrobé de TiO₂.

Le TiO₂ est aussi un catalyseur capable d'oxyder de très nombreuses molécules organiques avec une excellente sélectivité en CO₂ grâce à son rendement quantique et aux potentiels redox de ses bandes de valence et de conduction.

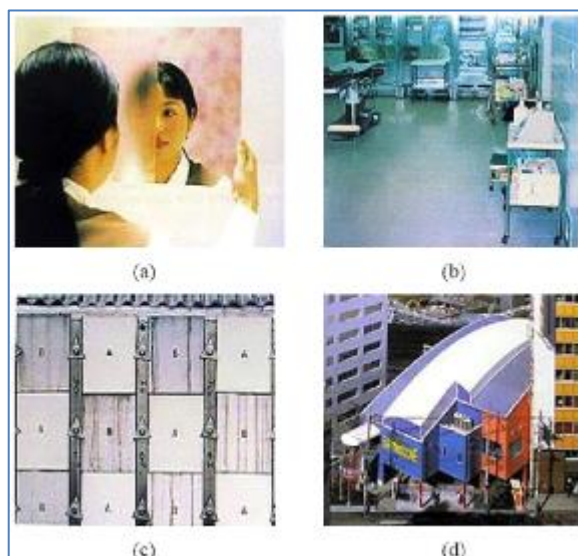


Figure I.9 Illustration d'applications concrètes des propriétés de TiO₂ **(a)** antibuée, **(b)** dalles stérilisantes, **(c)** dalles autonettoyantes et **(d)** toile autonettoyante [15]

Cependant, un classement des photocatalyseurs peut être fait en fonction de leur efficacité moyenne constatée. Loin d'être absolu, ce classement reflète le meilleur compromis entre un bon rendement quantique, de bonnes propriétés d'adsorption des molécules organiques, et des potentiels redox adaptés à la plus grande gamme de polluants possible. Ce classement fréquemment cité par les photocatalystes [70-71], place le TiO₂, qui a été le premier photocatalyseur découvert, comme étant le plus performant pour l'oxydation de nombreuses molécules [72-74] (le classement est donné ci-dessous).

TiO₂(3,2)>>ZnO(3,3)>ZrO₂(3,87)>CeO₂>>SnO₂(3,54) >CdS>MoO₃>>WO₃(2,76)>>V₂O₅

I.4.3 Super-hydrophilie (antibuée)

Il existe aussi un phénomène appelé "super-hydrophilie" qui a été mis en évidence sur le TiO₂ [75-77]. Peu de matériaux ont un angle de contact inférieur à 10 degrés, avec comme exception quelques matériaux adsorbant l'eau et qui ont été activés par des tensioactifs ou d'autres agents amphiphiles. Lorsque l'angle de contact devient proche de zéro, la surface du matériau ne retient plus l'eau et on parle de "super-hydrophilie". Cependant, ces surfaces ne conservent pas ce caractère hydrophile très longtemps. Or quand la surface du TiO₂ est exposée à un rayonnement UV, l'angle de contact avec l'eau diminue graduellement.

Après une exposition suffisamment longue à la lumière, la surface devient "super-hydrophile". Ce caractère particulier peut être obtenu pendant un ou deux jours. Ce type de photocatalyseur est le seul connu possédant une propriété super hydrophile semi permanente. Cette propriété est utilisée pour réaliser des miroirs antibuée que l'on peut utiliser par exemple dans des salles de bain [10] (**Figure I.9 (a)** et **Figure I.10**).

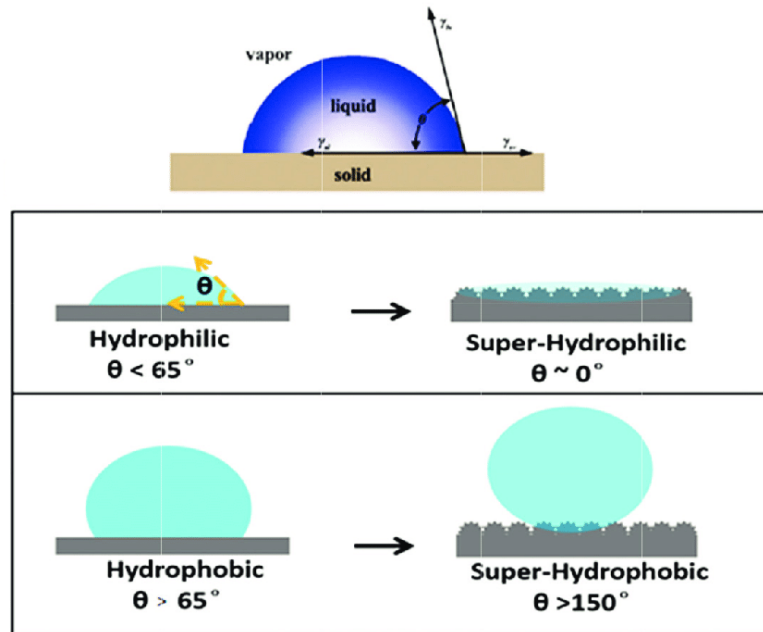


Figure I.10. Schéma d'une goutte d'eau sur les surfaces hydrophiles, super-hydrophiles, hydrophobes et superhydrophobes [78]

I.4.4. Electronique et photovoltaïque

Le dioxyde de titane est très largement utilisé dans de nombreux domaines de haute technologie du fait de ses propriétés remarquables. Grâce à son coefficient de réfraction élevé, il est utilisé dans l'industrie photovoltaïque sous forme de couches mince [79]. Les cristaux simples transparents ou les couches minces ont un indice de réfraction élevé qui rend le TiO₂ approprié aux applications optiques [80-81]. Des Multicouches composées de TiO₂ et de SiO₂ sont conçues pour faire des revêtements antireflets dans la totalité du domaine visible [82-83].

Les électrodes en TiO₂ sont utilisées dans les composants électro-chromiques [84] et les cellules solaires sensibilisées par des colorants (dye-sensitized solar cells DSSC) [85]. Les cellules solaires photovoltaïques en phase solide (Solid-state photovoltaic solar cells) formées par une couche poreuse de TiO₂ montrent des résultats prometteurs [86, 87].

En tant que semi-conducteur de type n, sa conductivité est modifiée par adsorption d'un gaz, ce qui en fait un capteur de gaz efficace [88]. Par exemple, les diodes de Pd-TiO₂ sont utilisées comme capteur de gaz pour l'hydrogène [89, 90], et le TiO₂ peut remplacer ZrO₂ dans les sondes de lambda utilisées dans les industries d'automobile [29]. Il est utilisé aussi comme une couverture des électrodes de soudure à l'arc ou comme un agent de polissage doux : pour automobiles.

Il concerne aussi de nombreuses applications à l'intérieur des bâtiments, s'appuyant sur l'utilisation d'éclairage artificiel ayant une partie de leur spectre d'émission dans l'UV. Typiquement, une lampe à fluorescence émet un rayonnement UV de 0,4 uW.cm⁻² et une lampe à incandescence une puissance de 0,07 uW.m⁻², d'après [91]. Ainsi, l'utilisation d'oxydes à haut indice de réfraction tel que le dioxyde de titane (n=2.4 sur l'ensemble du spectre visible) a permis la réalisation de micro-guides d'ondes aux performances tout à fait remarquables. Sa constante diélectrique élevée en a fait un candidat potentiel pour le remplacement de SiO₂ dans les dispositifs MOSFET [92-93].

I.4.5. Eclairage des tunnels

Le dioxyde de titane est incorporé dans le bitume de routes situées sous des tunnels, il donne une chaussée claire permettant un meilleur éclairage du tunnel. 130 tonnes de TiO₂ ont été employées pour 3 tunnels autoroutiers de contournement de Genève [57]. En effet, l'indice de réfraction de la phase rutile du TiO₂ pour $\lambda = 590$ nm est : 2,70, tandis que celui de l'anatase vaut : 2,55 (à titre de comparaison : le diamant (2,45), le ZnS (2,38), le ZnO (2,2) et le NaCl (1,54)) [57]. Le TiO₂ présente pour le spectre de la lumière visible un coefficient de diffusion élevé sans zone d'absorption de telle sorte que 96 % de la lumière incidente est réfléchi. Par conséquent, il est utilisé pour l'éclairage dans les tunnels.

I.4.6. Chauffage

Il est aussi utilisé pour la fabrication du titanate de baryum : céramique ayant les propriétés d'une thermistance (résistance à coefficient de température positif, CTP), utilisée comme élément chauffant de petits appareillages électroménagers : cafetières électriques, chauffe-biberons, plaques chauffantes. Sa résistance augmentant avec la température, lorsque la température voulue est atteinte, la résistance est suffisante pour empêcher le passage du courant électrique et ainsi arrêter le chauffage, puis le réguler.

I.4.7 Biocompatibilité du TiO₂

Le TiO₂ présente également une bonne résistance à la corrosion et une biocompatibilité qui conduisent à l'utiliser comme revêtement d'implants chirurgicaux [94]. Il constitue le principal revêtement des prothèses osseuses. Il a été utilisé même dans le traitement du cancer (destruction de cellules tumorales et désinfection en raison de ses propriétés bactéricides : TiO₂/UV). En fait, le titane est utilisé avec succès comme matériel d'implant pour des applications dentales, orthopédiques, ostéosynthèses et son oxyde natal est généralement constitué du dioxyde de titane. Il est utilisé aussi bien dans l'alimentaire et la pharmacie (additif).

Le TiO₂ a aussi un pouvoir dispersant très important pour les pigments. Par exemple, avec de dioxyde de titane, on disperse 60% de TiO₂ dans de l'huile de ricin. Cette propriété peut aussi bien s'appliquer aux filtres UV physiques dans les produits solaires. Il est donc abondamment utilisé dans le domaine des cosmétiques : écrans solaires (utilisation de particules très fines : de 15 à 50 nm), crèmes de soins, laits corporels, produits capillaires, huiles pour le corps, huiles pour cheveux, produits de maquillage, rouge à lèvres, etc.) [57]. La poudre de TiO₂ est aussi utilisée en dentifrice et savons.

I.4.8. Autres applications

En plus des applications potentielles précédentes, les oxydes de titane sont aussi utilisés dans :

- la détection de certains gaz tels : NO₂ [95], H₂ [96], CO [97] ou d'humidité [98].
- la protection contre les UVA et UVB grâce à sa forte absorption dans l'ultraviolet (TiO₂ représente le principal composant actif des crèmes solaires commercialisées) [99].
- la conversion et stockage de l'énergie solaire en énergie électrique grâce à des batteries photovoltaïques qui peuvent servir pour les voitures, téléphones mobiles ou autres dispositifs portables [100-101].
- La détection de faux en peinture peut être réalisée en étudiant la nature des blancs. La présence de TiO₂ implique que le tableau a été peint après 1920. La mise en évidence de la forme de TiO₂ utilisée (anatase ou rutile) permet de donner des indications plus précises : anatase avant 1953, surtout rutile après [57].

I.5. Paramètres physiques des différentes structures de TiO₂Tableau. I.2. Caractéristiques des différentes structures de TiO₂ [102-106]

Propriétés	Anatase	Rutile	Brookite
Taille moyenne du cristal	0,14 à 0,17 iM	0,17 à 0,24 iM	/
Sous ton	Bleu	Bleu à crème	Brun foncé ou noir verdâtre
Masse volumique (g.cm ⁻³)	3,84	4,26	4,17
Masse moléculaire relative	79,9	79,9	79,9
Module d'Young (GPa)	243	194	199-245
Dureté (échelle de Mohs)	5,5 à 6,0	6,0 à 6,5	5,5 à 6,0
Liaison Ti-O (Å)	1,917	1,959	1,9
Liaison Ti-Ti (Å)	/	2,96	/
Structure	Quadratique	Quadratique	Orthorhombique
Paramètres de maille (Å)	a = b = 3,784 c = 9,514	a = b = 4,549 c = 2,959	a = 9,184 b = 5,447 c = 5,145
Densité	3,89	4,27	4,12
Indice de réfraction	2,57	2, 75	2,586
Volume d'espace par unité TiO ₂ (Å ³)	34,1	31,0	32,2

Références

- [1] S.Srimala *et al.* IOP Conf.Mat,Sc **21**(2011) 012002
- [2] S.Pardis,thèse de Doctorat,«Synthèse de nanoparticules d'oxyde de titane par pyrolyse Laser Etude des propriétés optiques et de la structure électronique», Université ParisSudXI, 2011
- [3] I. Athanassios *et al.* Chem.Mater. **21**(2009)
- [4] Yu Jing-Xin *et al.* Chinese Phys. B. **18** (2009) 269
- [5] F.Baillon,l'école des Mines d'Albi-Camaux (2002) 46
- [6] M. Zukalová *et al.* Progress in Solid State Chemistry. **33** (2005) 253
- [7] O. Carp *et al.* Progress in Solid State Chemistry. **32** (2004) 33
- [8] A. Kuhn *et al.* Power Sources. **92** (2001) 221
- [9] J.Tang *et al.* Am. Ceram. Soc. **76** (1993) 796
- [10] R. Marchand *et al.* Mat. Res. Bull. **15** (1980) 1129
- [11] J. F. Banfield *et al.* American Mineralogist. **77** (1992) 545
- [12] J. J. Mazer *et al.* Nature. **357** (1992) 573
- [13] J. F. Banfield *et al.* American Mineralogist. **76** (1991) 343
- [14] P. Y. Simons *et al.* Acta Crystallographica. **23** (1967) 334
- [15] M. Lartoché *et al.* J. Solid State Chemistry. **81** (1989) 78
- [16] N. A. Dubrovinskaia *et al.* Phys. Rev. Lett. **87** (2001) 275501
- [17] L. Kavan *et al.* J. Am. Chem. Soc. **118** (1996) 6716
- [18] J. Staun Olsen *et al.* J. Phys. and Chem. ofSolids **60** (1999)229
- [19] J. Aarik *et al.* J. Crystal Growth **169** (1996) 496
- [20] V. Aravindan *et al.* Materials Today.**18** (2015)
- [21] <http://lycees.ac-rouen.fr/galilee/historiqueti.html> Consulté le 21/06/ 2019
- [22] A. BREVET « Les premiers instants de la croissance de films minces d'oxydes métalliques par MOCVD : caractérisation physico-chimique de l'interface film/substrat ». Th. doct. Université de Bourgogne (2006), 11

- [23] J. Muscat *et al.* Phys. Rev. B. **65** (2002) 224112
- [24] Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. **7** (1969) 82
- [25] R. J. G. Clark, The chemistry of titanium and vanadium. Elsevier, New York. (1968)
- [26] P. Babelon, « Obtention de couches minces à base de titane par les techniques sol-gel et MOCVD ». Th. doct, Univ. de Bourgogne, (1997)
- [27] F. Fabreguette. « Caractérisation de couches minces et de multicouches nanométriques à base d'oxynitride de titane élaborées par LP-MOCVD ». Th. doct, Univ. de Bourgogne, (2000)
- [28] C. J. Taylor *et al.* J. Am. Chem. Soc. **121** (1999) 5220
- [29] J. Bilbao : « Cours du brevet fédéral d'électromecanicien », (1999)
- [30] Armand Lévy , An. of Phil. 1825 p.140
- [31] P. Babelon, « Obtention de couches minces à base de titane par les techniques sol-gel et MOCVD ». Th. doct., Université de Bourgogne, (1997)
- [32] F. Fabreguette, « Caractérisation de couches minces et de multicouches nanométriques à base d'oxynitride de titane élaborées par LP-MOCVD ». Th. doct. Université de Bourgogne, (2000)
- [33] <https://www.techno-science.net/definition/8004.html> Consulté le 12/03/ 2019
- [34] <https://www.futura-sciences.com/sciences/definitions/chimie-theorie-bandes-5040/>
Consulté le 22/05/2019
- [35] <http://fr.wikipedia.org/wiki/Semi-conducteur>. Consulté le 02/07/2019
- [36] B. Multon, « Composants de l'électronique de puissance semi-conducteurs et passifs», ENS de Cachan Antenne de Bretagne, 2001
- [37] N. Benahmed benabdallah, mémoire de Magister « Propriétés physiques des semiconducteurs (Si monocristallin et Ge) et Simulation des cellules solaires à base de Si et SiGe » université Tlemcen, 2006
- [38] A. chovet *et al.* École polytechnique de Marseille, 2005
- [39] S. Pardis, thèse de Doctorat, « Synthèse de nanoparticules d'oxyde de titane par pyrolyse Laser – Etude des propriétés optiques et de la structure électronique », Université Paris Sud XI, 2011

- [40] S. Srimala *et al.* IOP Conf. Mat, Sc.**21** (2011) 012002
- [41] U. Diebold, surface science Reports **48** (2003) 53
- [42] H. Tang *et al.* Journal of Applied Physics **75**(1994) 2042
- [43] G. L. Chiarello *et al.* “from: 6th European Meeting on Solar Chemistry and Photocatalysis: Environmental Applications Effect of titanium dioxide crystalline structure on the photocatalytic production of hydrogen,” Society, no. Iii, 2011
- [44] J. Schulz *et al.* Advanced drug delivery reviews 54 Suppl 1 S157
- [45] N. Serpone *et al.* Inorganica Chimica Acta **360** (2007)794
- [46] S.Pardis, thèse de Doctorat, «Synthèse de nanoparticules d’oxyde de titane par pyrolyse Laser–Etude des propriétés optiques et de la structure électronique», Université ParisSudXI,2011
- [47] K. M. Schindler *et al.* Journal of Physical Chemistry. **94** (1990) 8222
- [48] Y.H. Hsien *et al.* AppliedCatalysis. **31** (2001) 241
- [49] A. Eucken *et al.* Zeitschriftfür physikalische Chemie. B. **27** (1935) 321
- [50] H. L. Hartnagel *et al.* Institute of Physics Publishing, Bristol (1995)
- [51] L. G. Phillips *et al.* Journal of Dairy Science **80** (1997) 2726
- [52] S. Yuan *et al.* Materials Science and Engineering: C **25** (2005) 479
- [53] S. D. Mo *et al.* Physical Review B **51** (1995)13023
- [54] <http://apiscopo.free.fr/premier%20chapitre.htm> Consulté le 01/04/2019
- [55] M.Anpo. In Green Chemistry, Oxford University Press,1 (2000)
- [56] L. Zang *et al.* Visible-light detoxification, PubMed. **11931119** (2000) 379
- [57] <http://www.sfc.fr/Donnees/mine/tio2/textio2.htm> Consulté le 01/04/2019
- [58] Y. Zhang, CatalysisToday **68** (2001) 89
- [59] Y. Li *et al.* Journal of Solid State Chemistry **177** (2004) 1372
- [60] N. Negishi *et al.* Journal of Sol-Gel. Sci. Technol. **22** (2001) 23
- [61] A. Fujishima *et al.* Journal of Photochem. Photobiol. **1** (2000) 1
- [62] I. Sopyan *et al.* Journal of Electroanal. Chem. **415** (1996) 183

- [63] A. Fujishima *et al.* Nature. **353** (1997) 737
- [64] N. Negishi *et al.* Chemistry Letters. (1995) 841
- [65] K. Sunada *et al.* Environ. Sci. Technol. **32** (1998) 726
- [66] H. Sakai *et al.* Chemistry Letters. (1995) 185
- [68] K. Qi *et al.*, Journal of Materials Chemistry. **16** (2006) 4567
- [67] K. Qi *et al.* Journal of Materials Chemistry. **16** (2006) 4567
- [68] M. Beblow. Nature. **429** (2004) 620
- [69] D.F. Ollis *et al.* Photocatalytic purification and treatment of water and air, Elsevier Amsterdam. (1993)
- [70] L.B. Reuthergerth *et al.* Chemosphere, **35** (1997) 585
- [71] K. Tanaka *et al.* Chem. Phys. Lett. **187** (1991) 73
- [72] X.Y. Deng *et al.* Applied Catalysis B: Environmental. **32** (2001) 181
- [73] G.R. Bamwenda *et al.* Applied Catalysis A: General. **205** (2001) 117
- [74] A.Fujishima *et al.* TiO BKC, Inc.: Tokyo. (2001) 176
- [75] M. Kaneko *et al.* Photocatalysis - Science and Technology; Kodansha and Springer: Tokyo and New York, (2002)
- [76] R. Wang *et al.* Advanced Materials. **2** (1998) 135
- [77] B. S. Richards *et al.* Sol. Energy, **76** (2004) 269
- [78][https://www.researchgate.net/publication/324229817_Influence_of_Substrate_Wettability_o
n_Colloidal_Assembly](https://www.researchgate.net/publication/324229817_Influence_of_Substrate_Wettability_on_Colloidal_Assembly) Consulté le 14/06/2019
- [79] P. Serp *et al.* Chem. Rev.**102** (2002) 3085
- [80] R. R. Willey, Marcel Dekker, New York (1996)
- [81] S. Lee *et al.* Journal of the Korean Physical Society. **31** (1997) 352
- [82] X. Orignac *et al.* Journal of Sol-Gel Science and Technology. **8** (1997) 243
- [83] R. E. Hummel *et al.*: « Handbook of opticalproperties; Thin films for opticalcoatings », CRC. **1** (1995)

-
- [84] P. Bonhôte *et al.* *Journal of Chemical Society, Chemical Communication* (1996), 1163
- [85] M. Gratzel *et al.* *Current Science*. **66** (1994) 706
- [86] S. Siebentritt *et al.* *European Photovoltaic Solar Energy Conference, Barcelona, Spain* 30 June-4 July (1997), 1823
- [87] K. Tennakone *et al.* *Journal of Physics D: Applied Physics*. **31** (1998) 2326
- [88] M. Schiavello, « *Heterogeneous Photocatalysis* », John Wiley & Sons, New York (1997)
- [89] A. Mandelis *et al.* John Wiley & Sons, New York (1993)
- [90] N. Yamamoto *et al.* *Journal of the Electrochemical Society*. **129** (1982) 444
- [91] A. Hocini *et al.* *Microelectronics journal*. **39** (2008) 99
- [92] R. Paily *et al.* *Applied Surface Science*. **187** (2002) 297
- [93] F. Fabreguette *et al.* *Applied Surface Science*. **175-176** (2001) 685-690
- [94] M. P. Casaletto *et al.* *Appl. Surf. Science*. **172** (2001) 167
- [95] S. Vemury *et al.* *Journal of The American Ceramic Society*. **78** (1995) 2984
- [96] R. Zanoni *et al.* *Sensors and Actuators B* **24-25** (1995) 886
- [97] R. Fromknecht *et al.* *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **120** (1996) 252
- [98] F. Bregani *et al.* *Sensors and actuators B* **31** (1996) 25
- [99] E. Traversa *et al.* *Sensors and actuators B* **31** (1996) 59
- [100] K. Hatta *et al.* *Journal of Crystal Growth* **163** (1996) 279
- [101] M. Stromme *et al.* *Journal of Applied Physics* **79** (1996) 3749
- [102]. C. Sarantopoulos, thèse de doctorat, Polytechnique De Toulouse (2007)
- [103] J. K. Dewhurst *et al.* *Physical Review B* **54** (1996) 3673
- [104] E. Shojaei *et al.* *Physical Review B*, **83** (2011) 1
- [105] R.C. Weast, *Handbook of chemistry and Physics*, CRC Press 63 (1982)
- [106] U. Diebold, *Surface Science Reports*, **48** (2003) 53

Chapitre II :
Amélioration de la
photoactivité du dioxyde de
titane

II.1. Introduction

La photoactivité du dioxyde de titane a été décrite pour la première fois en 1921 par Carl Renz [1] où il a évoqué le changement de couleur du TiO_2 irradié par de la lumière naturelle en présence de composés organiques. Quelques années plus tard, en 1929, Keidel [2] a observé la décomposition de certains additifs dans les peintures en présence de TiO_2 illuminé. En 1972, Fujishima et Honda [3] ont démontré la décomposition de l'eau par photocatalyse à la surface d'électrode de TiO_2 .

Le processus photocatalytique repose sur l'excitation de TiO_2 par un rayonnement lumineux de longueur d'onde inférieure à 400 nm, correspondant à une énergie supérieure ou égale à la largeur de la bande interdite de 3,2 eV (**Figure II.1**).

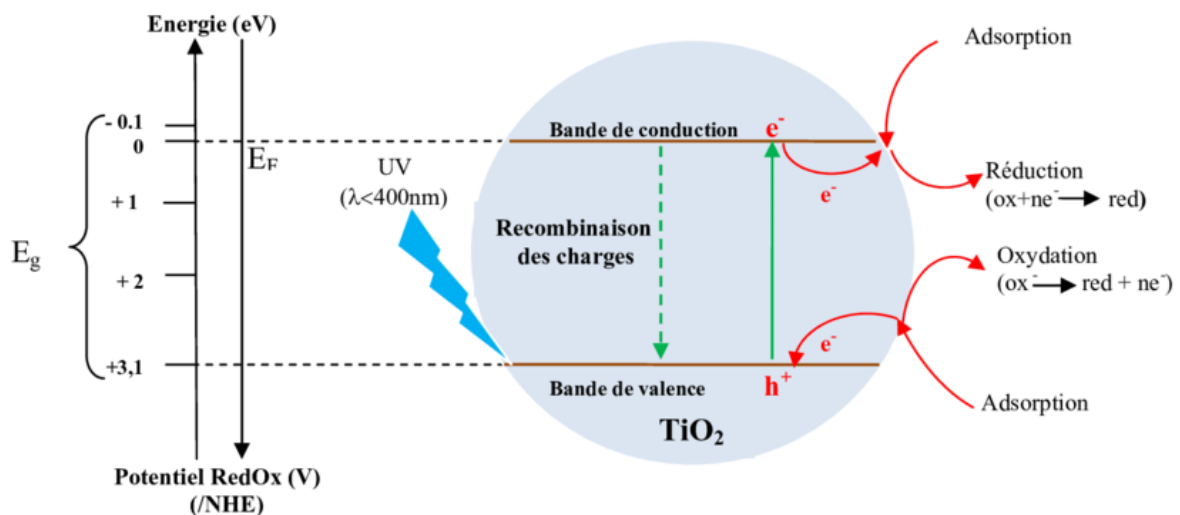
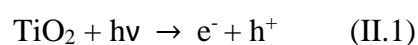


Figure II.1. Schéma synoptique du processus de photocatalyse sur une particule de TiO_2 [4]

Sous excitation lumineuse, les électrons (e^-) de la bande de valence (BV) du TiO_2 passent vers la bande de conduction (BC), laissant une charge positive ou trou (noté h^+) dans la BV selon la réaction II.1. Ces paires électron/trou peuvent se recombiner en libérant de la chaleur et/ou de lumière (photons), ou réagir séparément avec d'autres molécules présentes dans le milieu [5-8].



Toutefois, la recombinaison entre les charges créées avec leur piégeage est de l'ordre du pico à nanoseconde, et la recombinaison des charges piégées avec leurs transporteurs à la surface (donneurs ou accepteurs d'électrons) est du microseconde à milliseconde. En conséquence, une petite partie de ces couples sera réellement exploitée pendant un processus éventuel de dégradation des polluants [9].

En outre, TiO₂ présente deux problèmes majeurs : (i) sa bande interdite relativement grande (3,2-3,0 eV) fait de lui un matériau inadapté pour une exploitation maximale du spectre solaire où l'émission maximale se situe à 1,6 eV et (ii) un faible rendement quantique de conversion de la lumière dû à un fort taux de recombinaison des charges (électron et trou). Pleins de stratégies prometteuses visant à modifier ses propriétés physique (bande interdite, transfert de charge) sont aujourd'hui appliquées, parmi lesquelles on cite : Mélanger ses formes cristallines (*Blends*), dopage de TiO₂ par des métaux, synthèse de nanomatériaux possédant des tailles de cristallites inférieures à 30 nm, sensibilisation de TiO₂ par des colorants ou par la formation de jonction, etc. [10-15]

En effet, les mélanges de phases attirent une large attention due à ses caractéristiques photocatalytiques et photovoltaïques exceptionnelles. J. Zhang *et al* [16] ont constaté qu'un mélange de phases cristallines différentes, tel qu'anatase-rutile, est plus photoréactif qu'une poudre monocristalline pure, grâce à la meilleure séparation des électrons et des trous photogénérés au niveau des *blends*. Par exemple, Degussa P25 est un mélange typique de TiO₂, qui contient 30% de rutile et 70% d'anatase. En raison de la bande de conduction basse du rutile, les électrons doivent se déplacer de l'anatase vers le rutile, ce qui permet de réduire la recombinaison (e⁻/h⁺) [17]. De surcroît plusieurs travaux sur le rôle de l'hétérojonction des polymorphes de TiO₂ ont également été rapportés. Zhang *et al* [18] ont préparé, en hydrolysant TiCl₄ en solution aqueuse, un mélange spécial contenant des particules de brookite et de rutile en forme de tige. Après l'avoir examiné avec différents ratios de brookite et de rutile, ils ont conclu qu'il est plus réactif que les formes cristallines brookite et rutile seuls.

Outre les méthodes mentionnées ci-dessus, il y a une autre technique largement utilisée : « le dopage ». Les objectifs du dopage pour l'amélioration des propriétés photocatalytiques du dioxyde de titane sont [19] :

- (i) soit de diminuer la séparation bande de valence/bande de conduction en créant des niveaux dans la bande interdite (**Figure II.2**) : le chemin à parcourir par l'électron devient alors plus court et il est possible de travailler dans le domaine visible;
- (ii) soit d'augmenter la durée de vie d'une paire électron/trou. Par cela, nous entendons séparer l'électron et le trou sur une durée plus longue, donc donner lieu à plus de réactions d'oxydation.

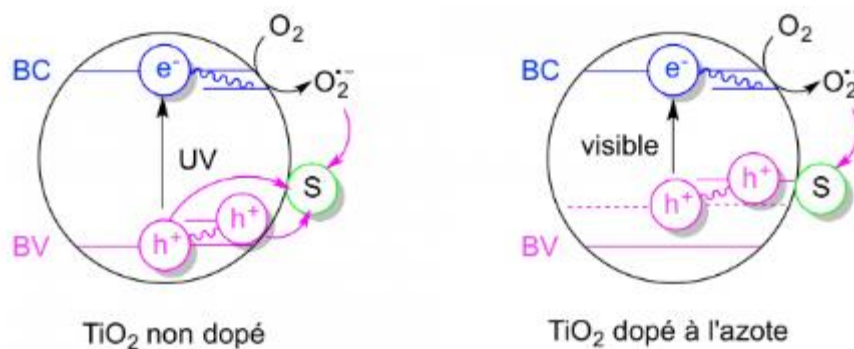


Figure II.2. Représentation schématique de l'effet du dopage sur la diminution de la bande interdite du TiO_2 (« S » désigne une espèce adsorbée) [19]

II.2. Blends à base de TiO_2

II.2.1. Mélange de phases anatase et rutile

En termes de photoactivité, l'effet synergique résultant de mélanger l'anatase et le rutile a été largement étudié. Liu *et al* [20] ont préparé des nanostructures anatase-rutile par le biais de la technique LBL (Layer-by-Layer Assembly Technique), Ohno *et al* [21] ont obtenu un *blend* anatase / rutile en mélangeant physiquement des particules d'anatase et de rutile dans une solution aqueuse ou en calcinant des poudres à base d'anatase pure à différentes températures.

Le produit commercial Degussa P25 est un exemple typique d'un mélange anatase-rutile [22], où les nanoparticules de type P 25 sont souvent fabriquées par la société Degussa /Evonik (basée en Allemagne) par la voie aérosol. Ces NPs sont présentes dans beaucoup de produits commerciaux et ont fait l'objet de nombreux travaux notamment dans le domaine de la photocatalyse [23] où cette variété sert souvent de modèle de comparaison. Les propriétés annoncées par la société sont données dans le **Tableau II.1**.

Tableau II.1 Propriétés physico-chimiques des nanoparticules de type P 25 [23]

Propriétés	Valeur typique	Unité
Surface spécifique (BET)	50 ± 15 m ² /g	m ² /g
Diamètre moyen	21 nm	nm
Densité (de la poudre)	130	g/L
Humidité	< 1,5 %	% massique
Pureté	> 99,5	% massique

Des études de morphologie récentes [24] ont montré que les particules d'anatase et de rutile existent séparément dans Degussa P25 (voir **Figure II.3**). Sun *et al* [25] ont proposé une structure de bandes de Degussa P25, en utilisant le TiO₂ platiné. De nombreuses études [26-27] ont montré qu'il existe une interaction synergique entre les particules d'anatase et de rutile dans Degussa P25, ce qui améliore la séparation électron-trou et augmente le photo-efficacité totale. Cet effet synergique est lié aux niveaux relatifs de Fermi des particules d'anatase et de rutile avant leur mise en contact, ainsi qu'à la forme de leurs particules [28]. Cependant, Degussa P25 est très coûteux (environ 26 \$ / kg), notamment, quand il s'agit d'une application à grande échelle. Pour cette raison, plusieurs études visant à remplacer Degussa P25 par un mélange d'autres marques de TiO₂ ont été effectuées [29].

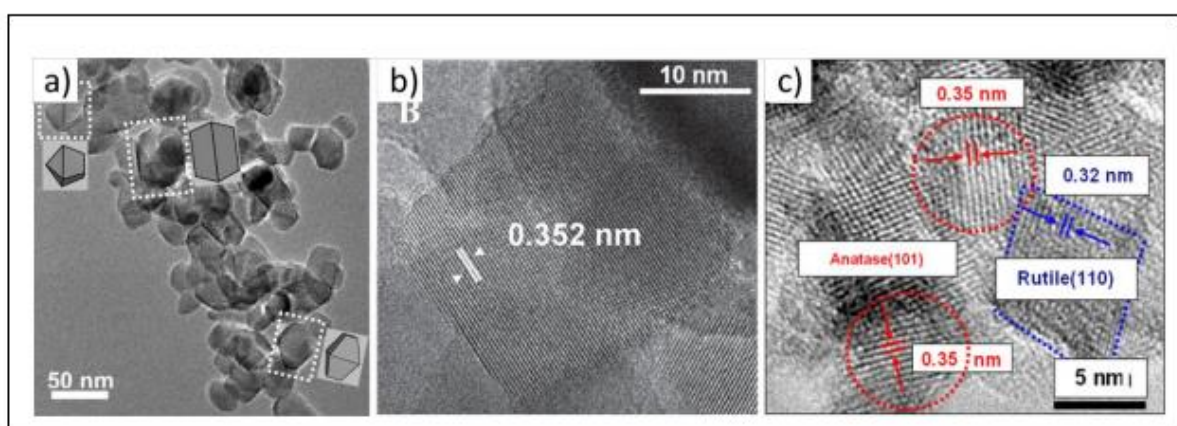


Figure II.3. Clichés de (a) MET HR des P25 avec identification de la forme des cristaux (b) MET HR des P25 avec mesure de la distance interplanaire indiquant la direction cristallographique et (c) MET HR de P25 montrant à la fois des particules de rutile et d'anatase [30-32].

Bahnemann *et al* [33] ont synthétisé un *blend* à base des nanotiges de rutile et nanoparticules d'anatase, ils ont obtenu une nouvelle morphologie avec un meilleur rendement photonique quant à la décomposition de l'acétaldéhyde. Bojinova *et al* [34] ont étudié l'influence de la teneur en anatase et en rutile dans un *blend* sur l'oxydation photocatalytique des colorants organiques MGH et OII. Les résultats obtenus montrent que l'augmentation de la teneur en anatase augmente toujours l'activité photocatalytique des *blends*.

II.2.2. Mélange de phases anatase et brookite

Récemment, Il a été remarqué que les nanocristaux de TiO₂ brookite ont une activité photocatalytique plus importante que le rutile et l'anatase purs [35-36]. Ainsi, de nombreuses méthodes ont été appliquées afin de synthétiser des nanoparticules et des *blends* à base de la brookite. Quant à l'oxydation de CH₃CHO (g), Ozawa *et al* [37] ont montré que les composites d'anatase/brookite sont 4-5 fois plus photoactifs que l'anatase pure. Plus récemment, un catalyseur bi-cristallin d'anatase-brookite a été utilisé par Zhao *et al* [38] dans le but de rendre le CO₂ plus photoréductif. Ce *blend* a montré des taux de production de CO supérieurs à ceux de l'anatase pure, de la brookite pure et du Degussa P25.

L'activité photocatalytique d'anatase / brookite, des nanoparticules d'anatase pure et brookite pure a été évaluée *via* l'évolution d'H₂ produit à partir d'une solution aqueuse de méthanol [39]. Les résultats ont démontré que l'activité photocatalytique d'anatase / brookite est la plus élevée (voir **Figure II.4.(a)**). D'après l'analyse de Mott-Schottky, il apparaît que la bande de conduction de la brookite est plus cathodique que celle de l'anatase (*i.e.*, transfert d'e⁻ de la BC_{brookite} vers la BC_{anatase}), ce qui rend la réduction de l'hydrogène plus favorable en termes énergétiques. De plus, la spectroscopie transitoire femtoseconde suggère que les électrons photoexcités passent de la phase brookite à la phase anatase, ce qui permet d'améliorer encore l'activité photocatalytique (voir **Figure II.4. (b)**). En comparaison avec la référence commerciale P25, ce *blend* d'anatase / brookite est 220% plus actif lorsqu'il s'agit de la production d'H₂ par unité de surface.

Par ailleurs, des *blends* d'anatase-brookite [40], qui se caractérisent par une morphologie particulière et une activité photocatalytique élevée, ont été préparés avec divers rapports de phase (voir **Tableau II.2**). Il a été observé qu'un *blend* avec ratio 4 :6 dégrade MO (méthylorange) et 2,4-DCP (2,4-dichlorophénol) plus que les autres échantillons (**Figure II.5**). En conséquence, Il a été conclu que la surface spécifique influence également l'activité photocatalytique.

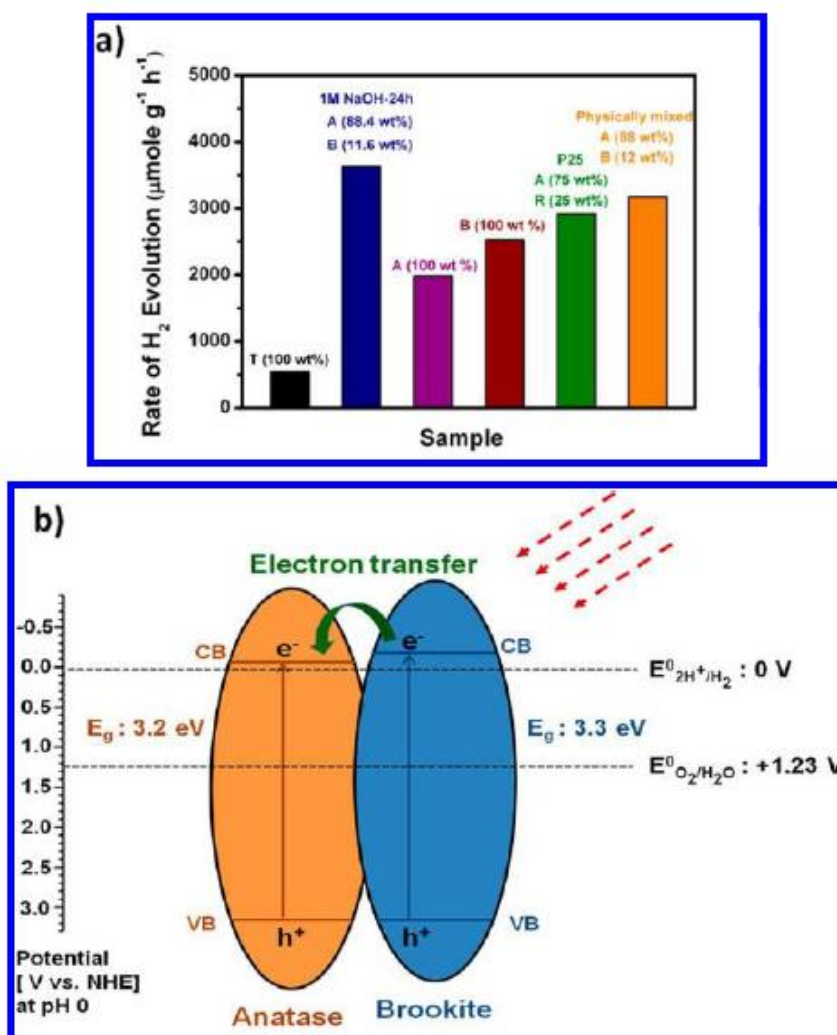


Figure II.4. (a) Évolution de la production de l'hydrogène généré par différents composés (b) Schéma représentant le transfert des électrons photogénérés à partir de la bande de conduction de la brookite vers la bande de conduction de l'anatase [39]

Tableau II.2 Composition et surface spécifique de divers *blends* anatase / brookite [40]

Échantillon	Brookite (%)	Anatase (%)	Surface spécifique (m ² g ⁻¹)
A	0	100	36,3
Com-10	26	74	27,0
Com-7	50	50	23,8
Com-5	60	40	49,3
Com-2	74	26	17,5
B	100	0	10,7

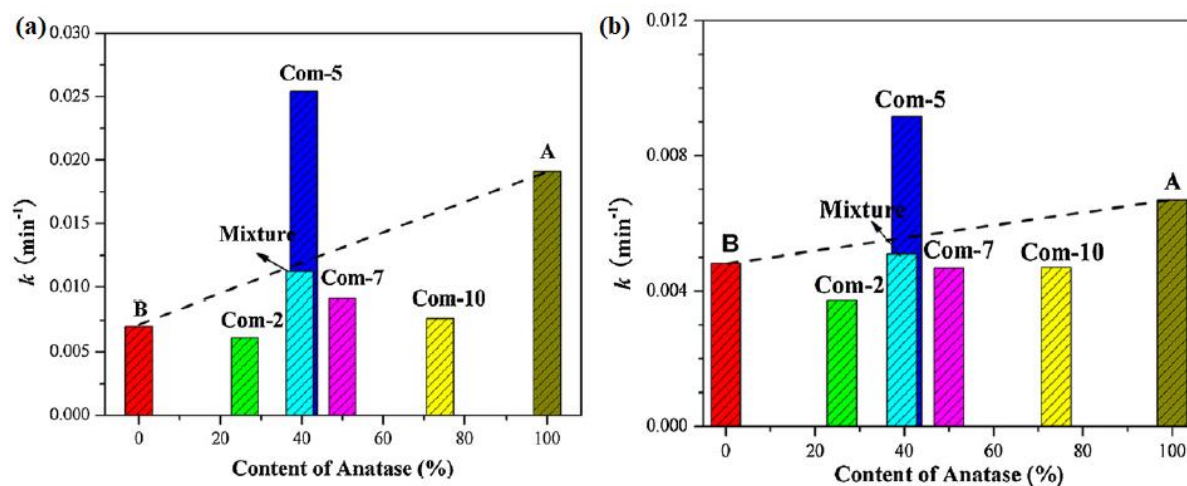


Figure II.5. (a) Dégradation photocatalytique de (a) MO et (b) 2,4-DCP avec divers composites à base de TiO₂ [40]

II.2.3. Mélange de phases brookite et rutile

Cao *et al* [41] ont appliqué un traitement solvothermal superficiel sur des nanocristaux de TiO₂ brookite afin de synthétiser des *blends* avec différents composants (voir **Tableau II.3**). Quant à la photodégradation du phénol, ils ont trouvé que le NSTi-4 (72% de brookite, 28% de rutile), montre la photoactivité la plus élevée avec des vitesses trois fois plus rapides que celles du Degussa P25 (**Figure II.6**). Des analyses minutieuses ont révélé que la structure bicristalline brookite / rutile associée à une proportion de phase optimisée est responsable de la photoactivité très élevée de NSTi-4.

Tableau II.3 Composition et photoactivité des échantillons NSTi [41]

Échantillon	Anatase (%)	Brookite (%)	Rutile (%)	k (10 ⁻² min ⁻¹)
NSTi-1	73	23	4	1,02
NSTi-4	/	72	28	2,74
NSTi-5	/	46	54	1,87

k = constante de vitesse de la réaction

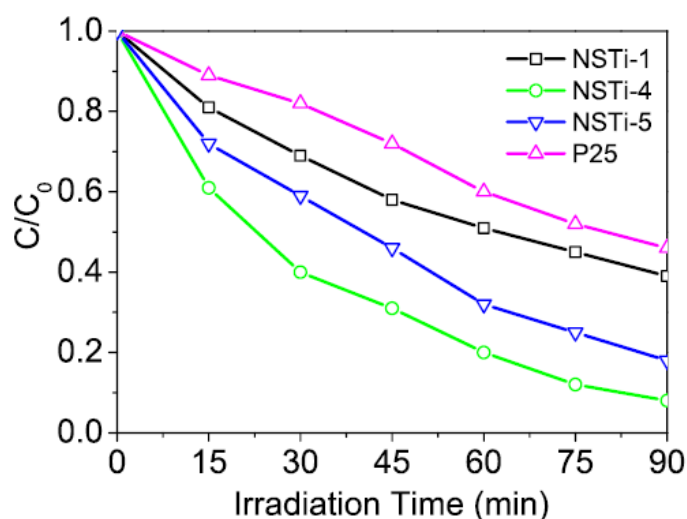


Figure II.6. Activité photocatalytique des échantillons-NSTi mesurée par le biais de la dégradation du phénol [41]

II.2.3. Mélange de phases anatase rutile et brookite

En outre, des nanocomposites brookite-anatase-rutile ont été synthétisés par Liao *et al* [42] dans des conditions solvothermales douces (180 ° C, 3h). Parmi tous les échantillons indiqués dans le **Tableau II.4**, le T2 (29,9% d'anatase, 27,9% de brookite et 42,2% de rutile) montre une photoactivité très élevée vis-à-vis la décoloration de MO, et peut en dégrader même 90% en 20 min (**Figure II.7**). Sa constante de vitesse de dégradation k est de $0,11080 \text{ min}^{-1}$, ce qui représente presque le double de celle de P25 ($k = 0,05397 \text{ min}^{-1}$). D'après les analyses XRD, FTIR, BET, HRTEM et DFT, l'amélioration de la photoactivité est due à l'existence des hydroxyles superficiels, ainsi qu'à la haute surface spécifique qui caractérise généralement les *blends*.

Tableau II.4 Composition et photoactivité des nanocomposites brookite-anatase-rutile [42]

Échantillon	Anatase	Brookite	Rutile	Surface spécifique ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	k (min^{-1})
T1	9,1	5,2	85,7	40,2	0,04973
T2	29,9	27,9	42,2	48,9	0,10180
T3	75,9	8,9	15,2	49,4	0,07124
T4	67,3	12,3	20,4	50,1	0,06561
T5	68,1	15,1	16,8	52,9	0,05681
T6	71,1	12,6	16,3	53,7	0,06265
T7	6,8	/	93,2	30,5	0,04250

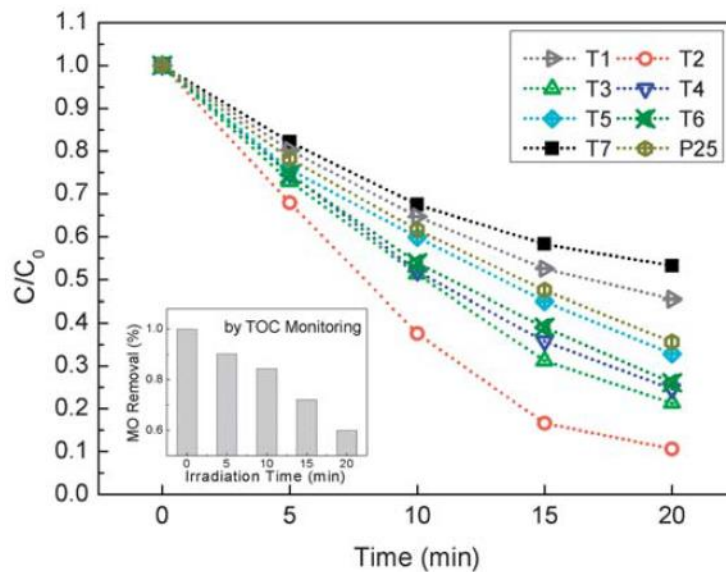


Figure II.7. Dégradation photocatalytique du MO en utilisant des blends brookite-anatase-rutile, l'encart montre l'élimination du MO suivie avec TOC en utilisant l'échantillon T2 [42]

D'autre part, les bandes interdites des mélanges ternaires ou binaires sont souvent inférieures à celles de l'anatase ou de la brookite pure [43]. Ces résultats sont en accord avec ceux de Lopez *et al* [44] qui ont démontré que la photoactivité des *blends* ternaires est inversement proportionnelle à leur bande interdite.

II.3. Dopage du dioxyde de titane

Le dioxyde de titane TiO_2 peut également être utilisé dopé avec des métaux ou des oxydes métalliques. Il a été montré dans certains cas que le dopage donne lieu à une augmentation de sa photoactivité et améliore ses propriétés électriques et magnétiques [45].

II.3.1. Influence du dopage sur les propriétés des couches minces de TiO_2

Dans leurs études sur les propriétés photocatalytiques des couches minces de TiO_2 dopées au nickel, bore et cérium Zhang et Liu [46], ont montré la haute photoactivité de ces couches minces obtenues par la méthode sol-gel. La méthode simple de MA (mechanical alloying) employant $TiO(OH)_2$ métastable a été choisie afin d'obtenir un effet de dopant (Ni nanopoudre) efficace a été étudiée par Uhm *et al* [47]. L'effet photocatalytique et les propriétés ferromagnétiques ont été augmentés dans les poudres TiO_2 dopée au Ni synthétisées par la méthode MA. Les applications des couches minces de TiO_2 dopées au Ni sont très nombreuses grâce à leurs propriétés photocatalytique, électriques et magnétiques.

Le TiO₂ nanocristallin dopé par des alcalins (Li, Na, K) a été préparé pour différentes concentrations en utilisant la méthode sol-gel et la technique d'imprégnation. Une augmentation sensible des performances photocatalytiques de TiO₂ dopé par Li, Na et K par rapport à Degussa P25 est observée pour des concentrations faibles en alcalin (1% atomique) [48]. De plus, le dopage de TiO₂ avec les terres rares pour améliorer les propriétés optiques des couches minces est largement exploité dans les applications des guides d'ondes et l'amplification des signaux [49, 50].

II.3.2. Différents types de dopages et leurs effets

On distingue deux types de dopage : le dopage cationique (remplacement de l'ion Ti⁺⁴) ou anionique (remplacement de l'ion O⁻²) qui peut modifier les propriétés optiques du TiO₂. Dans ce cas il est souhaitable de conserver la structure cristallographique initiale pour préserver les propriétés photocatalytiques du TiO₂. Du fait du rayon ionique et de la charge de l'anion O⁻², il est plus facile de substituer le cation Ti⁺⁴ avec d'autres métaux de transition.

II.3.2.1. Dopage cationique

Différents métaux ont été employés pour doper le TiO₂ par différentes méthodes : en voie humide [51], traitements à haute température, ou d'implantation d'ions [52]. D'après la littérature, on peut citer des dopages avec des ions métalliques, *e.g.*, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zr, Sn, et W, des lanthanides, *e.g.*, La, Ce, et Nd [53] ou encore avec les alcalins Li, Na, et K [54]. Selon le pourcentage de cations substitués, plusieurs propriétés vont être modifiées, *e.g.*, la photoactivité et le taux de recombinaison des charges [51], la stabilité thermique, la taille des cristaux, la cristallinité, ou encore la concentration de défauts de surface [55].

La structure électronique s'en trouve donc modifiée via la densité d'états. Des calculs de bandes basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ont montré la formation d'un niveau électronique occupé dans la bande interdite du TiO₂ dont la position varie selon le dopant et sa concentration [56]. D'autres auteurs ont montré la réduction du gap du TiO₂ de 0,55 eV grâce à la substitution avec des ions Nd⁺³ et la création d'un nouveau niveau non-occupé au-dessus de la BV du TiO₂ [57], ainsi que le comportement semi-métal de TiO₂ dopé avec Nd ou V dû à la présence des états électroniques Nd *4f* et V *3d* en bas de la BC [58-59].

Par suite, les propriétés optiques vont être modifiées à cause d'un décalage du spectre d'absorption vers le rouge [51, 53, 56, 57]. Ce décalage du gap est attribué à une transition électronique entre le niveau électronique d du métal et la BC du TiO_2 , sachant que sa valeur peut varier selon la concentration de dopant. En revanche, d'autres études ont constaté l'apparition d'une nouvelle bande d'absorption dans la région du visible due à la formation d'un nouveau niveau énergétique dans le gap correspondant aux impuretés métalliques [60].

II.3.2.2. Dopage anionique

Le TiO_2 a été dopé avec plusieurs hétéroatomes, *e.g.*, B, C, N, O, F, S, Cl, et Br, par différentes méthodes, *e.g.*, recuit à haute température sous un flux de CO, hydrolyse du Tetra isopropoxyde de Titane (TTIP) dans un milieu eau/amine suivi d'un traitement du sol avec des amines [61], recuit à haute température sous un flux d'ammoniac NH_3 [62] ou implantation des ions sous atmosphère d'azote N_2 [63], hydrolyse du TTIP dans un milieu contenant de la thio-urée, implantation des ions S^+ , hydrolyse du TTIP dans un milieu eau/ NH_4F , pyrolyse en spray à partir d'une solution de H_2TiF_6 , implantation des ions F^+ , et hydrolyse du tétrachlorure de titane dans un milieu éthanol/HBr pour le co-dopage de TiO_2 avec les ions Cl^- et Br^- .

Les études théoriques et expérimentales ont confirmé que l'emploi d'hétéroélément en tant que dopant du TiO_2 anatase produit une diminution de la largeur du gap. Dans le cas du dopage au carbone, à l'azote, au soufre et au fluor, des états se trouvent introduits dans le gap du TiO_2 et s'ils sont assez proches de la BV ou de la BC. Ils peuvent se mélanger avec les états de la BC ou les états O $2p$ de la BV et produire une diminution du gap, comme dans le cas du carbone [64], l'azote [65] et le soufre [66]. D'autres états peuvent être présents dans le gap, sans pour autant le diminuer, mais permettent des transitions électroniques à plus basse énergie comme le cas du fluor [67].

Les nanoparticules de TiO_2 dopées avec des hétéroéléments se présentent donc le plus souvent sous la forme d'une poudre jaune qui traduit un seuil d'absorption des photons décalé dans la région du visible par rapport au seuil du TiO_2 situé à 380 nm (pour la forme anatase) dans la région des UVs. Le dopage au carbone ou au fluor induit un décalage vers de plus hautes longueurs d'ondes du seuil d'absorption ainsi qu'un épaulement du seuil dans la région du visible [68-69]. L'azote ou le soufre entraînent également un décalage du seuil d'absorption jusqu'à 600 nm [61-70].

D'autre part, Il a été montré que le dopage par différents métaux de transition comme V, Cr, Mn, Fe et Ni, permet un décalage vers le visible de la bande d'absorption du TiO_2 , ce décalage dépend de la quantité de dopant introduite. L'efficacité dans le décalage varie comme suit : $\text{V} > \text{Cr} > \text{Mn} > \text{Fe} > \text{Ni}$. Ceci permet d'exploiter la lumière solaire plus efficacement et en absorber jusqu'à 20% à 30% de mieux [71-72].

II.3.3. Effet du dopage sur la conductivité

En choisissant des impuretés appropriées, le dioxyde de titane peut être rendu isolant ($\text{TiO}_2:\text{Ce}$) ou plus conducteur avec une conduction électrique de type N ($\text{TiO}_2:\text{Nb}$) ou de type P ($\text{TiO}_2:\text{Fe}$) [73].

Les lacunes d'oxygène se comportent comme donneurs d'électrons, ainsi le TiO_{2-x} est un semi-conducteur type N, contrairement au semi-conducteur type P qui contient des électrons accepteurs et dont les porteurs de charge sont les trous au lieu des électrons [74]. Le TiO_{2-x} sous-stœchiométrique est à la fois un pauvre isolant et un modeste semi-conducteur. C'est pourquoi différents essais ont été faits soit pour contrôler la concentration de lacunes d'oxygène ou pour introduire des porteurs de charge (dopage) à l'intérieur du TiO_2 afin d'augmenter ou de diminuer la conductivité électrique, tout dépend de l'application.

En effet, le TiO_2 est un semi-conducteur de type N en raison de son déficit en oxygène qui résulte de l'existence de lacunes anioniques ou de la présence d'atomes de titane en sites interstitiels, sa conductivité dépend de sa non stœchiométrie : plus il est déficitaire en oxygène, plus il est conducteur. Sa conductivité est très faible, mais celle-ci augmente avec le dopage par des cations : Mg^{+2} , Nb^{+5} , Ta^{+5} , notamment avec ce dernier pour lequel la conductivité de TiO_2 augmente considérablement.

Presque la moitié des atomes de la table périodique ont été incorporés dans le TiO_2 [75-76] (voir **Figure II.8**). Par exemple, quand des atomes de niobium ou de tantale sont incorporés dans le TiO_2 , ils agissent comme donneurs d'électron [77, 78], ayant pour résultat une augmentation de la conductivité électrique. Le chrome, le manganèse, et le fer sont rapportés comme accepteurs d'électron [78-80] augmentant ou diminuant la conductivité TiO_2 électrique selon le rapport de leur concentration et de la concentration de lacune d'oxygène [81].

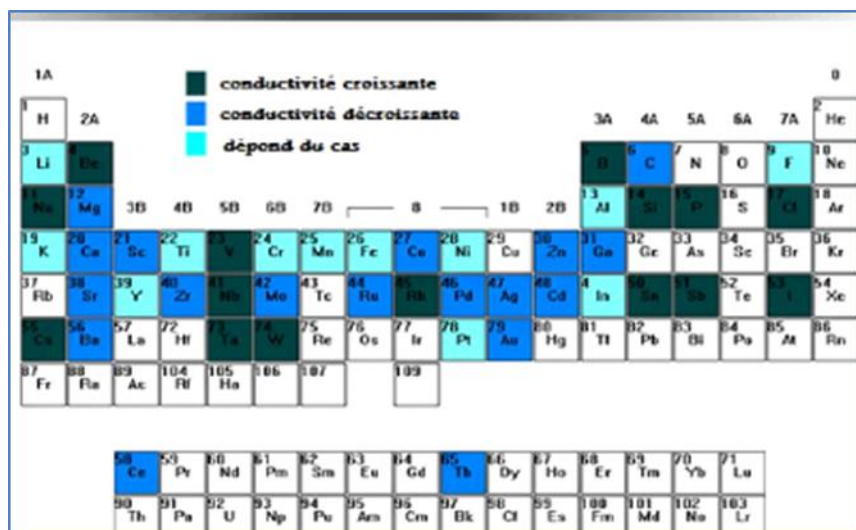


Figure II.8. Tableau périodique des impuretés incorporées dans TiO₂ [82]

II.4. Dopage des *blends*

Etacheri *et al* [83] ont trouvé que les nanoparticules d'anatase-brookite dopées au carbone sont plus photocatalytiques qu'un *blend* anatase-rutile. D'autre part, une autre équipe [84] a synthétisé un *blend* anatase-brookite-rutile dopé au N en utilisant du DMF (N,N-diméthylformamide) comme source d'azote et du PEG (Polyéthylène glycol) comme agent de contrôle de la taille. Le **Tableau II.5** suivant présente des informations correspondant à ces *blends* dopés au N :

Tableau II.5 informations sur les *blends* anatase-brookite-rutile dopé au N [84]

Échantillon	Anatase (%)	Brookite (%)	Rutile (%)	Surface spécifique (m ² g ⁻¹)	Gap (eV)	Azote (%)
a	63	37	0	105	3,16	0
b	59	36	5	113	2,94	0,11
c	67	26	7	136	2,63	0,51
d	49	45	6	138	2,81	0,85
e	63	31	6	121	2,78	1,13

L'évaluation de la dégradation photocatalytique du bleu de méthylène (MB) sous irradiation (lumière visible) a démontré que tous les échantillons sont plus photoactifs que Degussa P25 (voir **Figure II.9**).

D'après les résultats expérimentaux, cette haute photoefficacité semble dépendre de l'effet synergique de phase ternaire (anatase, brookite et rutile), des états chimiques des espèces Ti, O et N à la surface, de la teneur atomique en azote et à la surface spécifique des échantillons.

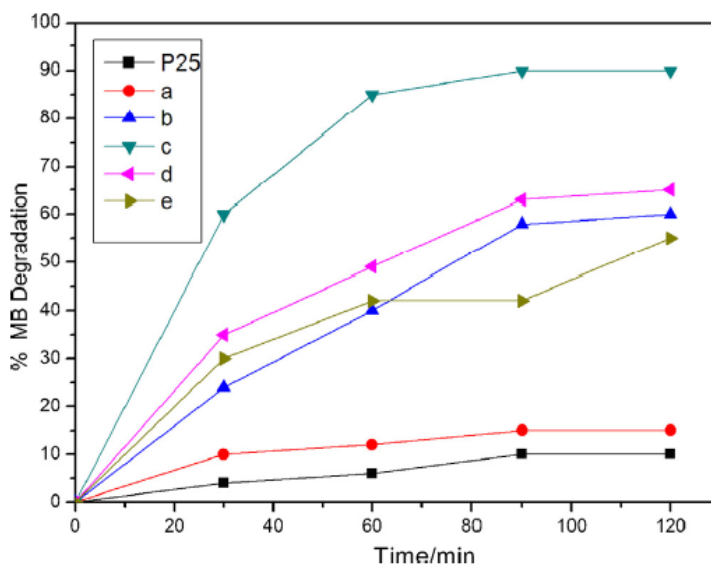


Figure II.9. Dégradation photocatalytique de MB *via* les échantillons a, b, c, d, e, f et P25 [84]

II.5. Conclusion

En récapitulant les principaux points abordés dans ce chapitre, les *blends* (rutile et/ou anatase et/ou brookite) sont souvent plus photoréactifs qu'une phase TiO_2 pure. Cependant, la majorité des travaux de recherche portés sur les *blends* s'intéressent beaucoup plus aux mélanges anatase-rutile. Cette orientation est due principalement à la métastabilité thermodynamique de la brookite. Plusieurs études ont été consacrées au dopage et à son influence sur la photoactivité des couches minces de dioxyde de titane obtenues par différentes méthodes. La modulation de cette propriété ne dépend pas seulement du type de dopant, mais aussi de sa concentration, de sa distribution dans le réseau de TiO_2 , de la technique et des conditions de préparation.

Références

- [1] C. Renz *et al.* Helvetica Chimica Acta **4** (1921) 961
- [2] E. Keidel *et al.* Farben Zeitung **34** (1929) 1242
- [3] A. Fujishima *et al.* Nature **238** (1972) 37
- [4] J.M. Herrmann *et al.* Catalysis. Today **53** (1999) 115
- [5] M. Schiavello. (Ed.), Photocatalysis and Environment. Trends and Applications, NATO ASISeries, Kluwer Academic Publishers, The Netherlands, 1988.
- [6] D. Ollis *et al.* The Journal of Physical Chemistry B **109** (2005) 2439
- [7] W. Tang *et al.* Chemosphere **31** (1995) 4157
- [8] S. Chakrabarti *et al.* Journal of Hazardous Materials B **112** (2004) 269
- [9] M. Hoffmann *et al.* Chem. Rev **95** (1995) 69
- [10] H. Xu *et al.* J.Mater. Chem. A **2** (2014) 12642
- [11] S. Kalathil *et al.* Nanoscale **5** (2013) 6323
- [12] M. M. Khan *et al.* J. Mater. Chem. A **2** (2014) 67
- [13] R. Asahi *et al.* Chem. Rev. **114** (2014) 9824
- [14] R. Daghrir *et al.* Ind. Eng. Chem. Res. **52** (2013) 3581
- [15] J. Zhou *et al.* Dalton Trans **42** (2013) 11242
- [16] J. Zhang *et al.* J. Hazard.Mater. **176** (2010) 617
- [17] D.C. Hurum *et al.* J. Phys. Chem. B **107** (2003) 4545
- [18] H. Xu *et al.* J. Phys. Chem. C **113** (2009) 1785
- [19] <http://culturesciences.chimie.ens.fr/le-dioxyde-de-titane-une-c%C3%A9ramique-semi-conductrice-d%E2%80%99avenir-22#dopage> Consulté le 15/06/2019.
- [20] Z. Liu *et al.* Langmuir **23** (2007) 10916
- [21] T. Ohno *et al.* Appl. Catal. A **244** (2003) 383
- [22] H. Xu *et al.* J. 303 Phys. Chem. C **113** (2009) 1785

- [23] Quentin Le Trequesser. Synthèse de nanoparticules de dioxyde de titane de morphologies contrôlées : localisation, quantification et aspects toxicologiques de la cellule à l'organisme pluricellulaire. Matériaux. Université de Bordeaux, 2014. Français.
- [24] A.K. Datye *et al.* J. Solid State Chem **115** (1995) 236
- [25] B. Sun *et al.* Langmuir **19** (2003)3151
- [26] R.R. Bacsa *et al.* Appl. Catal. B Environ **16** (1998) 19
- [27] K. Tanaka *et al.* Chem. Phys. Lett. **187** (1991) 73
- [28] B. Sun *et al.* Catalysis Today **88** (2003) 49
- [29] M. Kostadinov *et al.* J. Dragieva, E. Balabanova (Eds.), Nanoscience and Nanotechnology, 3, Heron PressScience Series, (2003) 207
- [30] C. Deiana *et al.* Physical Chemistry Chemical Physics **15** (2013) 307
- [31] C. Deiana *et al.* The Journal of Physical Chemistry C **114** (2010) 21531
- [32] H. Y. Zhu *et al.* Journal of the American Chemical Society **127** (2005) 6730
- [33] T.A. Kandiel *et al.* J.Phys. Chem. C **114** (2010) 4909
- [34] A. Bojinova *et al.* Materials Chemistry and Physics **106** (2007) 187
- [35] B. Ohtani, *et al.* Chem. Phys. Lett. **120** (1985) 292
- [36] J. Li *et al.* J. Phys. Chem. C **111** (2007) 4969
- [37] T. Ozawa *et al.* J. ColloidInterface Sci **281** (2005) 510
- [38] H.L. Zhao *et al.* J. Mater. Chem. A **1** (2013) 8209
- [39] T. Qiuling *et al.* Phys. Chem. C **117** (2013) 14973
- [40] Y. Jiao *et al.* Colloids and Surfaces A : Physicochem. Eng. Aspects **402** (2012) 66
- [41] C. Yanfeng *et al.* Applied Catalysis B : Environmental **180** (2016) 551
- [42] L. Yulong *et al.* J. Mater. Chem **22** (2012) 7937
- [43] A. Di Paola *et al.* Physicochem. Eng. Aspects **317** (2008) 366
- [44] T. Lopez *et al.* J. Sol-gel Sci. Technol. **22** (2001) 99
- [45] X.H. Wang *et al.* J. Phys. Chem. B **110** (2006) 6804
- [46] X. Zhang *et al.* Materials Letters **62** (2008) 2589

- [47] Y. R. Uhm *et al.* Journal of Magnetism and Magnetic Materials **304** (2006) e781
- [48] Y. Bessekhoud, thèse de Doctorat, Université de Metz (2003)
- [49] M. Bahtat *et al.* Mater. Chem. Phys **32** (1992) 203
- [50] P. P. Hermann *et al.* IEEE J. Quant. Electron **19** (1983) 1735
- [51] W. Choi *et al.* The Journal of Physical Chemistry **98** (1994) 13669
- [52] M. Takeuchi *et al.* Catalysis Letters **67** (2000) 135
- [53] Y. Wang *et al.* Thin Solid Films **349** (1999) 120
- [54] Y. Bessekhoud *et al.* Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry **167** (2004) 49
- [55] F. B. Li *et al.* Applied Catalysis B : Environmental **48** (2004) 185
- [56] T. Umebayashi *et al.* Journal of Physics and Chemistry of Solids **63** (2002) 1909
- [57] W. Li *et al.* Applied Physics Letters **83** (2003) 4143
- [58] Y. Wang *et al.* Solid State Communications **136** (2005) 142
- [59] Y. Wang *et al.* Solid State Communications **136** (2005) 186
- [60] M. Anpo *et al.* Journal of Catalysis **216** (2003) 505
- [61] C. Burda *et al.* Nano letters **3** (2003) 1049
- [62] R. Nakamura *et al.* The Journal of Physical Chemistry B **108** (2004) 10617
- [63] O. Diwald *et al.* The Journal of Physical Chemistry B **108** (2004) 52
- [64] Y. Nakano *et al.* Applied Physics Letters **87** (2005) 052111
- [65] C. Di Valentin *et al.* Physical Review B **70** (2004) 085116
- [66] T. Umebayashi *et al.* Applied Physics Letters **81** (2002) 454
- [67] T. Yamaki *et al.* Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms **206** (2003) 254
- [68] H. Irie *et al.* Chemistry Letters **32** (2003) 772
- [69] J. C. Yu *et al.* Chemistry of Materials **14** (2002) 3808
- [70] T. Ohno *et al.* Applied Catalysis A: General **265** 115
- [71] M. Anpo *et al.* In Green Chemistry, Oxford University Press, **1** (2000).

- [72] L. Zang *et al.* Visible-light detoxification, PubMed. **1193** (2004) 379
- [73] A. Bally *et al.* Th. doct. Ecol. Poly. Federale de Lausanne **2094** (1999).
- [74] S. M. Sze, « Physics of semiconductor devices », WileyInterscience, New York (1981).
- [75] G. H. Johnson *et al.* Journal of The American Ceramic Society **36** (1953) 97
- [76] C. H. Lee *et al.* Materials Chemistry and Physics. **47** (1997) 193
- [77] E.C. Akubuiro *et al.* Journal of Physics and Chemistry of Solids. **50** (1989) 17
- [78] A. Bernasik *et al.* Applied Surface Science. **65/66** (1993) 240
- [79] N. G. Eror *et al.* Journal of Solid State Chemistry **38** (1981) 281
- [80] S. Fujitsu *et al.* Journal of The American Ceramic Society **77** (1994) 3281
- [81] J.L. Carpentier *et al.* J. of Phy. And Chem. Of Solids **50** (1989) 145
- [82] K. Prasad *et al.* Japanese Journal of Applied Physics. A. **36** (1997) 5696
- [83] V. Etacheri *et al.* ACS Appl. Mater **5** (2013) 1663
- [84] H. Wang *et al.* J. Environ. Chem. Eng **3** (2015) 603

Chapitre III :
Cadre théorique des calculs
ab-initio

Dans cette partie, nous considérons un système constitué de N_N noyaux et N_e électrons en interaction. Toutes les équations sont écrites en unités atomiques (u.a.) qui reposent sur le choix : $\hbar=m_e=e=1$, m_e étant la masse de l'électron et e la charge élémentaire (un électron a donc une charge égale à -1).

III.1. Introduction

La compréhension des propriétés complexes des atomes, des molécules, des nanostructures à la surface nécessite une connaissance à la fois macroscopique et microscopique des états électroniques régissant leurs mouvements et leurs interactions mutuelles. Le calcul de la structure électronique des molécules et des solides est une discipline qui est née au cours du siècle dernier. Elle a connu un développement fulgurant ces quarante dernières années grâce aux progrès de l'informatique et la puissance de calcul de plus en plus grande des ordinateurs. Le point de départ de tous ces développements est l'équation de Schrödinger [1].

III.2. Équation de Schrödinger

L'équation de Schrödinger est l'équation de base du théoricien physico-chimiste. Elle permet de trouver les énergies et les fonctions d'onde associées aux régimes stationnaires d'un système donné. Cette équation, dans le cas non relativiste, pour un système composé de N_e électrons liés, de coordonnées d'espace, et de N_N noyaux de charge Z_N , de masse m_N et de coordonnées d'espace \vec{R}_N s'écrit sous la forme :

$$H\Psi_n(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_N\}) = E_n\Psi_n(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_N\}) \quad (\text{III.1})$$

Où H est l'hamiltonien du système, Ψ_n la fonction d'onde associée au niveau d'énergie E_n , avec n un nombre entier introduisant la quantification de l'énergie du système.

Le développement de l'hamiltonien H du système s'écrit :

$$H = -\frac{1}{2}\left(\sum_{i=1}^{N_e} \Delta_i + \sum_{N=1}^{N_N} \frac{\Delta_N}{m_N}\right) + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j<i} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{N=1}^{N_N} \sum_{N'<N} \frac{Z_N * Z_{N'}}{|\vec{R}_N - \vec{R}_{N'}|} - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{N=1}^{N_N} \frac{Z_N}{|\vec{R}_N - \vec{r}_i|} \quad (\text{III.2})$$

Les termes contenant les Laplaciens Δ_i et Δ_N représentent l'énergie cinétique respectivement du $i^{\text{ème}}$ électron et du $N^{\text{ème}}$ noyau. Les trois derniers termes décrivent respectivement les interactions électrostatiques électrons-électrons, noyaux-noyaux et noyaux-électrons. De plus, les électrons doivent être traités comme des fermions. D'après le principe de Pauli, la fonction d'onde doit être antisymétrique pour l'échange de deux fermions.

Toutes les propriétés observables du système électrons-noyaux sont contenues dans l'équation (III.1). Il suffit donc de la résoudre pour avoir accès aux états du système et à ses propriétés physiques et chimiques. Mais, il s'agit de résoudre l'équation de Schrödinger pour un système de (N_e+N_N) corps en interaction.

Cette équation reste trop compliquée pour que des solutions analytiques soient données même dans les cas d'interactions d'un nombre de particules peu élevé. C'est pourquoi les nombreuses approches visant à résoudre cette équation font appel à quelques approximations fondamentales telles que : Approximation de Born-Oppenheimer, Approximation du champ auto-cohérent (Approximation de Hartree, Approximation de Hartree-Fock, Approximation de Hartree-Fock-Slater). De nos jours, l'une des plus importantes méthodes dans le cadre du schéma monoélectronique est la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) [2-7].

III.3. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La *DFT* permet de déterminer, à l'aide de la seule connaissance de la densité électronique, les propriétés de l'état de base d'un système composé d'un nombre fixé d'électrons, en interaction coulombienne avec les noyaux. Elle a été élaborée dans les années 1960 par Hohenberg et Kohn [8]. L'idée fut d'étendre le principe du cas idéal d'un gaz homogène d'électrons à tout système électronique (en particulier les molécules et autres surfaces...). Aujourd'hui, on préfère une formulation légèrement plus générale et plus rigoureuse due à Lévy [9]. Considérons un système de N_e électrons en interaction, soumis à un potentiel extérieur $V_{ext}(\vec{r})$. L'hamiltonien est alors :

$$H_{él-él} = T + V_{él-él} + \sum_{i=1}^{N_e} V_{ext}(\vec{r}_i) \quad (III.3)$$

Où T et $V_{él-él}$ sont respectivement les termes d'énergie cinétique et d'interaction (en général coulombienne) entre électrons.

Il existe trois types d'approximations dans les calculs de la DFT : l'approximation de la densité locale (LDA), l'approximation du gradient généralisé (GGA) qui est la méthode employée dans le présent travail et les fonctionnelles hybrides [10-13].

III.4. Description succincte du code CASTEP

L'ensemble des calculs présentés dans manuscrit ont été réalisés en utilisant le code de modélisation numérique appelé CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package) développé à l'origine en 1988 par Payne et al [14-16]. Il s'agit d'un code de calcul ab initio et il fait partie

d'un ensemble de logiciels de simulation numériques nommé Material Studio (MS) commercialisés par Accelrys ©.

CASTEP utilise la DFT pour la résolution de l'équation de Schrödinger et emploi des conditions périodiques, des supercellles, une intégration sur la zone de Brillouin (ZB), une base d'ondes planes et des pseudopotentiels pour calculer l'énergie totale d'un système donné. Les fonctions d'ondes électroniques sont développées dans une base d'ondes planes définie par l'utilisation des conditions aux limites périodiques (PBC) et le théorème de Bloch. Le potentiel électron-ion est décrit au moyen de pseudopotentiels ab initio avec les deux formulations ; pseudopotentiels à norme conservée et pseudopotentiels ultrasoft).

Des procédures de minimisation direct de l'énergie sont utilisées pour obtenir, autocohérente, les fonctions d'onde électroniques et la densité de charge correspondante. Seules les orbitales de Kohn-Sham dont le vecteur G appartient à la partie irréductible de la ZB sont calculées, car la densité électronique peut être construite uniquement à partir de ces états, avec une étape de symétrisation qui fait appel aux matrices du groupe d'espace. Une étape de symétrisation est aussi nécessaire pour les forces et le stress. En conséquence, la densité électronique est explicitement symétrisée.

L'utilisation de la symétrie permet de réduire de manière importante le temps de calcul, en particulier pour les petites mailles contenant beaucoup de points-k car CASTEP est efficacement parallélisé en fonction des points-k. Comme mentionné précédemment, CASTEP utilise la méthode de Monkhorst-Pack pour l'échantillonnage de la zone de Brillouin [17]. Cette méthode permet de générer un quadrillage uniforme le long des trois axes de l'espace réciproque. La symétrie du système est utilisée pour réduire le nombre de points-k de la cellule primitive. Les forces exercées sur les atomes, le tenseur des contraintes et par conséquent les déplacements atomiques et les variations des paramètres de la maille cristalline sont toujours symétrisés.

L'optimisation des géométries d'équilibre constitue souvent la première étape de l'étude théorique d'une molécule ou d'un solide. Dans le package CASTEP, l'optimisation des géométries est réalisée de manière autocohérente grâce à un algorithme de prédiction correction nommé BFGS (Broyden, Fletcher, Goldfarb et Shannon), à partir de la configuration choisie par l'utilisateur pour initialiser le calcul. L'algorithme BFGS permet d'optimiser une cellule en présence de contrainte externe telle que la pression hydrostatique.

Afin de déterminer la structure de bandes électroniques d'un tel matériau, un calcul de l'énergie à un point (single-point énergie calculation) est d'abord effectué pour déterminer la densité self-consistante de l'état fondamental. Ceci fixe la forme de l'Hamiltonien de Kohn-Sham, qui est résolu pour donner les valeurs propres de Kohn-Sham correspondantes. Les valeurs propres sont calculées à un plus grand nombre de points-k, le long des directions spécifiques dans la zone de Brillouin, que celle utilisée dans le calcul de l'énergie. Les valeurs propres obtenues par la résolution des équations de Kohn-Sham permettent de générer des diagrammes de structure de bandes d'énergie et de la densité d'états électroniques [18].

Références

- [1] J. Frank, John Wiley & Sons Ltd, Baffins Lane, Chichester, West Sussex PO19 1UD, England 1999
- [2] David J. Singh *et al.* Springer Science, New York, USA 2006
- [3] J. Kohanoff, Cambridge University Press UK, 2006
- [4] K. Wolfram *et al.* Second Edition, Wiley-VCH Verlag, Germany 2001
- [5] E. Kaxiras, Cambridge University Press, New York, USA 2003
- [6] B. David, Oxford University Press Inc. New York 1998
- [7] C. Fiolhais *et al.* Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Germany 2003
- [8] P. Honenberg *et al.* Phys. Rev. B **136** (1964) 867
- [9] M. Lévy, Phys. Rev. A **26** (1982) 1200
- [10] P.A.M. DIRAC, Proc. Cambridge Philos. Soc. **26** (1930) 376
- [11] U. Van Barth *et al.* J. Phys. C **5** (1972) 0518
- [12] S.H. Vosko *et al.* J. Phys. **58** (1980) 1200
- [13] J.P. Perdew *et al.* Phys. Rev. B **23** (1981) 5048
- [14] J. Stewart *et al.* **220** (2005) 567
- [15] M.D. Segall *et al.* J. Phys. Cond. Matter. **14** (2002) 2717
- [16] M.C. Payne *et al.* Rev. Mod. Phys. **64** (1992) 1045
- [17] H. J. Monkhorst *et al.* Phys. Rev. B **13** (1976) 5188
- [18] Kh. Haddadi, thèse de Doctorat, « Etude des propriétés structurales, élastiques et électroniques des composés antiperovskites de type $XN\text{Ca}_3$ », Univ. Ferhat Abbas de Sétif, Algérie. 2013.

Chapitre IV :

Résultats et interprétations

IV.1. Introduction

Des travaux récents concernant l'augmentation du rendement photocatalytique de dioxyde de titane ont révélé que le dopage du TiO₂ par le bore, le carbone ou l'azote permet un déplacement de la bande d'absorption vers la gamme spectrale du visible. En effet, lorsque ces éléments se lient au titane, des modifications au niveau orbitalaire apparaissent et entraînent une diminution de la largeur de la bande interdite du photocatalyseur [1-2]. Cependant, l'impact du dopage des *blends* TiO₂ avec du B, C ou de N sur leur structure de bande restent encore inexploré. Ainsi, le présent chapitre est consacré à l'analyse des résultats obtenus de l'optimisation des géométries des différents composés à base de TiO₂. Ensuite, l'interprétation de leurs structures de bandes électroniques et de leurs diagrammes de densité d'états électroniques (DOS) sera indispensable.

IV.2. Méthodes de calcul

En premier lieu, les mailles élémentaires de l'anatase et du rutile ont été construites conformément à la base de données standard de Material Studio. Cependant, celle du *blend* anatase-rutile a été insérée selon l'étude théorique [3]. Le dopage a été fait en substituant le 7^{ème} O de l'anatase, le 1^{er} O du rutile et le 1^{er} O du *blend* anatase-rutile par le bore, le carbone ou l'azote (**Figure IV.1.a, b et c**). Dans cette étude, nous avons utilisé des mailles multiples (4×1×1) d'anatase et du rutile (**Figure IV.1.d et e**).

D'autre part, les opérations d'optimisation des géométries anatase dopé, rutile dopé et *blend* dopé ont été effectuées en utilisant le code CASTEP afin de déterminer, à 0 GPa et 0 K, leurs paramètres structuraux d'équilibre, incluant les paramètres de réseau et les positions atomiques. Les résultats obtenus dans le cadre de l'approximation GGA avec la fonctionnelle d'échange-corrélation PBE, sont illustrés dans la **Figure IV.2**. De plus, nous avons choisi les pseudopotentiels norm conserving extraits de la bibliothèque de Materials Studio pour décrire l'interaction électron-ion. Par ailleurs, les tests de convergences que nous avons effectués nous ont conduits à choisir une énergie de coupure (*cutoff*) estimée à 600 eV.

L'échantillonnage de la zone de Brillouin a été réalisé en utilisant l'ensemble des points de Monkhorst-Pack 2×7×3 pour l'anatase, 1×5×8 pour le rutile et 5×4×1 pour le *blend* anatase-rutile. Cependant, pour les calculs des structures de bandes et des densités d'états (totales et partielles), la ZBI a été échantillonnée avec une densité de maillage de 1×5×2 pour l'anatase, 1×4×7 pour le rutile et 3×3×1 pour le *blend*.

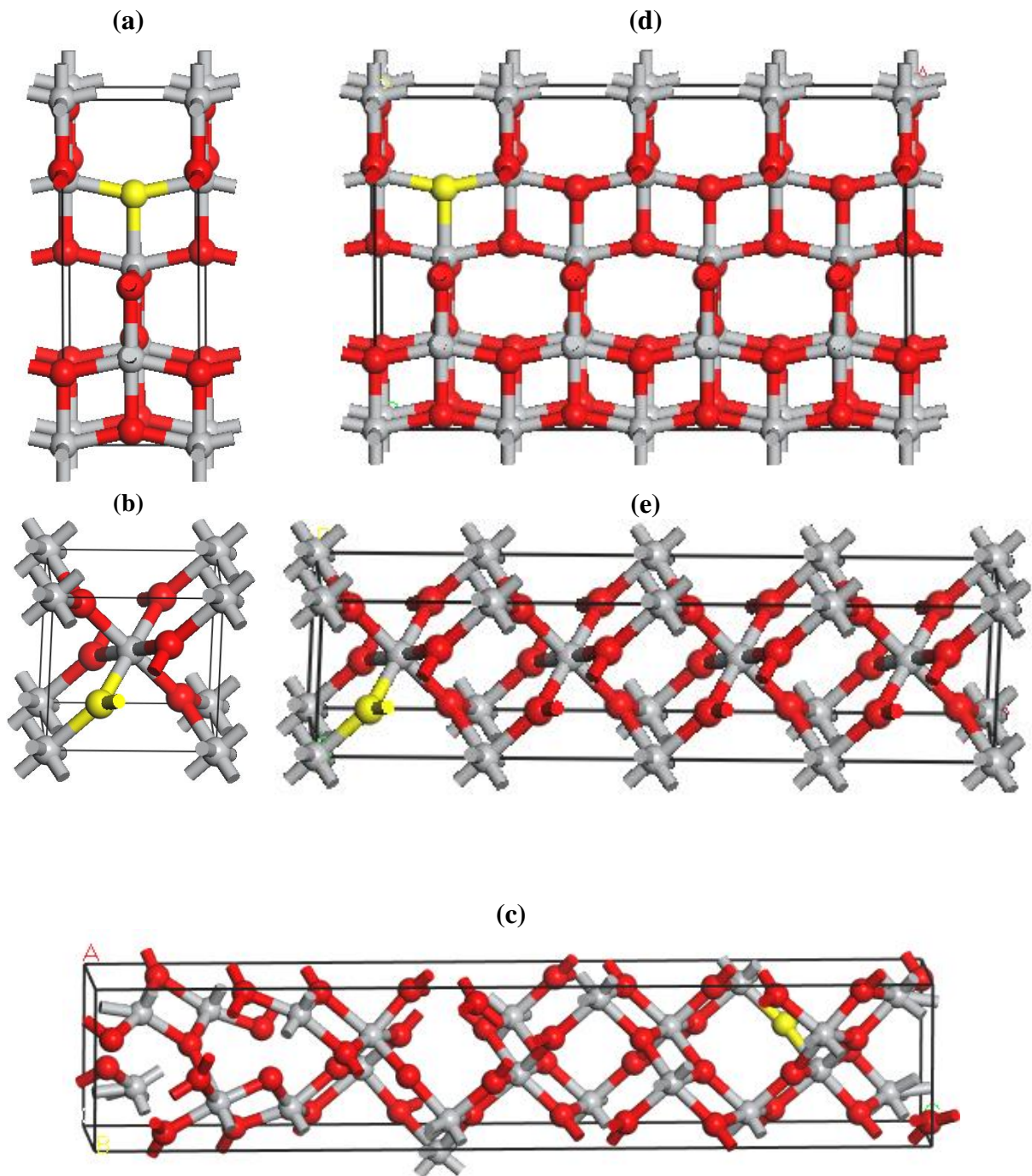


Figure. IV.1. Maille élémentaire (a) anatase, (b) rutile, (c) *blend*, maille multiple (d) anatase, (e) rutile. L'atome de substitution est marqué en jaune.

IV.3. Résultats et discussions

IV.3.1. Propriétés structurales

Les atomes introduits se placent en position de substitution dans le réseau, *i.e.*, 7^{ème} O de l'anatase, 1^{er} O du rutile et 1^{er} O du *blend*. Après avoir optimisé la géométrie des composés dopés avec du B, C ou de N, la nouvelle composition implique un déplacement des atomes dopants (B, C et N) selon les trois directions X, Y et Z (voir **Figure IV.2**).

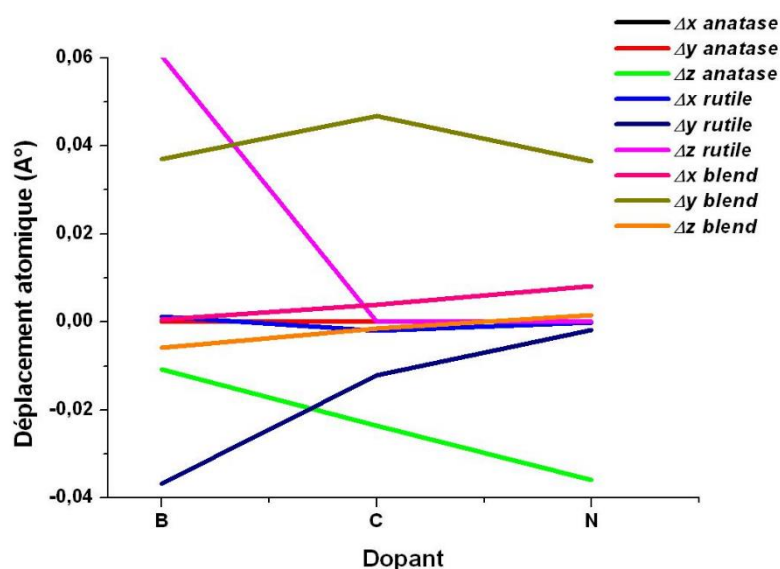


Figure IV.2. Changements des positions atomiques après l'optimisation de la géométrie.

Nous observons que les atomes dopants préfèrent bouger dans la direction Z dans le cas d'anatase, alors qu'ils ont une forte tendance à se déplacer principalement selon la direction Y dans le cas du rutile et du *blend*. A propos de l'anatase, nous avons constaté que le déplacement d'atome dopant augmente en fonction de son nombre atomique, ce qui contraste avec les résultats de Song *et al* [4]. Par contre, le déplacement atomique dans les deux autres composés n'est pas évident à cause du mouvement libre des ions dopants.

En outre, l'évolution de la longueur de liaison Ti-dopant a été envisagée afin de mieux suivre l'effet du dopage au niveau atomique (**Figure IV.3**). On constate que les liaisons Ti-B, Ti-C et Ti-N sont souvent plus longues que la liaison Ti-O non dopée sauf dans le cas du *blend* anatase-rutile, où les liaisons Ti-C et Ti-N sont réduites ($Ti-O_{blend} = 2,14 \text{ \AA}$, $Ti-C_{blend} = 2,04 \text{ \AA}$, $Ti-N_{blend} = 1,95 \text{ \AA}$). Xie *et al* [5] relie ce phénomène au rayon atomique du Ti ($r_{Ti} = 1,40 \text{ \AA}$) : le rayon atomique de dopant le plus petit que celui de Ti conduit à une augmentation de la liaison Ti-dopant. En effet, nos résultats sont en bon accord avec les prévisions, *i.e.*, ($r_B = 0,95 \text{ \AA}$, $r_C = 0,85 \text{ \AA}$, $r_N = 0,85 \text{ \AA}$) [6].

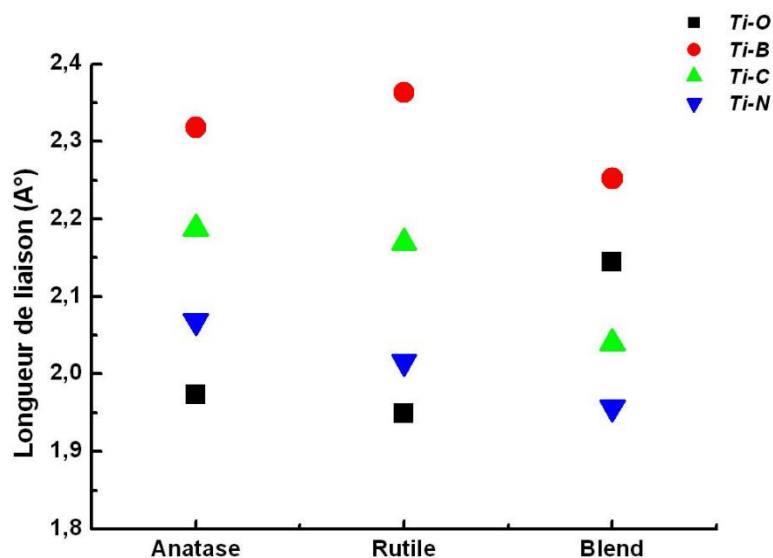


Figure IV.3. Évolution de la longueur de liaison Ti-dopant

IV.3.1. Propriétés électroniques

Les structures de bandes électroniques sont calculées pour les géométries d'équilibre obtenues à 0 GPa et 0 K. Les **Figures IV.4, 5 et 6** représentent les structures de bandes électroniques d'anatase, rutile et *blend* anatase-rutile respectivement suivant les directions de haute symétrie de la première zone de Brillouin obtenues *via* la méthode GGA. Les spectres de la structure de bandes électroniques sont complétés par les diagrammes des densités d'états électroniques totales et partielles correspondantes (**Figure IV.7**).

Une première comparaison entre les spectres de structure de bandes donnés sur les **Figures IV.4, 5 et 6** révèle une topologie similaire pour l'ensemble des trois structures anatase, rutile et *blend* dans la fenêtre d'énergie examinée [-9 ; 24 eV]. Cependant, on note que la structure de bandes du *blend* est si dense à cause de nombre d'atomes énorme qu'il contient (66 atomes). Le niveau de Fermi E_F , représenté par une ligne horizontale rouge ($E = 0$ eV), est situé en dessus du maximum de la bande de valence au point Γ . Les bandes de valence et les bandes de conduction sont séparées par un gap non nul au point Γ , résultant ainsi une densité d'états nulle au niveau de Fermi ($N(E_F) = 0$) dans les trois structures comme la montre en claire la **Figure IV.7**. En conséquence, anatase, rutile et *blend* présentent des propriétés semiconductrices, ce sont donc des semiconducteurs.

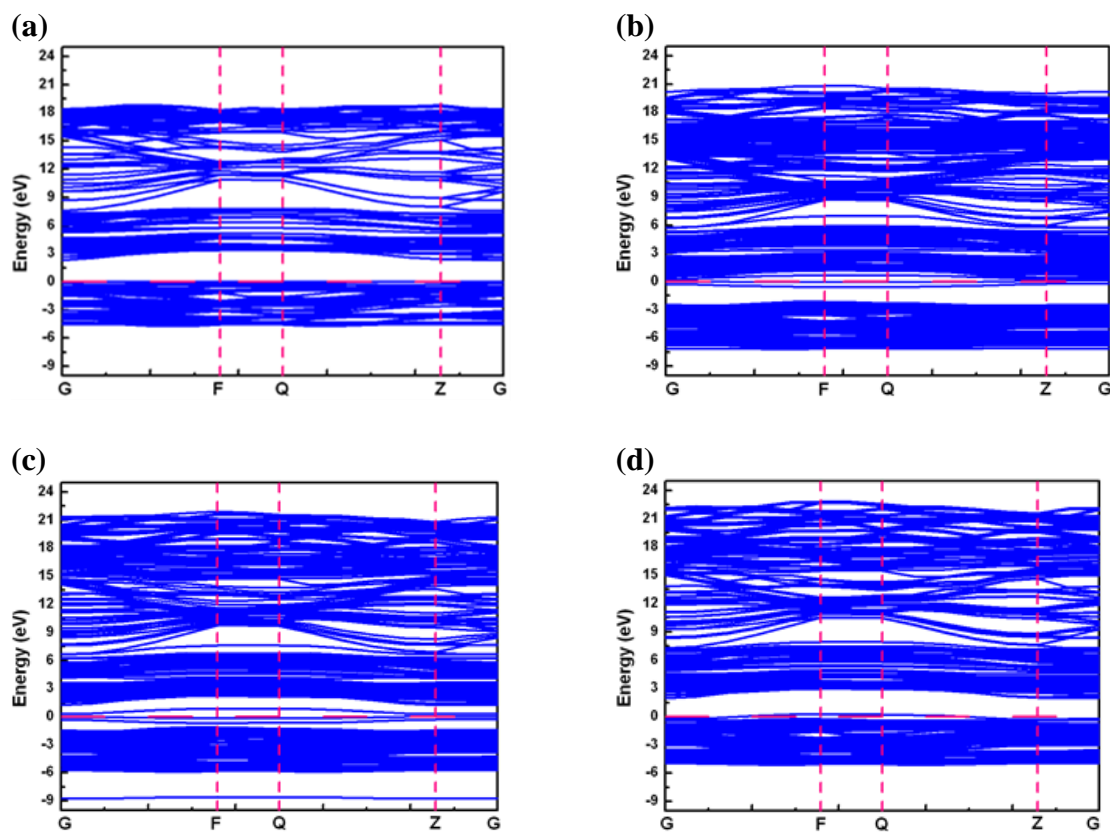


Figure IV.4. Structure de bandes électroniques de (a) anatase pure, (b) anatase-B, (c) anatase-C et (d) anatase-N

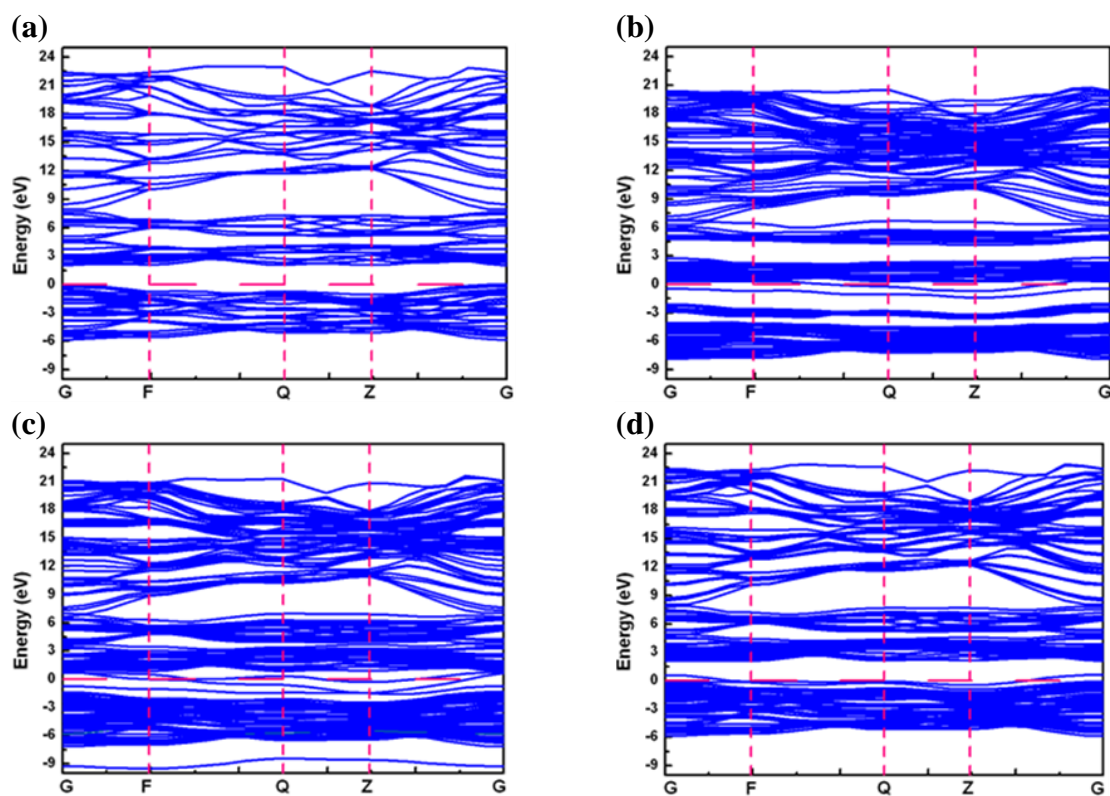


Figure IV.5. Structure de bandes électroniques de (a) rutile pure, (b) rutile-B, (c) rutile-C et (d) rutile-N

A propos de l'anatase pure (**Figure IV.4 (a)**), nous remarquons que le maximum de la bande de valence (MBV) se localise entre le point de symétrie G et F, et le minimum de la bande de conduction (MBC) se trouve au point de symétrie G. Par conséquent, ce composé possède une transition indirecte (gap indirect G-F) d'environ 2,309 eV. Par contre, le MBV et MBC du rutile pur (**Figure IV.5 (a)**) se localisent au point de symétrie G, ce qui signifie que le rutile est un semiconducteur à gap direct G-G estimé à 2,034 eV. Cependant, ces gaps d'énergie calculés à partir des valeurs propres de Kohn-Sham (DFT) sont sousestimés par rapport aux gaps expérimentaux (E_g anatase = 3,2eV, E_g rutile = 3,06 eV) [7-8].

En fait, le traitement des solides semi-conducteurs et des isolants par la GGA a révélé une sousestimation jusqu'à 50% des valeurs de leurs gaps d'énergie. Ce problème est remédié avec l'utilisation de la méthode GW de Hedin [9] ou bien les fonctionnelles hybrides HSE06 qui reproduisent approximativement les gaps expérimentaux. De plus, pour les systèmes fortement corrélés, comme les oxydes de métaux de transition, qui présentent de fortes corrélations intrasites entre leurs bandes d (ou f) [10], la GGA a rencontré une difficulté dans leur description. Ce défaut est surmonté par l'introduction d'une correction en termes d'interaction intrasite U d'Hubbard donnant lieu à la GGA+U [11].

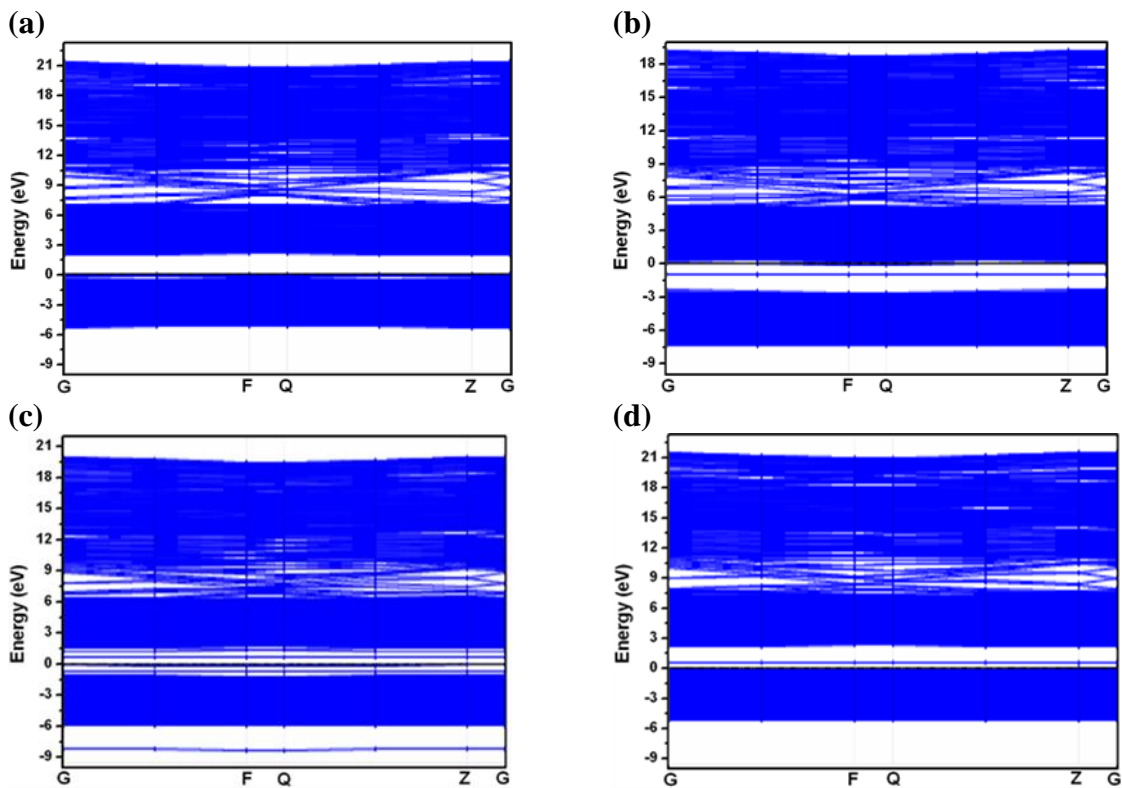


Figure IV.6. Structure de bandes électroniques de (a) *blend* pure, (b) *blend*-B, (c) *blend*-C et (d) *blend*-N

D'autre part, la structure de bandes du *blend* pur (**Figure IV.6 (a)**) montre un gap estimé à 2,02 eV, dont le MBV se trouve au point de symétrie Z et le MBC se localise au point G. Autrement dit, le *blend* anatase-rutile est un semiconducteur à gap indirect (Z-G).

En évaluant les densités d'états totales et partielles de l'anatase, rutile et *blend* (**Figure IV.7**), il apparaît que les trois composés sont caractérisés par des graphiques semblables, ce qui indique la ressemblance de leurs propriétés électroniques et les propriétés de liaisons chimiques. Dans un second temps, les PDOS montrent que la bande de valence des trois matériaux est constituée principalement des orbitales O 2p, tandis que la bande de conduction est dominée essentiellement par les états Ti 3d. Ces résultats confirment bien les travaux de Zhong *et al* [11].

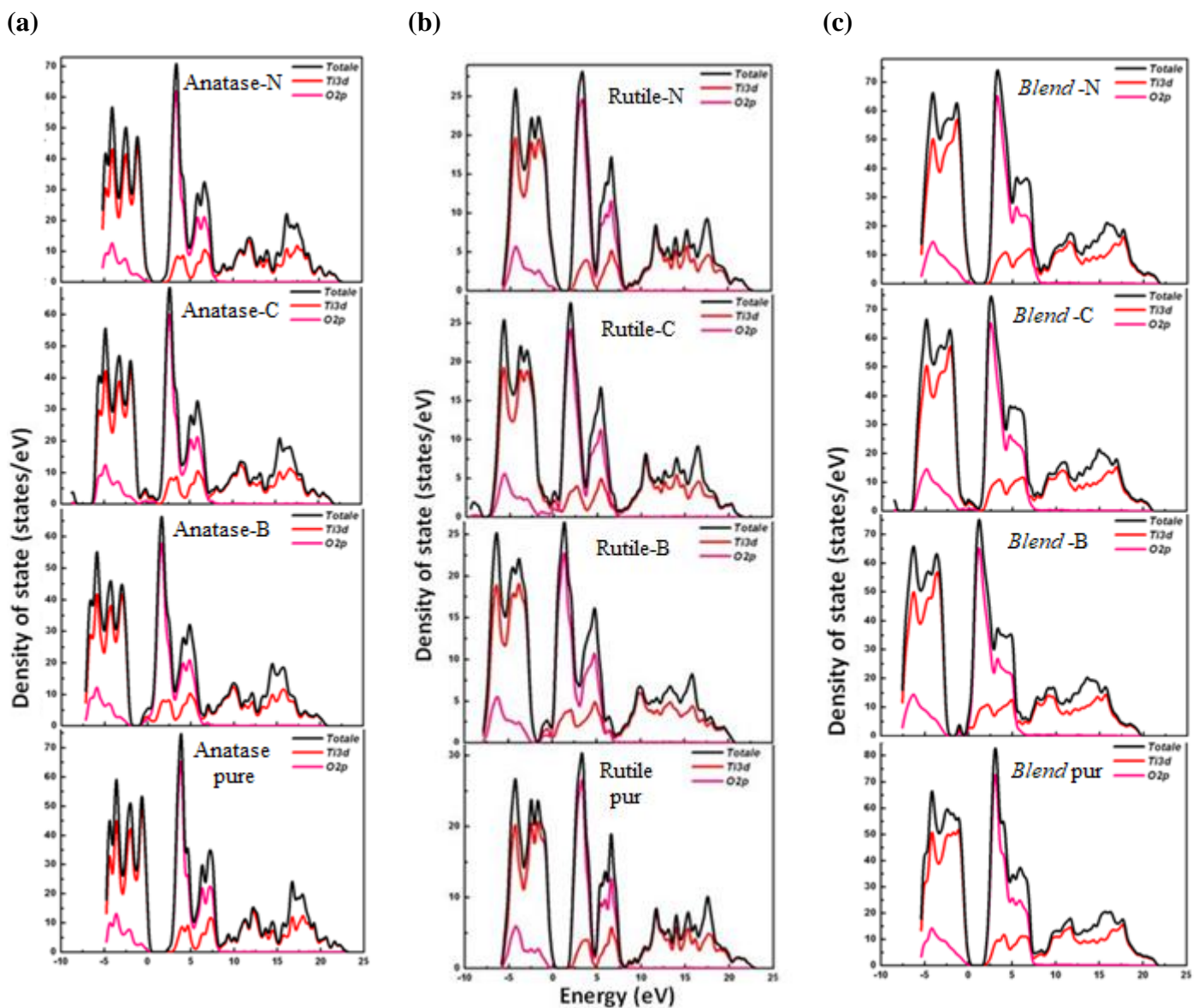


Figure IV.7. Densités d'états électronique totales et partielles de (a) anatase (b) rutile et (c) *blend* calculées à 0 GPa via la GGA

Passons maintenant aux structures dopées. Les **Figures IV.4, 5 et 6** démontrent que l'incorporation des atomes B, C et N dans le réseau de TiO₂ entraîne des décalages des bords de la bande de valence et de conduction et crée des états d'impureté dans la bande interdite. On note par ailleurs que le dopage de l'anatase par le bore et le carbone, rutil et *blend* par le bore cause une augmentation importante de leurs gaps, *e.g.*, $E_{g \text{ anatase-B}} = 2,93 \text{ eV}$, $E_{g \text{ anatase-C}} = 2,63 \text{ eV}$, $E_{g \text{ rutil-B}} = 2,32 \text{ eV}$ et $E_{g \text{ blend-B}} = 2,42 \text{ eV}$. Ce phénomène s'explique par la décroissance de l'adaptation des orbitales *p* en fonction de la différence de leur électronégativité, autrement dit, il n'y a pas (ou peu) d'interaction entre les orbitales C *2p*, B *2p* et les orbitales O *2p* [4].

D'autre part, la création des états d'impureté dans la bande interdite peut réduire considérablement l'énergie nécessaire de la transition électronique entre O *2p* et Ti *3d*. Néanmoins, ces types d'états *2p* peuvent agir en tant que centres de recombinaison de porteurs et rendre le TiO₂ dopé inutilisable en tant que photocatalyseur [4].

En revanche, on constate une réduction importante du gap dans les cas suivants : anatase-N de 0,13 eV, rutil-C de 0,69 eV, *blend*-C ($E_g = 0,78 \text{ eV}$) et *blend*-N ($E_g = 0,55 \text{ eV}$). Dans ces cas-là, nous pourrions conclure que les orbitales N *2p* et C *2p* isolées devraient être à l'origine de l'activité photocatalytique de ces composés. Ce qui correspond bien avec les résultats de Di Valentin *et al* [13]. Les gaps très bas du *blend*-C et *blend*-N attire particulièrement notre attention parce qu'ils confirment les résultats expérimentaux concernant la photoactivité très élevés des *blends* dopés.

IV.4. Conclusion

Au cours du présent chapitre, nous avons présenté une étude *ab initio* basée sur la DFT et la méthode des pseudopotentiels à ondes planes des propriétés structurales, électroniques de l'anatase, rutil et *blend* anatase-rutil purs et dopés par le bore, le carbone ou l'azote.

Les résultats indiquent que le dopage conduit aux changements structurels remarquables dus aux déplacements atomiques notamment selon Z dans le cas d'anatase, et Y pour le rutil et le *blend*. Ce qui influence la longueur de la liaison Ti-dopant : les liaisons Ti-B, Ti-C et Ti-N sont souvent plus longues que la liaison Ti-O non dopée sauf dans le cas du *blend* anatase-rutil, où les liaisons Ti-C et Ti-N sont réduites.

Les calculs effectués sur la structure électroniques, à travers la structure de bandes électroniques et les densités d'états électroniques totales (TDOSs) et partielles (PDOSs), ont

montré que le dopage modifie les structures électroniques en introduisant des états d'impureté dans la bande interdite due à l'hybridation entre l'hôte (composé dopé) et le dopant.

Les résultats ont également révélé que les bandes interdites d'anatase-N, rutile-C, *blend-C* et *blend-N* se rétrécissent, ce qui conduit, de manière significative, à améliorer l'activité photocatalytique du TiO₂ dans le spectre visible. Pour la première fois, nous avons confirmé théoriquement la haute photoactivité des *blends* dopés en trouvant des gaps très bas.

Références

- [1] R. Asahi *et al.* Science. **293** (2001) 269
- [2] J. Araña *et al.* Appl. Catal. B Environ. **44** (2003) 153
- [3] W, N. Zhao *et al.* Chem. Sci. **6** (2015) 3483
- [4] Xu *et al.* J Zhejiang Univ SCIENCE B **4** (2006) 299
- [5] X. Kefeng *et al.* Materials **11**(2018) 179
- [6] https://fr.wikipedia.org/wiki/Rayon_atomique consulté le 22/06/2019
- [7] S. Pardis, thèse de Doctorat, « Synthèse de nanoparticules d'oxyde de titane par pyrolyse Laser – Etude des propriétés optiques et de la structure électronique », Université Paris SudXI, 2011.
- [8] S. Valencia *et al.* The Open Materials Science Journal. **4** (2010) 9
- [9] L. Hedin, Phys. Rev. **139** (1965) A796
- [10] Kh. HADDADI, thèse de Doctorat, « Etude des propriétés structurales, élastiques et électroniques des composés antiperovskites de type XNCa₃ », Univ. Ferhat Abbas de Sétif, Algérie.2013
- [11] V. I. Anisimov *et al.* Phys. Rev. B **44** (1991) 943
- [12] X. Zhong *et al.* RSC. Adv. **5** (2015) 54253
- [13] Di Valentin *et al.* Phys. Rev. B **70** (2004) 085116

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans le présent mémoire, nous avons présenté une étude ab-initio des propriétés structurales et électroniques de l'anatase, rutile et *blend* anatase-rutile purs, puis dopés avec du bore, carbone et de l'azote par le biais de CASTEP. Les diverses propriétés étudiées ont été calculées dans le cadre de l'approximations GGA-PBE avec les pseudopotentiels norm conserving. Dans cette conclusion, nous tenons, à souligner les points essentiels suivants :

Tout d'abord, nous avons étudié les propriétés structurales qui caractérisent l'état pur et dopé des systèmes considérés comme le déplacement atomique et la longueur de liaison Ti-dopant. Nous avons constaté que le dopage substitutionnel sert à augmenter les liaisons Ti-dopant dans les cas anatase et rutile, contrairement au *blend* anatase-rutile où les liaisons Ti-C et Ti-N sont réduites par rapport à la liaison Ti-O non dopé.

Ensuite, nous avons étudié les propriétés électroniques de nos composés telle que la structure de bandes. Cette dernière montre que le rutile est un semiconducteur à gap direct (G-G) de 2,03 eV. Par contre, l'anatase et le *blend* anatase-rutile sont des semiconducteurs à gap indirect (G-F) d'environ 2,30 eV et (Z-G) estimé à 2,02 eV respectivement. A travers la structure de bandes électroniques et les densités d'états électroniques totales (TDOSs) et partielles (PDOSs), nous avons démontré que le dopage substitutionnel modifie les structures électroniques en introduisant des états d'impureté dans la bande interdite.

Les résultats ont également révélé que les bandes interdites d'anatase-N, rutile-C, *blend*-C et *blend*-N se rétrécissent, ce qui conduit, de manière significative, à améliorer l'activité photocatalytique du TiO₂ dans le spectre visible. Pour la première fois, nous avons confirmé théoriquement la haute photoactivité des *blends* dopés en trouvant des gaps très bas.

Finalement, d'après nos expériences courtes sur l'utilisation du code CASTEP, il s'avère que ce dernier est un code très puissant qui permet un calcul facile et direct des structures électroniques des solides.

(1) anatase (car format file)

```

!BIOSYM archive 3
PBC=ON
CAR File
!DATE
PBC      3.8076      3.8076      9.6754      90.0000      90.0000      90.0000 (P1)
Ti1      0.000000000      0.000000000      0.000000000 XXXX 1      xx      Ti 0.000
Ti2      1.903778919      1.903778919      4.837690490 XXXX 1      xx      Ti 0.000
Ti3      0.000000000      1.903778919      2.418845245 XXXX 1      xx      Ti 0.000
Ti4      1.903778919      0.000000000      7.256535735 XXXX 1      xx      Ti 0.000
O1       0.000000000      0.000000000      2.005760906 XXXX 1      xx      O 0.000
O2       1.903778919      1.903778919      6.843451396 XXXX 1      xx      O 0.000
O3       0.000000000      1.903778919      4.424606151 XXXX 1      xx      O 0.000
O4       1.903778919      0.000000000      9.262296642 XXXX 1      xx      O 0.000
O5       1.903778919      0.000000000      5.250774829 XXXX 1      xx      O 0.000
O6       0.000000000      1.903778919      0.413084339 XXXX 1      xx      O 0.000
O7       1.903778919      1.903778919      2.831929584 XXXX 1      xx      O 0.000
O8       0.000000000      0.000000000      7.669620074 XXXX 1      xx      O 0.000
end
end

```

(2) rutile (car format file)

```

!BIOSYM archive 3
PBC=ON
CAR File
!DATE
PBC      4.6474      4.6474      2.9667      90.0000      90.0000      90.0000 (P1)
Ti1      0.000000000      0.000000000      0.000000000 XXXX 1      xx      Ti 0.000
Ti2      2.323719461      2.323719461      1.483358865 XXXX 1      xx      Ti 0.000
O1       1.418163368      1.418163368      0.000000000 XXXX 1      xx      O 0.000
O2       3.229275553      3.229275553      0.000000000 XXXX 1      xx      O 0.000
O3       0.905556093      3.741882829      1.483358865 XXXX 1      xx      O 0.000
O4       3.741882829      0.905556093      1.483358865 XXXX 1      xx      O 0.000
end
end

```

Annexe

(3) 8A/3R structure (car format file)

!BIOSYM archive 3

PBC=ON

CAR File

5

!DATE

PBC 5.2288 5.5971 26.9288 91.8170 90.1065 90.5239 (P1)

O 0.756979989 0.020705992 19.933186489 CORE 1 O O 0.000
O 0.718436077 3.085197728 15.087155226 CORE 2 O O 0.000
O 3.342677083 4.366242580 17.518855271 CORE 3 O O 0.000
O 3.342272261 1.221407786 22.392266903 CORE 4 O O 0.000
O 0.614756974 2.265805253 24.712951390 CORE 5 O O 0.000
O 4.793804924 2.823195072 19.946647081 CORE 6 O O 0.000
O 2.165471090 4.033928259 22.406381774 CORE 7 O O 0.000
O 4.762459597 0.294075719 15.116822167 CORE 8 O O 0.000
O 2.166424430 1.579271876 17.537328738 CORE 9 O O 0.000
O 4.980749806 -0.520439308 24.691448095 CORE 10 O O 0.000
O 2.181064939 3.683410088 19.565663380 CORE 11 O O 0.000
O 4.817738188 -0.688121990 21.950195909 CORE 12 O O 0.000
O 2.391764295 0.583654740 24.551084275 CORE 13 O O 0.000
O 4.823323310 1.560891868 26.747371847 CORE 14 O O 0.000
O 4.777127687 2.397704726 17.133817292 CORE 15 O O 0.000
O 3.363787076 0.871716022 19.550197630 CORE 16 O O 0.000
O 0.734850413 2.102669390 21.957423726 CORE 17 O O 0.000
O 3.183060350 3.372739459 24.497616065 CORE 18 O O 0.000
O 0.779958751 -0.409860249 17.111607087 CORE 19 O O 0.000
O 0.602857743 4.380708934 26.779287628 CORE 20 O O 0.000
O 3.417114981 4.269878344 0.461060766 CORE 21 O O 0.000
O 4.981105425 1.082142258 2.222913724 CORE 22 O O 0.000
O 0.335289729 3.879492526 2.220430914 CORE 23 O O 0.000
O 2.100057418 1.512606474 0.589269473 CORE 24 O O 0.000
O 3.349383779 1.814464500 12.719358933 CORE 25 O O 0.000
O 2.025932615 4.620646338 12.738179411 CORE 26 O O 0.000
O 2.140120720 1.107676866 14.720082186 CORE 27 O O 0.000
O 3.335361040 3.896348725 14.690549419 CORE 28 O O 0.000
O 0.467144198 0.437794862 10.110085598 CORE 29 O O 0.000
O 3.050622472 5.047969005 7.911808728 CORE 30 O O 0.000
O 4.809712917 3.255044511 10.150044490 CORE 31 O O 0.000
O 2.171691259 2.260058097 7.929550303 CORE 32 O O 0.000
O 2.182557796 4.293464794 10.010230938 CORE 33 O O 0.000
O 4.705092352 -0.189065250 12.256977821 CORE 34 O O 0.000
O 3.099585276 1.486028908 9.994084328 CORE 35 O O 0.000
O 0.708043501 2.591508336 12.218893043 CORE 36 O O 0.000
O 3.001692132 2.584355309 3.147702657 CORE 37 O O 0.000
O 5.019929971 4.995061617 4.638569603 CORE 38 O O 0.000
O 0.255828244 2.222507761 4.632420641 CORE 39 O O 0.000
O 2.302020475 5.389752717 3.164376855 CORE 40 O O 0.000
O 4.785088750 3.408553080 7.231916643 CORE 41 O O 0.000
O 0.483562412 0.604918212 7.208492119 CORE 42 O O 0.000

Annexe

O 2.039269154 3.698609668 5.643028497 CORE 43 O O 0.000
O 3.261194998 0.899071753 5.623350020 CORE 44 O O 0.000
Ti 3.484141450 2.637828823 18.575383403 CORE 45 Ti Ti 0.000
Ti 0.875163064 3.870245989 20.996279414 CORE 46 Ti Ti 0.000
Ti 3.570439936 -0.507808534 23.440031462 CORE 47 Ti Ti 0.000
Ti 0.987492137 0.532473024 25.848903698 CORE 48 Ti Ti 0.000
Ti 0.858557851 1.348081969 16.155357234 CORE 49 Ti Ti 0.000
Ti 2.075701601 -0.179699243 18.558730956 CORE 50 Ti Ti 0.000
Ti 4.659402195 1.052408441 20.981880905 CORE 51 Ti Ti 0.000
Ti 1.999970679 2.267290406 23.429501051 CORE 52 Ti Ti 0.000
Ti 4.650936123 4.134002842 16.128032296 CORE 53 Ti Ti 0.000
Ti 4.545070744 3.297927920 25.821544359 CORE 54 Ti Ti 0.000
Ti 4.073076409 2.945711874 1.513324031 CORE 55 Ti Ti 0.000
Ti 1.269091132 0.205518263 1.603581291 CORE 56 Ti Ti 0.000
Ti 3.446453266 0.057110249 13.750285973 CORE 57 Ti Ti 0.000
Ti 2.011103133 2.853085598 13.691201449 CORE 58 Ti Ti 0.000
Ti 3.372049953 3.376640793 8.899703889 CORE 59 Ti Ti 0.000
Ti 0.763098192 4.362596689 11.306573999 CORE 60 Ti Ti 0.000
Ti 1.899107375 0.570866260 8.869777414 CORE 61 Ti Ti 0.000
Ti 4.552341608 1.562809114 11.254399126 CORE 62 Ti Ti 0.000
Ti 3.895268485 1.097376648 3.903370140 CORE 63 Ti Ti 0.000
Ti 1.302157206 3.889842428 3.946280045 CORE 64 Ti Ti 0.000
Ti 4.327983902 5.196212877 6.402021410 CORE 65 Ti Ti 0.000
Ti 0.899508990 2.417479004 6.417211969 CORE 66 Ti Ti 0.000
end
end

Résumé

Ce travail représente la première étude théorique des *blends* à base de TiO_2 dopés avec les métaux B, C ou N dans le cadre du formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) *via* le code CASTEP. Les propriétés structurales (propriétés des liaisons chimiques), électroniques (structure de bandes électroniques, les diagrammes de densité d'états électroniques totale et partielle (TDOS et PDOS)) ont été envisagées en utilisant l'approximation du gradient généralisé (GGA). Nos résultats confirment les travaux expérimentaux indiquant la haute photoactivité des *blends* dopés, une explication au niveau électronique de ce phénomène considérait avant un sujet à controverse.

Mots clés : TiO_2 ; *Blend* anatase-rutile ; Dopage ; Gap ; CASTEP

Abstract

This work presents a first theoretical study of doped- TiO_2 blends with metals B, C or N within the formalism of Density Functional Theory (DFT) *via* CASTEP program. The structural properties (properties of chemical bonds) and electronic properties (electronic band structure, density diagrams of total and partial electronic states (TDOS and PDOS)) were investigated using the Generalized Gradient Approximation (GGA). Our results confirm the experimental works indicating the high photoactivity of doped-blends, an explanation at the electronic level of this phenomenon considered before a controversial subject.

Key words: TiO_2 ; Blend anatase-rutile; Doping; Gap; CASTEP

ملخص

يمثل هذا العمل أول دراسة نظرية الخلائط ثنائي أكسيد التيتان المطعم بالاعناصر الكيميائية التالية البروم، الكربون والأزوت في إطار النظرية الدالية للكثافة الإلكترونية (DFT) باستخدام برنامج (CASTEP).

الخصائص البنوية (خصائص الروابط الكيميائية) والإلكترونية (مستويات الطاقة الإلكترونية، كثافة الحالات الإلكترونية الجزئية والكلية (PDOS-TDOS)) ثم حسابها باستعمال تقريب التدرج المعمم (GGA).

تؤكد نتائجنا نتائج الدراسات التجريبية السابقة والتي تخص النشاط الضوئي العالي للخلائط المطعم، حيث أن هذه الدراسة تفسر على المستوى الإلكتروني ظاهرة اعتبرت سابقا موضوعا مثيرا للجدل.

الكلمات المفتاحية: TiO_2 ، خلائط أناتاز- روتيل، تطعيم، فجوة، CASTEP.