



## AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

Thèse présentée pour obtenir le grade de  
**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LORRAINE**

*Ecole doctorale : Energie Mécanique Matériaux*

*Spécialité : physique*

par

Sébastien OLIVIER

# Réalisation d'un dépôt photocatalytique de dioxyde de titane à basse température avec une torche plasma à la pression atmosphérique

Soutenue le 23/01/2014 devant un jury composé de :

|                    |                              |                    |
|--------------------|------------------------------|--------------------|
| Mohammed Belmahi   | IJL, Nancy                   | Président du jury  |
| Agnès Granier      | IMN, Nantes                  | Rapporteur         |
| Francis Maury      | CIRIMAT, Toulouse            | Rapporteur         |
| Thierry Sindzingre | AcXys Technologies, Grenoble | Examineur          |
| Patrick Choquet    | CRP-GL, Luxembourg           | Directeur de Thèse |
| Thierry Belmonte   | IJL, Nancy                   | Directeur de Thèse |
| Nicolas Boscher    | CRP-GL, Luxembourg           | Invité             |



## Remerciements

Comme la majorité des gens présents lors de la soutenance ont pu le remarqué, il m'a étonnamment été plus aisé le jour J de résumer le travail abattu durant plus de 36 que d'effectuer les remerciements d'usage une fois la délibération du jury de thèse terminée. J'en avais même oublié le plus important pour le jury et le public après plus de 2h d'effort d'écoute et de compréhension : le passage au buffet ! Les remerciements sont un passage important de l'écriture du manuscrit de thèse. Mais je vais m'y essayer.

Tout d'abord, je tiens à remercier Agnès Granier et Francis Maury d'avoir rapporté ce travail de thèse, qui plus est pendant les « vacances » de Noël. Vous m'avez permis de soutenir dans les temps afin que mes proches soient présents. Un grand merci donc. Je remercie également Mohammed Belmahi d'avoir présidé ce jury de thèse et Thierry Sindzingre d'en avoir été le représentant industriel.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Thierry Belmonte pour son apport scientifique, ses conseils sur la marche à suivre en vue de la prochaine réunion ainsi que son franc-parler dans l'analyse de mon travail au cours de nos réunions mensuelles.

Je remercie également Patrick Choquet pour ses points de vue sur le sujet toujours pertinents et qui m'ont permis d'aller de l'avant notamment au cours de l'interminable développement expérimental.

Nicolas Boscher, Simon Bulou et Rémy Maurau, merci à vous trois pour votre suivi à tour de rôle de cette thèse, à votre manière à chacun. Nicolas, je te remercie, notamment, pour ta disponibilité et ton perfectionnisme, qu'il est vrai je suis dépourvu (hormis au bowling, mais je te fais confiance pour prochainement me battre sur ce terrain !). Simon, je te remercie, notamment, pour tes idées, ton encouragement permanent ainsi que ta bonne humeur malgré les moments difficiles traversés (par ton club de cœur j'entends...). Rémy, je te remercie pour ton implication de tous les instants dans ce projet.

Je remercie également les analystes, Jérôme Guillot, Joffrey Didierjean (pour avoir trouvé du Hafnium dans mes dépôts, mais pas de « bon vieux teuton élastique », ce qui est déjà une bonne chose en soit), Jean-Nicolas Audinot, Nathalie Valle (pour avoir qualifié mes dépôts de « boulettes ») ainsi qu'à Jean-Christophe Lambrechts (pour avoir qualifié mes dépôts de « chou-fleur », terme finalement choisi dans la thèse, désolé Nathalie...).

J'aimerais également remercier Arnaud Moschetta et Samir Menaouli. Arnaud, merci pour tes coups de gueule souvent plus drôles qu'autre chose ! Ninou, merci pour ton rire, lui aussi

souvent plus drôle qu'autre chose... « Non, j'plaisante ! ». Mais aussi merci parce-que vous m'avez quand même bien aidé tout au long de ces trois ans. Merci aussi à Alain Robert, d'une part pour avoir tenté de me protéger contre les rayonnements micro-ondes, et d'autre part pour avoir réussi à protéger les appareils électriques aux alentours. Un grand merci, pour eux donc.

Un grand merci également à Corinne Lavorel pour son aide de tous les jours et notamment le jour J, même si j'ai bien cru ne jamais la voir arriver !

Je n'oublierai pas David et Fabien de l'accueil qui m'ont permis de décompresser en sortant du labo, le soir à 22h.

J'ai bien entendu une pensée pour la D1.12, bureau de mes premiers émois de doctorant et avec elle Maryline, David et les autres.

Elodie, merci encore de m'avoir enlevé le micro le soir de ton mariage alors que j'ai eu la décence de nettoyer le parquet le soir même. Mais ne t'inquiète pas je n'y pense plus. Plus du tout. Du tout. Je suis quand même heureux de voir que ma manip est l'une des seules que tu n'aies pas touchées... Merci à Dim pour m'avoir permis de retrouver un peu de ferveur méridionale (de Bretagne certes mais personne n'est parfait) en Lorraine devant des matchs pourris.

Jean-Ba... Euh... Jibé, c'est mieux. Merci de ne pas avoir gardé ces boules Quies dans les oreilles, les longs après-midis auraient été bien plus mornes... Merci surtout pour tes petits pas de danse, d'une élégance rare, mais toujours avec un œil braqué vers les baies vitrées. On ne sait jamais. Merci pour le scotch. Ah et j'allais oublier. Les soirées LdC ! Dont une... Merci à Aurély pour ne m'avoir jamais demandé comment se passait ma thèse. Jamais.

Et comment ne pas parler de la F1.14 et la confrérie des Alpha-Oméga ? Ça n'a pas été facile avec vous les mecs (oui les mecs, Olga tu es arrivée trop tard, désolé...). Pas facile pour travailler j'entends. La séparation n'en a été que plus dure (mais bien plus prolifique !) quand j'ai dû m'échapper avec notre Belge. Comment parler de tout ce qu'on a pu faire dans ce bureau ? Déjà il a fallu en arranger la disposition pour qu'on puisse se voir afin de... évidemment, de confronter nos points de vus scientifiques respectifs sans jamais se conspuer l'un l'autre parce-que, je cite : « ce n'est qu'un chimiste / physicien / plasmicien / autre (Rodolphe sans le nommer) ». Bien sûr. Bref, une atmosphère studieuse sous l'égide du Grand Gourou du Silence, pVg. Alors je passerai sous silence les business games, le foot le mercredi, le Chifumi à 25 éléments, Bonjour M..., le nettoyage de la Senseo suivi à la lettre toutes les semaines etc. Alors brièvement je dirais ceci. Flo merci pour ta mauvaise foi

légendaire. Si si. Vince, merci pour l'ambiance studieuse donc. Rodolphe, merci pour m'avoir chauffer. Et pour les pandas. Tapha, merci pour ton rire léger et doux. Olga, merci pour ton courage, tous les jours. Danke Philip, cheers from the Crossfire. Et je ne ferai pas plus d'effort parce-que je doute qu'il me lise... Ah si, « Muskatnuss Herr Müller ! ». Merci à Jonathan pour ton soutien. Et une pensée pour le Tonton « Weird Guys » Manakhov, malgré ses piètres remerciements à lui !

Enfin j'aimerais avoir une pensée au plus... consciencieux, c'est le bon terme, de nous tous : Cédric « Gué » Vandenabeele. Ou Vandermachin, c'est selon. Le collègue de rédaction de thèse. Merci pour ton entrain dans cette rédaction, lequel m'aura bien motivé, il faut le dire.

Merci au Delhaize sans qui je n'aurais certainement pas pu accomplir cette thèse.

Enfin un grand merci au amis du sud qui m'ont permis de décompresser au cours des quelques week-ends passés en bas. Merci aux parents toujours présents pour m'encourager. Et merci à toi ma titounette, pour tout. 3 ans à se voir juste les week-ends, c'est long. J'espère que ça sera plus simple, en Californie !



*“Somehow I seem to have this predestined hunger for knowledge,*

*A talent for seeing patterns and finding correlations...*

*But I lack context.”*

“Animae Partus”, Pain of Salvation



## *Table des matières*

|                                                                                   |           |
|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>Introduction générale .....</b>                                                | <b>1</b>  |
| <b>Chapitre 1: Etude bibliographique.....</b>                                     | <b>3</b>  |
| 1.1. Contexte .....                                                               | 4         |
| 1.1.1. La photocatalyse du $\text{TiO}_2$ .....                                   | 4         |
| 1.1.2. Le dépôt chimique en phase vapeur de $\text{TiO}_2$ .....                  | 5         |
| 1.2. Caractérisation du $\text{TiO}_2$ .....                                      | 7         |
| 1.2.1. Structures cristallines .....                                              | 7         |
| 1.2.2. Activité photocatalytique de l'anatase.....                                | 9         |
| 1.3. Précurseurs de titane en CVD.....                                            | 14        |
| 1.3.1. Alkoxydes de titane .....                                                  | 14        |
| 1.3.2. Chélates de titane.....                                                    | 17        |
| 1.4. Dépôt Chimique en phase Vapeur.....                                          | 18        |
| 1.4.1. Processus réactionnels .....                                               | 18        |
| 1.4.2. Résultats expérimentaux à basse pression .....                             | 21        |
| 1.4.3. Résultats expérimentaux à la pression atmosphérique .....                  | 25        |
| 1.5. Dépôt de couches minces en CVD assistée par plasma.....                      | 30        |
| 1.5.1. Le plasma.....                                                             | 30        |
| 1.5.2. CVD assistée par post-décharge du $\text{TiO}_2$ dans la littérature ..... | 31        |
| 1.5.3. Conclusion .....                                                           | 35        |
| 1.6. Conclusion .....                                                             | 35        |
| <b>Chapitre 2: Dispositif expérimental et méthodes d'analyse.....</b>             | <b>37</b> |
| 2.1. Description du montage.....                                                  | 38        |
| 2.1.1. Partie électrique et génératrice du plasma .....                           | 38        |
| 2.1.2. Partie injection du précurseur.....                                        | 41        |
| 2.1.3. Partie substrat .....                                                      | 41        |

|                    |                                                                                                                           |           |
|--------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 2.2.               | <i>Caractérisation de l'échauffement du substrat pendant le dépôt</i> .....                                               | 42        |
| 2.2.1.             | Dispositif utilisé .....                                                                                                  | 42        |
| 2.2.2.             | Méthodologie .....                                                                                                        | 43        |
| 2.2.3.             | Résultats .....                                                                                                           | 44        |
| 2.3.               | <i>Partie injection du précurseur</i> .....                                                                               | 46        |
| 2.4.               | <i>Définition des paramètres opératoires</i> .....                                                                        | 49        |
| 2.5.               | <i>Développement du dispositif expérimental : diminution de la quantité de poudres formées</i> .....                      | 50        |
| 2.6.               | <i>Techniques d'analyse utilisées</i> .....                                                                               | 52        |
| 2.6.1.             | Analyse d'images .....                                                                                                    | 52        |
| 2.6.2.             | Mesure de l'activité photocatalytique .....                                                                               | 62        |
| 2.6.3.             | Les autres techniques de caractérisation .....                                                                            | 66        |
| <b>Chapitre 3:</b> | <b>Mise en évidence des mécanismes responsables de l'activité photocatalytique des couches de dioxyde de titane</b> ..... | <b>69</b> |
| 3.1.               | <i>Comparaison des activités photocatalytiques des dépôts avec des couches « référence »</i> .....                        | 70        |
| 3.1.1.             | Description des paramètres expérimentaux .....                                                                            | 70        |
| 3.1.2.             | Caractérisation des dépôts « référence » .....                                                                            | 70        |
| 3.1.3.             | Activité photocatalytique des dépôts .....                                                                                | 71        |
| 3.2.               | <i>Composition chimique des dépôts</i> .....                                                                              | 72        |
| 3.2.1.             | Composition chimique en profondeur par AES .....                                                                          | 73        |
| 3.2.2.             | Composition chimique en surface par XPS .....                                                                             | 74        |
| 3.2.3.             | Conclusion .....                                                                                                          | 76        |
| 3.3.               | <i>Structure des dépôts</i> .....                                                                                         | 77        |
| 3.3.1.             | La couche mince .....                                                                                                     | 77        |
| 3.3.2.             | Les agglomérats .....                                                                                                     | 80        |
| 3.3.3.             | Mise évidence du lien entre agglomérats et activité photocatalytique des dépôts .....                                     | 89        |

|                                                                                                                                           |                                                                                                        |            |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 3.3.4.                                                                                                                                    | Conclusion .....                                                                                       | 92         |
| 3.4.                                                                                                                                      | Analyse de la cristallinité des dépôts .....                                                           | 93         |
| 3.4.1.                                                                                                                                    | Densité de phase cristalline.....                                                                      | 93         |
| 3.4.2.                                                                                                                                    | Comparaison avant / après bain ultrasons .....                                                         | 97         |
| 3.4.3.                                                                                                                                    | Comparaison 1 avec 2 et 3 .....                                                                        | 104        |
| 3.5.                                                                                                                                      | Conclusion .....                                                                                       | 105        |
| <b>Chapitre 4: Compréhension des mécanismes de croissance des dépôts en vue d'une optimisation des propriétés photocatalytiques .....</b> |                                                                                                        | <b>107</b> |
| 4.1.                                                                                                                                      | Définition des termes et notations utilisés au cours de ce chapitre.....                               | 108        |
| 4.2.                                                                                                                                      | La couche mince.....                                                                                   | 109        |
| 4.2.1.                                                                                                                                    | Evolution de la morphologie en fonction de la température du substrat ..                               | 109        |
| 4.2.2.                                                                                                                                    | Influence du temps de résidence du précurseur sur l'épaisseur et la structure de la couche mince ..... | 112        |
| 4.2.3.                                                                                                                                    | Evolution de l'épaisseur maximale en fonction de la température et de la condition expérimentale.....  | 113        |
| 4.3.                                                                                                                                      | Les agglomérats .....                                                                                  | 115        |
| 4.3.1.                                                                                                                                    | En fonction du temps de résidence.....                                                                 | 115        |
| 4.3.2.                                                                                                                                    | En fonction de la distance $a$ : réactivité de la post-décharge au niveau de l'injection .....         | 117        |
| 4.3.3.                                                                                                                                    | En fonction du débit de précurseur .....                                                               | 118        |
| 4.3.4.                                                                                                                                    | Lien avec l'épaisseur de la couche mince.....                                                          | 119        |
| 4.3.5.                                                                                                                                    | Evolution du diamètre moyen en fonction de $\theta$ .....                                              | 120        |
| 4.3.6.                                                                                                                                    | Conclusion .....                                                                                       | 124        |
| 4.4.                                                                                                                                      | Mise en évidence d'une sous-structure au sein des agglomérats ainsi que de la couche mince.....        | 124        |
| 4.5.                                                                                                                                      | Influence de la post-décharge sur le dépôt .....                                                       | 126        |
| 4.5.1.                                                                                                                                    | Rapport temps de résidence / temps de recuit .....                                                     | 126        |
| 4.5.2.                                                                                                                                    | Etude sur la condition 3.....                                                                          | 128        |

|        |                                                                          |            |
|--------|--------------------------------------------------------------------------|------------|
| 4.5.3. | Dépôt au plus proche de la sortie de la torche .....                     | 132        |
| 4.5.4. | Conclusion .....                                                         | 133        |
| 4.6.   | <i>Activité photocatalytique et température de substrat</i> .....        | 133        |
| 4.6.1. | Observations .....                                                       | 133        |
| 4.6.2. | Amélioration de l'activité de la couche mince à température donnée ..... | 135        |
| 4.7.   | <i>Evolution du procédé de dépôt : deux approches</i> .....              | 137        |
| 4.8.   | <i>Conclusion</i> .....                                                  | 138        |
|        | <b>Conclusion générale</b> .....                                         | <b>141</b> |
|        | <b>Bibliographie</b> .....                                               | <b>145</b> |
|        | <b>Annexes</b> .....                                                     | <b>155</b> |
| 1.     | <i>Calcul d'évolution de <math>\Theta_n</math></i> .....                 | 155        |
| 2.     | <i>Calcul de diffusion des porteurs de charge</i> .....                  | 155        |



## *Introduction générale*

ans notre société actuelle de surconsommation, la pollution est omniprésente. Pollution de l'air extérieur, pollution intérieure, pollution des eaux, contamination des objets de tous les jours, etc. L'activité humaine nuit à la qualité de sa vie alors qu'elle devrait l'améliorer. Ainsi, les besoins de purification de l'air, de potabilisation de l'eau, de décontamination et de stérilisation n'ont jamais été aussi importants qu'aujourd'hui. Plusieurs procédés sont déjà employés pour chacun de ces traitements tels que l'absorption avec ou sans réaction chimique, l'adsorption, la condensation, la dégradation biologique et la photocatalyse. Les techniques d'adsorption sur des matériaux très poreux (charbon actif, zéolite etc.) ont l'inconvénient de transférer les polluants vers une autre phase sans les détruire, nécessitant une étape de traitement supplémentaire. La dégradation biologique, technique largement appliquée pour la dépollution des eaux en zone urbaine, ne permet pas de traiter tous les types de contaminants, en particulier ceux des eaux usées industrielles qui contiennent pour la plupart des composés organiques non biodégradables ou bactéricides.

La photocatalyse hétérogène est un procédé dit d'oxydation avancé induisant la production d'espèces hautement réactives oxydantes et non sélectives qui vont permettre la dégradation d'un grand nombre de polluants organiques. Ce procédé repose sur la photoexcitation d'un catalyseur semi-conducteur, suivie d'un transfert des charges vers les molécules adsorbées en surface. Ses avantages principaux en sont le coût, la non toxicité, la faible consommation en énergie, la variété de polluants dégradables et la forte efficacité de minéralisation. Bien que ce procédé présente un fort potentiel d'applications industrielles, son usage reste encore limité à des débits de gaz ou de liquides relativement faibles.

En revanche, ses propriétés autoi-nettoyantes sont déjà largement commercialisées, notamment par les verriers. Pratiquement, il s'agit de fonctionnaliser le produit par dépôt d'une couche mince de matériau photocatalytique, sans modifier les propriétés du produit. Actuellement, le dioxyde de titane est le matériau le plus largement utilisé, car reconnu comme étant le plus photoactif et le plus stable chimiquement. Il est caractérisé par une absorption des photons dans le domaine des ultraviolets. Seulement les coûts de production de couches  $\text{TiO}_2$  photocatalytiques sont encore élevés du fait de l'emploi de procédés de dépôt sous vide qui induisent des coûts élevés d'implémentation sur les lignes de production. L'intérêt de développer un procédé de dépôt à la pression atmosphérique est donc marqué sitôt qu'il permet d'obtenir des résultats équivalents aux procédés sous vide.

Enfin, il serait possible d'ouvrir de nouvelles perspectives d'applications s'il était possible de déposer du  $\text{TiO}_2$  photocatalytique sur des matériaux thermosensibles. Dans ce cas, il serait nécessaire d'abaisser significativement les températures de synthèse du  $\text{TiO}_2$  pour pouvoir revêtir des polymères. Actuellement, les températures minimales permettant d'obtenir des revêtements actifs à la pression atmosphérique sont de l'ordre de 520 K, et plus couramment, de l'ordre de 620 K, ce qui exclut notamment la plupart des matériaux labiles.

L'objectif de cette thèse est de mettre au point des dépôts de  $\text{TiO}_2$  à la pression atmosphérique en utilisant un dispositif plasma industriel développé par AcXys Technologies et permettant l'obtention de dépôts à basse température ( $< 400^\circ\text{C}$ ). L'avantage de ce dispositif cylindrique et de taille centimétrique est la possibilité de traiter des surfaces 3D relativement complexes en installant la source plasma sur un bras robotisé. Il va ainsi s'agir de comprendre et maîtriser la croissance de dépôts photocatalytiques de bonne qualité en vue d'une industrialisation future du procédé de dépôt.

Ce manuscrit de thèse s'articule de la manière suivante.

Dans le premier chapitre, nous présentons une mise au point bibliographique. Les caractéristiques du matériau  $\text{TiO}_2$  sous ses deux phases allotropiques principales, anatase et rutile, sont détaillées en même temps que les processus cinétiques de photocatalyse. Les états de l'art en Dépôt Chimique en phase Vapeur et en Dépôt Chimique en phase Vapeur Assisté par Plasma sont ensuite dressés.

Dans le deuxième chapitre, le dispositif expérimental est défini avec les différents paramètres opératoires. Le développement expérimental menant aux études des chapitres 3 et 4 est ensuite abordé, avant que soient décrites les méthodologies expérimentales et analytiques utilisées au cours de cette thèse.

Le troisième chapitre traite de l'origine de l'activité photocatalytique des dépôts. Après une comparaison de la photoactivité des dépôts avec des échantillons référence effectués dans le cadre de cette thèse ou avec des résultats de la littérature, la chimie, les cinétiques de croissance ainsi que la cristallinité de trois gammes de dépôts sont étudiées afin de comprendre l'origine de la photocatalycité des dépôts.

Le quatrième et dernier chapitre de ce manuscrit de thèse est un développement permis par les conclusions du troisième en vue de l'obtention de dépôts photocatalytiques de bonne qualité à des fins industrielles. Cette partie tente de mettre en valeur les mécanismes de croissance des dépôts afin d'améliorer la tenue et l'activité photocatalytique de la couche obtenue dans l'environnement très réactif du dispositif expérimental.

## *Chapitre 1: Etude bibliographique*

ssentiellement utilisé dans les peintures ou les textiles comme pigment blanc (sous le nom Pigment White 6 ou CI 77891 [1]), dans les denrées alimentaires comme colorant (sous le nom E 171) [2] ou dans les cosmétiques comme écran anti-UV [3], le dioxyde de titane représente aujourd'hui un marché de plus de 18 milliards de dollars à travers le monde [4]. Le  $\text{TiO}_2$  est en effet reconnu pour ses propriétés de blancheur, d'absorption des UV et de stabilité dans le temps des polymères. Dispersé sous forme de nanoparticules au sein d'une telle matrice, il permet de limiter la dégradation due au rayonnement UV des liaisons organiques et en d'améliorer en conséquence la qualité et la durée de vie du produit [4, 1]. C'est pour ces propriétés qu'il est majoritairement utilisé à l'heure actuelle dans l'industrie, mais quantité d'études se penchent depuis plusieurs décennies sur une autre de ses nombreuses facettes : la photocatalyse.

## 1.1. Contexte

### 1.1.1. La photocatalyse du $\text{TiO}_2$

En 1972, Fujishima *et al.* [5] ont mis en évidence le phénomène de dissociation des molécules d'eau au contact d'une électrode en  $\text{TiO}_2$  cristallin, soumise à un rayonnement UV. Il s'est rapidement avéré que les espèces formées sur la surface de l'électrode (les radicaux hydroxyles) étaient assez réactives pour rompre les liaisons organiques. C'est ainsi que la photocatalyse (hétérogène) par le  $\text{TiO}_2$  a été découverte et avec elle, un nouveau domaine d'application : l'utilisation de  $\text{TiO}_2$  pour la photodégradation des composés organiques présents dans l'air ou dans les eaux usées. Le dioxyde de titane, sous forme cristalline, est ainsi devenu un composé d'importance capitale pour de nombreux laboratoires de recherche désireux d'exploiter son pouvoir photoactif, donnant ainsi naissance à bien d'autres applications telles que la production d'hydrogène ou d'énergie électrique dans les panneaux solaires [6] (voir Figure 1-1). Enfin, ses propriétés d'anticorrosion, son faible coût de production et son innocuité supposée<sup>1</sup>, en font un composé très intéressant du point de vue industriel. Ainsi, les années 2000 ont-elles vu une accélération des développements industriels des couches minces de  $\text{TiO}_2$  cristallines (l'anatase en tête, voir 1.2.1) avec notamment la commercialisation à grande échelle de

---

<sup>1</sup>Le dioxyde de titane est, d'après une récente étude, potentiellement cancérigène pour les êtres humains (classe 2B), mais les rares cas répertoriés proviennent de sujets exposés à des durées et des doses extrêmement élevées [122].

verre recouvert de  $\text{TiO}_2$  par de grands industriels verriers tels Pilkington [7] (Pilkington Activ<sup>TM</sup>, 2002) et Saint-Gobain [8] (Bioclean<sup>TM</sup>, 2003).

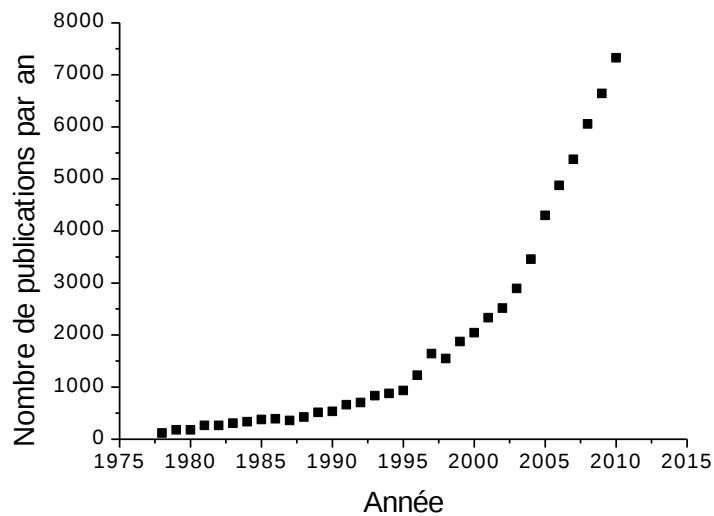


Figure 1-1: Evolution du nombre de publications sur le  $\text{TiO}_2$  sur Scopus depuis 1978

### 1.1.2. Le dépôt chimique en phase vapeur de $\text{TiO}_2$

On appelle couche mince un revêtement dont l'épaisseur varie de quelques couches atomiques à plusieurs microns. Le rôle d'une couche mince est de modifier les propriétés de surface du matériau sur lequel elle est déposée. Le dépôt de couches minces de  $\text{TiO}_2$  peut être effectué par trois techniques principales : le Dépôt Chimique en phase Vapeur (CVD), le Dépôt Physique en phase Vapeur (PVD) et le procédé Sol-Gel ; chaque technique présentant des avantages et des inconvénients selon l'application désirée.

#### 1.1.2.1. Le dépôt chimique en phase vapeur

Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD en anglais pour *Chemical Vapor Deposition*) est un procédé dans lequel un précurseur chimique est introduit dans un réacteur en phase gaz avec ou sans réactif. Les réactions entre les différentes espèces en surface du substrat sont généralement permises par le chauffage du substrat, induisant la croissance du produit de réaction (*i.e.* le dépôt). Les principaux avantages de cette méthode de dépôt sont la flexibilité du procédé permettant l'obtention de couches minces sur des géométries complexes, la qualité des dépôts et leur bonne adhésion sur une large gamme de substrats ainsi que le contrôle des propriétés de la couche (*i.e.* la stœchiométrie, la cristallinité des phases, la taille des grains, l'épaisseur de la couche, le dopage...) [9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16]. La synthèse CVD du dioxyde de titane est aussi couramment utilisée en

microélectronique pour réaliser des couches isolantes (dans les Dynamic Random Access Memories (DRAM)).

La CVD est un procédé dont la mise en œuvre est possible sous vide ou à la pression atmosphérique. Les films obtenus sous vide sont en général de meilleure qualité du fait d'une croissance du dépôt mieux contrôlée et d'une quantité d'impuretés plus faible (voir 1.4.1). *A contrario*, à la pression atmosphérique, les vitesses de croissance sont généralement plus importantes. De plus, l'utilisation de systèmes à la pression atmosphérique permet de s'affranchir des systèmes de pompage, ce qui réduit sensiblement les coûts d'installation sur une ligne de production (voir 1.4.3).

#### **1.1.2.2. Les autres techniques et les limites actuelles pour le dépôt de $\text{TiO}_2$**

Comme on le verra au paragraphe 1.4, la croissance de couches minces de  $\text{TiO}_2$  cristallines (offrant de meilleures propriétés photocatalytiques) en dépôt chimique en phase vapeur nécessite généralement une température de substrat supérieure à 570 K (dépendant notamment du réacteur, du vide utilisé ainsi que du précurseur [17]). Par contre, le dépôt physique de  $\text{TiO}_2$  cristallin en phase vapeur (notamment par le procédé de pulvérisation cathodique) peut s'obtenir à une température plus basse, autour de 520 K (effectué en laboratoire, voir chapitre 3) en raison de la génération d'espèces plus énergétiques, sous vide. Enfin, par voie sol-gel, la cristallisation des couches minces de dioxyde de titane s'obtient au-delà de 620 K, mais certains groupes [18] ont pu abaisser cette transformation à 388 K par de très nombreuses étapes dont un traitement thermique de 8 heures.

Afin de pouvoir obtenir des dépôts de  $\text{TiO}_2$  photocatalytiques sur des substrats thermosensibles à un coût de production modéré, il peut être pertinent de s'intéresser à d'autres voies de synthèse à la pression atmosphérique avec comme objectif de limiter l'échauffement du substrat. Dans cette optique, les procédés de dépôts CVD assistée par plasma et plus particulièrement ceux qui permettent de traiter le substrat en post-décharge sont à étudier (voir 1.5).

Avant d'aborder la question de l'intérêt d'utiliser une post-décharge en CVD et de présenter l'état de l'art relatif à ce procédé, nous allons décrire les propriétés physiques du  $\text{TiO}_2$  et de ses phases allotropiques tout en expliquant les mécanismes responsables de la photocatalyse. Ensuite, le choix du précurseur utilisé sera abordé avant de développer les résultats expérimentaux actuels obtenus en CVD du  $\text{TiO}_2$ .

## 1.2. Caractérisation du $\text{TiO}_2$

### 1.2.1. Structures cristallines

Le  $\text{TiO}_2$  est un composé connu sous trois structures cristallographiques principales : le rutile, l'anatase et la brookite. Cependant, seuls les structures rutile et anatase présentent des propriétés photocatalytiques d'intérêt [6].

Ces deux phases cristallisent dans un système quadratique selon un assemblage cristallographique différent induisant des propriétés physiques distinctes (voir Tableau 1-1). Dans le rutile, les atomes d'oxygène forment un empilement hexagonal compact déformé (voir Figure 1-2) alors que dans l'anatase, ils s'agencent selon un empilement cubique compact déformé (voir Figure 1-3). Néanmoins, dans les deux structures, les atomes de titane occupent la moitié des sites octaédriques.

La comparaison des volumes élémentaires occupés par une maille cristalline de  $\text{TiO}_2$  montre que la compacité de l'anatase est moindre que celle du rutile. De plus, les distances Ti—O sont plus faibles dans la phase anatase que dans la phase rutile, au contraire des liaisons Ti—Ti [19].

*Tableau 1-1: Caractéristiques physiques des phases anatase et rutile [20]*

| Nom                                                     | Dioxyde de titane |             |
|---------------------------------------------------------|-------------------|-------------|
| Formule chimique                                        | $\text{TiO}_2$    |             |
| Masse molaire $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$            | 79.89             |             |
| Apparence                                               | Solide blanc      |             |
| Phase cristalline                                       | Anatase           | Rutile      |
| Système cristallin                                      | Quadratique       | Quadratique |
| Groupe d'espace                                         | $I4_1/amd$        | $P4_2/mnm$  |
| a (Å)                                                   | 3.73              | 4.58        |
| b (Å)                                                   | 3.73              | 4.58        |
| c (Å)                                                   | 9.37              | 2.95        |
| Densité                                                 | 3.89              | 4.27        |
| Volume d'une maille de $\text{TiO}_2$ (Å <sup>3</sup> ) | 34.1              | 31.0        |

|                 |                            |         |
|-----------------|----------------------------|---------|
| Point de fusion | Se transforme en<br>rutile | 1870 °C |
|-----------------|----------------------------|---------|

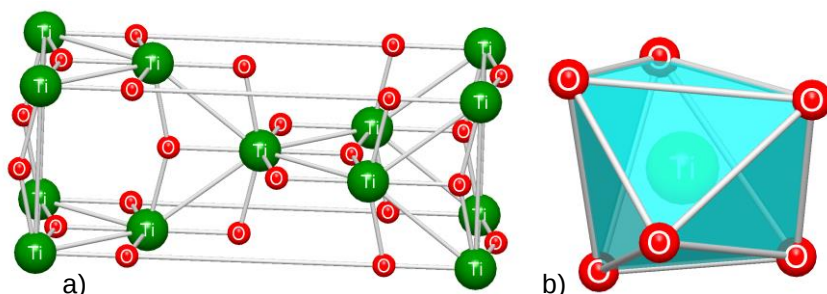


Figure 1-2: Données cristallographiques relatives à la phase anatase: a) structure cristalline, b) octaèdre  $\text{TiO}_6$  représentatif de l'environnement du Ti

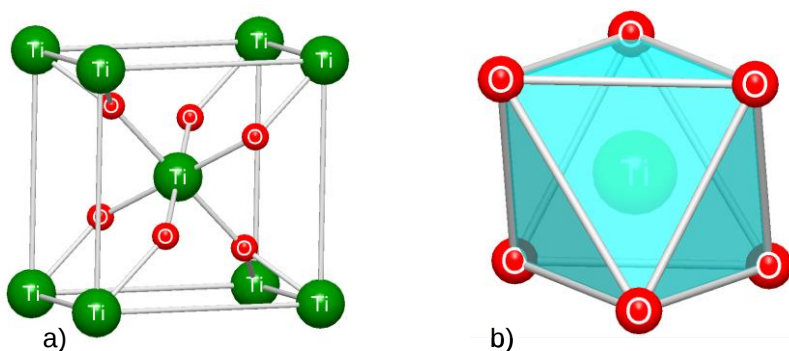


Figure 1-3: Données cristallographiques relatives à la phase rutile: a) structure cristalline, b) octaèdre  $\text{TiO}_6$  représentatif de l'environnement du Ti

Dans les conditions standards, l'anatase est thermodynamiquement métastable et se transforme lors d'un traitement thermique approprié, en rutile, phase thermodynamiquement stable (Tableau 1-1). Néanmoins, cette stabilité dépend de la taille des cristaux. En effet, Zhu *et al.* [21] ont montré que l'énergie libre de formation de la phase anatase était plus faible que celle de la phase rutile pour des tailles de grains inférieures à 5 nm. D'après Gribb *et al.* [22], à ces tailles de cristallites, l'anatase présente une énergie de surface inférieure de 15 % à celle du rutile induisant de fait, une énergie libre de formation plus faible que cette dernière. Au-delà de cette taille, la phase rutile est la plus stable thermodynamiquement.

Dans ces changements de phase avec ces tailles de grains, la température joue à la fois un rôle thermodynamique et cinétique : thermodynamique, car le changement de phase nécessite une certaine énergie d'activation et cinétique, car la taille des cristallites

augmente avec le temps de recuit favorisant l'obtention de la phase rutile du fait d'une énergie libre de formation plus faible [23, 24].

## 1.2.2. Activité photocatalytique de l'anatase

### 1.2.2.1. Largeur de bande interdite

Dans les semi-conducteurs, la bande de conduction est vide à  $T = 0$  K mais un apport d'énergie (élévation de température, application d'un champ magnétique, illumination sous un rayonnement d'énergie suffisante) permet aux électrons de la bande de valence de franchir la bande interdite (quelques eV) et ainsi d'autoriser la conduction. La conductivité des semi-conducteurs est de fait comprise entre celle des métaux, pour lesquels la bande de valence et la bande de conduction se recouvrent, et celle des isolants, pour lesquels la largeur de bande interdite est trop importante pour permettre son franchissement par les électrons de cœur.

Dans le cas de l'anatase, l'écart entre la bande de valence et la bande de conduction est d'au moins 3.2 eV (voir Figure 1-4) (contre 3.0 eV pour le rutile). Une irradiation avec une longueur d'onde inférieure à 387 nm permet donc aux électrons de franchir la bande interdite. Le franchissement de cette bande interdite est l'élément central de la photocatalyse hétérogène, décrite dans le paragraphe suivant. Néanmoins, la section efficace d'absorption du  $\text{TiO}_2$  dans le visible est très faible et par conséquent, à la lumière du jour, le  $\text{TiO}_2$  est de couleur blanche et peu conducteur. Ainsi, le déplacement de la bande d'absorption du  $\text{TiO}_2$  vers les grandes longueurs d'ondes est devenu une thématique de recherche importante [25, 26, 27, 28, 29].

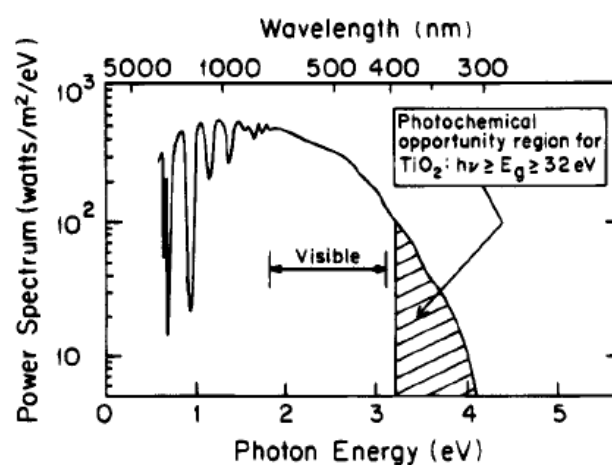


Figure 1-4: Absorbance du  $\text{TiO}_2$  et émission du spectre solaire en fonction de la longueur d'onde [30]

### 1.2.2.2. Réactivité chimique du $\text{TiO}_2$ photoexcité

La photocatalyse est un procédé d'oxydation avancé [31] qui diffère des procédés conventionnels d'oxydation tels que la chloration ou l'ozonation [32], en ce sens que le processus d'oxydation est activé par voie photochimique. Elle permet de catalyser une réaction chimique grâce à la diffusion des porteurs de charge produits grâce à l'absorption de photons. Un système photocatalytique hétérogène est constitué d'un semi-conducteur dont la surface est en contact avec un fluide, liquide ou gazeux [32]. La photoexcitation d'un électron lui permet de franchir la bande interdite, induisant la création d'un trou dans la bande de valence : on a alors génération d'une paire électron-trou (temps caractéristique du processus de l'ordre de quelques femtosecondes [33]).

Trois mécanismes principaux sont alors possibles [33] (voir Figure 1-5):

- Recombinaison de la paire électron-trou dans le volume ou en surface
- Piégeage de l'électron ou du trou sur un défaut de volume ou en surface
- Diffusion jusqu'à la surface du matériau puis réaction d'oxydo-réduction si l'énergie de l'électron ou du trou est suffisante

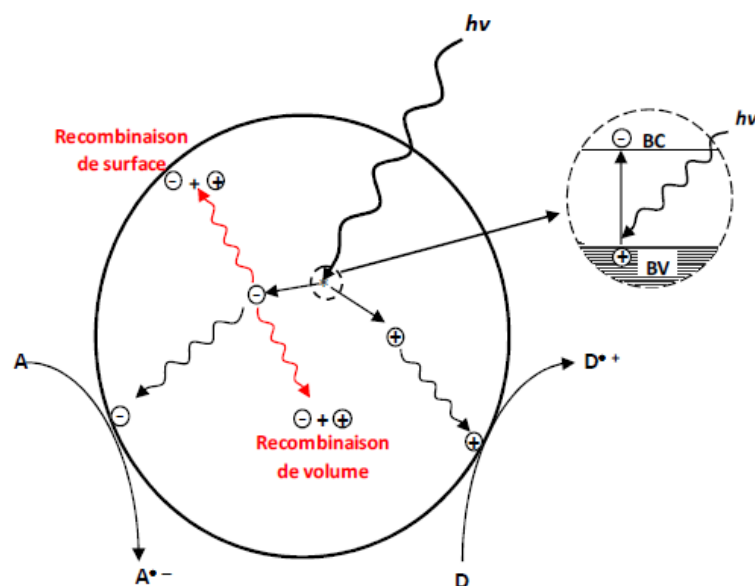


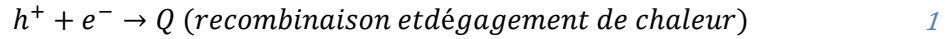
Figure 1-5: Description schématique des processus photocatalytiques dans  $\text{TiO}_2$  [32]

#### 1.2.2.2.1. Recombinaison et piégeage des porteurs de charge

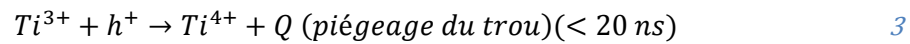
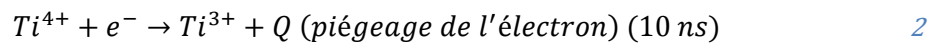
##### 1.2.2.2.1.1. En volume

Dans la suite de ce document, l'ensemble des données de temps caractéristiques de recombinaison et de piégeage des porteurs de charge sont issus des travaux menés par Martin *et al.* [34, 35] et Bahnemann *et al.* [36].

Lors de leur transport au cœur du semi-conducteur, les porteurs de charge peuvent se recombiner selon la réaction (temps caractéristique du processus de l'ordre de 200 ns):



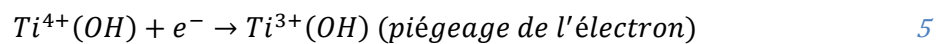
De plus, le réseau cristallin présente des défauts associés à des états électroniques différents de ceux du reste de la matrice qui peuvent servir de piège à la diffusion des porteurs de charge :



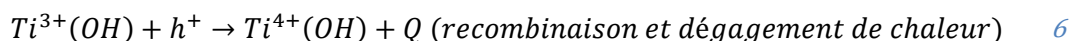
Le rendement de photocatalyse dépend de la quantité de porteurs de charge capables de diffuser en surface. Ainsi, comme cela est précisé dans le Tableau 1-1, la maille cristalline de l'anatase occupe un volume par unité de  $TiO_2$  plus important que le rutile. Par conséquent, le piégeage en volume y est moins efficace et la recombinaison électron-trou moins fréquente. Au final, l'activité photocatalytique est plus importante pour l'anatase que pour le rutile [32]. Aussi, afin d'augmenter le temps de vie des porteurs de charge et donc l'activité photocatalytique [37], il est nécessaire de diminuer le nombre de défauts cristallins et donc d'accroître la cristallinité [38].

#### 1.2.2.2.1.2. En surface

La surface du  $TiO_2$  présente des groupements terminaux hydroxyles qui modifient localement l'énergie du cristal et qui permettent le piégeage des porteurs de charge, induisant de nouveaux défauts.



Ces défauts sont des sites d'oxydo-réduction avec les espèces adsorbées (voir ci-après) mais aussi de recombinaison électron-trou. Ainsi, un site de piégeage d'un trou en surface est un site de recombinaison pour un électron diffusant jusqu'à la surface, si la réaction d'oxydo-réduction avec une espèce adsorbée ne s'effectue pas dans les temps :



La vitesse de diffusion des porteurs de charge ainsi que leur vitesse de recombinaison sont déterminantes pour l'activité photocatalytique et elles dépendent de la phase allotropique, du taux de cristallinité, de la taille des cristallites et du dopage [20]. On peut définir un rendement de transfert de charge pour un système idéal,  $\varphi$ , comme étant [30] :

$$\varphi \propto \frac{k_{TC}}{k_{TC} + k_R} \quad 8$$

$k_{TC}$  est le taux de transfert de charge vers la surface et  $k_R$  le taux de recombinaison en volume et en surface. Plus  $\varphi$  sera proche de 1, plus la recombinaison sera faible et plus l'activité photocatalytique sera importante.

#### 1.2.2.2.2. Réactions entre les porteurs piégés et les espèces adsorbées

Comme tout procédé incluant des réactions en phase hétérogène, le procédé photocatalytique peut être divisé en cinq étapes :

1. Transport des réactifs du fluide jusqu'à la surface du catalyseur
2. Adsorption desdits réactifs
3. Réaction avec les électrons, les trous ou leurs produits
4. Désorption
5. Transport des sous-produits dans le fluide

La réaction photocatalytique se produit lors de la troisième étape. Piégés en surface du catalyseur, les trous et les électrons peuvent respectivement oxyder les donneurs d'électrons et réduire les accepteurs d'électrons.

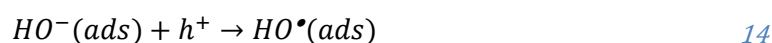
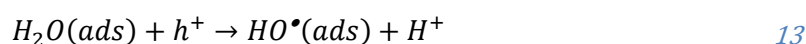


Cependant, il est nécessaire que les potentiels redox de ces composés soient compatibles avec la largeur de bande interdite et donc, avec l'énergie des électrons et des trous. Le transfert d'électron est une réaction dans laquelle l'électron d'une orbitale occupée du donneur est transmis dans l'orbitale vide de l'accepteur.

La recombinaison étant un phénomène très rapide (quelques nanosecondes), il est nécessaire que les espèces soient pré-adsorbées à la surface du photocatalyseur sur les sites d'oxydo-réduction.

#### 1.2.2.3. Dégradation des chaînes carbonées

Fujishima *et al.* [5] ont mis en évidence en 1972, la dissociation des molécules d'eau au contact d'électrodes de  $\text{TiO}_2$  ouvrant par la même occasion, les portes de la photocatalyse hétérogène du  $\text{TiO}_2$ . En présence d'un composé organique ( $R$ ), adsorbé en surface du catalyseur dans une atmosphère humide (donc composée d' $\text{O}_2$  et d' $\text{H}_2\text{O}$ ), les réactions d'oxydo-réduction suivantes sont possibles :



Deux types de réactions ont alors lieu :

- Une dégradation directe du composé organique impliquant les trous (11),
- Une dégradation indirecte impliquant les électrons et les trous *via* respectivement les ions superoxydes (12) (non présentée dans cette étude) et les radicaux hydroxyles(13) et (14) (présentée ci-après).

Le mécanisme principalement responsable de l'activité photocatalytique est celui impliquant les radicaux hydroxyles [30] et qui sera développé au paragraphe suivant.

#### 1.2.2.4. Mécanisme de dégradation impliquant le radical $OH^{\bullet}$

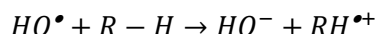
Les radicaux hydroxyles sont parmi les oxydants les plus puissants connus avec un potentiel d'oxydation de 2.73 V/ENH. Ainsi, les vitesses de réaction rencontrées vont de  $10^6$  à  $10^{10}$   $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$  avec la plupart des composés organiques [32] mais la durée de vie de ces radicaux est très courte (de l'ordre de 70 ns).

Les deux mécanismes principaux de dégradation par les radicaux hydroxyles sont les suivants :

- Arrachement d'un atome d'hydrogène des liaisons C-H, N-H ou O-H :



➤ Transfert d'électron :



16

En général, on observe que les radicaux hydroxyles réagissent plus rapidement avec les alcools et les alcanes qu'avec les acides mais de nombreux paramètres sont à prendre en compte tels que la densité électronique, la force des liaisons C-H ainsi que les effets stériques [32].

Les réactions successives de dégradation du composé carboné induisent une oxydation complète de celui-ci avec formation de CO<sub>2</sub>, de H<sub>2</sub>O et d'autres composés volatils ainsi que de sels minéraux.

### 1.3. Précurseurs de titane en CVD

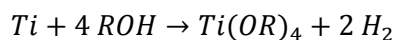
Dans ce paragraphe, nous allons étudier deux familles de composés organométalliques utilisées pour le dépôt de TiO<sub>2</sub> en CVD : les alkoxydes et les chélates de titane.

#### 1.3.1. Alkoxydes de titane

##### 1.3.1.1. Aspects généraux

Les alkoxydes de titane sont une famille d'organométalliques de formule générale Ti(OR)<sub>4</sub> où R représente un groupement organique de formule C<sub>x</sub>H<sub>2x+1</sub>. Pour la synthèse de TiO<sub>2</sub>, ils présentent l'avantage d'avoir 4 atomes d'oxygène disponibles par atome de titane, en comparaison des précurseurs d'autres familles (notamment les chlorures [39, 40, 41, 42, 43] et les amides [44] de titane) qui en compte peu, voire pas du tout. Ainsi, la décomposition thermique à haute température de ces composés ne nécessite pas l'ajout d'O<sub>2</sub> [45, 46, 47, 48, 49, 50, 51] et donne lieu à des dépôts avec une faible incorporation d'autres éléments constitutifs de la molécule initiale [52], contrairement à la plupart des autres précurseurs de TiO<sub>2</sub>. En effet, dans le cas du tétrachlorure de titane, les films obtenus présentent une contamination non négligeable en chlore ainsi qu'une expansion de la maille cristalline due aux différences de rayon entre les ions oxygène et chlore, entraînant ainsi une diminution des propriétés mécaniques et chimiques [53, 10]. De plus, un des sous-produits de réaction du TiCl<sub>4</sub> avec l'O<sub>2</sub> est le chlorure d'hydrogène HCl, gaz toxique et hautement corrosif (voir l'accident survenu à l'usine chimique Kronos de Gand en octobre 2000 [54]).

La méthode de synthèse d'un alkoxyde de titane la plus aisée est la réaction directe entre le métal et un alcool ROH (éq. 17) [55].



17

La volatilité est un paramètre primordial dans le choix d'un précurseur pour la CVD. Elle est quantifiée par la pression de vapeur saturante du produit à une température donnée ou par la température de condensation à une pression partielle en précurseur donnée. En dessous de cette température (ou au-dessus de cette pression), le précurseur se condense sous forme de gouttelettes. Au-dessus de cette température (ou en dessous de cette pression), le précurseur est présent en phase vapeur. Ainsi, afin de pouvoir injecter une quantité importante de précurseur et ainsi augmenter les vitesses de dépôt (voir section 1.4), il est nécessaire d'avoir un précurseur de volatilité importante.

Bradley *et al.* [56] ont établi l'influence des effets stériques des groupements alkyle sur la volatilité de l'alkoxyde de titane. En effet, ils ont montré que plus leur encombrement était faible, plus l'alkoxyde a tendance à s'oligomériser (formation de dimères, trimères...) du fait de la propension du groupement à se lier (liaisons covalentes), *via* l'oxygène, à un ou deux autres atomes de titane. La raison principale de ces liaisons est la tendance du métal à augmenter sa coordinence jusqu'à son maximum de valence, 6 dans le cas du titane, formant ainsi un complexe octaédrique, comme dans le cas du  $TiO_2$  (voir Figure 1-2 et Figure 1-3). Par conséquent, soit l'énergie de liaison entre les monomères est faible et la chaleur permet de casser cette liaison, soit l'oligomère garde sa structure en passant en phase gaz mais dans les deux cas, un surplus d'énergie est nécessaire et il conduit à une diminution de la volatilité.

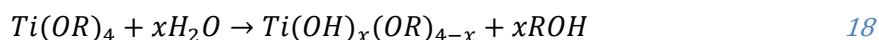
Les travaux de Bradley [55] ont montré que l'utilisation de groupements plus encombrants représentant un obstacle stérique permet de limiter cette oligomérisation. L'atome de titane est, de fait, « caché » par ce groupement. Néanmoins, plus ce groupement est massif, plus l'énergie nécessaire à sa vaporisation est importante. Ainsi, il existe un maximum dans la courbe de volatilité en fonction de l'encombrement stérique. Le Tableau 1-2 montre que le tétraisopropoxyde de titane ( $Ti(OPr^i)_4$ , appelé TTIP par la suite) et le *tert*-butoxyde de titane ( $Ti(OBu^t)_4$ ) sont les précurseurs de cette famille présentant la volatilité la plus importante. Par ailleurs, on comprend d'après ce tableau l'importance de l'effet stérique sur le degré d'oligomérisation et donc sur la volatilité en comparant les valeurs obtenues pour  $Bu^n$ , groupement linéaire, et  $Bu^t$ , qui inclut un obstacle stérique.

Tableau 1-2: Volatilité et degré d'oligomérisation de différents alkoxydes de titane en fonction du groupement alkyle [57, 58]

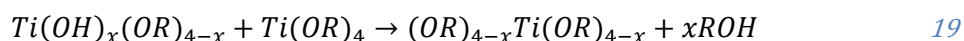
| R                     | Volatilité (Température de vaporisation / Pression de vapeur saturante) | Degré d'oligomérisation |
|-----------------------|-------------------------------------------------------------------------|-------------------------|
| Me                    | Solide (Point de fusion : 200 - 210°C)                                  | 4.0                     |
| Et <sup>n</sup>       | 138.3 °C / 5.0 mmHg                                                     | 2.4                     |
| Pr <sup>i</sup>       | 91.3 °C / 5.0mmHg                                                       | 1.4                     |
| Bu <sup>t</sup>       | 93.8 °C / 5.0 mmHg                                                      | 1.0                     |
| Bu <sup>n</sup>       | 206 °C / 10 mmHg                                                        | 3.0                     |
| n-Pentyl <sup>t</sup> | 142.7°C / 5.0 mmHg                                                      | 1.0                     |

### 1.3.1.2. Hydrolyse

Les alkoxydes de titane ont une réactivité importante due à la différence d'électronégativité entre le métal et le groupe alkoxyde [59]. Ainsi, leur réaction avec l'eau (l'hydrolyse) est très aisée et elle conduit à la transformation du précurseur en poudre de dioxyde de titane suite à des réactions de polymérisation et de condensation des espèces hydrolysées [60]. Généralement, la réaction d'hydrolyse est partielle (18) [61, 62, 63]:



avec  $x = 4$ , dans le cas d'une réaction totale. Ensuite, vient la réaction de condensation et la précipitation qui en résulte formant les poudres de  $TiO_2$  [60, 64] :



Le ratio  $H_2O / Ti$  joue un rôle important dans le caractère organique des produits : plus celui-ci est important, plus les ligands alkyles sont évacués et plus le condensat est inorganique [60, 61].

### 1.3.1.3. TTIP

Le Tétraisopropoxyde de Titane (TTIP) est l'un des principaux précurseurs utilisés dans la littérature [53, 65, 66]. Il peut être obtenu selon l'équation 17 mais il est généralement le produit de la réaction de l'isopropanol et du  $TiCl_4$  [57] (éventuellement en présence d'ammoniaque anhydre [67, 68]), lui-même produit de réduction de minerais d'ilménite

(FeTiO<sub>3</sub>). Comme précisé en 1.3.1.1, il est le précurseur de la famille des alkoxydes de titane le plus volatil.

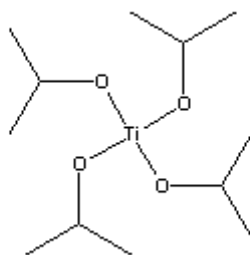


Figure 1-6: Molécule de TTIP

Ce précurseur a été utilisé dans le cadre de cette thèse et les résultats obtenus ont donné lieu à la publication d'un article disponible en annexe de ce manuscrit. Cependant, le développement expérimental et la compréhension des mécanismes de dépôt ont été étudiés principalement en utilisant un autre précurseur de la famille des chélates de titane, famille présentée ci-après.

### 1.3.2. Chélates de titane

#### 1.3.2.1. Stabilité des chélates de titane

Guglielmi *et al.* [68] ont établi qu'il est possible de réduire de façon notable la réaction d'hydrolyse en utilisant des ligands organiques de type chélate. En effet, il est montré que la multidenticité d'un ligand (le fait que le ligand puisse se lier à l'atome central *via* plusieurs atomes) assure la stabilité chimique du chélate de titane de par son tautomérisme cétoénolique (Figure 1-7). Ainsi, il est possible de stabiliser un organotitanate en le faisant réagir avec des glycols, des acides organiques ou des  $\beta$ -dicétones.

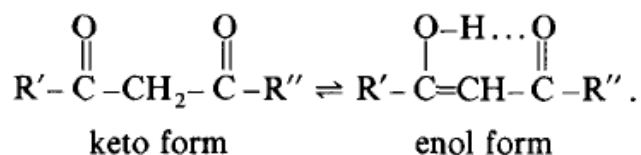


Figure 1-7: Tautomérisme cétoénolique des ligands  $\beta$ -dicétone [68]

#### 1.3.2.2. TIPO

Le bis(acétylacétonate) diisopropoxyde de titane (appelé TIPO par la suite) est un TTIP stabilisé par deux ligands  $\beta$ -dicétones : l'acétylacétonone (nommé Acac par la suite) (Figure 1-8). Il est peu sensible à l'hydrolyse : Sanchez *et al.* [69] ont établi que les groupements Pr<sup>i</sup>

étaient éliminés par l'eau, cette étape étant suivie par un déplacement du groupement Acac. Cependant, en cas de large excès d'eau, un motif polymérique de quelques nanomètres peut se former [70].

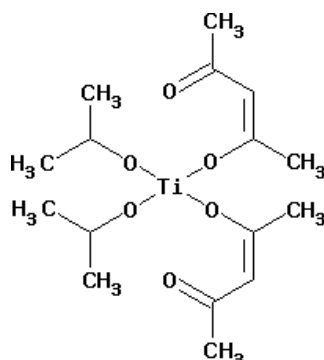


Figure 1-8: Molécule de TIPO

Conde-Gallardo *et al.* [71] ont obtenu des dépôts cristallins à 225 °C avec ce précurseur en dépôt chimique organométallique en phase vapeur assisté par aérosol (AA-MOCVD). Malheureusement, la littérature ne donne pas de valeur correspondant à sa pression de vapeur saturante en fonction de la température, vraisemblablement du fait de son manque de reconnaissance dans le domaine de la CVD. Sa pression de vapeur saturante s'est cependant avérée faible. Ainsi, l'étude de ce précurseur a avant tout été motivée par les résultats obtenus par ce groupe de recherche.

## 1.4. Dépôt Chimique en phase Vapeur

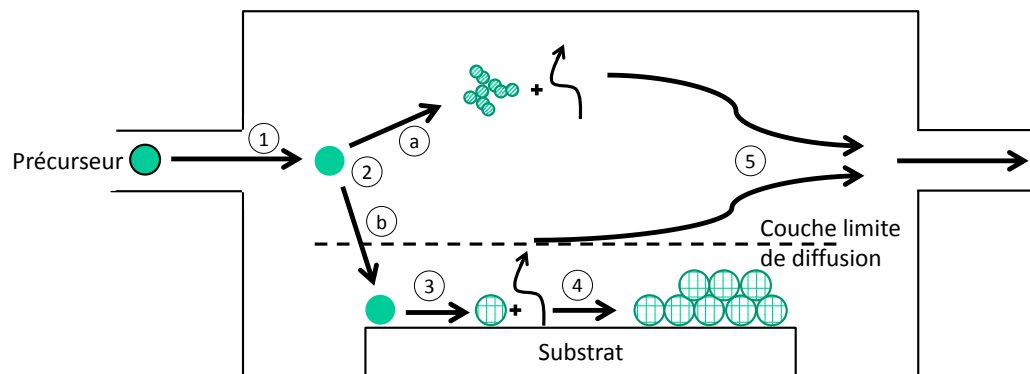
### 1.4.1. Processus réactionnels

Au cours de ce paragraphe, nous allons développer les mécanismes de croissance des couches de TiO<sub>2</sub> en CVD. La littérature recense peu de résultats quant à l'utilisation de précurseurs chélates tels que le TIPO. Au contraire, elle recèle d'une multitude de résultats expérimentaux et théoriques, à basse et haute pression, sur le dépôt chimique en phase vapeur du TTIP. Afin de mettre en évidence les mécanismes de croissance du TiO<sub>2</sub> par cette technique de dépôt, nous allons considérer les résultats obtenus avec le TTIP, bien que les décompositions des deux précurseurs soient vraisemblablement différentes.

En général un procédé de dépôt chimique en phase gazeuse tient compte des étapes suivantes (voir Figure 1-9) :

1. Transport des espèces dans le réacteur,
2. Réactions en phase gaz induisant la formation d'intermédiaires réactionnels :

- a. Au-delà de la température de décomposition de l'intermédiaire, possibilité de formation de poudres diffusant vers l'extraction ou vers le substrat, diminuant en général la qualité du dépôt,
  - b. Au-dessous de la température de décomposition de l'intermédiaire, diffusion au travers de la couche limite de diffusion jusqu'au substrat,
3. Adsorption de l'intermédiaire sur le substrat et réactions hétérogènes formant l'espèce à déposer ainsi que des sous-produits volatils,
  4. Diffusion de l'espèce en surface du substrat permettant la croissance du dépôt et constituant, pour une température suffisamment élevée, un site de cristallisation,
  5. Transport des espèces non déposées et des sous-produits de réaction volatils vers l'extraction.



*Figure 1-9: Illustration schématique des principales étapes au cours du dépôt chimique en phase vapeur, inspirée de [72]*

Ainsi, la croissance d'un dépôt chimique en phase vapeur est le résultat d'une multitude de mécanismes réactionnels en phase gazeuse et à la surface du substrat. La vitesse de réaction globale du système est déterminée par l'étape la plus lente. Celle-ci dépend des conditions expérimentales et notamment de la température. Une des méthodes généralement utilisées pour déterminer l'étape limitante est de relier la vitesse de croissance du dépôt à la température. On obtient un comportement comme celui présenté Figure 1-10. On constate qu'aux températures faibles ( $a$ ), la croissance du dépôt suit une loi d'Arrhénus telle que :

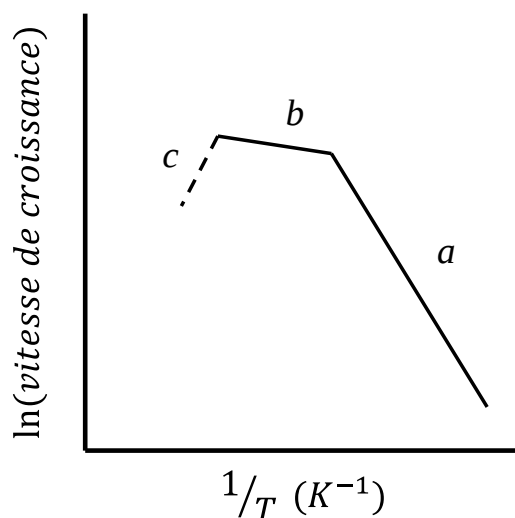
$$v = Ae^{\frac{-E_a}{RT}}$$

$v$  est la vitesse de croissance du dépôt,  $A$  est une constante,  $E_a$  est l'énergie d'activation apparente correspondant au mécanisme global de dépôt,  $R$  est la constante des gaz parfaits et  $T$  est la température de dépôt. Cela indique que les étapes limitantes du procédé sont les

mécanismes de surface tels que la chimisorption ou la réaction chimique. Ainsi, la vitesse de croissance du dépôt augmente de façon exponentielle avec la température.

Aux températures plus hautes (*b*), les mécanismes de surface sont tellement rapides que la vitesse de croissance du dépôt est limitée par la diffusion des espèces au travers de la couche limite. La vitesse de dépôt dépend dès lors de la pression partielle en précurseur dans le réacteur et peu de la température. Elle dépend également de la taille de cette couche limite et du coefficient de diffusion des espèces au travers de celle-ci. En effet, à basse pression celle-ci est très faible (de l'ordre de quelques nanomètres) et les espèces la traversent aisément. A pression atmosphérique et à haute température, elle devient plus épaisse et limite notablement le transport des espèces vers la surface. Enfin la géométrie du réacteur a une importance non négligeable dans la vitesse de croissance du dépôt.

Enfin à très haute température (*c*), la vitesse de croissance du dépôt peut diminuer du fait d'une température en phase gaz suffisante pour activer les réactions homogènes entraînant la production de poudres. La concentration en intermédiaires réactionnels diffusant au travers de la couche limite diminue et avec elle la vitesse de dépôt.



*Figure 1-10: Evolution schématique de la vitesse de croissance du dépôt en fonction de la température en CVD*

Ainsi, en vue de l'obtention d'un dépôt dense, on favorisera les réactions surfaciques en limitant la température en phase gaz, par exemple en plaçant le réacteur sous vide. D'un autre côté, la combinaison de réactions hétérogènes et homogènes permettra l'obtention d'un dépôt poreux.

## 1.4.2. Résultats expérimentaux à basse pression

### 1.4.2.1. Sans gaz vecteur

Comme on peut le voir dans le Tableau 1-3, la littérature n'est pas unanime sur les réactions de décomposition thermique du TTIP en surface, ni sur l'énergie d'activation du processus de dépôt. Certains auteurs affirment qu'il existe une température (650 – 675 K) au-delà de laquelle les sous-produits de réaction changent (voir réactions 1 et 2 du Tableau 1-3) [46, 66], d'autres soutiennent qu'il n'existe que la réaction 1 [73] et d'autres, considèrent les 2 réactions [17]. Wu *et al.* [67] ont mis en évidence le fait qu'en deçà de cette température, les sous-produits de réactions sont majoritairement l'acétone, l'isopropanol et le propène alors qu'au-delà de cette température on retrouve essentiellement l'eau et le propène. Dans un souci de rigueur scientifique, nous ne considérerons dans la suite que la réaction 3 du Tableau 1-3. En effet, cette réaction générale permet, en supposant que les coefficients stœchiométriques dépendent de la température, d'inclure les deux premières réactions de cette étude ainsi qu'une multitude d'autres. Il est intéressant de noter que pour toutes réactions rencontrées dans la littérature, le propène est toujours un sous-produit de réaction quelle que soit la température.

Tableau 1-3: Modèle réactionnel du TTIP en CVD

|   | Sous-produits de réaction de la décomposition surfacique du TTIP | Pression (Pa)        | Température (K) | Energie d'activation (kJ·mol <sup>-1</sup> ) | Facteur pré-exponentiel (s <sup>-1</sup> ) | Réf. |
|---|------------------------------------------------------------------|----------------------|-----------------|----------------------------------------------|--------------------------------------------|------|
| 1 | $TiO_2(c) + 4C_3H_6 + 2H_2O$                                     | $6 \times 10^{-5}$   | > 650 K         | -                                            | -                                          | [46] |
| 2 | $TiO_2(c) + 2C_3H_6 + 2C_3H_7OH$                                 | $6 \times 10^{-5}$   | 500 – 650 K     | $57 \pm 8$                                   | -                                          | [46] |
| 3 | $TiO_2(c) + aC_3H_6 + bC_3H_6O + cC_3H_7OH + dH_2 + eH_2O$       | $6,7 \times 10^{-5}$ | 500 – 600 K     | 85                                           | -                                          | [67] |
| 4 | $TiO_2(c) + \text{sous-produits}$                                |                      |                 | 95                                           | $10^{14}$                                  | [74] |
|   |                                                                  | $5,3 \times 10^{-3}$ | < 670 K         | 135                                          | $1,2 \times 10^{10}$                       | [17] |
|   |                                                                  | $1,3 \times 10^{-2}$ | 600 – 720 K     | 41.6                                         | -                                          | [53] |
|   |                                                                  | 200                  | 870             | 150                                          | -                                          | [75] |
|   |                                                                  | 5 – 50               | 600 – 670 K     | 35                                           | -                                          | [48] |
|   |                                                                  | > 130                | 600 – 670 K     | 150                                          | -                                          | [48] |

Les différences rencontrées dans le Tableau 1-3 concernant l'énergie d'activation sont principalement dues à la méthode utilisée, la température du substrat impliquant

différentes réactions chimiques (comme vu précédemment) et la pression partielle en précurseur (donc la pression totale étant donné qu'il n'y a pas de gaz vecteur). Ainsi, les énergies d'activation des réactions 1 à 3 sont obtenues en étudiant l'évolution des produits de réaction volatiles en fonction de la température à des pressions partielles en TTIP de l'ordre de  $6 \times 10^{-5}$  Pa alors que celles de la réaction 4 sont toutes déduites de l'étude du logarithme de la vitesse de dépôt en fonction de l'inverse de la température dans la partie  $\alpha$  de la Figure 1-10. On comprend dès lors que l'on n'étudie pas les mêmes choses, ni avec la même incertitude. En effet, étudier un sous-produit volatil de réaction permet la compréhension d'une réaction et non pas de la croissance du  $\text{TiO}_2$  en surface du substrat. *A contrario*, la seule étude de la croissance du dépôt par l'évolution de la masse de celui-ci en fonction de la température du substrat donne un résultat très approximatif (l'étude de la dérivée de la courbe par *ajustement* de celle-ci implique des incertitudes importantes) et rend compte d'un phénomène global sans se soucier des différentes réactions mises en jeu. Aussi, à cela s'ajoute l'influence de la pression partielle en précurseur qui, au-dessus d'approximativement 0,1 Pa (libre parcours moyen du TTIP à 293 K  $\approx$  10 mm), permet l'initiation de réactions en phase gaz entraînant la formation d'intermédiaires réactionnels et donc diminuant l'énergie nécessaire à la croissance du film en surface du substrat. Ainsi, comme le montrent Siefering *et al.* [48], à mesure que la pression en précurseur augmente dans le réacteur (jusqu'à 130 Pa), la quantité de réactions en phase gaz augmente (stimulée également par la température) facilitant la réaction hétérogène et ainsi augmentant de façon notable la vitesse de croissance du dépôt avec la température, d'où l'augmentation de l'énergie d'activation mesurée. On comprend alors que cette énergie mesurée n'est qu'apparente et ne traduit donc pas ce qu'il se passe uniquement en surface mais tient lieu d'un phénomène global. Enfin, il arrive fréquemment que la mesure de cette énergie d'activation apparente conduise à extrapoler un comportement de type Arrhénius sur un nombre de points très limités (typiquement 3) [11]. De fait, l'imprécision qui en résulte conduit souvent à une erreur importante sur la détermination de l'énergie d'activation, donnant des mesures diverses comme on peut les rencontrer dans le tableau ci-dessus.

De ce fait, une étude globale sur l'ensemble des sous-produits de réaction à très basse pression associée à la croissance du dépôt en masse permettrait d'avoir une meilleure compréhension des différentes réactions mises en jeu ainsi que de leurs différentes énergies d'activation nécessaires.

On comprend donc que l'énergie d'activation est un paramètre délicat à obtenir et qu'il est nécessaire de bien savoir de quelle énergie d'activation il est question : celle apparente ou celle correspondant à une réaction en particulier en phase hétérogène.

#### 1.4.2.2. Ajout de gaz vecteur

L'ajout de gaz vecteur tel que N<sub>2</sub> ou Ar peut avoir une influence sur la chimie en phase gaz. En effet, en augmentant le flux total, on augmente la pression dans le réacteur et avec elle le nombre de collisions. Siefering *et al.* [48] ont montré que l'ajout de N<sub>2</sub> donnait une réaction d'ordre 1 par rapport au TTIP. Zhang *et al.* [45] ont proposé le mécanisme de réaction simplifié suivant :



Le TTIP en phase gazeuse est activé dans une réaction à 2 corps avec M (représentant une seconde molécule de TTIP ou une molécule du gaz vecteur N<sub>2</sub>) permettant la formation d'un intermédiaire de réaction I (20). Celui-ci va ensuite diffuser jusqu'à la surface et s'adsorber sur un site vacant S\* (21). Les groupes alkoxydes de l'intermédiaire réactionnel vont ensuite se décomposer, formant des produits de réaction gazeux (propène, acétone, isopropanol, dihydrogène et eau, en fonction de la température ; voir Tableau 1-3), laissant une molécule de TiO<sub>2</sub> en surface du substrat. Les résultats recueillis dans la littérature sont comparés avec ceux obtenus en introduisant un gaz réactif, l'O<sub>2</sub>, et sont regroupés dans la Figure 1-11 qui présente l'énergie d'activation en fonction de la pression totale dans le réacteur et des réactifs utilisés. On constate comme précédemment la disparité des résultats obtenus. Néanmoins, il semble ressortir que l'oxygène permet de modifier le schéma réactionnel de manière à ce que l'énergie d'activation apparente soit plus basse pour la croissance d'un dépôt de TiO<sub>2</sub> à partir de TTIP. L'oxygène facilite certainement l'élimination des groupements carbonés du TTIP par oxydation par rapport à la réaction de pyrolyse qui prévaut lors d'un simple chauffage.

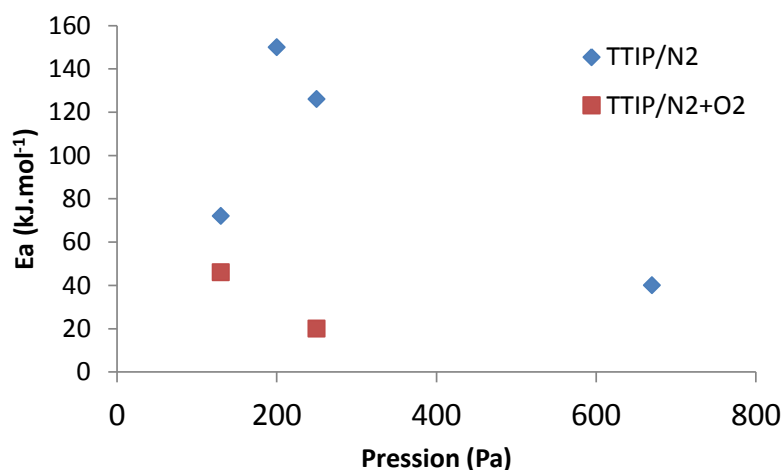


Figure 1-11: Récapitulatif des énergies d'activation apparentes obtenues dans la littérature en fonction de la pression et du gaz vecteur (sources [11, 45, 66, 76, 75])

#### 1.4.2.3. Cristallinité des couches

Gladfelter *et al.* [77] ont obtenu de l'anatase à seulement 430 K, à une pression de  $18 \times 10^{-6}$  Torr grâce à l'utilisation de  $\text{Ti}(\text{NO}_3)_4$  et à 600 K avec le TTIP dans des conditions similaires. La transition anatase – rutile s'opère quant à elle vers 950 K pour les deux précurseurs dans ces conditions de vide très poussé (*UHV-CVD* en anglais). Ainsi, la pression totale dans le réacteur a une influence sur cette température de transition. En effet, Maury *et al.* [15] ont montré qu'elle se situait dans la gamme 800 – 900 K en CVD basse pression (*LP-CVD* en anglais) soit à une température plus basse que précédemment. On peut donc penser que les réactions en phase gaz ont un rôle non négligeable dans le phénomène de cristallisation du dépôt. Mathur *et al.* [53] ont obtenu un  $\text{TiO}_2$  amorphe à 600 K devenant cristallin (de type anatase) à 620 K. Ils rapportent de plus qu'un recuit à l'air à 670 K augmente la cristallinité à l'inverse d'un recuit sous vide effectué dans les mêmes conditions, mettant en évidence l'importance de l'oxygène dans la cristallisation des dépôts. Enfin Ahn *et al.* [66] ont montré que l'addition d' $\text{O}_2$  dans le réacteur permet de diminuer la température nécessaire à la cristallisation du  $\text{TiO}_2$ , celle-ci passant à 550 K avec le TTIP.

En conclusion, la présence significative d' $\text{O}_2$  au cours de la croissance du dépôt de  $\text{TiO}_2$  par CVD sous vide semble permettre de diminuer notablement l'énergie nécessaire à la cristallisation du matériau. Cependant, aucun processus cinétique n'a encore été proposé avec le TTIP (ou même avec le TIPO).

### 1.4.3. Résultats expérimentaux à la pression atmosphérique

On a vu précédemment que la pression partielle en précurseur joue un rôle important dans les cinétiques de croissance des dépôts et notamment sur la limite de température où s'opère la transition de régime entre le processus de cinétique hétérogène et le transport diffusionnel au sein de la couche limite. A mesure que cette pression partielle en précurseur augmente, le nombre de collisions s'accroît et avec lui, la probabilité de réactions. Ainsi, à la pression atmosphérique, le flux de précurseur ne représente qu'un faible pourcentage molaire du milieu réactif ( $N_2$ ,  $O_2$ ...) et ce paramètre sera donc peu influant pour éviter la formation de poudre. Le flux total de gaz joue un rôle important car il agit sur la convection et la conduction thermique, paramètres qui ont une influence directe sur l'évolution de la température juste au-dessus du substrat (pour rappel, à basse pression, celle-ci est constante et égale à la température ambiante). L'augmentation de la température du gaz favorise les réactions en phase gaz, réactions qui peuvent même devenir prépondérantes à hautes températures comme nous l'avons vu [73]. Le flux de précurseur, notamment lorsqu'il s'agit de molécules de poids moléculaires élevés, dépend en régime de convection forcée de deux contributions principales : les diffusions de Fick (gradient de concentration) et de Ludwig-Soret (gradient de température) [78].

#### 1.4.3.1. Décomposition thermique en volume et agglomération : réacteur à parois chaudes

Les travaux de Seinfeld *et al.* [79] et d'Okuyama *et al.* [47, 80] sur la décomposition du TTIP en phase gaz sont aujourd'hui repris par bon nombre d'équipes [73, 81, 82, 83, 84, 85]. La vitesse de réaction de décomposition du TTIP en volume obtenue dans l'étude d'Okuyama [47] (voir Tableau 1-4) est celle qui sera utilisée dans la suite de ce chapitre.

Tableau 1-4: Réaction du TTIP en phase gaz à la pression atmosphérique

| Réaction                                                                                                             | Type      | Energie d'activation ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) | Facteur pré-exponentiel ( $\text{s}^{-1}$ ) | Réf. |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|----------------------------------------------------------|---------------------------------------------|------|
| $\text{Ti}\{\text{OCH}(\text{CH}_3)_2\}_4 \rightarrow \text{TiO}_2(c) + 4\text{C}_3\text{H}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$ | Volumique | 70.5                                                     | $3.96 \times 10^5$                          | [47] |

Ultérieurement, Pratsinis *et al.* [83, 84, 85, 86, 87] et Seto *et al.* [82] ont permis de mieux appréhender l'évolution de l'agglomération du  $\text{TiO}_2$  dans la phase gaz, sujet de cette section.

En dépôt chimique en phase vapeur à la pression atmosphérique, seul le substrat est chauffé (*cold-wall*, en anglais signifiant que les parois du réacteur sont considérées comme étant

froides par rapport au substrat). Cependant, dans certains cas, les parois du réacteur peuvent aussi être chauffées (*hot-wall*) et le précurseur peut aussi réagir sur ces surfaces particulières. Enfin, comme le volume de gaz est chauffé en paroi chaude, le précurseur peut se décomposer avant d'avoir atteint le substrat et former des poudres (voir Figure 1-12).

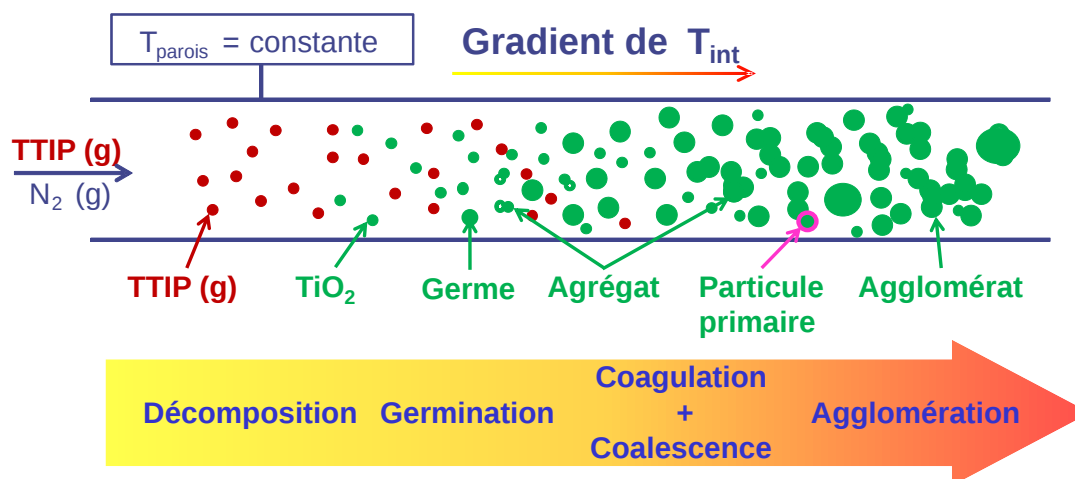


Figure 1-12: Représentation schématique du processus de décomposition du TTIP, de coalescence et d'agglomération du  $\text{TiO}_2$  en phase gaz dans un réacteur à parois chaudes

Lorsque la température du gaz devient suffisamment importante, les premières réactions de décomposition ont lieu en formant les différents intermédiaires. Le nombre important de collisions va ensuite permettre la croissance de germes de  $\text{TiO}_2$  en phase gaz. Le TTIP partiellement décomposé et issu de la phase gaz peut alors diffuser jusqu'à la surface du germe où il réagit : on a alors appauvrissement de la phase gaz en TTIP et par des réactions hétérogènes en surface, croissance des germes possible. Par la suite, ces germes peuvent coaguler pour former un agrégat de forme généralement fractale, qui, par frittage (diffusion des atomes de titane et d'oxygène en surface de l'agrégat), va progressivement devenir sphérique (coalescence). Ces particules dites primaires vont à leur tour coaguler pour former des agglomérats micrométriques eux aussi de forme fractale (voir Figure 1-13) [86, 83]. On note la différence entre agrégats et agglomérats : les agrégats contiennent des particules primaires (sphériques) liées entre elles par des liaisons fortes dues au frittage (naissance d'un « cou » entre les particules primaires sphériques) alors que les agglomérats sont des ensembles de particules primaires et/ou d'agrégats liés entre eux par des liaisons faibles de type Van der Waals<sup>2</sup> [83].

<sup>2</sup>La littérature (notamment la littérature anglo-saxonne) est confuse quant à la différence entre agrégat et agglomérat. La définition présentée précédemment a été choisie afin d'illustrer au mieux les mécanismes en

Les distributions de taille des particules primaires et des agglomérats dépendent d'une multitude de paramètres expérimentaux (température du gaz, gradient de température, gaz utilisé...) et notamment du temps de résidence [82, 84, 88]. Généralement, plus le temps de résidence est long, plus la distribution tend à être unimodale. D'après la littérature, les deux paramètres les plus importants quant à la taille des particules primaires et des agrégats sont :

- la température (voir Arabi-Katbi *et al.* [89], avec des températures supérieures à 2000 K et des temps de résidence de 0.2 s, le diamètre moyen des particules est de 40 nm),
- le temps de transport du précurseur (voir Backman *et al.* [81] avec des températures inférieures à 1000 K et des temps de résidence de 2 s, le diamètre moyen est de 14 nm).

Le contrôle de ces deux paramètres permet le contrôle de la distribution de taille des particules primaires et des agglomérats.

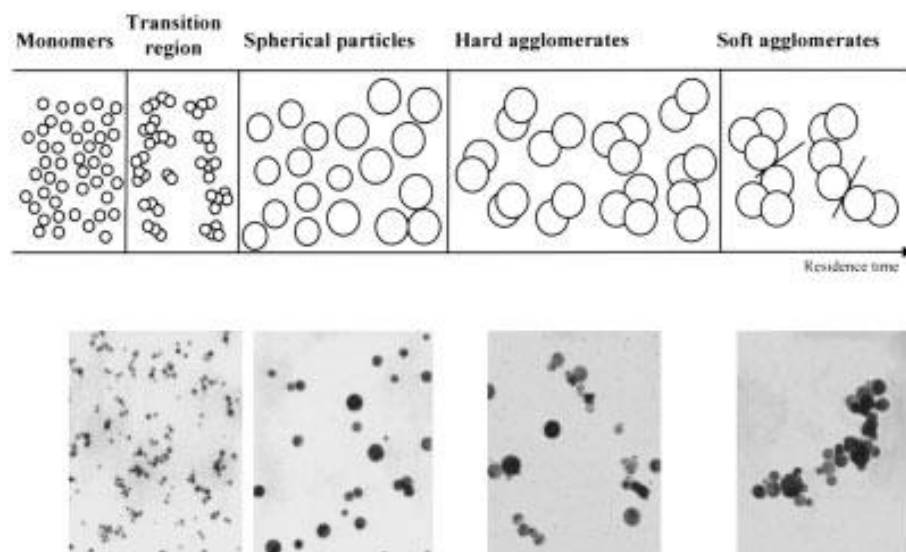


Figure 1-13: Processus de formation des agglomérats avec images TEM caractéristiques [83]

#### 1.4.3.2. Réacteurs à parois froides

Aux températures et aux temps de résidence moyens employés en CVD *cold-wall*, on n'observe pas ou peu de formation d'agglomérats. Néanmoins, la décomposition thermique

---

phase gaz. Cependant, dans les chapitres suivants, et afin de simplifier la lecture, seul le terme agglomérat sera utilisé, mélangeant ainsi les termes « agglomérat » et « agrégat ».

en volume peut avoir lieu et ainsi influencer la vitesse de croissance du dépôt. Neyts *et al.* [73] ont estimé l'influence de cette réaction en modélisant la part des vitesses de dépôt correspondant aux réactions 2 (décomposition thermique du TTIP en surface) et 3 (adsorption directe du  $\text{TiO}_2$  en surface, due à une décomposition en volume) du Tableau 1-4. Ainsi, peut-on voir Figure 1-14 qu'à 573 K et pour une fraction molaire en TTIP de 1 %, la décomposition thermique en surface représente plus de 80 % de la vitesse de dépôt. A cette température, on a très peu de décomposition thermique en volume et une grande partie du flux de précurseur incident s'adsorbe en surface du substrat sans avoir réagi. Malgré tout, la vitesse de dépôt est faible et on est dans un régime limité par la réaction de décomposition.

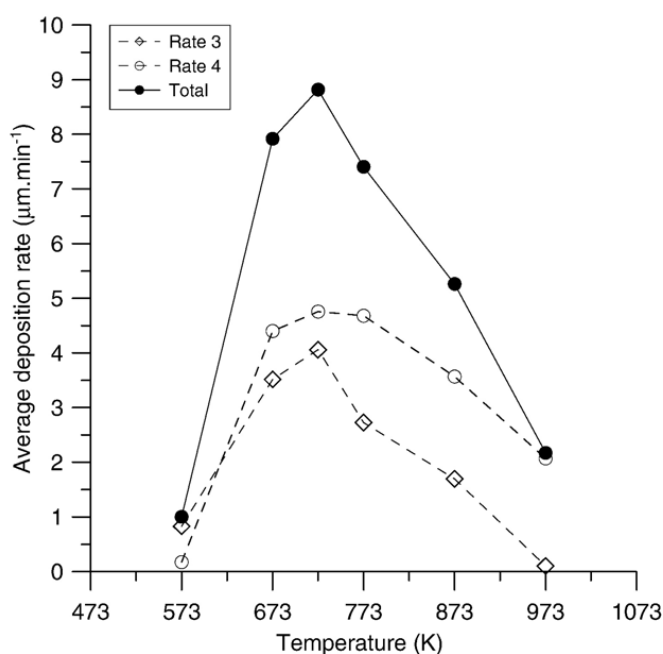


Figure 1-14: Vitesse de croissance en fonction de la température pour différentes réactions surfaciques pour  $x(\text{TTIP}) = 10^{-2}$  : R3 décomposition thermique du TTIP en surface et R4 adsorption directe du  $\text{TiO}_2$  en surface du substrat dû à la décomposition en volume du précurseur [73]

Par la suite, jusqu'à 673 K, la vitesse de dépôt augmente et les deux vitesses de réaction sont du même ordre de grandeur. Au-delà de cette température, le flux de TTIP disponible en surface du substrat diminue, car une partie de la quantité de monomère est transformé en  $\text{TiO}_2$  en phase gaz, et le taux de couverture se réduit fortement : on entre dans le régime limité par la diffusion. Enfin, aux très hautes températures, la proportion de la réaction 3 dans la cinétique de dépôt devient négligeable et on observe uniquement de la décomposition thermique en volume. Par ailleurs, on constate que la vitesse de dépôt

diminue à partir de 723 K. Baguer *et al.* [65] supposent la couche limite de diffusion augmente proportionnellement à la température. Cette couche limite de diffusion induit alors un gradient à la fois de température et de concentration, ce qui conduit à des hétérogénéités dans la croissance de la couche mince (voir Figure 1-15). Ainsi, de moins en moins de molécules de  $\text{TiO}_2$  atteignent la surface et la vitesse de croissance du dépôt diminue.

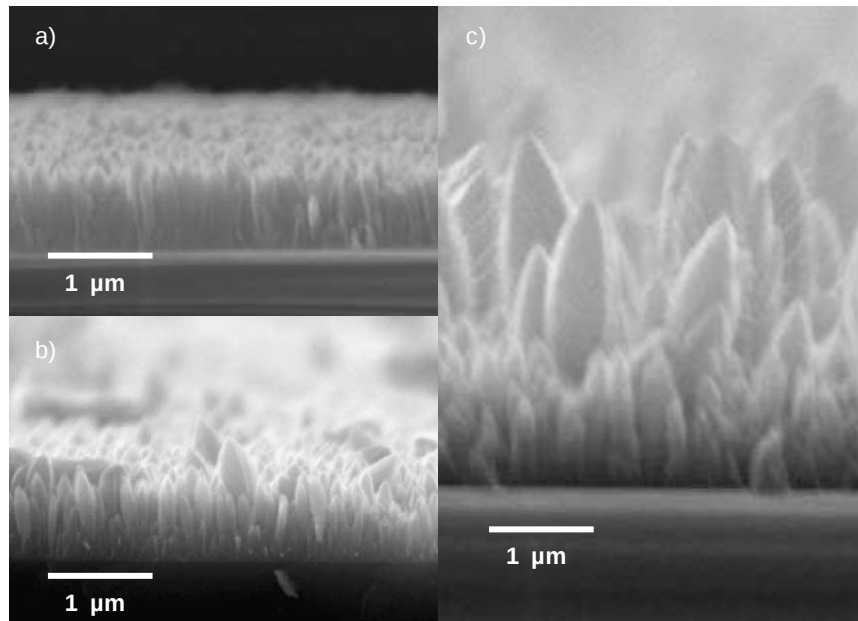


Figure 1-15: Micrographies MEB de coupe transverse de films de  $\text{TiO}_2$  obtenues par Duminica *et al.* [49] sur substrats  $\text{Si}(100)$  dans une atmosphère  $\text{N}_2$  à  $P = 1 \text{ atm}$  avec a)  $T = 673 \text{ K}$ ,  $x(\text{TTIP}) = 4.5 \times 10^{-4}$ , b)  $T = 873 \text{ K}$ ,  $x(\text{TTIP}) = 1.8 \times 10^{-4}$  et c)  $T = 873 \text{ K}$ ,  $x(\text{TTIP}) = 4.5 \times 10^{-4}$

#### 1.4.3.3. Résultats actuels

Duminica *et al.* [49] ont montré qu'en réacteur à parois froides à la pression atmosphérique la formation de poudres commençait à une fraction molaire de  $10^{-3}$  en TTIP dans une atmosphère  $\text{N}_2$  pour des températures supérieures à 770 K. Par ailleurs, ils ont remarqué que l'ajout d' $\text{O}_2$  n'avait aucune influence sur la morphologie des dépôts de  $\text{TiO}_2$ . Evans *et al.* [90] ont obtenu de l'anatase sur de l'acier dans la gamme de température 720 – 820 K et un mélange anatase - rutil au-delà de ces températures. Ils ont montré que le précurseur utilisé avait une influence sur la cristallinité du dépôt du fait de mécanismes réactionnels et de vitesses de croissance du dépôt différents (le sous-produit  $\text{HCl}$  rendrait la formation de rutil plus aisée). Enfin, Edusi *et al.* [91] ont montré que la nature du substrat avait

également une influence sur la cristallinité du dépôt. En effet, de type anatase à 670 K sur du verre, le dépôt est de type rutile sur du titane à la même température.

## 1.5. Dépôt de couches minces en CVD assistée par plasma

### 1.5.1. Le plasma

Le plasma est un gaz partiellement ionisé et électriquement neutre. Il contient des ions, des électrons ainsi que des espèces neutres à l'état fondamental ou excité. Un plasma est créé en apportant de l'énergie à un gaz, le plus souvent sous forme thermique ou électrique. On ne considère dans la suite de ce chapitre que la seconde catégorie. Le champ électrique appliqué transmet de l'énergie aux électrons du gaz qui, par collisions successives, la transmettent à leur tour aux espèces neutres. Selon l'écart à l'équilibre thermodynamique, on distingue deux types de plasmas : les plasmas chauds et les plasmas froids. Les premiers ont une densité électronique élevée et représentent 99 % de la masse visible de l'univers. Ces plasmas sont en équilibre thermodynamique (partie de droite sur la Figure 1-16). Les plasmas froids quant à eux ne sont pas en équilibre thermodynamique local et la température des particules lourdes (ions et neutres) est plus faible que celle des électrons. Les collisions et les transitions énergétiques sont contrôlées majoritairement par les électrons, bien plus rapides que les particules lourdes (partie de gauche sur la Figure 1-16).

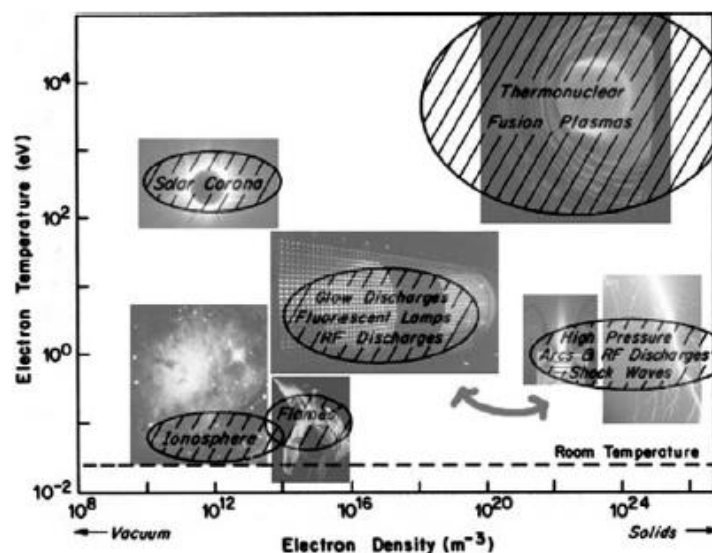


Figure 1-16: Classification des plasmas en fonction de la densité d'électrons et de leur température [92]

Ainsi, de par leur réactivité et leur température de neutres modérée, les plasmas froids peuvent être utilisés pour déposer des couches minces sur des substrats thermosensibles.

L'utilisation d'un procédé assisté par plasma froid permet en général une diminution de la température de dépôt ou, pour une température donnée, d'augmenter les cinétiques de dépôt par rapport aux processus chimiques activés thermiquement. En effet, les procédés de CVD assisté par plasma (PACVD ou PECVD) développés à l'origine en basse pression pour les dépôts de silicium en microélectronique, sont aujourd'hui de plus en plus communément employés à la pression atmosphérique. En plus de la diminution des coûts de production, les procédés plasmas à la pression atmosphérique offrent la possibilité d'augmenter les flux de précurseur ainsi que le nombre de collisions entre espèces réactives et donc la formation de nanoparticules ; tout cela à une température de substrat plus faible qu'en CVD conventionnelle.

Il existe deux configurations principales :

- Déposer la couche mince sur le substrat au sein du plasma et ainsi, bénéficier de la réactivité du milieu,
- Effectuer le dépôt à l'extérieur du plasma), ce que l'on nomme une post-décharge et s'affranchir ainsi de l'influence du substrat sur le champ électrique et donc sur les propriétés du plasma.

Chaque configuration présente des avantages et des inconvénients. Ainsi, afin de comparer la configuration utilisée dans le cadre de cette thèse avec ce qui est reporté dans la littérature scientifique, nous allons développer, dans le paragraphe suivant, les résultats obtenus à l'heure actuelle en dépôt de  $\text{TiO}_2$  assisté par post-décharge.

### **1.5.2. CVD assistée par post-décharge du $\text{TiO}_2$ dans la littérature**

Le paragraphe suivant a pour objectif, de comprendre l'influence de chacun des paramètres afin de mettre en perspective la littérature avec les résultats développés aux chapitres 3 et 4.

#### **1.5.2.1. En Décharge à Barrière Diélectrique**

La majeure partie des résultats obtenus en post-décharge concerne les dispositifs de décharges à barrière diélectrique (DBD, voir [93] pour la caractérisation d'une DBD en volume) en géométrie cylindrique [94, 95, 96, 97] ou planaire [43, 98]. Dans l'ensemble des géométries abordées dans le paragraphe suivant, le substrat est placé en post-décharge mais le précurseur peut aussi bien être introduit en amont de la décharge qu'au cœur de la post-décharge.

### 1.5.2.1.1. Géométrie plane

En géométrie plane, pour les deux références [43, 98], le précurseur ( $\text{TiCl}_4$ ) est introduit en post-décharge dans des conditions similaires (puissance surfacique de  $0.4$  et  $0.6 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$  respectivement, même gaz de décharge) mais pour une tension appliquée différente ( $14 \text{ kV}$  contre  $4.4 \text{ kV}$ ) et donc un champ électrique différent (Figure 1-17). La première configuration donne un dépôt composé de nanocristaux d'anatase et de rutile de  $20$  à  $25 \text{ nm}$  de diamètre alors que dans la seconde, le dépôt est amorphe et nécessite un recuit à  $350^\circ\text{C}$  (température de croissance d'un film d'anatase en CVD conventionnelle, voir 1.4.2.3) pour voir l'apparition d'anatase. Comme mentionné précédemment, il est délicat de comparer les résultats obtenus dans deux configurations plasmas différentes, mais une telle variation de cristallinité de la couche est surprenante et il serait nécessaire de vérifier dans quelles conditions, notamment de température locale, l'augmentation de la tension permet d'obtenir des phases cristallines.

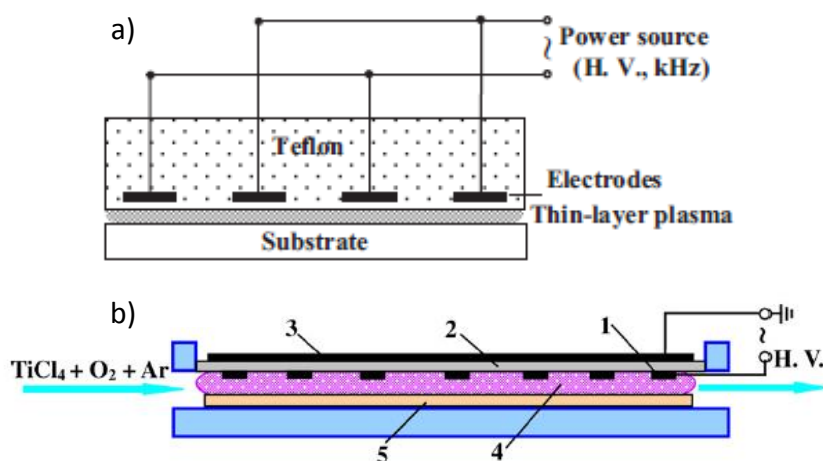


Figure 1-17 : Dispositifs DBD utilisés par a) à  $14 \text{ kV}$  [98] et b) à  $4,4 \text{ kV}$  [43] avec 1- l'électrode de décharge, 2- la plaque d'alumine, 3- l'électrode de masse, 4- le plasma, 5- le substrat.

### 1.5.2.1.2. Géométrie Cylindrique

Dans l'ensemble des cas rencontrés dans cette section, il est à noter que le précurseur traverse d'abord la décharge (plus réactive que la post-décharge) avant de former le dépôt en post-décharge. En géométrie cylindrique cotubulaire (voir Figure 1-18), l'utilisation d'une faible puissance ( $30 \text{ W}$ ) [96] a pour conséquence l'obtention d'un film amorphe à partir de  $\text{TiCl}_4$ . Néanmoins, un tel dispositif permet l'obtention d'une vitesse de croissance largement supérieure à celle rencontrée en CVD conventionnelle ( $9 \mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$  contre  $0.25 \mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ ).

selon [49]). A plus haute puissance (300 W) et avec l'utilisation du TTIP [97], il est nécessaire de chauffer le substrat à 300 °C pour obtenir un dépôt cristallin (Figure 1-18).

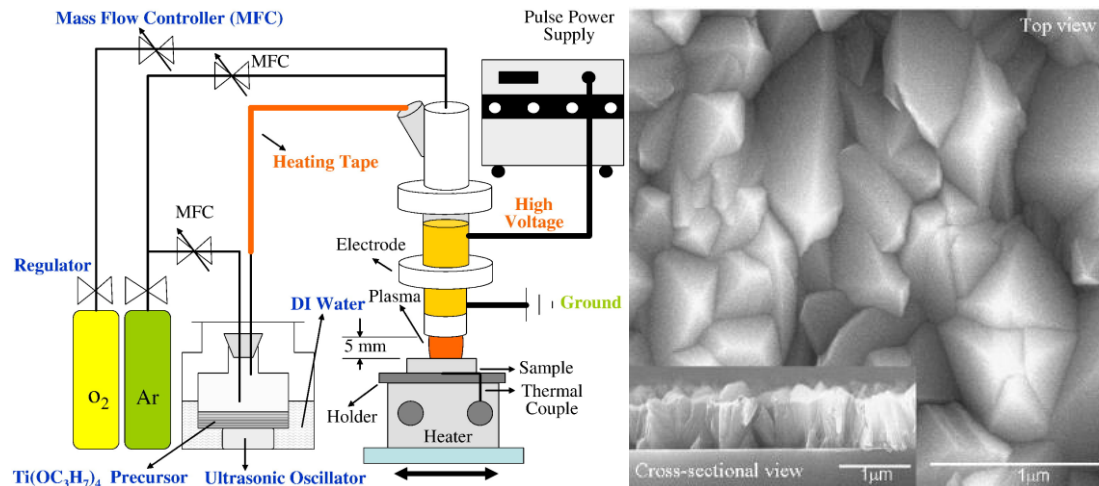


Figure 1-18: Dispositif expérimental et cliché SEM d'un dépôt d'anatase à 300 °C obtenu avec du TTIP [97]

En géométrie coaxiale à une puissance de 100 W, l'utilisation du  $TiCl_4$  [94] donne lieu à des dépôts fractals composés d'anatase et de rutile alors que ceux-ci sont amorphes avec le TTIP [99]. Ces dépôts sont semblables à ceux obtenus par Goosens *et al.* [10] en CVD conventionnelle avec  $TiCl_4$  et TTIP (voir Figure 1-19). Huang *et al.* [100] (qui ont eux aussi obtenu ces structures mais à basse pression) supposent qu'il s'agit de très fines particules (quelques nanomètres) formées en phase gazeuse et que leur diffusion à la surface du substrat provoquerait la formation de ces structures en forêt. Ainsi, il semblerait que le  $TiCl_4$  soit plus réactif que le TTIP du fait de l'importance des réactions en phase gazeuse (structures fractales) et qu'il permette l'obtention d'une phase cristalline dans un milieu moins réactif qu'il ne le faut avec le TTIP.

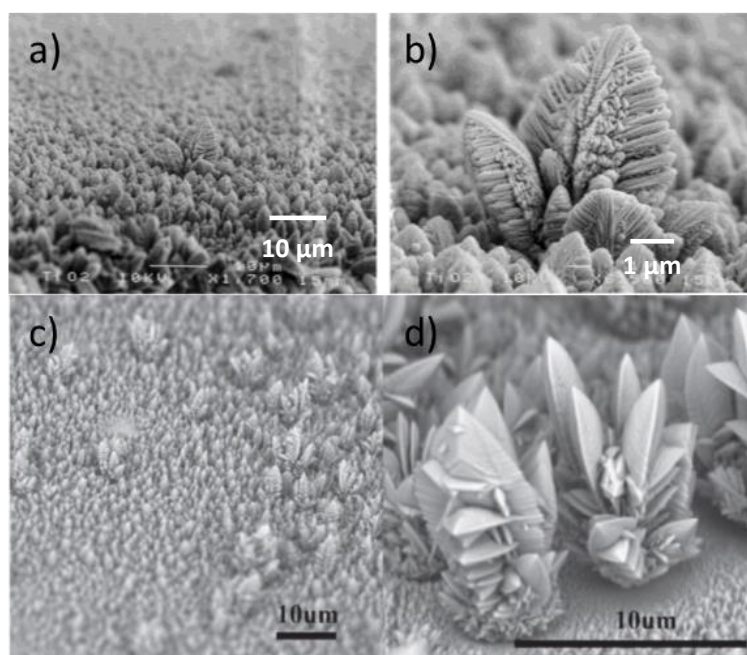


Figure 1-19: Comparaison des clichés SEM obtenus par a) et b) Goosens et al. [10] et c) et d) Wang et al. [94]

En introduisant le précurseur (TTIP [101] et un chélate [102]) dans la post-décharge d'une DBD en configuration cylindrique coaxiale, les dépôts obtenus sont amorphes et nécessitent une température de substrat d'au moins 550 K pour devenir cristallins.

#### 1.5.2.1.3. Récapitulatif sur l'utilisation des DBD pour le dépôt de $\text{TiO}_2$

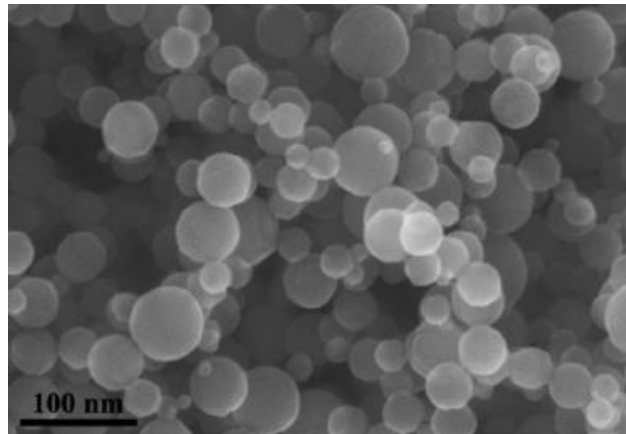
En géométrie cylindrique, il semble que le  $\text{TiCl}_4$  soit plus approprié que le TTIP en vue de l'élaboration de dépôts de  $\text{TiO}_2$  cristallins. 100 W suffisent à l'obtention de rutile avec ce précurseur et 30 W pour des vitesses de croissance 36 fois supérieures à la CVD conventionnelle. L'introduction du précurseur dans la décharge paraît essentielle à l'obtention de tels résultats.

Enfin, en géométrie planaire, il semblerait que l'utilisation d'un champ électrique important puisse avoir un effet bénéfique sur la cristallinité des dépôts obtenus.

#### 1.5.2.2. Plasmas micro-ondes et à décharge d'arc

Dans des plasmas à plus haute densité électronique (micro-onde [103, 104] et décharge d'arc [105]), l'introduction du précurseur ( $\text{TiCl}_4$  et TTIP) dans la décharge donne lieu à la formation de poudres due à la forte réactivité et aux températures élevées qui y sont rencontrées (Figure 1-20). Ces poudres sont cristallines (anatase et/ou rutile) et formées de nanocristaux de 20 à 100 nm de diamètre. Ainsi, l'introduction du précurseur dans la décharge d'une DBD peut être intéressante pour la croissance d'une couche mince mais

conduit à la formation de poudres indésirables dans des configurations plasma à plus haute densité électronique.



*Figure 1-20: Poudre formée de nanocristaux d'anatase et de rutile obtenus par une source plasma micro-ondes [104]*

### 1.5.3. Conclusion

En conclusion, l'utilisation des plasmas en CVD permet de diminuer les températures nécessaires à l'obtention de phases cristallines en comparaison de la CVD conventionnelle mais aussi d'augmenter notablement les vitesses de dépôt. Le  $\text{TiCl}_4$  semble être le précurseur le plus intéressant mais les inconvénients dus à sa manipulation (voir 1.3.1) sont trop importants pour permettre de l'utiliser à moindre coût dans un cadre industriel, l'utilisation du TTIP est donc privilégiée. Le TIPO, précurseur qui présente l'avantage de posséder 6 atomes d'oxygène et de donner des résultats intéressants dans la littérature [71], est un précurseur encore jamais utilisé en PACVD et en CVD assistée par post-décharge d'après la littérature.

## 1.6. Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons présenté les propriétés physicochimiques du  $\text{TiO}_2$  et de ses phases allotropiques, anatase et rutile. Le phénomène de photocatalyse a ensuite été abordé afin de détailler l'ensemble des mécanismes réactionnels. Avant d'explicitier les processus ayant lieu au cours d'un dépôt chimique en phase vapeur ainsi que l'état de l'art de ce procédé sous vide et à la pression atmosphérique, les propriétés de deux familles de précurseurs CVD ont été précisées. Le TTIP est le précurseur le plus utilisé (avec le  $\text{TiCl}_4$ ) et peut servir de précurseur référence à la compréhension des mécanismes réactionnels, alors que le TIPO n'a jamais été étudié ni en CVD classique (il a été étudié en AA-MOCVD) ni en

CVD assistée par plasma ou par post-décharge. Enfin, l'état de l'art de ce dernier procédé a été dressé avec une liste très complète des publications traitant du dépôt de  $\text{TiO}_2$ .

Nous allons maintenant présenter, dans le deuxième chapitre, le dispositif expérimental utilisé au cours de cette thèse ainsi que les différentes méthodologies d'analyses mises au point.

## *Chapitre 2: Dispositif expérimental et méthodes d'analyse*

Le dispositif plasma utilisé dans le cadre de cette thèse est le système ULS® développé par AcXys Technologies. Cette technologie consiste en l'application d'une haute tension entre deux électrodes, en géométrie cylindrique, permettant la création d'un arc électrique au sein d'un flux de gaz plasmagène (Figure 2-1). Cette cascade électronique a pour conséquence l'ionisation et l'excitation des espèces du gaz. Celles-ci ont un temps de vie plus ou moins long, dépendant de la nature de l'espèce, de la pression et de la température. Elles réagissent en post-décharge (en aval de l'arc) avec les molécules du précurseur, permettant le dépôt des produits de réaction en surface du substrat.

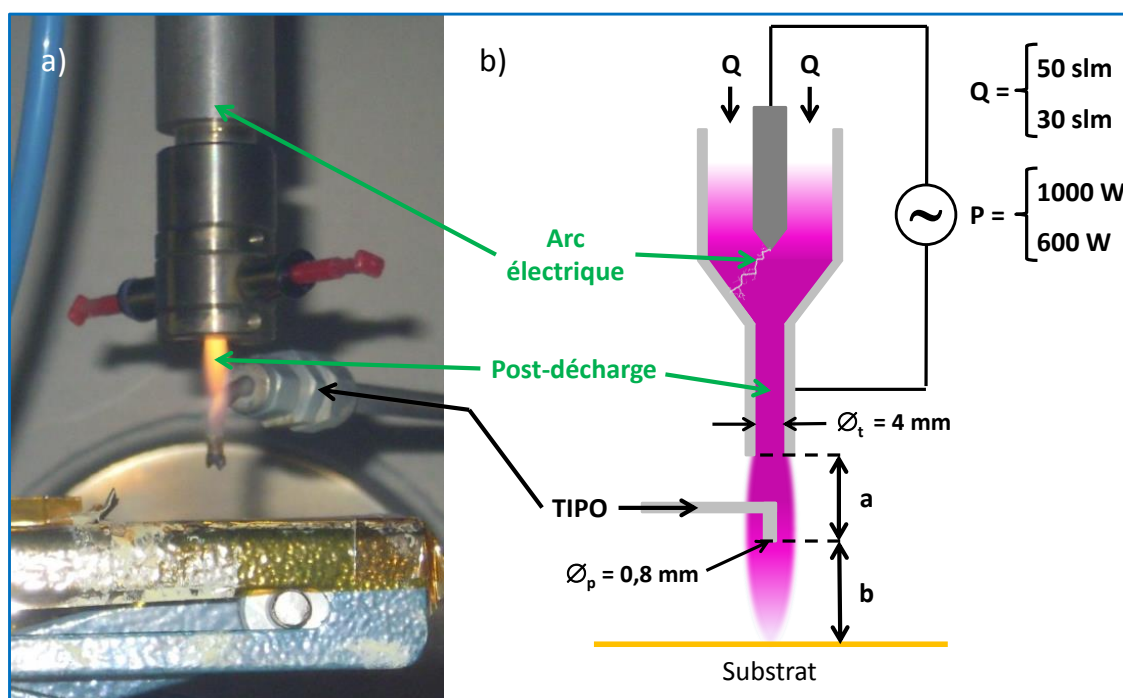


Figure 2-1: a) Photographie et b) schéma explicatif du dispositif

## 2.1. Description du montage

Le montage expérimental peut se décomposer en trois parties : la partie relative à la distribution de puissance électrique avec la génération du plasma, la partie relative à l'injection du précurseur et la partie relative au substrat.

### 2.1.1. Partie électrique et génératrice du plasma

Cette partie se compose principalement du générateur et des deux électrodes (une en Hafnium et une en acier inoxydable). Deux générateurs (600 et 1000 W, puissance fixe) ont été utilisés durant ce travail de thèse. Ces générateurs développés par le constructeur AcXys

Technologies®, sont basés sur le concept d'un générateur de tension fonctionnant en courant alternatif à une fréquence de 100 kHz. La caractérisation électrique du générateur 1000 W Figure 2-2 a été établie au moyen d'une sonde haute-tension et d'une sonde de courant à effet Hall pour un flux de N<sub>2</sub> de 50 nlm. La tension maximale atteinte est comprise entre 700 et 1500 V, l'intensité maximale entre 1,6 et 2,5 A. Enfin, la puissance instantanée maximale délivrée varie entre 1300 et 2300 W.

En plus de la fréquence propre du signal électrique, on constate une évolution des paramètres électriques sur des périodes plus importantes. Cela s'explique par le soufflage de la décharge qui entraîne un allongement de l'arc et donc une augmentation de la tension lors de son déplacement sur l'électrode. Au cours de cette phase, l'intensité diminue mais la puissance instantanée augmente de façon importante. Après avoir atteint une longueur critique en moyenne au bout de 200 µs, l'arc « claque » et se réamorce sur une longueur plus courte.

La puissance moyenne délivrée par le générateur, calculée sur une durée grande devant celle de l'allongement de l'arc, est d'environ 900 W (relativement proche des 1000 W annoncés).

Les caractéristiques électriques de la torche 600 W n'ont pas été mesurées mais selon le constructeur, elles sont similaires à celles de la torche 1000 W.

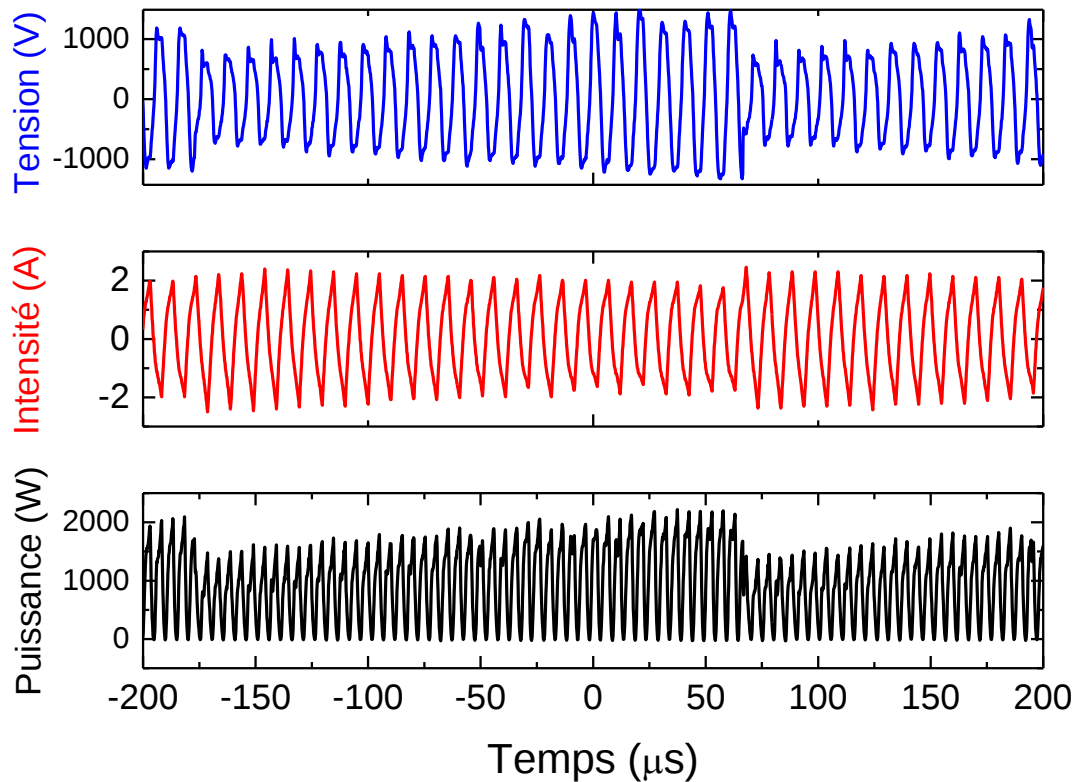


Figure 2-2: Tension, intensité et puissance mesurées en fonction du temps entre l'électrode de haute tension et l'électrode de masse pour la torche 1000 W

Par la suite, on donnera aux trois conditions expérimentales testées, les chiffres 1, 2 et 3 pour :

- « 1 », l'utilisation du générateur 1000 W avec un flux d'azote de 30 nlm,
- « 2 », pour 1000 W et 50 nlm,
- « 3 », pour 600 W et 30 nlm.

En sortie de la torche dans l'atmosphère air de l'enceinte, le jet constitué du flux d'espèces réactives s'effectue au travers d'une buse de 4 mm de diamètre interne. Selon la condition expérimentale et le temps de vie des espèces radiatives, la longueur visible de la post-décharge varie de quelques centimètres à plus de dix centimètres après la sortie de la buse et c'est dans cette zone que le précurseur est introduit. Il est à noter qu'aucune espèce ionisée dérivée de l'azote n'a pu être détectée par Spectroscopie d'Emission Optique (SEO) tout au long de cette post-décharge et quelle que soit la condition expérimentale utilisée.

### 2.1.2. Partie injection du précurseur

Le précurseur utilisé dans cette étude est le Titanium bis(acétylacetonate) diisopropoxyde, appelé TIPO. Il est transporté depuis le système d'injection (voir paragraphe 2.3, Partie injection du précurseur) vers la post-décharge par un flux d'azote de 5 nlm. Il est alors introduit par le biais d'un tube en acier inoxydable de 0,8 mm de diamètre, induisant une vitesse de précurseur comprise entre 150 et 200 m·s<sup>-1</sup>. Dans toute la suite de l'étude, la distance entre la sortie de la buse et l'injection du TIPO dans la post-décharge est appelée distance *a* et la distance entre l'injection du TIPO et le substrat est appelée distance *b* (voir Figure 2-1 b)).

### 2.1.3. Partie substrat

Le dépôt est réalisé à la surface d'un substrat de silicium de 500 microns d'épaisseur (orientation cristalline (100)). Du fait de la géométrie de la torche, le dépôt est circulaire et il présente des irisations annulaires du fait de l'évolution de son épaisseur du centre vers l'extérieur. Au centre, on distingue une zone homogène sur 5 mm de diamètre, trop petite en taille pour pouvoir réaliser l'ensemble des analyses de surface prévues. Ainsi, on a choisi d'effectuer les dépôts en dynamique sur une bande d'approximativement 5 cm de longueur. Pour cela, une table se déplaçant dans un plan perpendiculaire à la direction de la post-décharge fait office de porte-substrat. Cette table XY, comme nous l'appellerons par la suite, possède une vitesse de déplacement réglable selon deux axes orthogonaux de quelques millimètres par minute à quelques centimètres par seconde.

Dans toute la suite de l'étude, les dépôts sont effectués sur un substrat d'approximativement 50 mm × 20 mm par passages successifs sur un même axe à la vitesse de 2,5 mm·s<sup>-1</sup>. Afin d'obtenir un dépôt homogène sur toute la longueur du substrat, chaque passage débute et finit 10 mm avant et après le bord du substrat. Les dépôts sont ainsi obtenus par passages successifs au-dessus d'un même point, de 8 à 32 passages. Ainsi, la durée d'un dépôt varie de 2 min 25 s à 9 min 40 s.

## 2.2. Caractérisation de l'échauffement du substrat pendant le dépôt

### 2.2.1. Dispositif utilisé

Un des objectifs principaux de ce travail est le dépôt de  $\text{TiO}_2$  photocatalytique à la pression atmosphérique en induisant un faible échauffement du substrat. Afin d'avoir une estimation de l'élévation de la température du substrat pendant le dépôt, des mesures sont réalisées sur un système modèle. Un thermocouple de type K est placé au cœur d'une plaque d'aluminium de dimension 20 mm × 50 mm × 5 mm, voir Figure 2-3. L'épaisseur de la plaque d'aluminium est bien plus importante que celle des substrats de silicium utilisé (500 microns), mais il est nécessaire d'avoir une épaisseur suffisante pour pouvoir placer correctement le thermocouple. Ainsi, la température mesurée est celle du cœur de la plaque et non celle de la surface du substrat de silicium.

Pour optimiser la mesure de la température du substrat (*i.e.* limiter l'écart de température entre la surface et le cœur de la plaque), la plaque d'aluminium a été isolée thermiquement : les fuites thermiques par conduction, convection et rayonnement ont été limitées au maximum par l'emploi d'isolants thermiques tout autour. Ainsi, la plaque présente-t-elle des gradients thermiques suffisamment faibles pour que nous puissions considérer par la suite, que la mesure du thermocouple indique la température moyenne de la plaque d'aluminium. Aussi, le contact entre le thermocouple et la plaque d'aluminium n'est pas parfait, c'est pourquoi le thermocouple a été enrobé de pâte thermique afin de limiter le déphasage thermique. Du fait de la croissance du dépôt par passages successifs de la torche, la température en un point donné de la surface du substrat est en régime transitoire tout au long du traitement. Elle évolue en fonction du nombre de passages de la torche et de la perte de chaleur. Au niveau du thermocouple, seule la conduction est responsable de la diminution de température, le rayonnement étant négligeable aux températures où l'on travaille. Ainsi, les variations de température sont plus importantes en surface du substrat qu'en profondeur. Il est donc nécessaire de limiter au maximum ce déphasage (temporel) thermique afin d'obtenir en régime transitoire la température de cœur la plus proche possible de la température de surface du matériau. Le déphasage thermique est de l'ordre de :

$$\tau \sim \frac{e^2}{D}$$

avec  $e$  l'épaisseur du matériau et  $D$  la diffusivité thermique. La diffusivité thermique de l'aluminium est de  $9,7 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  [106]. Pour une plaque de 5 mm d'épaisseur, le déphasage thermique est inférieur à la seconde. Concernant la pâte thermique, pour 1 mm d'épaisseur, le déphasage thermique est de l'ordre de la seconde. Il faut alors comparer ce temps de déphasage avec le temps de dépôt (voir section suivante).

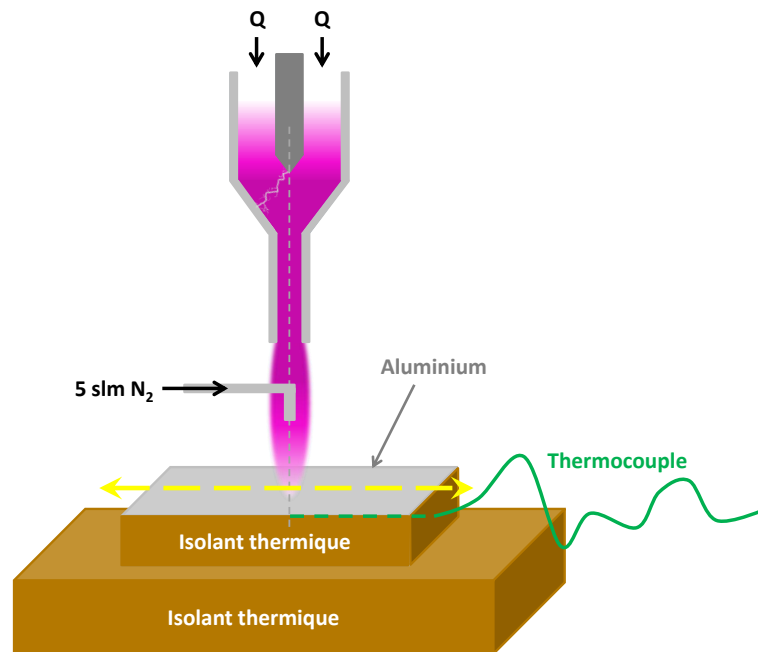


Figure 2-3: Schéma descriptif du dispositif de mesure de température du substrat

### 2.2.2. Méthodologie

Afin de déterminer au mieux l'évolution de la température en surface du substrat pendant le dépôt, on se place dans des conditions expérimentales telles que l'on ait :

- Le début et la fin de chaque passage approximativement 10 mm au-delà des bords de la plaque d'aluminium,
- Un flux de 5 nlm à 50 °C (voir paragraphe 2.3 Partie injection du précurseur) provenant du tube d'injection placé à 5 mm de la surface du matériau (cette distance a peu d'influence sur la température au cœur du matériau).

Puis l'on mesure la température de la plaque d'aluminium en fonction des paramètres suivants :

- nombre de passages,
- distance  $a + b$  (correspondant à la distance entre la sortie de la torche et le substrat),

- puissance du générateur  $P$  (1000 W ou 600 W),
- flux d'azote dans la post-décharge  $Q$  (50 nlm ou 30 nlm).

Lors de chaque passage, on note la température maximale rencontrée. On relève la température au cœur de la plaque d'aluminium, que l'on assimilera par la suite à la « température du substrat ». La durée d'un passage est approximativement de 35 s tandis que le déphasage thermique induit par la plaque d'aluminium et la pâte thermique est de l'ordre de la seconde seulement. La température mesurée peut donc être approximée à celle de la température de surface à un passage donné en régime transitoire et en régime permanent (voir Figure 2-4). Néanmoins, l'incertitude découlant de cette approximation est délicate à calculer, la température réelle n'étant pas connue. Néanmoins, l'incertitude sur la répétabilité de la mesure de la température est quant à elle de 10 K.

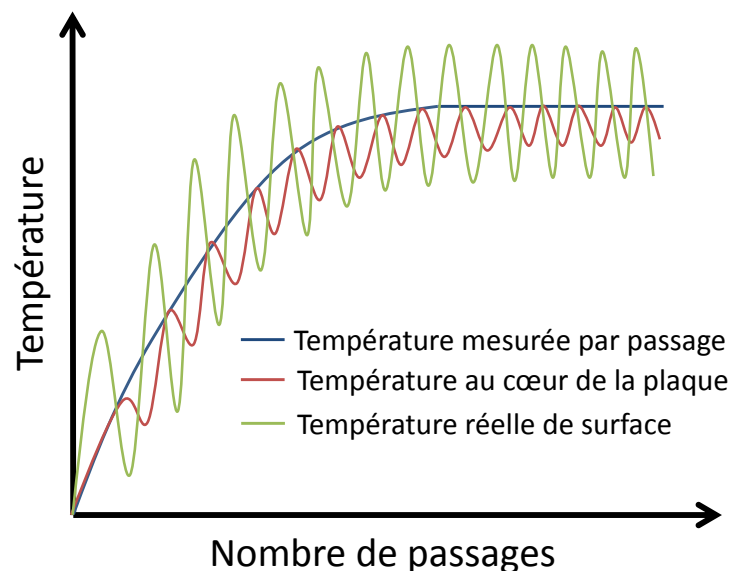


Figure 2-4 : Schéma traduisant l'évolution des températures mesurées par passage, au cœur de la plaque et de surface

### 2.2.3. Résultats

La Figure 2-5 a) présente l'évolution de la température du substrat en fonction du nombre de passages en condition 1 (1000 W ; 30 nlm) pour plusieurs distances  $a + b$  (distance sortie de torche substrat). On s'aperçoit tout d'abord que dans chacun des cas, la « température maximale » est quasiment atteinte au bout de 32 passages. On appellera par la suite « température maximale » la température obtenue au bout de 32 passages. Aussi, 90 % de cette température maximale est atteint au bout de 8 passages dans chacun des cas. Enfin,

on remarque que la température maximale diminue à mesure qu'on éloigne le substrat de la torche, passant de 640 K à 20 mm à 500 K à 50 mm de distance.

La Figure 2-5 b), représente l'évolution de la température maximale en fonction de la distance  $a + b$  et de la condition expérimentale étudiée. A distance  $a + b$  donnée, la température est plus importante en se plaçant en condition 1 (1000 W 30 nlm) qu'en condition 2 (1000 W 50 nlm) et 3 (600 W 30 nlm). Ainsi, pour la suite de l'étude et pour toutes les distances, on aura :

$$T_1 > T_2 > T_3$$

Les températures de substrat rencontrées au cours de cette étude s'échelonnent de 420 K à 650 K.

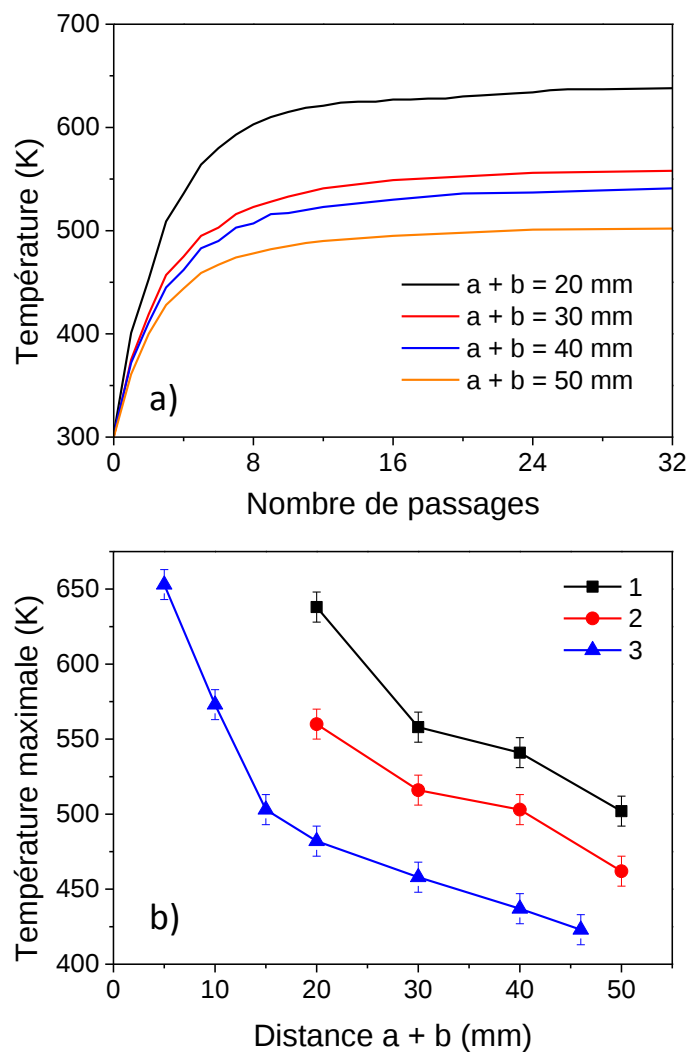


Figure 2-5: a) Evolution de la température du substrat en fonction du nombre de passages et de la distance entre la sortie de la torche et le substrat (distance  $a + b$ ) pour la condition expérimentale 1 et b) évolution de la température maximale obtenue en fonction de la distance  $a + b$  et de la condition expérimentale

### 2.3. *Partie injection du précurseur*

Au cours de cette thèse, plusieurs précurseurs et systèmes d'injection ont été expérimentés. Côté précurseurs, TIPO et TTIP ont donné lieu aux meilleurs résultats, mais seuls les résultats obtenus avec le TIPO sont développés dans ce manuscrit de thèse (les résultats obtenus avec le TTIP ont fait l'objet d'une publication, disponible en annexe de ce manuscrit de thèse).

En effet, bien que plus délicat à introduire dans la post-décharge, le TIPO a présenté des résultats en termes de photocatalyse plus prometteurs que le TTIP, nous incitant à le choisir pour étudier les propriétés photocatalytiques des couches réalisées.

Toutefois, les inconvénients expérimentaux liés à l'utilisation du TIPO sont d'être :

- Disponible uniquement en solution dans de l'isopropanol (représentant 25 % en poids) et donc impossible à injecter par bulleur,
- Trop visqueux pour être nébulisé par ultrasons,
- Faiblement volatil en dessous de 100 °C (valeurs non disponible dans la littérature) ce qui induit un faible débit de précurseur possible.

Aucun des systèmes d'injection acquis au cours de cette étude n'a permis de répondre aux trois critères énoncés ci-dessus (pas un bulleur, pas de nébulisation et gamme de débits autorisés très faible). Cependant, le système de Contrôle Evaporation Mélange (CEM) développé par Bronkhorst® (Figure 2-6) satisfait à deux de ces critères. Il s'agit d'un système pour lequel le débit de précurseur est contrôlé par un débitmètre liquide de type Coriolis (voir description sur le site web [www.bronkhorst.com](http://www.bronkhorst.com)). Le mélange liquide TIPO-isopropanol est introduit dans une chambre avec un gaz vecteur. Ce mélange est chauffé pour évaporer les liquides de manière à pouvoir amener le tout sous forme gazeuse en post-décharge.



Figure 2-6: Principe du CEM (Contrôle Evaporation Mélange)

Cependant, même en travaillant avec le débit de solution liquide {précurseur + isopropanol} le plus faible ( $0.5 \text{ g.h}^{-1}$ ) et le débit de gaz porteur le plus élevé ( $10 \text{ nlm}$ ), la pression partielle en TIPO reste supérieure à sa pression de vapeur saturante de sorte qu'il se condense dans les lignes. Même en travaillant au maximum de la température acceptable par le CEM, soit  $200^\circ\text{C}$ , et avec le débit minimal de mélange TIPO-isopropanol ( $0,5 \text{ g.h}^{-1}$ ), la condensation du précurseur s'observe facilement. Par ailleurs, l'isopropanol du mélange en amont de la chambre de vaporisation, se transforme déjà en partie en gaz, certainement en raison des gradients thermiques, laissant une « pâte » de TIPO qui bouche les capillaires du CEM. La littérature [103] montre qu'en général, les utilisateurs choisissent une dilution dans l'isopropanol bien plus importante que la nôtre afin de permettre l'injection du TIPO dans une enceinte de dépôt. Mais ce choix, que nous avons testé, s'avère être rédhibitoire pour une raison simple : le mélange TIPO-isopropanol démixte pour des pourcentages massiques supérieurs à 30 % en isopropanol. Cette difficulté est passée sous silence dans les articles dont on s'est inspirés. Or l'effet de démixtion est désastreux sur le contrôle du débit du précurseur. Ainsi, on a opté pour une concentration plus élevée, ce qui s'est traduit par une condensation de TIPO dans les lignes d'alimentation.

La condensation en aval du CEM est donc inévitable avec les moyens que nous avons mis en œuvre. Partant de ce principe, il a été nécessaire de mettre au point une méthodologie qui a permis de limiter l'incertitude sur le débit de précurseur entrant dans la post-décharge et

ainsi d'assurer une reproductibilité correcte des dépôts réalisés. Cette méthodologie est la suivante.

La température d'ébullition de l'isopropanol est de 82,5 °C. En ne chauffant la chambre d'évaporation qu'à 60 °C, on limite les gradients thermiques en amont, ce qui permet de ne pas évaporer l'isopropanol du mélange avant l'introduction du mélange dans la chambre d'évaporation. Simultanément, le débit de TIPO a été fixé à son minimum possible, soit 0,5 g·h<sup>-1</sup>. Néanmoins, même ainsi, et comme on l'a expliqué, la condensation du TIPO se produit dans les capillaires du CEM. Ainsi, en sortie voit-on apparaître des gouttes de TIPO poussées par le flux de N<sub>2</sub> (fixé à 5 nlm). En plaçant un réservoir en sortie du CEM, il est possible de recueillir ce liquide afin qu'il ne soit pas transporté dans les lignes. Un réservoir d'appoint a donc été ajouté, constitué d'un tube en acier inoxydable de 6 mm de diamètre externe et d'un bouchon de type Swagelok. En aval de ce réservoir, les lignes sont chauffées sur 1 m et garantissent l'obtention d'un flux de gaz maintenu à 50 °C en sortie. Notons que l'extrémité du tube est aussi chauffée par la post-décharge, situant la température de sortie bien au-delà des 50 °C. On récupère donc dans les lignes en aval du CEM essentiellement de la vapeur de TIPO. Il s'avère qu'après plusieurs expériences successives, des gouttes de TIPO finissent tout de même par apparaître dans les lignes, conduisant à une dérive du débit de TIPO en post-décharge. Pour limiter ce phénomène, un nettoyage régulier des lignes est nécessaire. En travaillant ainsi, nous avons pu obtenir des films ayant des caractéristiques assez bien reproductibles comme nous allons l'établir.

Une série de dépôts dits de « référence » a été effectuée en dynamique selon les conditions suivantes : 600 W 30 nlm N<sub>2</sub> distance  $b = 5$  mm distance  $a + b = 30$  mm 32 passages selon la méthodologie suivante :

- Mise en route de l'extraction dans l'enceinte, du CEM et mise en place d'un papier absorbant sous l'injection dans l'enceinte,
- Obtention d'un flux continu et stable de TIPO à 0,5 g·h<sup>-1</sup> dans les lignes,
- Nettoyage des lignes à l'éthanol et/ou isopropanol et vidange du réservoir en sortie de CEM,
- Dépôts « référence » à différents temps après le nettoyage des lignes,
- Mesure de l'épaisseur des couches minces obtenues par MEB (voir paragraphe 2.6.3.1).

Les résultats donnent une épaisseur moyenne de 105 nm avec un écart-type de 10 % autour de cette moyenne. Afin d'obtenir l'ensemble des résultats dans une gamme de  $\pm 10\%$  autour de la valeur moyenne de l'épaisseur (et non plus 68,2 % des résultats comme avec l'écart-type) il est nécessaire de retirer les résultats dont l'épaisseur se situe au-delà de ces 10 % d'erreur. Ces dépôts correspondent à ceux effectués juste après nettoyage des lignes (débit faible en TIPO) et ceux effectués longtemps après (débit important en TIPO). Ainsi, en prenant un délai d'attente après nettoyage des lignes d'au moins 5 min et une limite de temps de traitement d'environ 35 min, on contient l'ensemble des résultats concernant l'épaisseur des dépôts dans une gamme de  $\pm 10\%$  autour de la moyenne.

## 2.4. Définition des paramètres opératoires

Le dispositif expérimental utilisé comporte toute une série de paramètres opératoires qui affectent les propriétés des revêtements réalisés. Comme précisé au paragraphe 2.1.1, la torche peut fonctionner à deux puissances selon le générateur utilisé: 600 W et 1000 W. Le bilan énergétique au niveau de la décharge est le suivant :

*Energie incidente*

*= Energie thermique*

*+ Energie due aux processus inélastiques des espèces*

*+ Energie de radiation + Perte énergétique aux électrodes*

Les pertes aux électrodes étant relativement faibles, l'énergie est majoritairement transmise au gaz. De ce fait, plus le débit de gaz est faible plus l'énergie volumique (thermique et d'ionisation/excitation) du gaz est importante. Cependant, le débit de gaz ( $N_2$ ) au travers de la torche doit être supérieur à un minimum sinon l'échauffement des électrodes devient trop important (celles-ci deviennent rouges, donc atteignent approximativement 1000 K). Ce minimum de fonctionnement a été rencontré vers 25 nlm pour le générateur 1000 W et vers 18 nlm pour le générateur 600 W. En condition 1 (1000 W et 50 nlm), la post-décharge développe une énergie volumique de  $2 \text{ kJ}\cdot\text{L}^{-1}$  et de  $1,2 \text{ kJ}\cdot\text{L}^{-1}$  dans les conditions 2 et 3. Puissance et flux de  $N_2$  dans la post-décharge seront étudiés au chapitre 3.

Quelques mesures de spectrométrie d'émission optique ont pu être effectuées avec le générateur 1000 W à 50 nlm de  $N_2$ . Seules les systèmes d'émission  $NO \beta$ ,  $NO \gamma$ , le second système positif de l'azote ( $N_2$  SPS) et le premier système positif de l'azote ( $N_2$  FPS) ont pu être observés. L'évolution des trois premiers systèmes est présentée Figure 2-7. On peut constater que l'intensité des trois transitions varie de plusieurs ordres de grandeurs tout au

long de la post-décharge. L'intensité des deux systèmes NO  $\beta$  et NO  $\gamma$  passe par un maximum aux alentours de 5 mm après la sortie de la torche car l'oxygène, issu uniquement de l'atmosphère de l'enceinte, met un certain temps à diffuser au sein de la post-décharge.

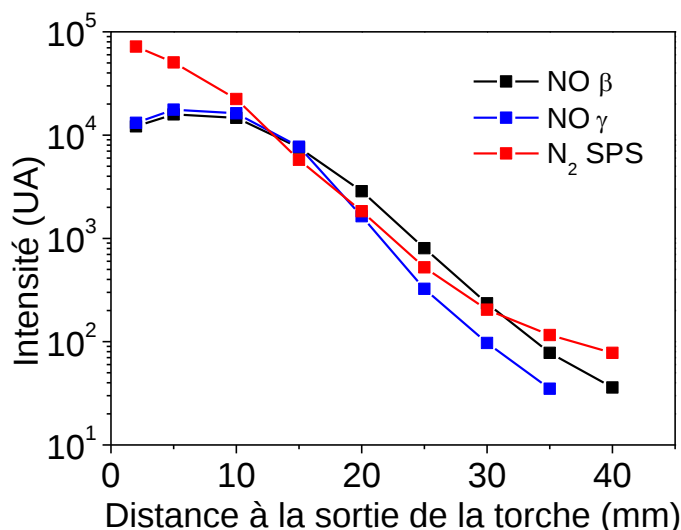


Figure 2-7: Evolution de l'intensité des espèces radiatives NO  $\beta$ , NO  $\gamma$  et N<sub>2</sub> SPS en fonction de la distance à la sortie de la torche

Enfin, de la façon d'injecter le précurseur, vont dépendre les propriétés du revêtement déposé. La distance entre la sortie de torche et l'injection du précurseur dans la post-décharge (distance  $a$ ) influe sur la quantité d'énergie volumique au niveau de l'injection. Couplé à la distance entre le point d'injection et le substrat (distance  $b$ ), on obtient la quantité d'énergie acquise par le précurseur au cours de sa résidence dans la post-décharge avant d'atteindre le substrat. Seulement, cette quantité dépend elle aussi de la vitesse des espèces au cours de la résidence et donc du flux de gaz porteur, de la section de passage et de la température du mélange. Comme précisé en paragraphe 2.1.2 et pour simplifier l'étude, ces trois derniers paramètres sont fixés et seuls  $a$  et  $b$  vont être étudiés au cours du chapitre 4.

## 2.5. Développement du dispositif expérimental : diminution de la quantité de poudres formées

La majeure partie du travail de thèse a été consacrée au développement du dispositif expérimental dans l'optique de réduire la quantité de poudres formées. En effet, la très grande réactivité de la torche en post-décharge induit une quantité considérable de

poudres, phénomène rédhibitoire quant à l'obtention d'un dépôt de bonne qualité. Ainsi, les paramètres suivants se sont avérés essentiels dans cette entreprise :

- Réduction de la quantité de précurseur introduite. En effet, selon la formule :

$$\frac{dN}{dt} = 1/2 \beta N^2$$

où  $N$  désigne le nombre de particules par unité de volume à un instant donné et  $\beta$  la fréquence de collision des particules en  $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ , plus le débit en précurseur est important, plus la décomposition en phase gaz est importante et plus l'agglomération est rapide. Il est donc souhaitable de réduire le débit de précurseur sans que cela n'affecte la vitesse de dépôt qui est d'autant plus grande que la concentration en précurseur est élevée. Il faut donc se placer idéalement en-deçà du débit auquel les poudres commencent à apparaître. Cependant, la limite basse du débit de précurseur permise par le CEM est de  $0.5 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1}$ , valeur ne permettant pas d'atteindre ce point idéal de fonctionnement. Ce débit a donc dû être fixé à cette valeur limite et conservé tout au long de l'étude.

- Le dépôt sur un substrat en mouvement (dynamique) présente plusieurs avantages :
  - Limiter le temps de traitement en un point donné et ainsi limiter la quantité d'agglomérats présents en surface (mais aussi l'épaisseur de couche mince sous ces agglomérats).
  - Limiter l'échauffement du substrat en un point donné.
  - Obtenir un dépôt homogène sur une ligne, ce qui permet d'effectuer différentes analyses en différents points du dépôt.
- Une faible densité d'énergie en post-décharge et plus particulièrement au niveau de l'injection du précurseur limite la formation des poudres. Néanmoins, ceci a des répercussions sur l'activité photocatalytique du dépôt et est un des sujets d'étude majeurs des chapitres 3 et 4.
- Le précurseur utilisé influe notablement sur la synthèse des poudres. Le TIPO s'est avéré être moins réactif vis-à-vis de la post-décharge que le TTIP, conduisant ainsi à des cinétiques plus faibles mais mieux contrôlables pour une activité photocatalytique comparable. De plus, la réaction d'hydrolyse du TTIP dans l'atmosphère de laboratoire à 30 % d'humidité relative est extrêmement rapide (du

même ordre que celle obtenue avec la post-décharge comme on a pu le montrer, cf annexe) conduisant à interprétations délicates.

Ainsi, il a été nécessaire de limiter la synthèse et l'agglomération lors du dépôt, ce qui a nécessité d'en comprendre les mécanismes.

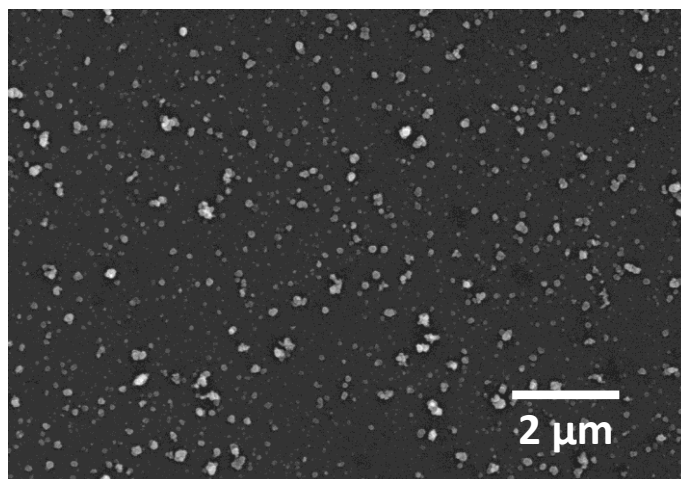
## **2.6. Techniques d'analyse utilisées**

### **2.6.1. Analyse d'images**

Du fait qu'une large partie des dépôts soit constitué d'agglomérats, il a été nécessaire de mettre une méthode quantitative pour étudier cette caractéristique des couches, pour cela, on a eu recours à un logiciel d'analyse d'images, ImageJ (développé par les *National Institutes of Health* des Etats-Unis). Afin d'obtenir une reproductibilité dans les résultats obtenus par cette caractérisation et ainsi de rendre cette analyse la plus précise possible, une méthodologie spécifique a été développée. L'objectif est de pouvoir corréliser cliché MEB et analyse d'image pour l'ensemble des tailles d'agglomérats rencontrés et pour l'ensemble des dépôts effectués, de rendre compte des écarts possibles entre la réalité et l'analyse et enfin d'évaluer la reproductibilité de cette méthode de caractérisation sur un même échantillon.

#### **2.6.1.1. Principe de la méthode**

L'analyse d'image s'effectue à partir d'images obtenues au moyen d'un Microscope Electronique à Balayage (MEB) à un grossissement de  $\times 10\,000$  (Figure 2-8) avec une tension d'accélération des électrons de 10 kV sur un appareil Hitachi SU-70 doté d'un canon à émission de champ. Les échantillons sont préalablement revêtus d'un film de platine de quelques nanomètres d'épaisseur, afin de limiter les effets de charge du dépôt. Un tel grossissement a été choisi car il correspond à la meilleure échelle trouvée pour la caractérisation de la distribution des agglomérats. Néanmoins, du fait de la résolution des images MEB à cette échelle (10 nm) et de la formation dans la couche mince de structures « chou-fleur » qui, vues de dessus, sont semblables à des agglomérats, il a fallu choisir une taille minimale de 50 nm en dessous de laquelle il n'était plus possible de distinguer avec assurance couche mince et agglomérats. Ainsi, les objets de moins de 50 nm ne seront pas considérés comme des agglomérats dans la suite de l'étude mais comme partie intégrante de la couche elle-même.



*Figure 2-8: Cliché MEB d'un dépôt vu de face à x10k avant traitement d'image*

Le traitement d'une image repose sur le principe de l'application d'un seuil (fonction *Threshold* d'ImageJ) de niveau de gris au-dessus duquel tout pixel est considéré blanc (niveau de gris = 255) et en-dessous duquel tout pixel est considéré noir (niveau de gris = 0). Cette fonction binaire permet de différencier clairement agglomérats et couche mince jusque dans la limite définie précédemment. Même si au cours des chapitres 3 et 4 nous verrons qu'une telle distinction peut prêter à discussion, celle-ci est indispensable à notre étude.

La Figure 2-9 représente l'histogramme représentant le nombre de pixels en fonction du niveau de gris de l'image précédente. Dans la majorité des clichés MEB pris au cours de cette thèse, cet histogramme présente un seul pic, le mode, traduisant une distribution unimodale des niveaux de gris dans l'image et donc une même distribution du relief en surface. Il est possible de mettre en avant les agglomérats vis-à-vis de la couche mince par l'utilisation de la luminosité et du contraste. Ainsi, en augmentant la luminosité, on décale l'histogramme vers la droite (les niveaux de gris importants) et en augmentant le contraste, on étire l'histogramme dans les deux directions (on accentue l'écart entre deux niveaux de gris). Cependant, on ne peut aller au-delà de 255 (blanc) et en-dessous de 0 (noir) sans quoi on perd de l'information (saturation). Ces deux fonctions n'ont pas été utilisées pour la méthodologie car elles ne permettent pas d'améliorer la discrimination entre agglomérats et couche mince.

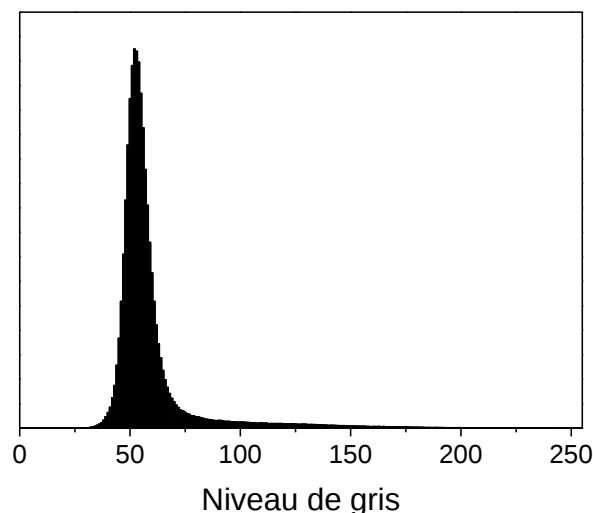


Figure 2-9: Histogramme en niveau de gris du cliché MEB présenté Figure 5

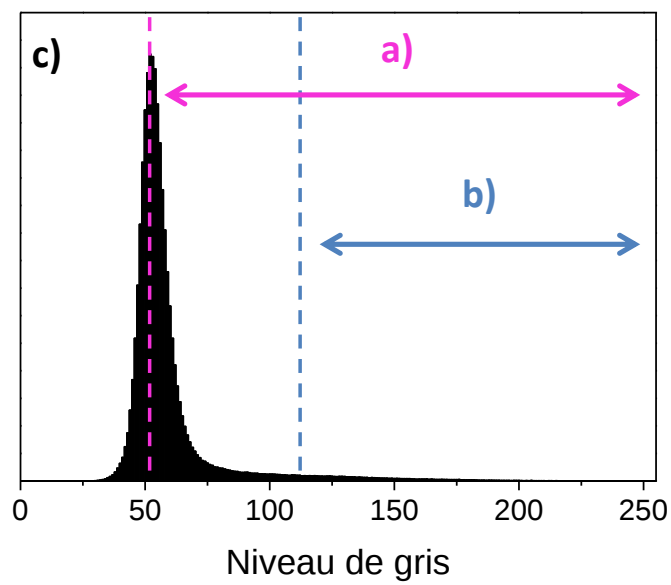
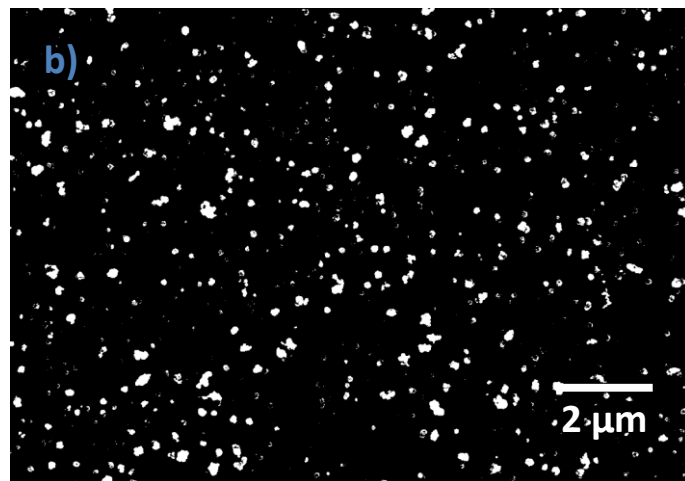
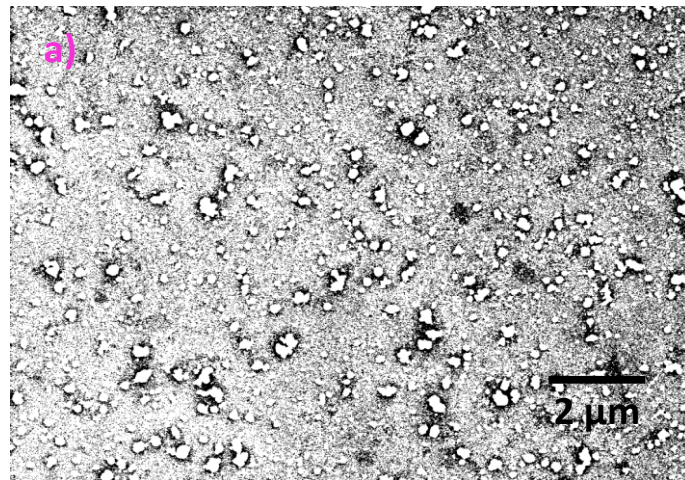
### 2.6.1.2. Définition du seuil en niveaux de gris

Pour définir le seuil en niveau de gris, on utilise la fonction *Threshold* (Seuil) du logiciel. Celle-ci permet donc de fixer un seuil de niveaux de gris différenciant ce que l'on considère comme étant des agglomérats de ce qui ne l'est pas. La détermination de ce seuil doit être reproductible sur une même image et permettre d'obtenir une mesure la plus proche possible de la réalité compte tenu de l'incertitude que l'on estime. La « réalité » ici, c'est l'œil de l'opérateur qui effectue la distinction entre agglomérats et couche mince. Figure 2-10, sont présentés deux cas extrêmes : en a) le seuil est trop bas, en b) il est trop haut. En c) est représenté l'histogramme en niveaux de gris précédent. Tout ce qui est situé à droite (niveaux de gris plus grands) que le seuil (en pointillés) devient blanc et est considéré comme des agglomérats. Le reste devient noir et est considéré comme de la couche mince. Aussi, constate-t-on en a) que la répartition des niveaux de gris n'est pas homogène :

- Les zones autour des gros agglomérats sont plus sombres,
- L'image est plus claire à gauche qu'à droite.

Ces hétérogénéités sont dues aux effets d'ombrage et d'inclinaison de l'échantillon dans le MEB. Elles peuvent induire des erreurs dans la détermination du seuil en niveaux de gris et dans la quantification des agglomérats. En effet, un agglomérat placé dans une zone d'ombre aura un niveau de gris plus faible que s'il était dans une zone homogène, ce qui peut influencer sur sa taille apparente après analyse. Si le seuil est placé trop bas, comme en b) certains agglomérats ne sont plus assez clairs – car trop petits ou situés dans des zones sombres – et n'apparaissent plus dans le décompte des agglomérats. Aussi, sur un agglomérat donné, on peut observer un gradient de niveaux de gris, ce qui peut donc

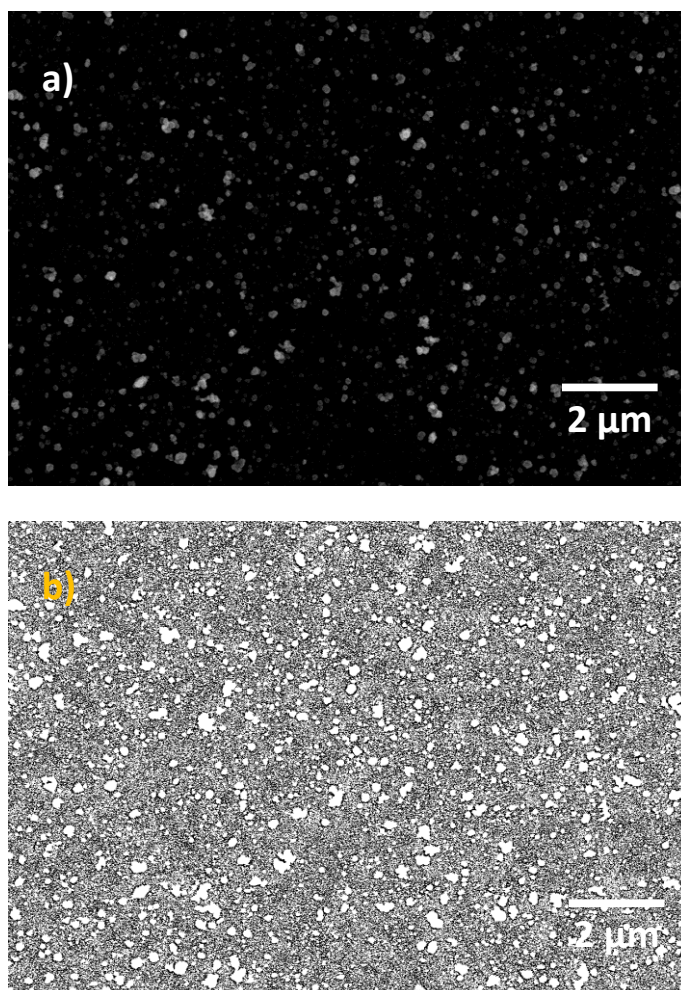
conduire, selon le seuil utilisé, à ne considérer qu'une partie de l'agglomérat après analyse d'image et non pas l'agglomérat en entier.



*Figure 2-10: Cliché MEB binaire avec seuil a) trop bas, b) trop haut et c) histogramme de la Figure 2-9 avec définition des seuils des images a) et b). Les deux flèches indiquent les niveaux de gris considérés comme agglomérats selon le seuil choisi.*

Pour éviter ces difficultés, le cliché doit être homogénéisé *via* l'opération de soustraction d'arrière-plan du logiciel (*Subtract Background*). Cette fonction permet de retirer le fond continu de l'image (souvent causé par l'inclinaison du substrat) mais aussi certains effets d'ombrage selon leur taille (plus ils sont petits, plus ils sont délicats à retirer). Son principe est parfaitement décrit en détail sur le site <http://imagejdocu.tudor.lu/>. Un rayon de paraboloïde de 5 pixels a été déterminé comme étant le meilleur compromis.

La Figure 2-11 a) correspond au cliché MEB Figure 2-8 après soustraction de l'arrière-plan. On constate alors en b) que le cliché binaire après définition d'un seuil trop bas (afin de mettre en comparaison avec la Figure 2-10 a)) est nettement plus homogène°: il n'y plus d'ombrage ou d'effet d'inclinaison du substrat. Aussi, comme l'indique le diagramme c), l'histogramme en niveaux de gris de la figure a) est décalé vers le noir. Néanmoins, l'image de la Figure 2-11 a) est désormais utilisable dans la distinction agglomérats / couche mince.



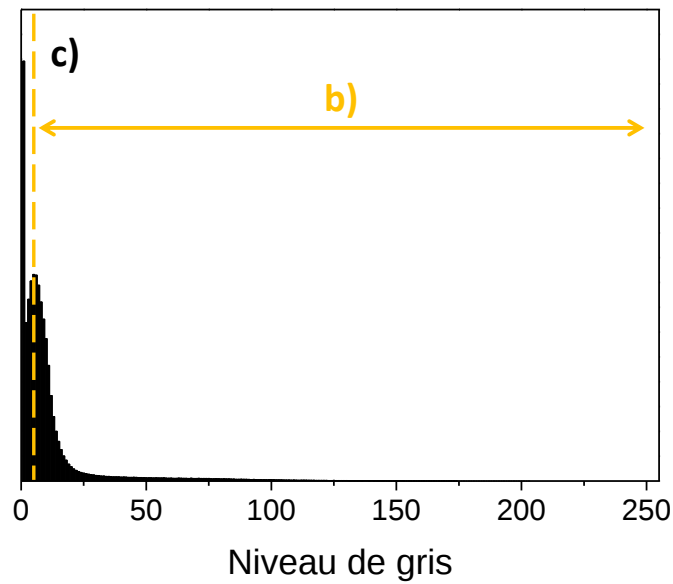


Figure 2-11: a) Cliché MEB après l'opération de soustraction de l'arrière-plan, b) cliché MEB binaire après l'opération de soustraction de l'arrière-plan et ajustement du palier de niveaux de gris trop bas, c) histogramme en niveaux de gris du cliché MEB a)

Pour ce faire, il est nécessaire de déterminer de façon répétable le palier en niveaux de gris à utiliser. L'expérience a montré que le meilleur compromis est le niveau de gris se situant à un tiers de l'intensité maximale du pic de l'histogramme (voir Figure 2-12). Ce critère fournit des résultats cohérents. En effet, si on considère que l'ajustement du palier s'effectue entre  $\frac{1}{4}$  et  $\frac{1}{2}$  de l'intensité maximale du pic de l'histogramme, on obtient au maximum un écart en termes de niveaux de gris de  $\pm 2$ , ce qui a pour conséquence une erreur de moins de 4 % sur la quantification des agglomérats.

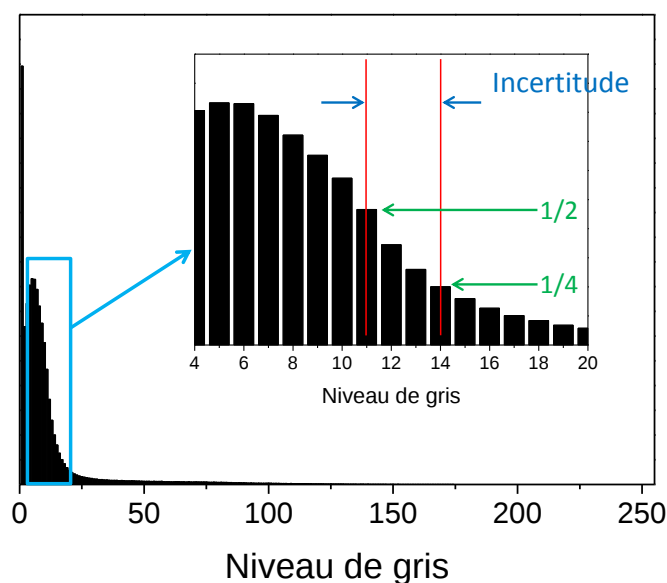


Figure 2-12: Histogramme en niveau de gris du cliché MEB présenté Figure 2-11 a)

### 2.6.1.3. Analyse des particules

Après avoir supprimé certains ilots de pixels pouvant être confondus avec des agglomérats (fonction *Open* de ImageJ) et remplacé les quelques pixels encore noirs au cœur des agglomérats par des blancs (*fill holes*), on obtient l'image finale (Figure 2-13). Certes, certains agglomérats sont plus petits, d'autres plus gros, d'autres encore séparés en 2, par rapport à l'image initiale, mais il convient de ne pas les retoucher manuellement afin d'obtenir une analyse comparable pour chaque échantillon.

A partir de cette étape, les agglomérats peuvent être analysés par la fonction *Analyse Particles* d'ImageJ. Cette fonction discrimine l'ensemble des agglomérats présents en surface et renvoie leur surface occupée, donc leur projection selon le plan du dépôt. Ensuite, il suffit de les classer par taille en termes de diamètres équivalents pour obtenir une distribution ou de sommer les aires pour obtenir la surface projetée occupée par les agglomérats en pourcentage de la surface totale de l'image. Néanmoins, et du fait de la résolution du cliché MEB, seuls les agglomérats d'un diamètre équivalent supérieur à 50 nm sont décomptés dans la distribution et dans la sommation des aires. Ainsi, pour l'échantillon précédent, obtient-on une surface projetée occupée par les agglomérats (ou  $\varnothing$ ) de 11,4% de la surface totale, soit une erreur sur la surface projetée de  $11,4 \times 4 \% = 0,4 \%$ .

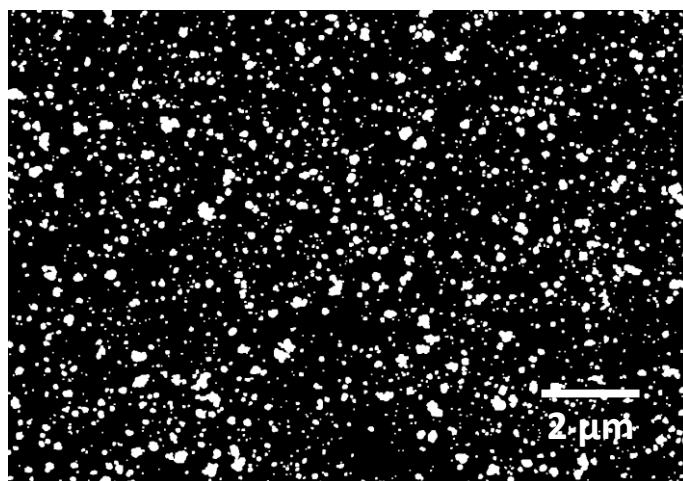


Figure 2-13: Cliché MEB binaire final

### 2.6.1.4. Comparaison avec cliché MEB initial

Afin de vérifier la conformité d'une telle méthodologie, il est nécessaire de comparer le résultat final avec le cliché MEB initial : la vérification est purement visuelle et donc légèrement soumise à subjectivité. Le résultat est présenté en Figure 2-14 et les diamètres équivalents obtenus en Tableau 2-1. Dans les deux cas, la méthode surévalue la

détermination visuelle, mais de moins de 10 %. On a au final qu'un léger décalage de la distribution en taille des agglomérats.

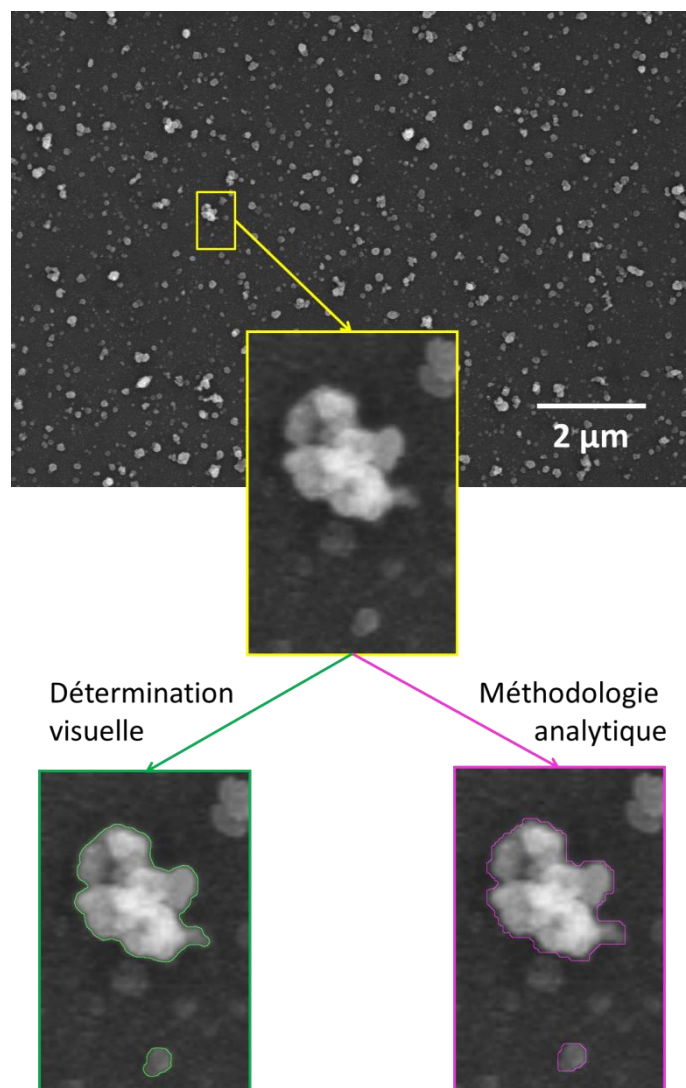


Figure 2-14 : Comparaison du résultat de la méthode d'analyse d'image avec la détermination visuelle sur deux agglomérats de tailles distinctes. Les traits verts correspondent au contour des particules déterminés par la méthode visuelle et les traits roses correspondent au contour des particules déterminés par la méthode analytique décrite. Ces contours sont chacun superposés sur l'image MEB non modifiée.

Tableau 2-1 : Diamètres équivalents des deux agglomérats par détermination visuelle et analytique

|                                              | Détermination visuelle | Méthodologie analytique |
|----------------------------------------------|------------------------|-------------------------|
| <b><math>d_{eq}</math>(gros agglomérat)</b>  | 302 nm                 | 318 nm                  |
| <b><math>d_{eq}</math>(petit agglomérat)</b> | 68 nm                  | 72 nm                   |

### 2.6.1.5. Echantillonnage

Une distribution, c'est tout d'abord un choix de classes. Dans notre cas, le choix s'effectue en termes de diamètres équivalents (plus représentatifs que la surface projetée d'un agglomérat). Il s'agit du diamètre qu'aurait un disque de même surface que la projection de l'agglomérat qui n'est pas nécessairement sphérique. On a donc :

$$d_{eq} = \sqrt{\frac{4A_p}{\pi}}$$

Ce diamètre n'est pas le diamètre équivalent volumique de l'agglomérat, qui caractériserait mieux l'agglomérat. Cependant n'ayant pas accès au volume de ce dernier, on a travaillé avec le diamètre équivalent. A partir de-là, il suffit de classer ces différents diamètres :

- En nombre, c'est-à-dire en décomptant le nombre d'agglomérats dont le diamètre équivalent est compris entre deux valeurs,
- En surface, c'est-à-dire en sommant les surfaces projetées de l'ensemble des agglomérats dont le diamètre équivalent est compris entre deux valeurs.

Ainsi, on peut obtenir deux distributions. Néanmoins, celle en nombre sera majoritairement utilisée par la suite. L'étude de la seconde est plus pertinente pour la problématique décrite dans le chapitre 4.

La détermination de la taille des classes, ou échantillonnage, est primordiale dans l'obtention d'une distribution pertinente. La Figure 2-15 montre l'influence de la taille de classe en prenant celle-ci constante tout au long de la distribution. Le nombre de particules par unité de surface divisé par la taille de la classe est représenté en ordonnées afin que les distributions soient comparables en échelle logarithmique. On constate que les distributions sont semblables mais qu'elles présentent des différences importantes aux faibles et grands diamètres équivalents. En effet, il semble apparaître que les petites tailles de classes correspondent mieux aux faibles diamètres et les importantes tailles de classes, aux grands diamètres. A faible diamètre, le nombre d'agglomérats est important et les variations aussi (du fait de la résolution de l'image qui est de l'ordre de 5-10 nm typiquement) comme le montre la distribution à 5 nm. La distribution obtenue est une moyenne sur la taille de classe considérée. A 50 nm de taille de classe, la moyenne obtenue est forcément plus faible que celle à 5 nm. Aux diamètres plus importants, en utilisant une taille de classe de 5 nm, on ne peut disposer d'une population par classe suffisamment importante pour être statistique, il

faut une plus grande taille de classe. Un bon compromis est 10 nm, ce qui a été choisi pour le reste de l'étude, c'est-à-dire que l'on est pratiquement à la résolution de l'image MEB. A noter que dans la suite de ce manuscrit, le nombre de particules n'est plus divisé par la taille de la classe, étant donné que celle-ci est toujours la même.

Une évolution exponentielle de la taille des classes aurait pu être pertinente à la fois aux faibles et aux grands diamètres équivalents. Néanmoins, dans la gamme de diamètres équivalents utilisée, 50 – 500 nm généralement, soit un ordre de grandeur, un échantillonnage linéaire de 10 nm est largement satisfaisant. Aussi, pour être plus statistique, la distribution obtenue dans la suite de cette thèse résulte de la moyenne des distributions obtenues pour deux clichés semblant représenter au mieux le dépôt. Enfin, la distribution finale est lissée selon la moyenne de 3 points adjacents, ce qui offre une meilleure lisibilité.

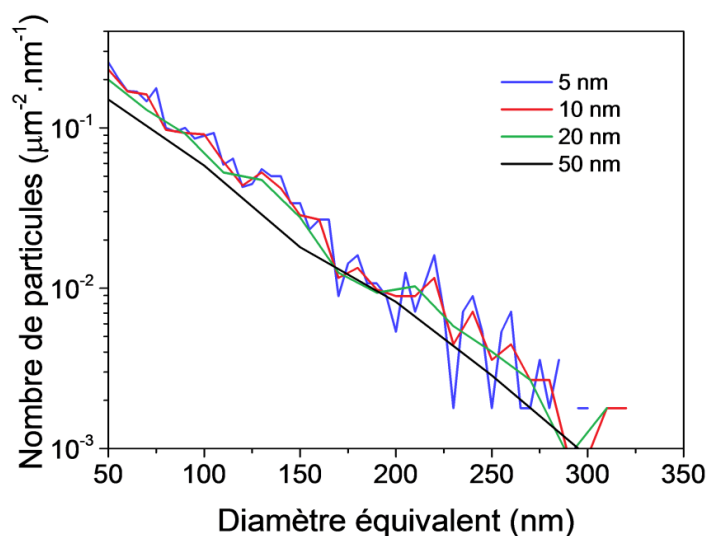


Figure 2-15: Influence de la taille de classe sur le nombre de particules par unité de surface et par nm de diamètre équivalent en fonction du diamètre équivalent, pour le cliché MEB obtenu Figure 2-8

#### 2.6.1.6. Incertitudes

Afin de connaître l'incertitude de mesure sur la surface projetée occupée par les agglomérats due à la dérive du débit de précurseur, l'étude effectuée au paragraphe 2.3 a été appliquée aux agglomérats produits lors de l'utilisation du TIPO. Il en résulte, en ne considérant toujours que les dépôts obtenus entre 5 et 35 min après nettoyage des lignes, une moyenne de surface projetée occupée par les agglomérats  $\theta$  de  $25 \pm 5 \%$ , soit une incertitude de 20 % autour de la valeur moyenne. L'augmentation de l'incertitude entre les

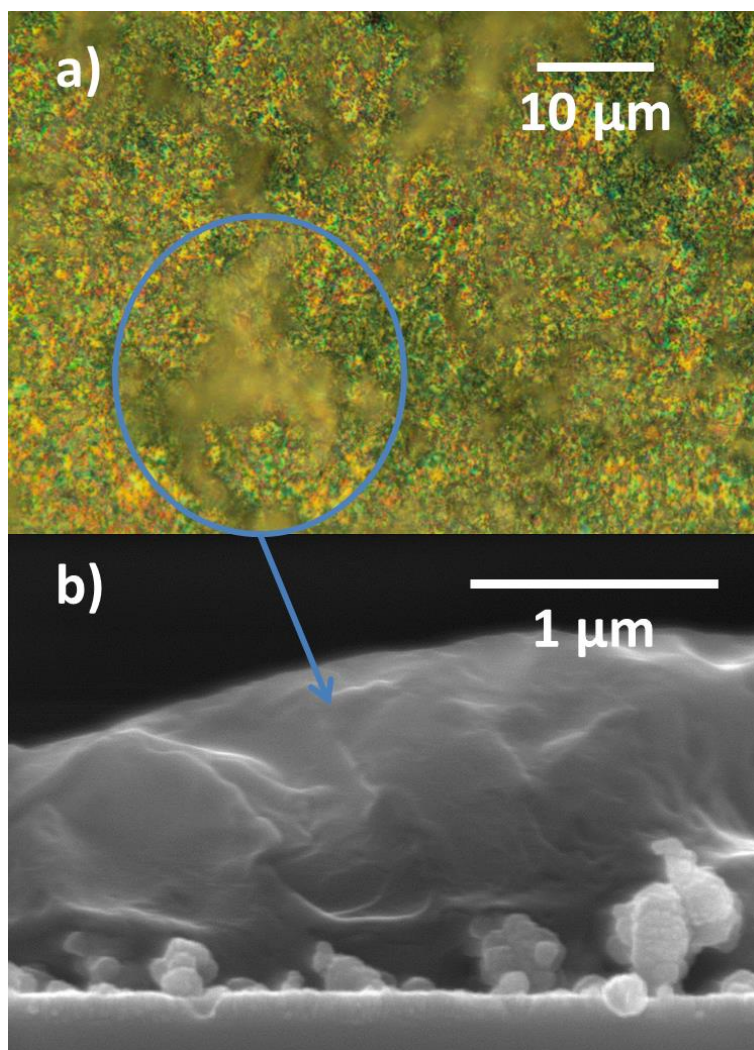
mesures d'épaisseur et de surface projetée occupée par les agglomérats est étudiée en chapitre 4.

## 2.6.2. Mesure de l'activité photocatalytique

La mesure de l'activité photocatalytique des échantillons obtenus au cours de cette thèse a été effectuée en suivant par FT-IR, l'évolution temporelle des aires des bandes vibrationnelles de  $\text{CH}_2$  et  $\text{CH}_3$  du spectre d'absorbance d'une couche d'acide stéarique déposée sur le revêtement et soumise à irradiation d'UV émis à une longueur d'onde de 254 nm.

### 2.6.2.1. Méthodologie

10  $\mu\text{L}$  d'une solution d'acide stéarique à 1,8 M dans du méthanol sont déposés par *spin-coating* à 10.000 tours par minute sur un échantillon d'au moins  $1\text{ cm}^2$ . Ce procédé permet d'obtenir un film homogène en épaisseur. C'est pourquoi, il est important que la solution s'étale le plus parfaitement possible sur le substrat. Or il est apparu, au cours des expériences que nous avons réalisées, que la tension de surface entre le dépôt de  $\text{TiO}_2$  et la solution d'acide stéarique variait en fonction notamment du dépôt, ce qui affectait l'angle de contact entre l'acide et le substrat et induisait des différences significatives sur la répartition de l'acide stéarique d'un échantillon à l'autre. Une analyse au microscope optique et au MEB d'échantillons recouverts d'acide stéarique révèle la présence d'îlots (Figure 2-16). En revanche, un examen macroscopique de la surface montre que la distribution de ces îlots en surface est homogène d'un échantillon à l'autre.



*Figure 2-16: a) Cliché pris au Microscope Optique d'un dépôt recouvert d'acide stéarique et b) cliché MEB en coupe transverse de ce même dépôt*

Aussi, la concentration en acide stéarique de la solution que l'on utilise est plus importante que celles rencontrées en général dans la littérature [104, 105, 106]. Une telle quantité s'est avérée nécessaire à l'obtention d'un rapport signal / bruit élevé par analyse FT-IR et d'un résultat d'activité photocatalytique valable pour tous les dépôts (voir ci-après).

En effet, l'échantillon obtenu est ensuite placé dans la chambre d'analyse en transmission d'un spectromètre Bruker IFS 66 Vertex. Après 100 scans effectués, l'aire des bandes vibrationnelles d'étirement de  $\text{CH}_2$  et de  $\text{CH}_3$  du spectre d'absorbance est mesurée entre 2800 et 3000  $\text{cm}^{-1}$  (Figure 2-17). L'incertitude totale dans la mesure de l'aire est approximativement de 0,05  $\text{cm}^{-1}$  (incertitude sur la mesure d'aire + répétabilité de l'analyse). Cela ne représente que 5% d'erreur sur les quantités d'acide stéarique déposées qui conduisent à des aires mesurée par FTIR supérieures à 1  $\text{cm}^{-1}$  dans tous les cas rencontrés. Nous avons donc choisi de travailler à « forte » épaisseur d'acide stéarique déposé.

Ensuite, l'échantillon est placé dans une boîte noire à une distance de 20 cm d'une lampe UV de 8 W éclairant à une longueur d'onde de 254 nm. Généralement, la littérature propose une longueur d'onde de 365 nm, car le spectre solaire est très faible à 254 nm (voir Figure 1-4), mais peu d'auteurs indiquent la distance de travail. Les temps de dégradation de l'acide stéarique sont très longs à cette longueur d'onde sur des films aussi épais que les nôtres, d'où l'utilisation d'une longueur d'onde plus courte, fournissant des photons plus énergétiques qui permettent d'accélérer le processus de dégradation. Par la suite, on représentera l'évolution de l'aire mesurée en fonction du temps d'irradiation.

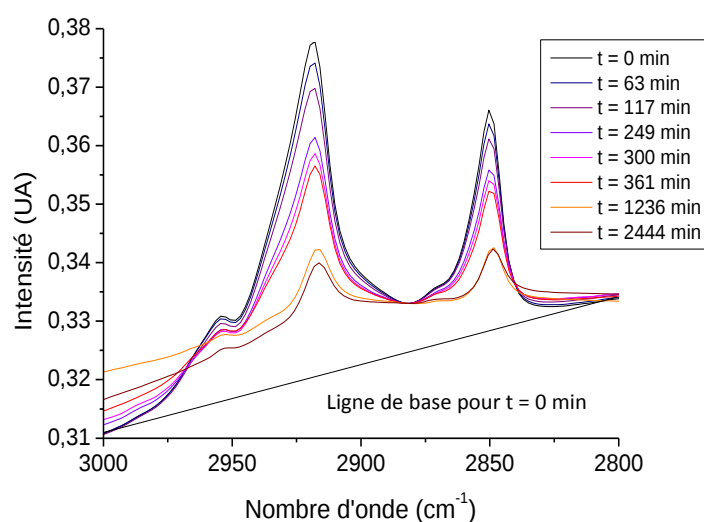


Figure 2-17: Evolution du spectre d'absorbance centré sur les bandes vibrationnelles d'étirement des groupes  $\text{CH}_2$  et  $\text{CH}_3$  en fonction du temps d'irradiation aux UV à 254 nm

Ghazzal *et al.* [107] ont, eux aussi, obtenu ce type de dépôt en îlots concernant l'acide stéarique. Ils ont montré que du fait de ces îlots, la dégradation de l'acide stéarique est d'ordre 0 lorsque le dépôt n'est constitué que d'îlots de tailles importantes, *i.e.* lorsque l'aire est supérieure à approximativement  $0,6 \text{ cm}^{-1}$ , et d'ordre 1 en dessous. La distinction n'est pas aussi claire dans notre cas, peut-être du fait que le dépôt est très rugueux, et le passage d'un ordre de décroissance à l'autre varie entre 0 et  $0,8 \text{ cm}^{-1}$  (Figure 2-18). Dans tous les cas, pour comparer les échantillons entre eux, la vitesse de dégradation prise en compte pour les échantillons de cette étude est celle d'ordre 0, pour une aire supérieure à  $0,8 \text{ cm}^{-1}$  et correspond à la dérivée en  $\text{h}^{-1}$  de la courbe de dégradation. Ainsi est-il nécessaire d'obtenir des aires FT-IR supérieures à  $1 \text{ cm}^{-1}$  typiquement.

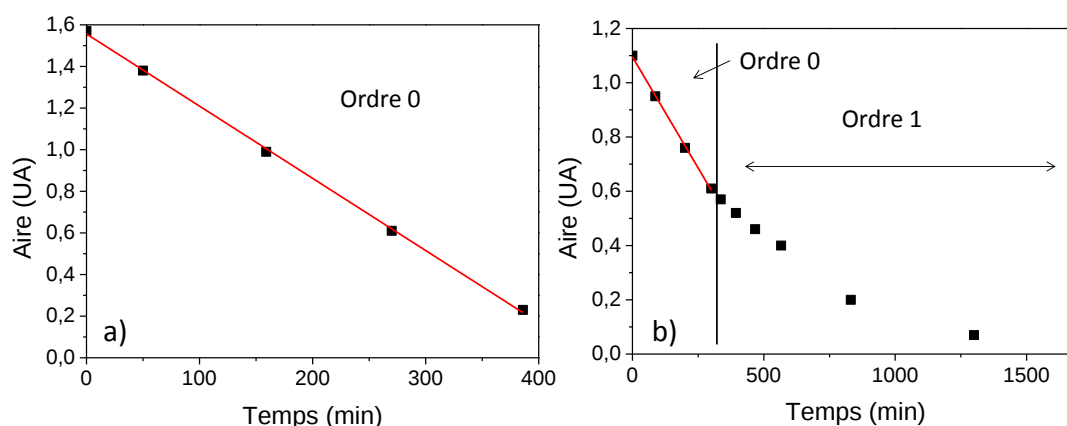


Figure 2-18: Evolution de l'aire des bandes vibrationnelles d'étirement des groupes  $\text{CH}_2$  et  $\text{CH}_3$  en fonction du temps d'irradiation aux UV à 254 nm pour a) une dégradation d'ordre 0 et b) une dégradation d'ordre 0 puis d'ordre 1

#### 2.6.2.2. Calcul de l'efficacité quantique

Afin de pouvoir comparer les résultats de photocatalyse avec ceux obtenus dans la littérature, il est nécessaire d'avoir accès à l'efficacité quantique (*Formal Quantum Efficiency* en anglais ou *FQE*). Elle s'exprime comme étant le rapport entre le nombre de molécules d'acide stéarique dégradées par seconde et le nombre de photons incidents par seconde. Ainsi, elle dépend fortement de la molécule à dégrader mais aussi de la longueur d'onde des photons [29, 108].

Il est possible de connaître la quantité d'acide stéarique déposée à partir de l'aire FT-IR des liaisons  $\text{CH}_2$  et  $\text{CH}_3$  explicitée précédemment. D'après [108],

$$1 \text{ cm}^{-1} = 3,1 \times 10^{15} \text{ molécules. cm}^{-1}$$

Le constructeur de la lampe UV 8 W (Herolab) donne une puissance surfacique de  $680 \mu\text{W.cm}^{-2}$  à une distance de 15 cm. La puissance diminuant avec le carré de la distance et les échantillons étant placés à 20 cm, on a une puissance surfacique de  $380 \mu\text{W. cm}^{-2}$ . L'énergie d'un photon de 254 nm de longueur d'onde étant de  $7,8 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ , on a donc  $4,9 \cdot 10^{14} \text{ photons.s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ . Finalement, en posant  $k$  l'activité photocatalytique de l'échantillon, on trouve :

$$FQE = k(\text{cm}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}) \times 1,8 \times 10^{-3}$$

## 2.6.3. Les autres techniques de caractérisation

### 2.6.3.1. Mesure d'épaisseur par MEB

Les mesures d'épaisseurs de couche mince ont été effectuées par MEB, selon le même protocole que pour les vues de face. Il convient ici de distinguer ce qui est couche mince et ce qui est agglomérat (voir Figure 2-19). L'incertitude liée à la mesure de l'épaisseur par MEB est délicate à quantifier car elle dépend de plusieurs paramètres : la rugosité du dépôt, le grossissement utilisé, la netteté de l'image. Pour limiter cette incertitude, plusieurs mesures sont effectuées sur plusieurs clichés à l'aide du logiciel de traitement d'image *ImageJ*. La mesure est généralement donnée à 10 % près avec une limite basse de 5 nm. Ainsi, cumulé à l'incertitude sur le débit de précurseur, a-t-on une incertitude globale sur l'épaisseur de l'ordre de 20 %.

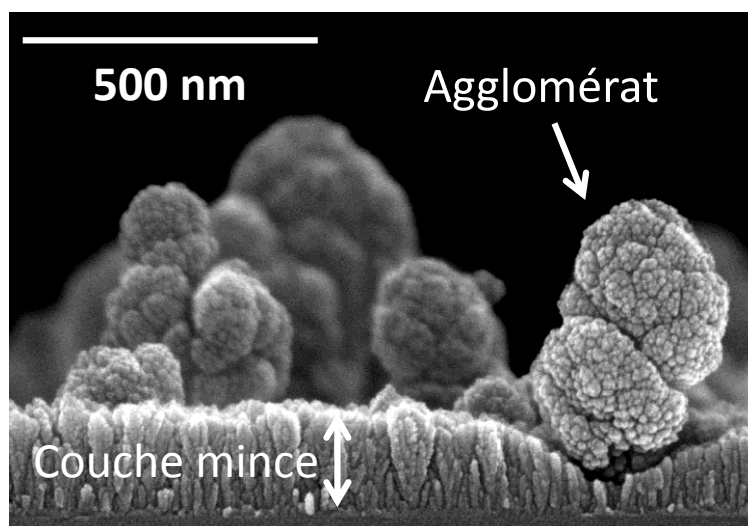


Figure 2-19: Vue de profil d'un dépôt obtenu avec le dispositif expérimental détaillé dans ce chapitre

### 2.6.3.2. Microscopie Electronique en Transmission (MET)

Deux instruments différents ont été utilisés pour les analyses MET : un FEI Tecnai F20 équipé d'un canon à émission de champ et un LEO 922 OMEGA. Une tension d'accélération de 200 kV a été utilisée pour les deux instruments.

### 2.6.3.3. Spectrométrie Photoélectronique X

Les résultats XPS (de l'anglais *X-ray Photoelectron Spectroscopy*) ont été obtenus avec un Kratos Axis-Ultra DLD équipé d'une source monochromatique à rayons X Al K $\alpha$  à 1486.6 eV. La profondeur de pénétration de cette analyse de composition chimique est

approximativement de 10 nm. Il est cependant possible d'obtenir la composition chimique du cœur du matériau en pulvérisant sa surface. Cependant, le rendement de pulvérisation du titane étant inférieur à celui de l'oxygène, une pulvérisation préférentielle de l'oxygène a lieu : la composition chimique mesurée dans le cœur du matériau fait apparaître une réduction de la teneur en titane. Le Ti(IV) présent fait place, au fur et à mesure de la pulvérisation, à du Ti(III) et le rapport O/Ti tombe aux alentours de 1,6 [109].

#### **2.6.3.4. Spectrométrie d'Electrons Auger**

Les résultats en spectrométrie d'électrons Auger ont été obtenus avec un ThermoVG Microlab 350. Cet instrument a été utilisé pour les profils de composition chimique en carbone. Pour cela une pulvérisation à l'Ar<sup>+</sup> à une tension d'accélération de 1 kV et une intensité de 1  $\mu$ A a été effectuée. L'analyse élémentaire porte sur les agglomérats et sur la couche mince séparément, grâce aux 20 nm de résolution latérale de l'instrument, à 20 kV, 3 nA et un angle de 30°.

#### **2.6.3.5. Spectrométrie Raman**

Les résultats en spectrométrie Raman ont été obtenus avec un microspectromètre Raman inVia de Renishaw. Les cartographies ont été effectuées en mode *streamline* avec un laser de 0,3 mW à 532 nm de longueur d'onde et un pas de 600 nm. La taille du laser au niveau du substrat est de l'ordre de 600 nm.

On suppose dans l'étude du chapitre 3 que le volume diffusant est la totalité du dépôt, soit couche mince plus agglomérats. En effet, peu de différences relatives d'intensité entre différents points de la cartographie ont pu être mesurées en modifiant le focus. Ainsi, l'intensité du signal Raman étant proportionnelle au volume diffusant et sachant que la phase amorphe ne renvoie aucun signal Raman, on en vient à la proposition suivante : l'intensité du signal Raman est proportionnelle à la quantité de phase cristalline en un point donné, de 600 nm de diamètre. Pour les cartographies effectuées, l'intensité de la bande à 144  $\text{cm}^{-1}$  du signal de l'anatase a été utilisée (Figure 2-20). La présence de trois raies satellites à 197, 398 et 637  $\text{cm}^{-1}$  (celle à 517  $\text{cm}^{-1}$  est masquée par le signal du substrat de silicium) a permis de certifier qu'il s'agissait d'anatase et non de rutile ou de brookite. Ces données proviennent des travaux de Ohsaka *et al.* [108] et de Bersani *et al.* [109].

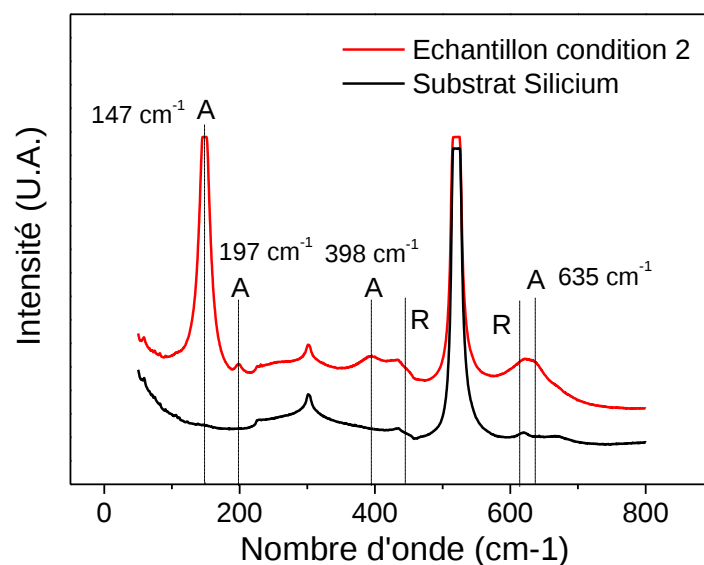


Figure 2-20: Spectre Raman d'un échantillon élaboré en condition 2 et d'un substrat de silicium.

#### 2.6.3.6. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

Les résultats en spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier ont été obtenus avec un Bruker IFS 66 Vertex muni d'un détecteur MCT refroidi par de l'azote liquide entre 4000 et 600  $\text{cm}^{-1}$ . De multiples publications affirment la présence d'une bande relative aux vibrations de la liaison Ti—O vers 600  $\text{cm}^{-1}$ . Nous n'avons pas pu l'étudier en raison du détecteur utilisé dont la fenêtre d'exploration n'atteint pas cette limite. C'est pourquoi aucune analyse infrarouge n'est présente dans ce manuscrit.

*Chapitre 3: Mise en évidence des mécanismes  
responsables de l'activité photocatalytique des  
couches de dioxyde de titane*



L'objectif de ce chapitre est de caractériser l'activité photocatalytique de dépôts de dioxyde de titane obtenus à l'aide du dispositif expérimental présenté au cours du chapitre 2 et de mettre en évidence les éléments à l'origine de la photoactivité des couches élaborées. Les dépôts, préparés dans trois conditions expérimentales distinctes, chacune caractérisée par une température de substrat, seront étudiés et comparés à des dépôts dits de « référence » afin de comprendre l'influence des différents facteurs agissant sur la photoactivité. Enfin, les caractéristiques structurales qui gouvernent l'activité photocatalytique seront proposées pour ensuite, étudier une optimisation des couches de dioxyde de titane.

### **3.1. Comparaison des activités photocatalytiques des dépôts avec des couches « référence »**

#### **3.1.1. Description des paramètres expérimentaux**

Afin de comprendre ce qui gouverne l'activité photocatalytique des dépôts obtenus à l'aide de la torche plasma, les trois conditions expérimentales décrites chapitre 2 sont étudiées en vue de mettre en évidence notamment l'influence de la température du substrat sur l'activité photocatalytique des dépôts. Celles-ci sont résumées dans le Tableau 3-1. Pour ces trois conditions, les distances a et b sont fixées à 25 et 5 mm. Les flux de précurseur et de gaz porteur sont quant à eux fixés à  $0,5 \text{ g}\cdot\text{h}^{-1}$  et 5 nlm respectivement.

| Condition | Puissance (W) | Flux de $\text{N}_2$ (nlm) | Densité d'énergie ( $\text{kJ}\cdot\text{L}^{-1}$ ) | $T_s$ (K) |
|-----------|---------------|----------------------------|-----------------------------------------------------|-----------|
| 1         | 1000          | 30                         | 2                                                   | 560       |
| 2         | 1000          | 50                         | 1,2                                                 | 510       |
| 3         | 600           | 30                         | 1,2                                                 | 460       |

*Tableau 3-1 : Résumé des paramètres opératoires pour les conditions 1, 2 et 3.*

#### **3.1.2. Caractérisation des dépôts « référence »**

Les dépôts obtenus dans les trois conditions étudiées sont comparés avec des dépôts dits référence, obtenus par d'autres procédés déjà éprouvés pour le dépôt de  $\text{TiO}_2$  photocatalytique : la PVD et la CVD. Le premier dépôt, obtenu en PVD par pulvérisation cathodique à une température de substrat de 523 K, est d'une épaisseur de 2 microns, de structure colonnaire, d'une rugosité RMS de 59 nm et d'une surface développée de 16 %

(obtenue par AFM). Le second a été déposé en condition CVD (sans plasma) par injection de TIPO dans les mêmes conditions que les dépôts obtenus dans cette étude (injection 1/8",  $b = 5$  mm, flux de gaz vecteur de 5 nlm et flux de précurseur de  $0.5 \text{ g}\cdot\text{h}^{-1}$ ) sur un substrat chauffé à 513 K. Le dépôt obtenu a une épaisseur de 70 nm, soit une vitesse de dépôt comparable à celles obtenues dans la littérature avec des procédés CVD atmosphériques [71].

### 3.1.3. Activité photocatalytique des dépôts

La Figure 3-1 présente les dégradations de l'acide stéarique en fonction du temps d'illumination aux UV sur les échantillons élaborés dans les conditions 1, 2 et 3, sur les dépôts obtenus en PVD et en condition CVD, ainsi que sur un substrat de silicium vierge. La quantité d'acide stéarique en surface pour ce dernier échantillon témoin évolue peu au cours du temps. Ceci montre que les UV ne dégradent pas directement l'acide stéarique. Les autres échantillons, et notamment les 3 dépôts de cette étude, présentent donc une activité photocatalytique notable.

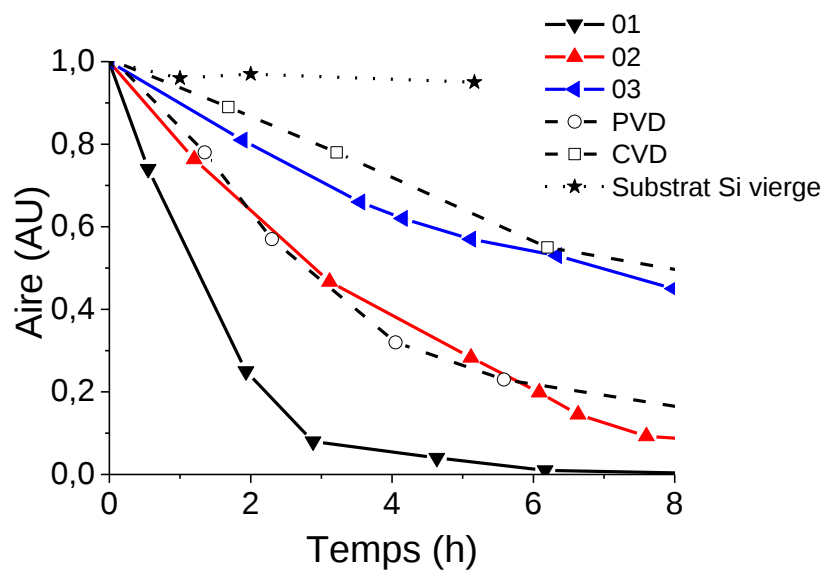


Figure 3-1 : Dégradation de l'acide stéarique en fonction du temps d'irradiation aux UV pour les différents dépôts

Il est intéressant de noter que l'échantillon obtenu selon la condition 3 ( $T_s = 460$  K) montre une activité photocatalytique du même ordre de grandeur que celle obtenue en condition CVD (513 K). De même, la photoactivité du dépôt 2 (510 K) est comparable à celle obtenue en PVD (523 K), quand à celle du dépôt 1 (560 K), elle leur est bien supérieure. L'activité photocatalytique et l'efficacité quantique (FQE) des dépôts 1, 2 et 3 sont résumées dans le Tableau 3-2. Les résultats montrent que le dépôt 1 présente une activité comparable au film

préparé par voie sol-gel de [110] mais elle est encore faible devant celle de [111]. L'ensemble des résultats est meilleur que les films Activ<sup>TM</sup> de Pilkington préparés en CVD à la pression atmosphérique à 890 K [112].

Tableau 3-2 : Activité photocatalytique et FQE des dépôts obtenus dans les conditions 1, 2 et 3

|                                 | Température de substrat (K) | Epaisseur (nm) | k (cm <sup>-1</sup> ·h <sup>-1</sup> ) | FQE (10 <sup>-5</sup> molécule·photon <sup>-1</sup> ) |
|---------------------------------|-----------------------------|----------------|----------------------------------------|-------------------------------------------------------|
| <b>1</b>                        | 560                         | 200            | 0,75                                   | 135                                                   |
| <b>2</b>                        | 510                         | 150            | 0,30                                   | 54                                                    |
| <b>3</b>                        | 460                         | 100            | 0,12                                   | 22                                                    |
| <b>PVD</b>                      | 520                         | 2000           | 0,30                                   | 54                                                    |
| <b>CVD</b>                      | 510                         | 50             | 0,07                                   | 12                                                    |
| <b>Sol-gel [111]</b>            | 720                         | 190            | -                                      | 330                                                   |
| <b>Sol-gel [110]</b>            | 500                         | 54             | -                                      | 150                                                   |
| <b>Pilkington</b>               |                             |                |                                        |                                                       |
| <b>Activ<sup>TM</sup> [110]</b> | 890                         | 15             | -                                      | 10                                                    |

En résumé, les dépôts obtenus avec la torche plasma présentent bien une activité photocatalytique intéressante. L'objectif pour la suite du manuscrit, est maintenant de mettre en évidence les caractéristiques des couches qui gouvernent l'origine de cette photoactivité. Pour cela, nous allons nous appuyer sur un certain nombre d'analyses de surface et nous allons établir des relations avec les performances des couches obtenues dans les conditions 1, 2 et 3.

### 3.2. Composition chimique des dépôts

La composition chimique des dépôts a été étudiée en profondeur par AES et en surface par XPS.

### 3.2.1. Composition chimique en profondeur par AES

Un profil en profondeur a été effectué pour chaque structure des dépôts (agglomérat et couche mince, voir Figure 3-2) et pour chacune des conditions de dépôt, permettant ainsi d'obtenir les distributions des compositions chimiques des revêtements. Seuls le titane, l'oxygène et le carbone ont pu être détectés. Les graphes de la Figure 3-3 sont des profils élémentaires obtenus pour une couche mince élaborée en condition 3. Les pourcentages atomiques moyens en carbone sont rassemblés dans le Tableau 3-3.

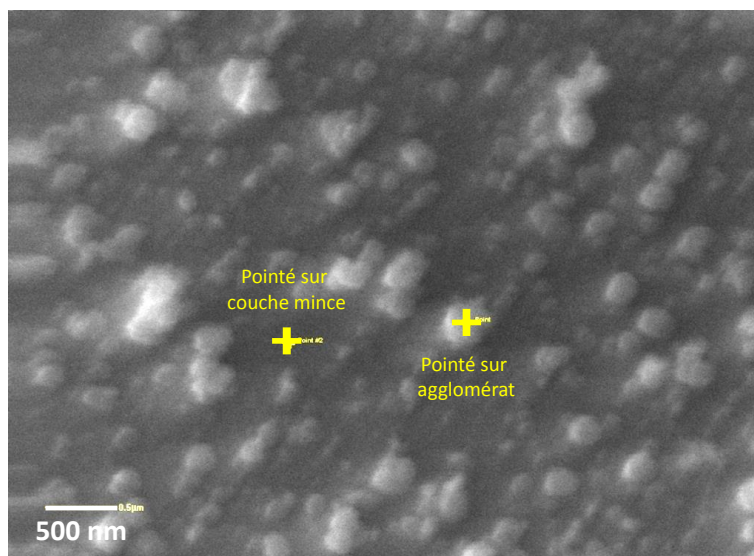


Figure 3-2 : Cliché MEB désignant l'agglomérat et la zone de couche mince étudiés

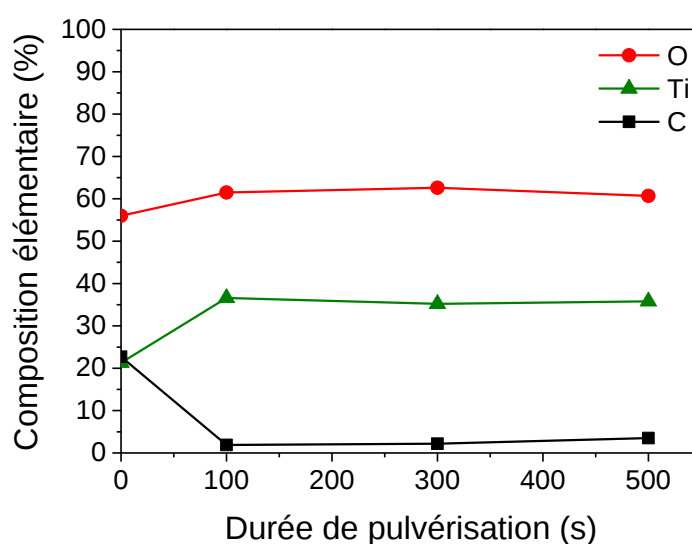


Figure 3-3 : Profil AES de la couche mince en profondeur du dépôt effectué en condition 3

|                     | Condition 1 | Condition 2 | Condition 3 |
|---------------------|-------------|-------------|-------------|
| <b>Couche mince</b> | 0 %         | 0 %         | 2.5 %       |
| <b>Agglomérats</b>  | 0 %         | 0 %         | 1 %         |

*Tableau 3-3: Pourcentages moyens en carbone en profondeur en fonction de la structure et de la condition*

Pour l'ensemble des conditions, la teneur en carbone en surface est supérieure à 20 % et diminue notablement après quelques secondes de pulvérisation, indiquant que le carbone provient d'une couche de contamination superficielle. En profondeur, le pourcentage en carbone est nul pour les conditions 1 et 2 et inférieur à 3,5 % pour la condition 3. Ainsi, on peut considérer que la décomposition du précurseur en phase gaz ou en surface est complète : la réaction avec la post-décharge ne laisse pas de carbone et préserve bien les liaisons Ti-O malgré l'utilisation de N<sub>2</sub> de la torche. Néanmoins, cette technique d'analyse ne permet pas d'obtenir la stœchiométrie des dépôts en profondeur. En effet, le rendement de pulvérisation du titane par les ions argon, plus faible que celui de l'oxygène, induit un écart important à la stœchiométrie, qui, lorsque le régime permanent de pulvérisation est établi, conduit à un rapport atomique O / Ti de 1.6 [113]. Ici le rapport O / Ti en fin de pulvérisation tombe à une valeur comprise entre 1,6 et 1,7 pour tous les dépôts, conformément donc à la littérature. Cependant, les informations apportées par l'analyse AES en surface sont moins précises que par XPS. Ainsi, les analyses XPS qui vont être présentées ont été effectuées uniquement en surface des dépôts sur une zone de 800 µm × 300 µm, donc englobant couche mince et agglomérats.

### 3.2.2. Composition chimique en surface par XPS

La composition élémentaire des dépôts semble peu dépendre des conditions expérimentales. En effet, le Tableau 3-4 donne les compositions élémentaires en surface obtenues par XPS et montre, comme par AES, un pourcentage de carbone supérieur à 20 % dans toutes les conditions, ainsi qu'une teneur en azote inférieure à 1 %. De plus, on observe un rapport O / Ti bien supérieur à 2, là aussi dans toutes les conditions, en raison vraisemblablement d'une teneur importante en oxygène dans la contamination organique. Ce rapport est compris entre 2.5 et 2.8.

|               | Condition 1 (at. %) | Condition 2 (at. %) | Condition 3 (at. %) |
|---------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| <b>O</b>      | 50.9                | 53.6                | 46.6                |
| <b>Ti</b>     | 18.2                | 21.6                | 17.6                |
| <b>C</b>      | 30.2                | 24.5                | 34.9                |
| <b>N</b>      | 0.7                 | 0.3                 | 0.9                 |
| <b>O / Ti</b> | <b>2.8</b>          | <b>2.5</b>          | <b>2.6</b>          |

*Tableau 3-4 : Composition élémentaire obtenue par XPS en surface pour les conditions 1, 2 et 3*

Le spectre XPS de l'oxygène est le même dans les trois conditions étudiées : ni décalage de pic, ni variation de largeur à mi-hauteur n'ont pu être mis en évidence à  $\pm 0.1$  eV près. Il en est de même pour le titane (voir Tableau 3-5). Ainsi, aucun changement de l'état électronique en surface des différents dépôts n'est à noter. De ce fait, seuls les spectres relatifs à Ti 2p et O 1s pour la condition 2 sont présentés Figure 3-4.

Les énergies de liaison associées aux orbitales Ti(IV) 2p 3/2 et Ti(IV) 2p 1/2 à 458.7 et 464.4 eV (Figure 3-4 a) ont pu être identifiées comme correspondant à des liaisons Ti–O dans TiO<sub>2</sub> [113, 114, 115]. Ces contributions représentent près de 98 % du pic de Ti 2p. Deux contributions à 457.0 et à 462.6 eV ont pu être ajoutées, correspondant à Ti(III) dans Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. On peut supposer que la décomposition du précurseur par la post-décharge soit telle qu'elle conduise à la création de lacunes d'oxygène dans le dépôt.

Les écarts entre les différents pics Ti(IV) et Ti(III) sont en accord avec la littérature [116], soit:

- 5.7 eV entre Ti(IV) 2p 3/2 et 1/2
- 5.2 eV entre Ti(III) 2p 3/2 et 1/2

De même, les rapports des contributions 2p 1/2 et 2p 3/2 sont bien de 2 [116].

Le spectre XPS de l'orbitale O 1s (Figure 3-4 b)) présente un épaulement vers les hautes énergies. La présence de O<sup>2-</sup> à 530.0 eV, incontestable et largement majoritaire, est attribuée à la liaison Ti–O [115, 117]. Le second pic à 531.4 eV pourrait être attribué à des ions oxygène de faible coordination O<sup>-</sup>, à des groupements hydroxyle OH et / ou à des liaisons C–O provenant de la contamination superficielle (pas de carbone en profondeur pour le dépôt obtenu en condition 2) [118, 119]. En effet, il est délicat de faire la distinction entre ces trois contributions.

| Condition 1              |                 |              |       |       | Condition 2  |       |       | Condition 3  |       |       |      |
|--------------------------|-----------------|--------------|-------|-------|--------------|-------|-------|--------------|-------|-------|------|
|                          |                 | Pos.<br>(eV) | FWHM  | at. % | Pos.<br>(eV) | FWHM  | at. % | Pos.<br>(eV) | FWHM  | at. % |      |
| Ti 2p                    | 1/2             | Ti(IV)       | 464.5 | 2.0   | 32.3         | 464.4 | 2.0   | 32.5         | 464.4 | 2.1   | 32.5 |
|                          |                 | Ti(III)      | 462.6 | 2.3   | 1.0          | 462.5 | 2.3   | 0.8          | 462.4 | 2.3   | 0.8  |
|                          | 3/2             | Ti(IV)       | 458.8 | 1.0   | 64.7         | 458.7 | 1.0   | 65.1         | 458.7 | 1.1   | 65.2 |
|                          |                 | Ti(III)      | 457.4 | 1.1   | 2.0          | 457.3 | 1.1   | 1.6          | 457.2 | 1.3   | 1.5  |
| O 1s                     | O <sup>2-</sup> | 530.0        | 1.1   | 65.9  | 530.0        | 1.1   | 74.5  | 530.1        | 1.2   | 70.4  |      |
|                          | O-(H/C)         | 532.0        | 2.1   | 34.1  | 531.4        | 2.1   | 25.5  | 531.9        | 2.1   | 29.6  |      |
| O <sup>2-</sup> / Ti(IV) |                 | 1.91         |       |       | 1.89         |       |       | 1.91         |       |       |      |

Tableau 3-5 : Position, largeur à mi-hauteur et pourcentage atomique des orbitales Ti 2p 1/2, Ti 2p 3/2 et O 1s pour chaque condition

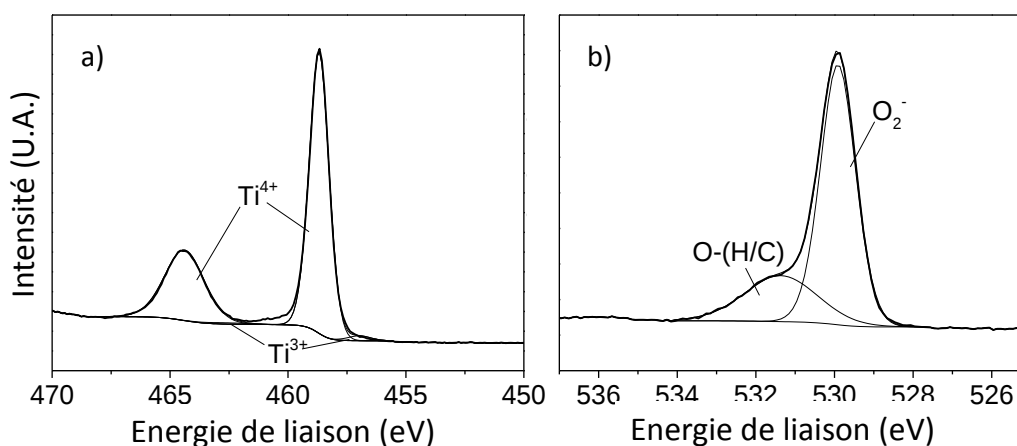


Figure 3-4 : Spectres XPS des orbitales a) Ti 2p et b) O 1s du dépôt obtenu en condition 2

### 3.2.3. Conclusion

On a pu montrer dans cette section qu'il y a peu de différences de composition chimique entre les différents échantillons analysés. Il s'agit de TiO<sub>2</sub> légèrement sous-stœchiométrique en oxygène dans tous les cas. Uniquement dans la condition 3, on a pu détecter la présence significative de carbone. La réactivité du monomère dans la post-décharge est donc effectivement très importante et on peut avoir un taux de dissociation du monomère proche de 100%.

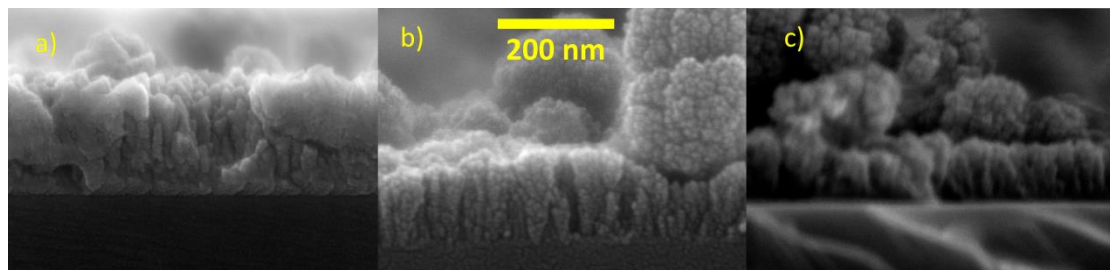
Les fortes différences d'activité photocatalytique observées dans les trois conditions de dépôt (Figure 3-1) ne peuvent donc pas s'expliquer par une différence de composition

chimique. Nous allons maintenant étudier la morphologie et la structure des couches déposées.

### 3.3. Structure des dépôts

#### 3.3.1. La couche mince

Les images MEB en coupe transverse Figure 3-5 montrent une croissance colonnaire des couches minces déposées, pour l'ensemble des conditions. La couche mince semble plus épaisse après 32 passages en condition 1 qu'en conditions 2 et 3. La Figure 3-6 présente l'évolution de la couche mince en fonction du nombre de passages pour la condition 2. La couche apparaît colonnaire dès 16 passages avec une épaisseur de seulement 70 nm.



*Figure 3-5 : Images MEB en coupe transverse des dépôts obtenus après 32 passages en condition a) 1, b) 2 et c) 3*

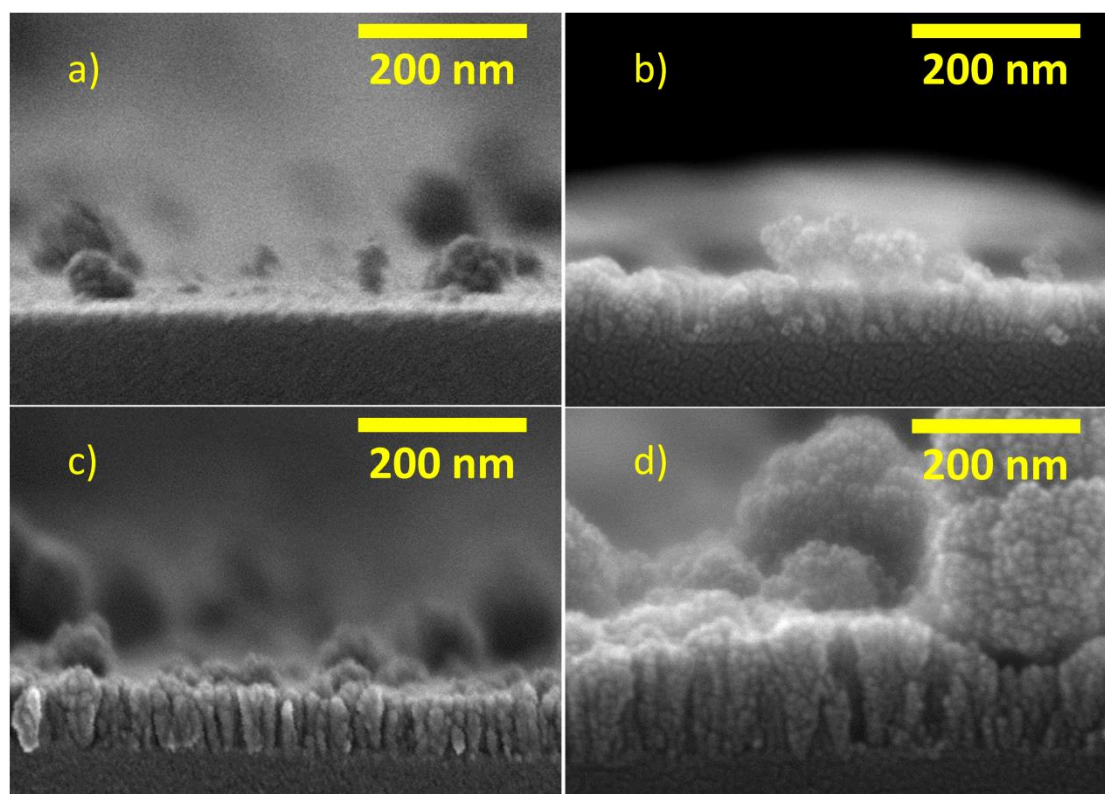


Figure 3-6 : Images MEB en coupe transverse des dépôts obtenus en condition 2 à a) 8, b) 16, c) 24 et d) 32 passages

En Figure 3-7 est représentée l'évolution de l'épaisseur de la couche mince en fonction du nombre de passages pour les conditions 1, 2 et 3. On voit clairement que la vitesse de dépôt est constante à partir de 8 passages dans toutes les conditions. En effet, on constate ici que la vitesse de croissance du dépôt est très faible en début de traitement (la droite ne passe pas par l'origine). Ceci peut être mis en relation avec l'évolution de la température du substrat qui elle aussi atteint une valeur constante après 8 passages (90 % de sa valeur finale dès 8 passages, voir chapitre 2) : on a donc établissement d'un régime permanent après 8 passages. Ainsi, on peut considérer que l'évolution transitoire de la température jouent un rôle important sur la décomposition du TIPO et donc, sur la vitesse de croissance du dépôt. Aussi, on constate que la vitesse de croissance des dépôts augmente avec la réactivité de la post-décharge de la condition 3 à la condition 1, passant de  $3,7$  à  $6,9 \text{ nm}\cdot\text{passage}^{-1}$  (voir Tableau 3-6).

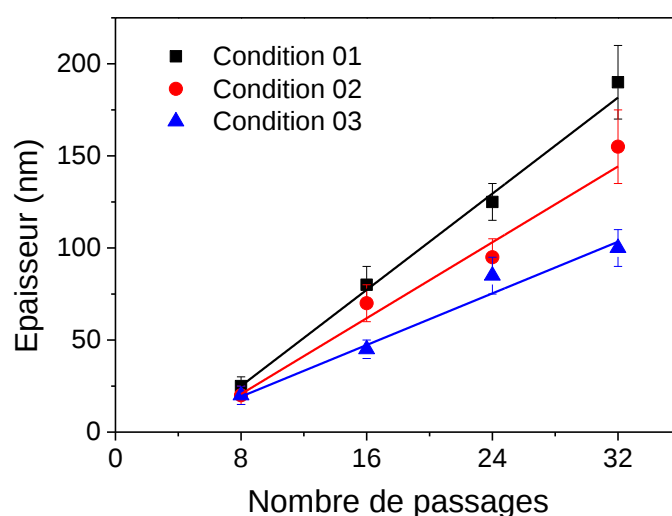


Figure 3-7 : Evolution de l'épaisseur de la couche mince en fonction du nombre de passages pour différentes conditions expérimentales

|                                                        | Condition 1 (560 K) | Condition 2 (510 K) | Condition 3 (460 K) |
|--------------------------------------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| $V_{CM} \text{ (nm} \cdot \text{passage}^{-1}\text{)}$ | 6.9                 | 5.1                 | 3.8                 |

Tableau 3-6: Vitesse de croissance de la couche mince par passage pour chacune des conditions étudiées

De plus, comme le montre la Figure 3-8, la vitesse de croissance augmente avec la température du substrat selon une loi d'Arrhenius, de la condition 3 à la condition 1. Dès lors, il est possible de remonter à l'énergie d'activation nécessaire à la croissance du film à partir du diagramme d'Arrhenius et de la comparer avec la littérature. Bien évidemment, la réactivité de la phase plasma évolue entre les différentes conditions, induisant des réactions et des espèces probablement différentes et donc une énergie moyenne d'activation différente. N'ayant que trois températures de substrat différentes, cette démarche est approximative mais permet de rendre compte de l'ordre de grandeur du phénomène.

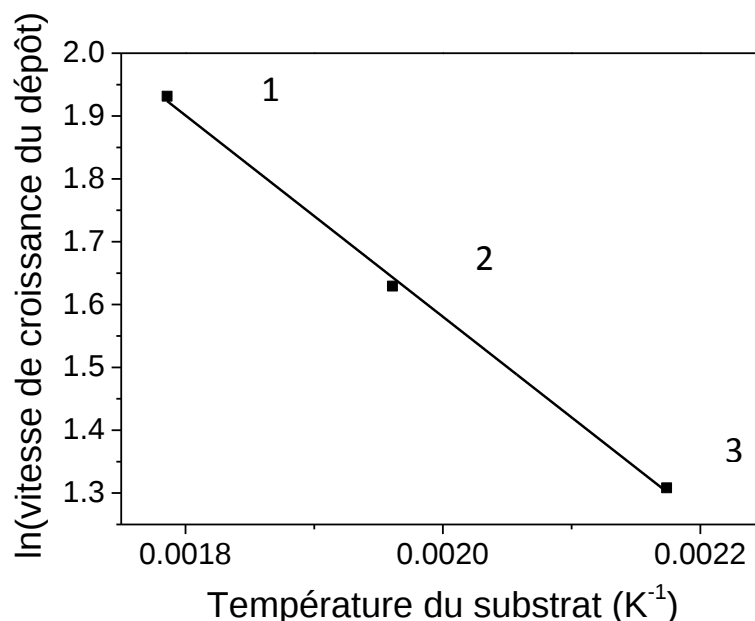


Figure 3-8 : Diagramme d'Arrhenius obtenu à partir des conditions 1, 2 et 3

L'énergie d'activation  $E_a$  nécessaire à la croissance du film est obtenue en multipliant la pente de la droite de la Figure 3-8 par la constante des gaz parfaits. On trouve :

$$E_a = 13.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Conde-Gallardo *et al.* [71] obtiennent avec du TIPO en *aerosol-assisted MOCVD* (Dépôt Chimique Organométallique en phase Vapeur Assisté par Aérosol) une énergie d'activation de  $21.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , ce qui reste très comparable compte tenu des hypothèses fortes que nous avons faites. Cependant, ces valeurs sont davantage caractéristiques de phénomènes physiques de transport que chimiques (de l'ordre de 300 à 400  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ).

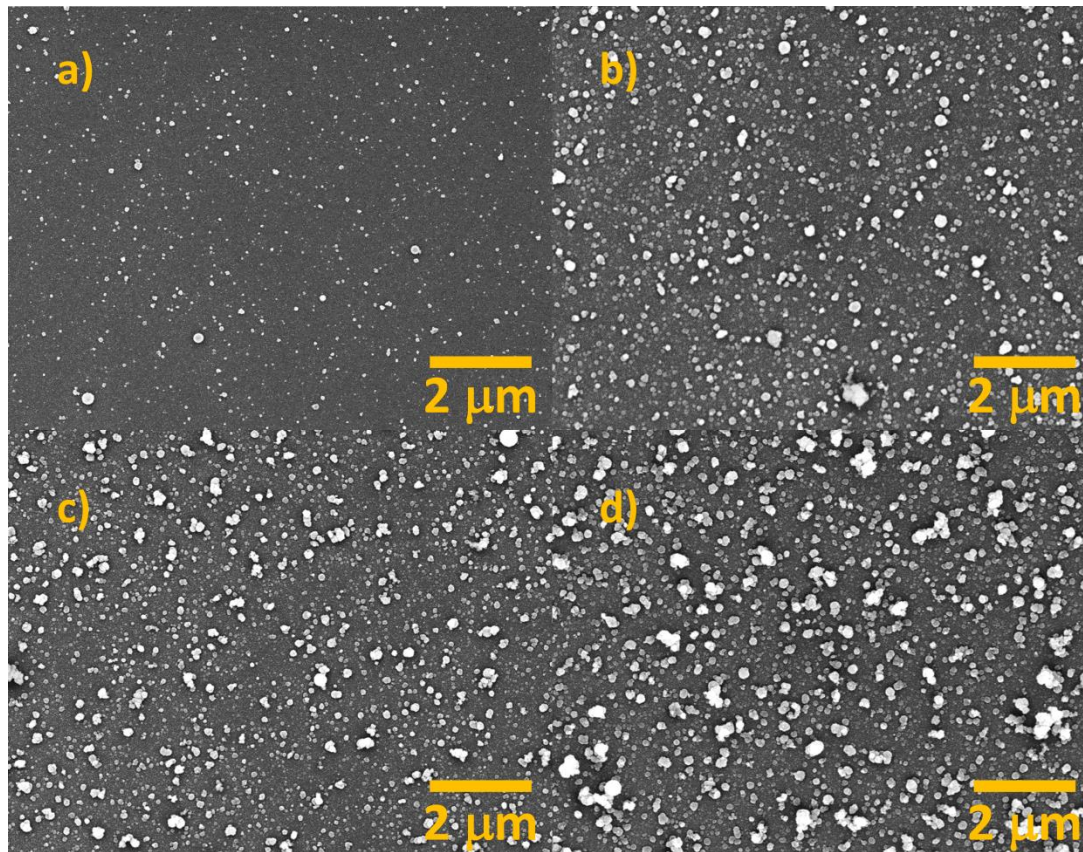
Enfin, il est usuel de constater en CVD que l'apparition des poudres se fait à haute température et s'accompagne d'une diminution de la vitesse de dépôt, du fait de l'appauvrissement en monomères dans la phase gaz. Dans le cas présent, la vitesse de dépôt augmente en dépit de la présence de poudres. Ceci est vraisemblablement dû au fait que la température de surface du substrat est plus faible que la température du gaz (gradient de T dans la direction substrat – décharge).

### 3.3.2. Les agglomérats

#### 3.3.2.1. L'agglomération de surface

Comme observé Figure 3-9, le nombre et la taille des agglomérats augmentent significativement de 8 à 32 passages pour chacune des conditions étudiées. De plus, la forme

des agglomérats évolue avec le nombre de passages : de sphériques à 8 passages, les agglomérats deviennent anisotropes à 32 passages.



*Figure 3-9 : Vues de dessus MEB des dépôts obtenus en condition 2 après a) 8, b) 16, c) 24 et d) 32 passages*

Comme indiqué Figure 3-10, représentant la densité d'agglomérats en fonction du diamètre équivalent par classes de 10 nm pour différents nombres de passages, la quantité de « gros » agglomérats augmente notablement avec le nombre de passages alors que le nombre de « petits » agglomérats évolue peu. La distribution s'élargit et ce, pour toutes les conditions. On constate aussi qu'il y a plus de « gros » agglomérats en condition 1 qu'en condition 2 et en condition 2 qu'en condition 3.

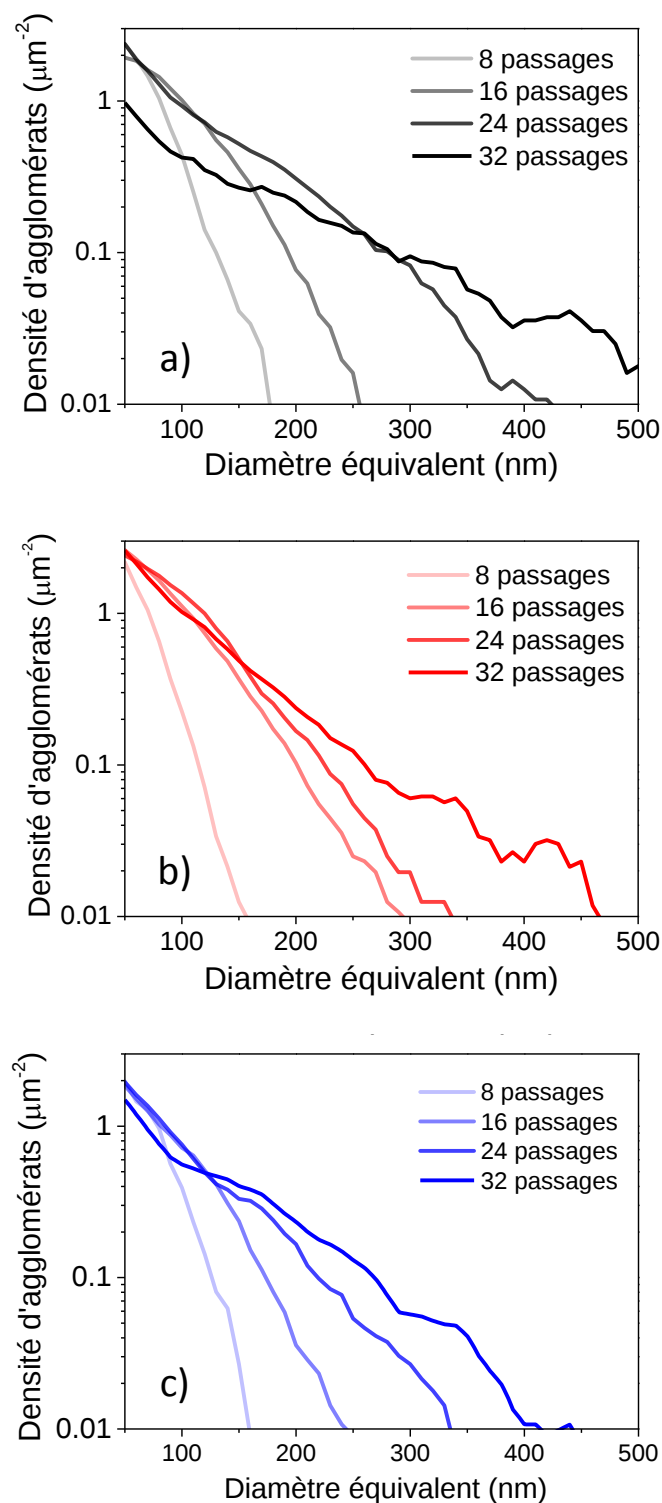


Figure 3-10 : Densité d'agglomérats en fonction du diamètre équivalent par classes de 10 nm à différents nombres de passages pour les conditions a) 1 (560 K), b) 2 (510 K) et c) 3 (460 K)

Ainsi que le montre la Figure 3-11, pour l'ensemble des conditions étudiées, la surface occupée par les agglomérats augmente avec le nombre de passages, tout comme la probabilité pour un agglomérat issu de la phase gaz de se déposer sur un agglomérat déjà

présent en surface du dépôt (ce que l'on appelle par la suite « agglomération de surface »). Aussi peut-on considérer que la quantité d'agglomérats présents en phase gaz à un instant donné est constante après établissement d'un régime permanent défini par la température du substrat. Sachant que la température de surface atteint 90 % de sa valeur finale dès 8 passages, on peut admettre que le régime permanent est établi après 8 passages. Donc la quantité d'agglomérats se déposant par passage après 8 passages est constante. Considérons maintenant uniquement ce régime permanent ainsi qu'une seule direction d'incidence des agglomérats perpendiculaire à la surface. En posant  $d\Theta$  et  $\Theta_n$  les surfaces projetées occupées par les agglomérats respectivement par passage et au bout de  $n$  passages, on a (voir développement en Annexe 1) :

$$\Theta_{n+1} = \Theta_n + d\Theta(1 - \Theta_n)$$

Soit :

$$\Theta_n = 1 - (1 - d\Theta)^n$$

Ce qui nous permet de remonter à  $d\Theta$  (constante relative à la quantité totale d'agglomérats incidents par passage) pour chacune des conditions, résumé dans le Tableau 3-7. On remarque que dans tous les cas,  $d\Theta$  est faible devant 1 et donc un développement limité à l'ordre 1 permet d'obtenir une droite de pente  $d\Theta$ . Comme on pouvait s'en douter à la vue de la Figure 3-11, la quantité totale d'agglomérats incidents augmente avec la réactivité de la post-décharge, soit de la condition 3 à la condition 1.

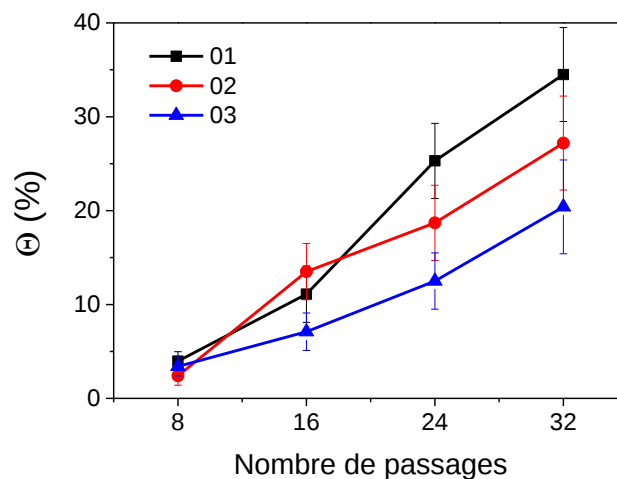


Figure 3-11 : Evolution de la surface occupée par les agglomérats en fonction du nombre de passages et de la condition expérimentale

|           | Condition 1 (560 K) | Condition 2 (510 K) | Condition 3 (460 K) |
|-----------|---------------------|---------------------|---------------------|
| $d\Theta$ | 1.6 %               | 1.2 %               | 1.0 %               |

*Tableau 3-7 : Variation de la surface projetée occupée par les agglomérats par passage*

On peut considérer que les « gros » agglomérats présents après 32 passages, sont issus de l'agglomération en surface de motifs plus petits, leur donnant ainsi une structure fractale telle que visible sur la Figure 3-9 d). Ainsi, l'agglomération en surface prend peu à peu le pas sur le dépôt d'agglomérats sur la couche mince, conduisant à une densité totale d'agglomérats passant par un maximum en fonction du nombre de passages, ce qui explique pourquoi la densité de « petits » agglomérats n'augmente pas, voire même décroît pour des durées de dépôts importantes. Enfin, d'après le Tableau 3-7, plus d'agglomérats sont formés dans la phase gaz dans la condition 1; en conséquence de quoi, les agglomérats en surface sont de taille plus importante que pour les autres conditions.

### **3.3.2.2. Agglomérats et couche mince**

En considérant que le régime permanent est établi avec une quantité fixe d'agglomérats se déposant en surface par passage, considérons une distribution donnée de tailles d'agglomérats qui se déposent par passage. Cette distribution par passage correspond à la dérivée des distributions obtenues en Figure 3-10, en soustrayant l'agglomération de surface causant l'élargissement de la distribution à mesure que le nombre de passages augmente. Ainsi, il faut effectuer cette dérivée entre deux passages pour lesquels l'agglomération de surface est faible. A 8 passages, la probabilité d'agglomération en surface est modérée car la surface occupée par les agglomérats est modérée elle aussi (< 4 % pour toutes les conditions). Cependant, à 16 passages, elle est bien plus importante (entre 7 et 14 %) et la distribution est bien plus large qu'à 8 passages. Ainsi, en première approximation, on peut supposer que la distribution en nombre des agglomérats incidents par passage est la même, à un facteur près, que celle en surface à 8 passages. Certes, les résultats du régime transitoire sont intégrés dans cette distribution d'agglomérats par passage et en réalité celle-ci doit donc être légèrement plus large et présenter une densité d'agglomérats légèrement plus importante. Le but ici est d'obtenir une approximation relativement proche de cette distribution par passage sans passer par un modèle plus lourd. Finalement, on va considérer que la distribution de taille des agglomérats en phase gaz est la même que celle obtenue en surface après 8 passages à un facteur près :

$$\frac{dd_{Agg}}{dN} = \frac{d\Theta}{\Theta_8} d_{Agg}(8 \text{ passages})$$

Avec  $\frac{dd_{Agg}}{dN}$  la distribution en nombre des agglomérats incidents par passage,  $d\Theta$  la surface projetée occupée par passage en régime permanent,  $\Theta_8$  la surface projetée occupée par les agglomérats au bout de 8 passages et  $d_{Agg}(8 \text{ passages})$  la distribution en nombre d'agglomérats incidents au bout de 8 passages (Figure 3-12).

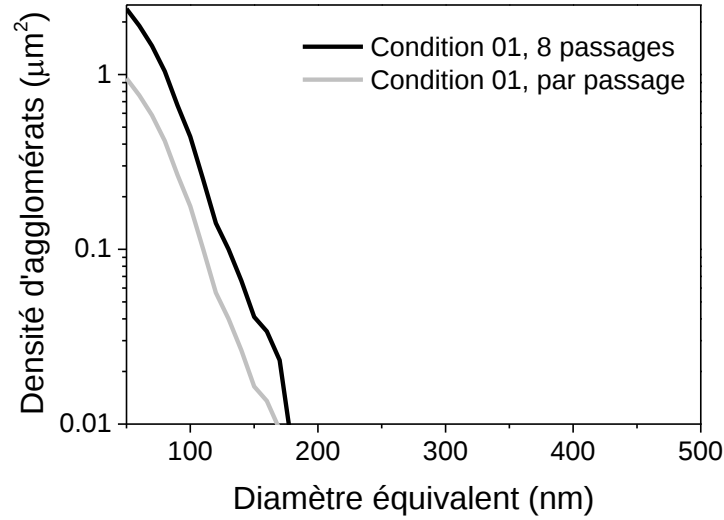


Figure 3-12 : Densité d'agglomérats au bout de 8 passages (en noir) et par passage (en gris) pour la condition 1

Néanmoins, au vu de la Figure 3-6, les surfaces de la couche mince et des agglomérats semblent de structure identique. En effet, les monomères réagissant en surface et formant la couche mince se déposent également sur les agglomérats et forment ainsi un « revêtement » à leur surface. Celui-ci a une structure identique à celle présente sur le substrat du fait d'une température équivalente. Pour distinguer le revêtement qui se forme sur les agglomérats et la couche mince qui se forme sur le substrat, nous parlerons dorénavant de « revêtement » et de « couche mince » respectivement, le terme « dépôt » étant réservé à l'ensemble. Ce revêtement s'ajoute donc à la croissance des agglomérats en surface. Il est donc important de comprendre comment évolue le rapport volumique par unité de surface entre couche mince et agglomérats par passage :

$$V_{CM}/V_{Agg} \text{ (par unité de surface)}$$

Avec  $V_{CM}$  et  $V_{Agg}$  respectivement les volumes de couche mince et d'agglomérats par unité de surface. En approximant les agglomérats par des sphères, on obtient le volume

d'agglomérats incidents par passage et par unité de surface pour chacune des conditions. Le volume de couche mince par passage et par unité de surface correspond à la vitesse de croissance de la couche mince (Tableau 3-6).

On obtient pour chacune des conditions, le rapport suivant par passage :

$$\left\{ \begin{array}{l} dV_{CM}/dV_{Agg} (1) = \frac{6.9}{0.82} = 8.4 \\ dV_{CM}/dV_{Agg} (2) = \frac{5.1}{0.57} = 8.9 \\ dV_{CM}/dV_{Agg} (3) = \frac{3.8}{0.50} = 7.6 \end{array} \right.$$

Avec  $dV_{CM}$  et  $dV_{Agg}$  respectivement les volumes de couche mince et d'agglomérats par unité de surface et par passage. Etant en régime permanent, ces rapports doivent se retrouver dans les dépôts au cours du temps, si on ne considère que l'agglomération de surface. Or, après 32 passages on trouve les rapports suivants :

$$\left\{ \begin{array}{l} V_{CM}/V_{Agg} (1 - 32 \text{ passages}) = \frac{190}{83} = 2.3 \\ V_{CM}/V_{Agg} (2 - 32 \text{ passages}) = \frac{150}{75} = 2.0 \\ V_{CM}/V_{Agg} (3 - 32 \text{ passages}) = \frac{90}{36} = 2.5 \end{array} \right.$$

Ainsi les rapports ont été divisés par 3, voire plus (l'incertitude sur les résultats ne permet pas de pointer de différences). De fait, la croissance du revêtement en surface des agglomérats amplifie grandement leur développement. On peut donc considérer qu'en moyenne, au bout de 32 passages, seulement un tiers du volume de chaque agglomérat présent en surface est dû à de l'agglomération de surface, le reste provenant du dépôt de monomères et autres nanoparticules (< 50 nm), formant le revêtement. Ceci donne un rayon équivalent de l'agglomérat au moins 1.4 fois plus grand que son cœur produit en phase gaz ( $\sqrt[3]{3} = 1.4$ ).

Comme illustré Figure 3-13, compte tenu de la croissance des agglomérats en surface du dépôt, on peut considérer que les « petits » agglomérats présents au bout de 32 passages se sont déposés en fin de traitement, les autres ayant eu le temps de grossir par croissance du

revêtement et / ou agglomération de surface. La Figure 4-13 propose une évolution de la croissance du dépôt au travers de 4 étapes :

- Phase initiale de dépôt,
- Les monomères responsables de la croissance de la couche mince (non représentés dans le schéma) et les agglomérats vont se déposer,
- Au fur et à mesure de la croissance du dépôt, les agglomérats se développent par agglomération de surface et par la croissance d'un revêtement à leur surface,
- Pour un temps de dépôt long, la totalité de la surface est recouverte d'agglomérats. De fait, la couche mince sous ces agglomérats ne peut plus croître.

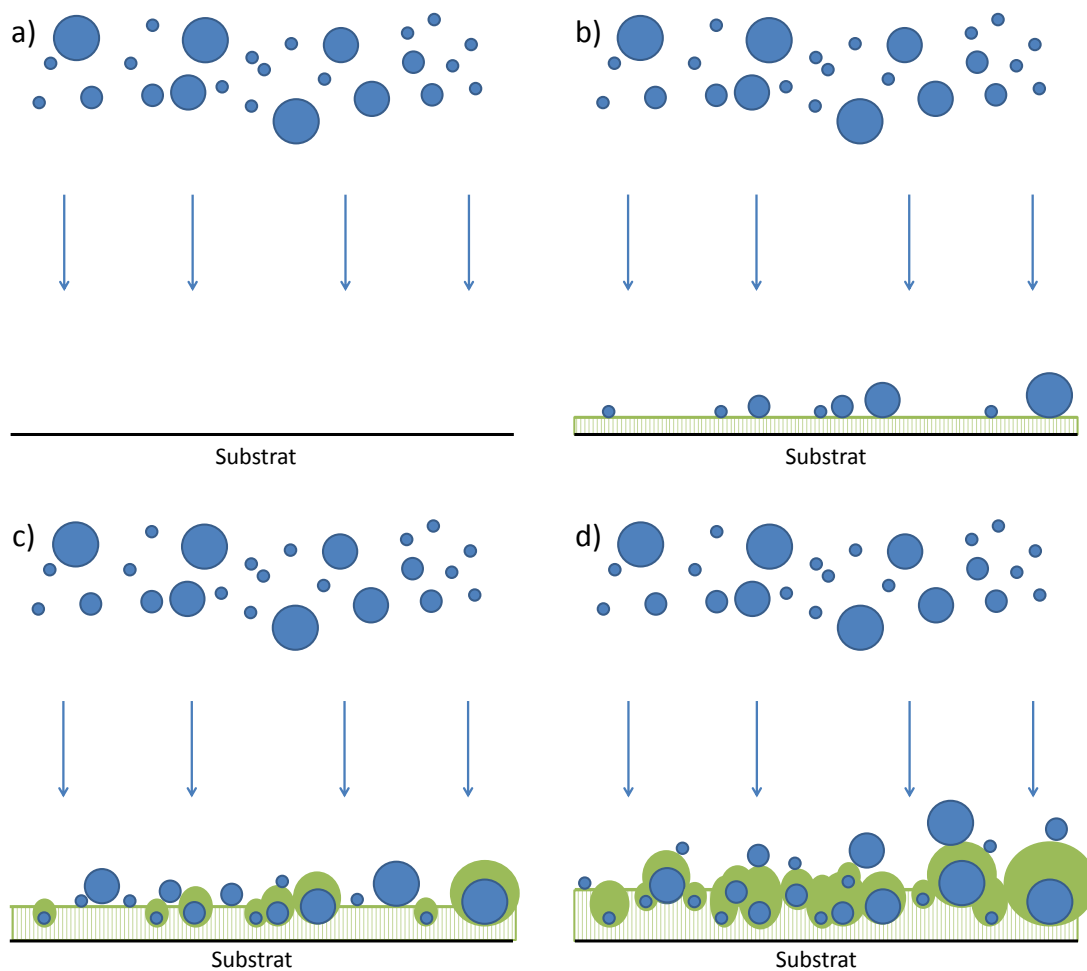


Figure 3-13 : Schéma de croissance du dépôt en fonction du temps de traitement avec en bleu les agglomérats formés en phase gaz, en vert barré la couche mince et en vert le revêtement déposé sur les agglomérats

### 3.3.2.3. Après passage au bain ultrasons

Comme indiqué précédemment, les agglomérats présents en surface croissent à la fois par agglomération et par dépôt d'un revêtement induisant, notamment par effet d'ombrage, un socle sur la couche mince de faible taille par rapport à celle de l'agglomérat. De fait, la tenue mécanique de ces agglomérats est à étudier.

Une immersion des dépôts dans une solution d'éthanol au bain ultrasons (abrégé en BUS par la suite) est le test qui nous a permis d'évaluer cette tenue mécanique. Les dépôts de chacune des conditions à 32 passages ont ainsi été immergés 3 heures durant. La Figure 3-14 montre les distributions en taille des agglomérats avant et après BUS. On constate clairement que la plupart des « gros » agglomérats sont détachés de la surface après BUS. En effet, on remarque que la densité d'agglomérats a diminué de plus d'un ordre de grandeur pour les agglomérats de taille supérieure à 180 nm pour la condition 3, de 150 nm pour la 2 et de 350 nm pour la 1. Ces différences sur le diamètre maximal d'accroche des agglomérats pourraient être attribuées au moins pour partie à la méthode de passage au BUS, l'autre contribution étant alors due à l'écart de température entre les différentes conditions ou à la vitesse de dépôt de la couche différente en fonction des conditions 1, 2 et 3 qui peut aider à un « collage » de ces derniers.

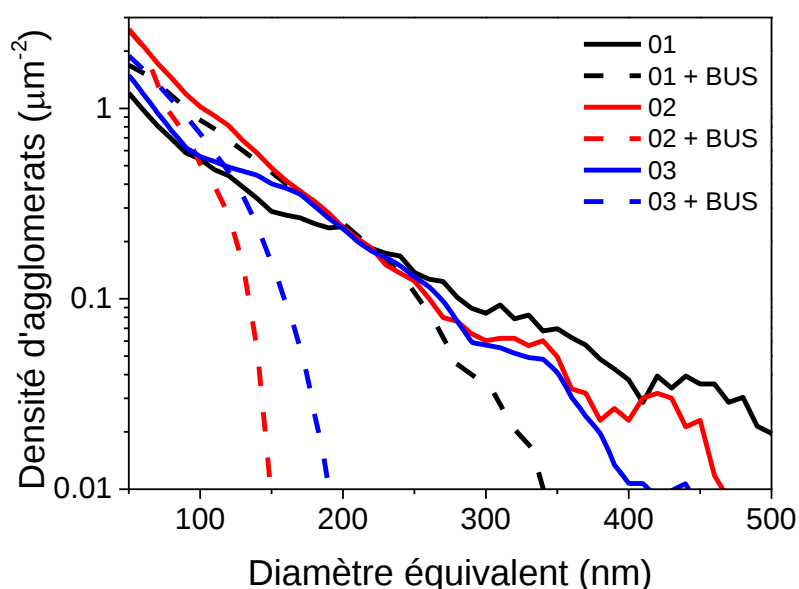


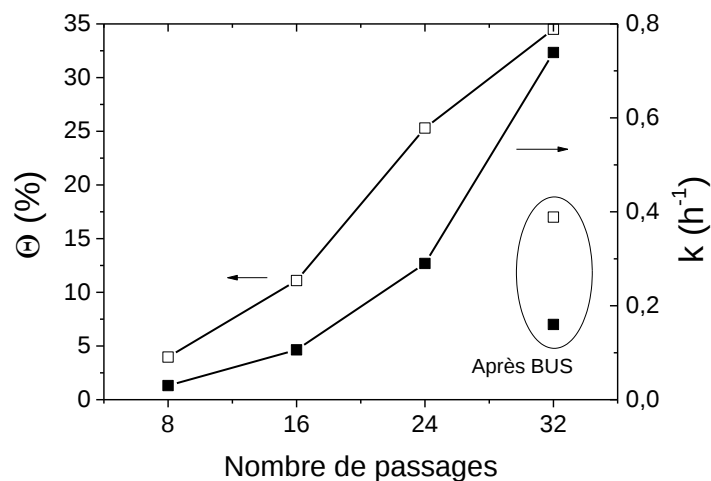
Figure 3-14 : Densité d'agglomérats avant (ligne continue) et après (ligne discontinue) bain ultrasons pour les conditions 1 (560 K, noir), 2 (510 K, rouge) et 3 (460 K, bleu)

Néanmoins, il est à noter que le passage au BUS avec des durées longues comme ici est un test d'adhésion des agglomérats qui peut être considéré comme très sévère car, à l'opposé,

la simple trempe des dépôts dans l'éthanol ne permet pas de détacher les agglomérats de moins de 500 nm et ce pour toutes les conditions étudiées.

### 3.3.3. Mise évidence du lien entre agglomérats et activité photocatalytique des dépôts

L'activité photocatalytique ( $k$ ) des dépôts ainsi que la surface occupée par les agglomérats ( $\theta$ ) sont reportées Figure 3-15 en fonction du nombre de passages et de la condition expérimentale étudiée. On constate que la photoactivité des dépôts augmente avec le nombre de passage dans toutes les conditions. De plus, elle augmente plus rapidement pour les dépôts obtenus dans la condition 1. Enfin, après passage au bain ultrasons, l'activité photocatalytique des dépôts chute pour les trois conditions (de façon moins marquée pour la condition 3). Aussi, on constate, pour la condition 1, qu'après détachement des agglomérats,  $\theta$  se situe entre  $\theta_{16}$  et  $\theta_{24}$ , et  $k$  est compris entre  $k_{16}$  et  $k_{24}$ . On observe un comportement similaire pour la condition 2 et la condition 3.



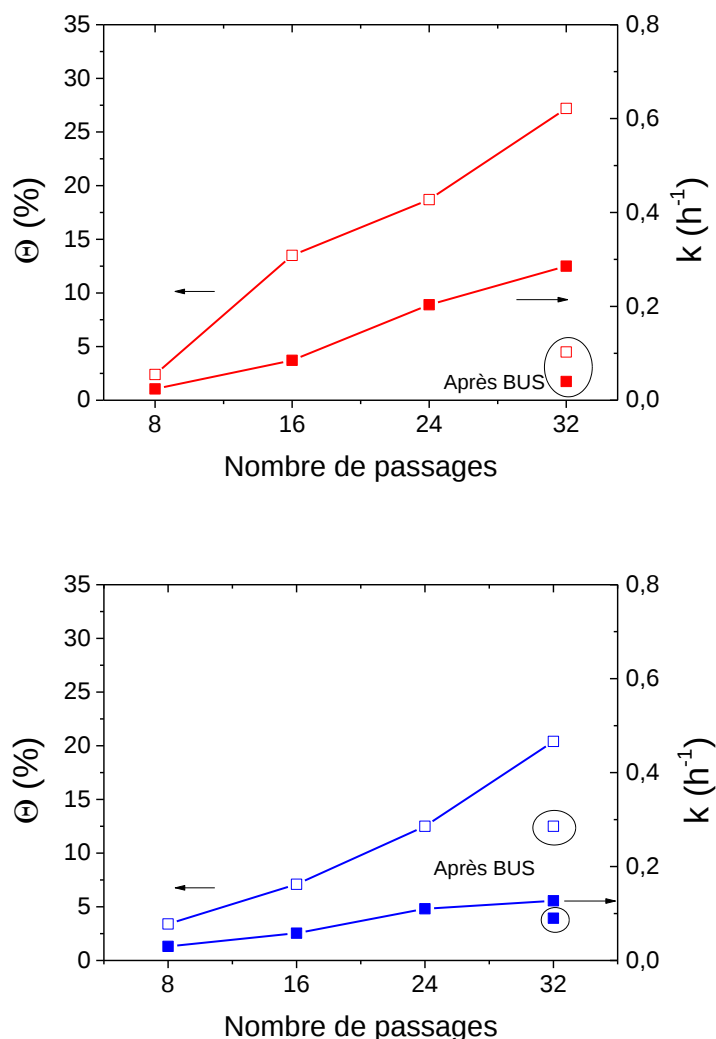
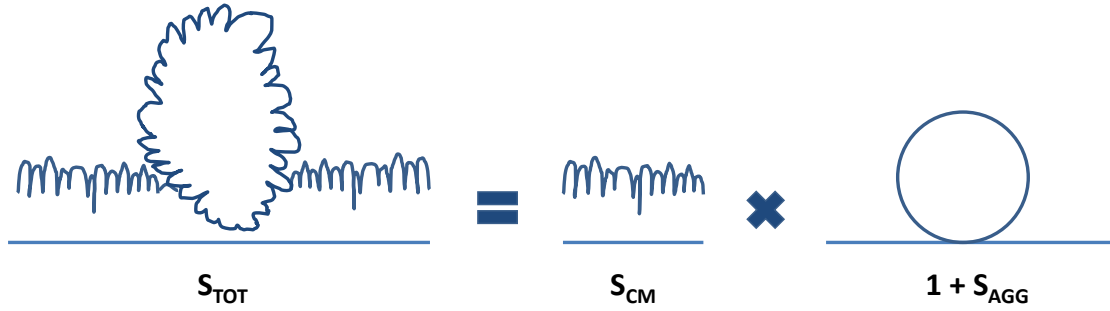


Figure 3-15 : Surface projetée occupée par les agglomérats (en carrés vides) et activité photocatalytique (en carrés pleins) en fonction du nombre de passages pour les conditions 1 à 3 (de haut en bas) avant (courbe pleine) et après (points entourés à 32 passages) BUS

A partir de cette observation, nous pouvons considérer que  $k$  et  $\Theta$  sont liés. Il s'agit à présent de mettre en évidence l'importance des agglomérats dans les propriétés photocatalytiques des dépôts, vis-à-vis de la couche mince. Tout d'abord, après BUS, l'épaisseur de la couche mince ne diminue pas, au même titre que sa surface développée (surface de contact par unité de surface du substrat) contrairement à  $\Theta$  et à  $k$ . Cependant, la surface spécifique totale du dépôt (surface totale de contact), elle, évolue du fait du détachement des agglomérats.

Afin de mettre en évidence l'importance des agglomérats dans le processus photocatalytique, il est nécessaire de proposer une approche simplifiée du problème. Dès lors appelons  $S_{CM}$  la surface développée de la couche mince (en  $\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-2}$ ),  $S_{Rev}$  la surface

développée du revêtement (en  $\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-2}$ ) et  $S_{TOT}$  la surface spécifique totale du dépôt (en  $\text{m}^2$ ). Pour avoir accès à  $S_{TOT}$ , une analyse de surface BET n'est pas assez précise (nos poudres ont des surfaces spécifiques inférieures à  $1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ). Considérons, toujours en première approche, que le dépôt de couche mince et de revêtement s'effectuent de la même manière obtenant ainsi une rugosité similaire :  $S_{Rev} = S_{CM}$ . Ainsi, en supposant le cœur des agglomérats comme étant sphérique, on a accès à  $S_{TOT}$  grâce au schéma (simplifié) suivant :



Ici  $S_{AGG}$  représente la surface du cœur sphérique des agglomérats soit :

$$S_{AGG} = 4\pi R_{eq}^2$$

Or grâce aux images MEB et à la méthodologie d'analyse d'image mise en place, nous avons accès à la projection de cet agglomérat dans le plan du substrat. Cette surface projetée  $S_{pAGG}$  se calcule comme suit :

$$S_{pAGG} = \pi R_{eq}^2 = 1/4 S_{AGG}$$

Donc surface du cœur et surface projetée sont proportionnelles (dans cette considération simplifiée). Ainsi on a :

$$S_{TOT} = S_{CM} \times \left(1 + \sum S_{AGG}\right) = S_{CM} \times \left(1 + \sum 4 \times S_{pAGG}\right)$$

Finalement, en posant  $\Theta$  comme la somme des surfaces projetées des agglomérats, on obtient :

$$S_{TOT} = S_{CM} \times (1 + 4 \times \Theta)$$

Ne connaissant pas  $S_{CM}$  on obtient  $S_{TOT}$  à un facteur près, mais on sait que cette surface spécifique totale est proportionnelle à  $\Theta$ .

Dès lors, posons alors le rapport  $k/S_{TOT}$  représentant activité photocatalytique moyenne par élément de surface du dépôt. Etudions ce rapport avant et après passage au bain ultrasons dans chacune des conditions. Avant BUS, l'activité est moyennée sur l'ensemble du dépôt, gros agglomérats compris. Après BUS, l'activité ne tient plus compte que de la couche

mince et des petits agglomérats. Ainsi une évolution dans le rapport  $k/S_{TOT}$  permet de mettre en évidence l'influence relative de la couche mince ou des agglomérats dans le processus photocatalytique.

Les résultats obtenus sur la base de ces relations sont résumés Tableau 3-8. On constate que pour les conditions 1 et 2, le rapport  $k/S_{TOT} \times S_{CM}$  chute d'un facteur trois après BUS, alors qu'il reste constant (mais faible) pour la condition 3. Par conséquent, il est possible d'avancer que les agglomérats ont un poids conséquent dans le processus photocatalytique pour les dépôts 1 et 2, ils sont alors l'origine de la bonne photoactivité de ces dépôts. A *contrario*, couche mince et agglomérats jouent un rôle équivalent en condition 3 donnant cependant une photoactivité faible.

Pour expliquer l'influence des agglomérats dans le processus photocatalytique dans les conditions 1 et 2, trois possibilités :

- soit la surface spécifique du revêtement des agglomérats est plus importante que celui de la couche mince et le schéma proposé précédemment s'avère faux,
- soit ces agglomérats sont bien plus cristallins que la couche mince,
- soit ces deux paramètres augmentent ensemble.

Finalement, pour la condition 3, on peut penser que le schéma précédent considérant que couche mince et revêtement ont une surface spécifique équivalente reste correct.

*Tableau 3-8 : Evolution du paramètre  $k/S_{TOT} \times S_{CM}$  en fonction de la condition expérimentale avant et après BUS*

|                           | 01   | 01-BUS | 02   | 02-BUS | 03   | 03-BUS |
|---------------------------|------|--------|------|--------|------|--------|
| $k/S_{TOT} \times S_{CM}$ | 0,31 | 0,09   | 0,14 | 0,05   | 0,07 | 0,06   |

### 3.3.4. Conclusion

Les dépôts sont donc composés d'agglomérats en surface d'une couche mince. Le cœur des agglomérats est formé en phase gaz et est recouvert d'un revêtement d'une structure semblable à celle de la couche mince. La couche mince croît avec le temps de traitement ainsi que la température. La quantité et la taille des agglomérats fait de même du fait du dépôt de revêtement et de l'agglomération de surface. Cette croissance très importante de la quantité et de la taille des agglomérats a une influence notable sur leur tenue mécanique.

En effet, après passage au bain ultrasons, les « gros » agglomérats sont détachés de la surface de la couche mince.

Cependant, c'est grâce à ce détachement que le lien entre agglomérats et activité photocatalytique a pu être mis en évidence. En effet, il s'avère que les agglomérats à haute température (conditions 1 et 2) ont un poids bien plus conséquent que la couche mince sur l'activité photocatalytique du dépôt. A basse température (condition 3), l'ensemble du dépôt joue un rôle similaire, cependant l'activité photocatalytique globale est bien plus faible.

On peut donc penser qu'à une température voisine de 500 K se produit une transformation dans les agglomérats : soit leur surface spécifique augmente considérablement, soit une cristallinité apparaît en leur cœur, soit les deux phénomènes se produisent.

Nous allons à présent essayer de quantifier l'importance de chacune de ces contributions.

### **3.4. Analyse de la cristallinité des dépôts**

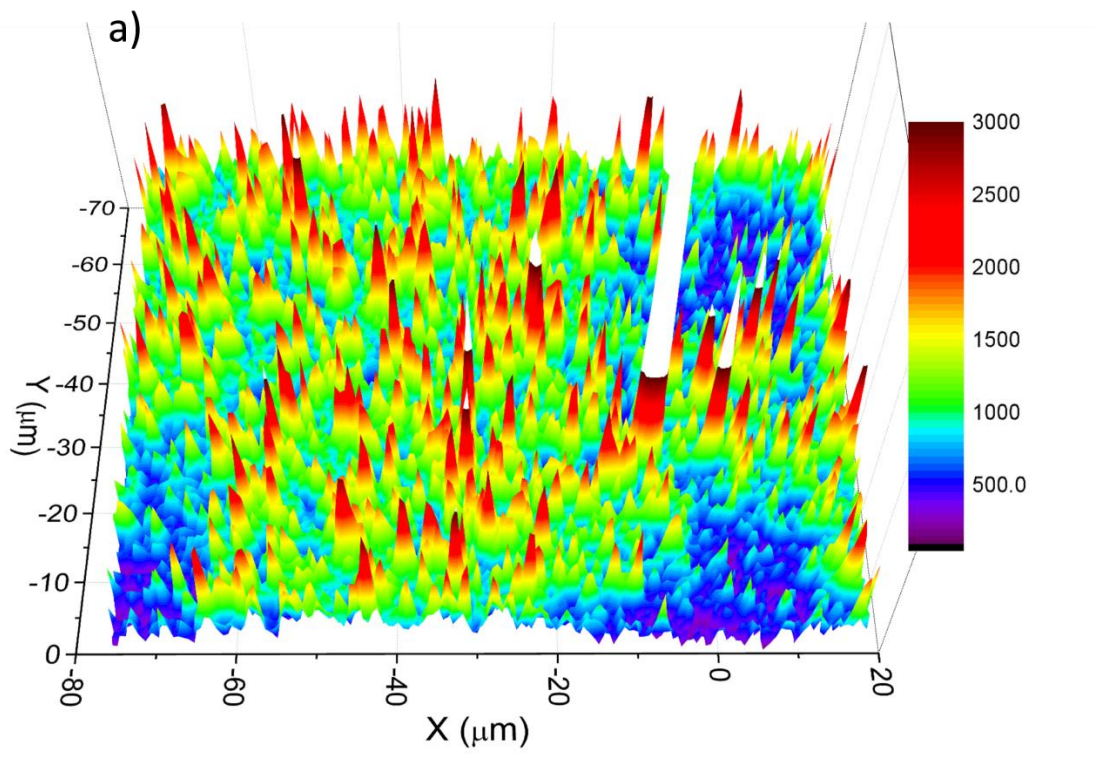
Ainsi, il s'avère que la couche mince présente une photoactivité modérée. Toutefois comme elle se trouve aussi sur les agglomérats sous forme de revêtement et que ces agglomérats contribuent largement à la photoactivité du dépôt, il reste à comprendre qui de la cristallinité ou de la surface spécifique est le paramètre essentiel. Est-ce seulement leur extrême surface qui joue un rôle ou tout le volume de l'agglomérat intervient ? Vaut-il mieux avoir de « gros » ou de « petits » agglomérats pour la photocatalyse ? Ce sont les questions auxquelles nous allons tenter de répondre dans la suite de ce développement.

#### **3.4.1. Densité de phase cristalline**

Des analyses par spectrométrie Raman ont été effectuées sur les dépôts réalisés. Seul le signal relatif à l'anatase a pu être identifié pour chacun des échantillons. On peut supposer qu'une phase amorphe, non visible par spectrométrie Raman, est également présente. Des cartographies sur la répartition du signal Raman de l'anatase à  $144\text{ cm}^{-1}$  ont été réalisées et l'une d'elles est présentée Figure 3-16 pour la condition 1 avant et après BUS et pour la condition 2. La cartographie de la condition 3 n'est pas reprise dans le manuscrit car ce dépôt ne présente pas de signal Raman d'anatase même après des temps d'intégration très longs. La puissance du laser (0,3 mW) et le temps d'intégration sont gardés constants pour chacune des analyses afin que les intensités mesurées en Figure 3-16 soient directement

comparables. Une même échelle selon z et en couleur afin d'être plus lisible a été choisie (de 0 à 3000 UA).

On remarque des différences d'intensité très marquées pour les échantillons, notamment pour la condition 1 où en fonction de l'aire analysée, des variations de plusieurs ordres de grandeur sont à noter. Il est à préciser que les trois vallées de faible intensité pour les résultats de la condition 1 sont dues à des repères topographiques réalisés par bombardement ionique afin de pouvoir effectuer une corrélation entre la cartographie Raman et l'image MEB (point qui sera abordé ultérieurement).



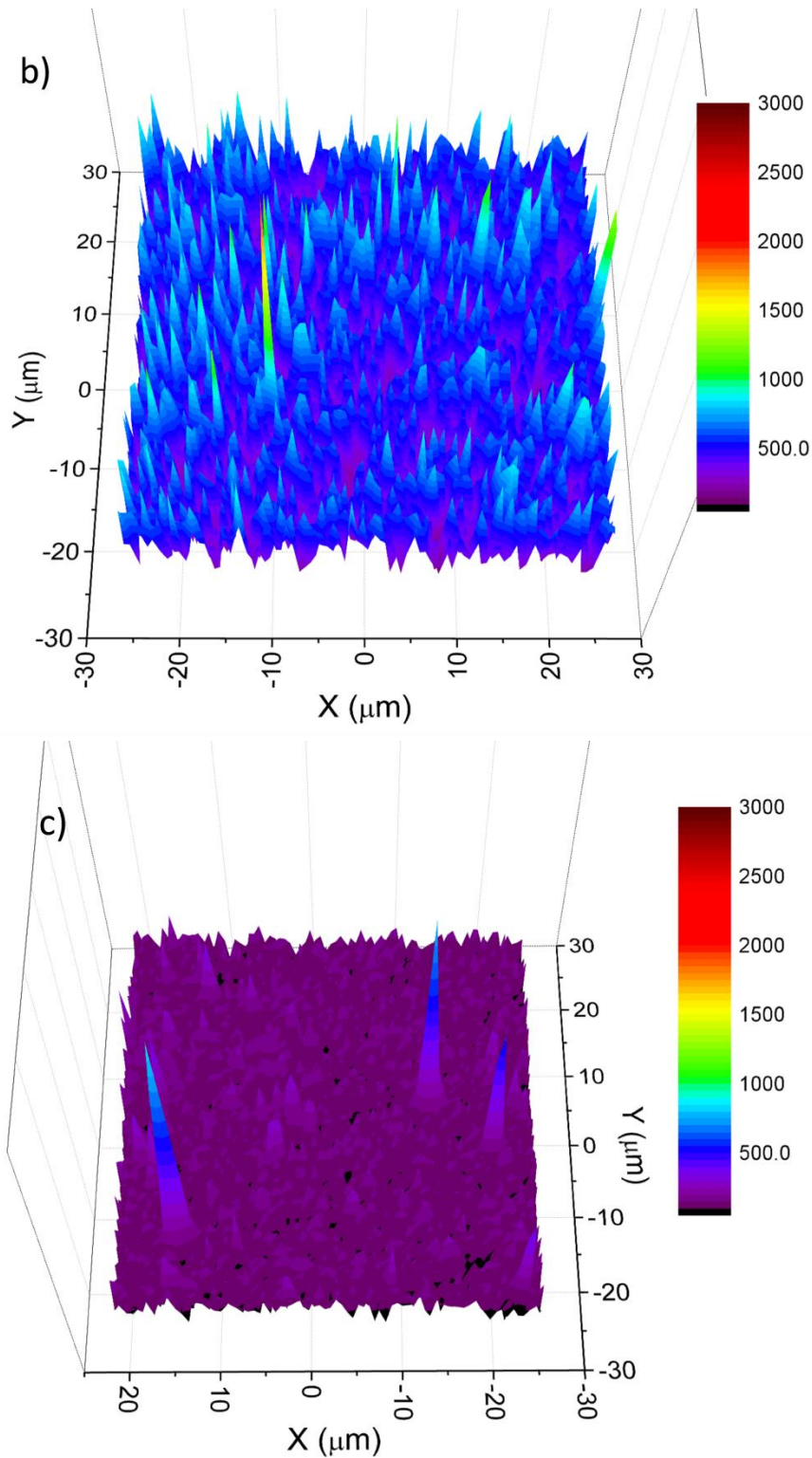


Figure 3-16 : Cartographies de l'aire du pic à  $144\text{ cm}^{-1}$  des signaux Raman de l'anatase présent dans les échantillons obtenus après 32 passages selon la condition a) 1, b) 1 BUS et c) 2

Les mesures de l'activité photocatalytique (par FT-IR, voir chapitre 2) étant effectuées sur une zone très large en comparaison de la taille des agglomérats, pour pouvoir corréler la photoactivité des surfaces et leurs structures cristallines, nous allons par la suite, présenter

des résultats en considérant l'intégrale du signal anatase sur une surface. Par conséquent, nous allons utiliser  $\bar{I}_a$  l'intensité moyenne du signal d'anatase sur la surface étudiée. On va considérer que cette valeur est proportionnelle à une quantité de phase cristalline anatase présente sur la surface testée en photocatalyse (voir chapitre 2). On a :

$$\bar{I}_a = \frac{\sum I_{i,j}}{S}$$

Avec  $I_{i,j}$  l'intensité du signal Raman en un point de coordonnées  $(i,j)$  de la cartographie,  $S$  la surface analysée.  $\bar{I}_a$  est exprimé en unités arbitraires. Néanmoins, par la suite, et pour une meilleure lisibilité, les intensités moyennes du signal d'anatase des différents dépôts seront normalisées par  $\bar{I}_a(1)$  (l'intensité moyenne du signal Raman de l'anatase en condition 1), cette dernière étant indicée à 100.

Dans le Tableau 3-9, sont rassemblées les intensités moyennes normalisées du signal Raman de l'anatase, le volume équivalent occupé par les agglomérats (c'est-à-dire la somme des volumes des agglomérats considérés sphériques) et l'activité photocatalytique pour l'échantillon considéré. Chacun de ces paramètres est normalisé en condition 1 afin de faciliter la compréhension.

|             | 1   | 1-BUS | 2  | 3  |
|-------------|-----|-------|----|----|
| $\bar{I}_a$ | 100 | 50    | 5  | 0  |
| $V_{Agg}$   | 100 | 25    | 90 | 43 |
| $k$         | 100 | 24    | 42 | 17 |

*Tableau 3-9 : Récapitulatif des intensités moyennes du signal anatase, du volume équivalent occupé par les agglomérats et de l'activité photocatalytique obtenus pour chacun des dépôts*

On constate tout d'abord les grandes différences d'intensité moyenne du signal anatase en fonction de l'échantillon avec notamment un rapport supérieur à 20 entre les conditions 1 et 2 et l'absence d'anatase (par Raman) pour la condition 3. L'échantillon 2 présente donc une meilleure activité que 1-BUS alors que sa cristallinité est 10 fois plus faible. Nous allons tâcher de comprendre l'origine de ce comportement.

### 3.4.2. Comparaison avant / après bain ultrasons

#### 3.4.2.1. Taille d'agglomérat et phase cristalline

Considérons tout d'abord les échantillons 1 et 1-BUS. On suppose tout d'abord que la totalité de la phase cristalline présente dans le dépôt est détenue par les agglomérats. La quantité de phase cristalline est diminuée de moitié quand le volume des agglomérats est divisé par 4. Ainsi, la quantité de phase cristalline par unité de volume d'agglomérat (ou fraction cristalline)  $(\bar{I}_a/V_{Agg})$  est 2 fois plus importante pour 1-BUS que pour 1 :

$$\left(\bar{I}_a/V_{Agg}\right)(1 - BUS) = 50/25 = 2 \times \left(\bar{I}_a/V_{Agg}\right)(1)$$

Après passage au bain ultrasons, comme expliqué précédemment, ne subsistent que les « petits » agglomérats à la surface des dépôts. Ceux-ci présentent donc, en moyenne, une fraction cristalline plus importante que les « gros » agglomérats. Pour confirmer cette observation, une superposition de la cartographie Raman de la Figure 3-16 a) avec l'image MEB correspondante a été effectuée. Sur cette superposition, (voir Figure 3-17) : on distingue en noir la couche mince, en bleu les agglomérats et en rouge la phase anatase.

Tout d'abord, il semble sur cette superposition qu'il n'y ait pas de lien direct entre agglomérats et phase cristalline. En effet, celle-ci apparait distribuée aléatoirement sur le dépôt sans lien avec la taille des agglomérats. Pour comprendre cela il est nécessaire de ranger les agglomérats par taille de diamètre équivalent dans des classes de 50 nm de largeur cette fois-ci. Pour chacun des agglomérats d'une classe considérée, on note la valeur moyenne de l'intensité du signal Raman mesuré et on reporte la moyenne obtenue dans la classe de taille d'agglomérats que l'on reporte dans la Figure 3-18. Grâce à ce graphe on constate clairement un lien entre agglomérats et signal anatase. En effet, on obtient une légère évolution de la quantité de phase cristalline en fonction de la taille de l'agglomérat. Ainsi, en revenant à la Figure 3-17, on comprend qu'au sein d'une classe donnée on a différentes quantités de phase cristalline. Ainsi, à une taille d'agglomérat donnée ne correspond pas une quantité de phase cristalline.

Aussi, à la vue de la Figure 3-17 et de la Figure 3-18, on peut supposer que la couche mince est faiblement cristalline. En effet, en Figure 3-17 il semble que la majorité du signal anatase issu de la couche mince, reporté en Figure 3-18 pour  $d_{eq} = 0 \text{ nm}$ , provient des « halos » de signal distribués aléatoirement sur la figure. Hors de ces halos, le signal de l'anatase est

faible. Or si on considère la cristallinité de la couche mince comme étant homogène sur l'ensemble du dépôt, on a un fond continu de signal anatase. Ce qui doit correspondre au faible signal. De plus, la résolution du laser Raman utilisé est de 600 nm ce qui peut expliquer en partie pourquoi on détecte de l'anatase en dehors des agglomérats et ainsi l'obtention de tels halos de signal. Ces indices permettent donc de supposer le fait que la couche mince soit faiblement cristalline.

Cela semble corroborer avec notre proposition de mécanisme de croissance des dépôts présenté en Figure 3-13. En effet, si on considère que la couche et le revêtement en surface des agglomérats sont faiblement cristallins, alors on peut supposer que la phase cristalline des agglomérats est formée en phase gaz avant de se déposer en surface de la couche mince. Par la suite l'agglomérat est recouvert de revêtement majoritairement amorphe ce qui diminue notablement sa fraction cristalline. Au final, on obtient une distribution de quantité de phase cristalline au sein d'une classe de taille d'agglomérats, dépendant de la taille de l'agglomérat déposé et du temps de traitement restant après son dépôt.

Malheureusement, démontrer qu'en moyenne les « petits » agglomérats présentent une fraction cristalline plus importante que les « gros » s'avère délicat si l'on se tient uniquement à Figure 3-17 qui ne laisse pas apparaître ce phénomène clairement. Ainsi, on supposera la véracité de cette hypothèse à la lumière de l'équation précédente et des données du Tableau 3-9.

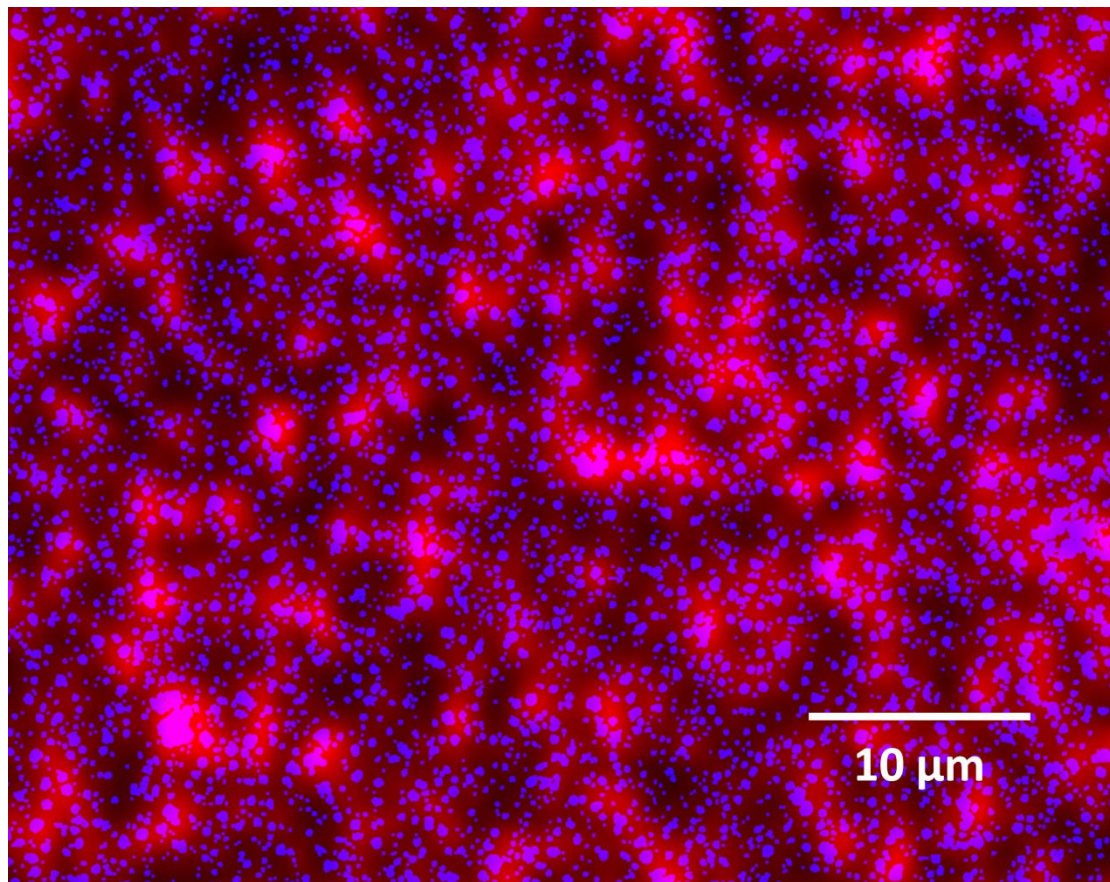


Figure 3-17 : Superposition des cartographies Raman (en rouge) et MEB (en bleu les agglomérats en noir la couche mince) pour la condition 1 (zone correspondant à la cartographie présentée Figure 3-16, et zoomée sur la partie centrale)

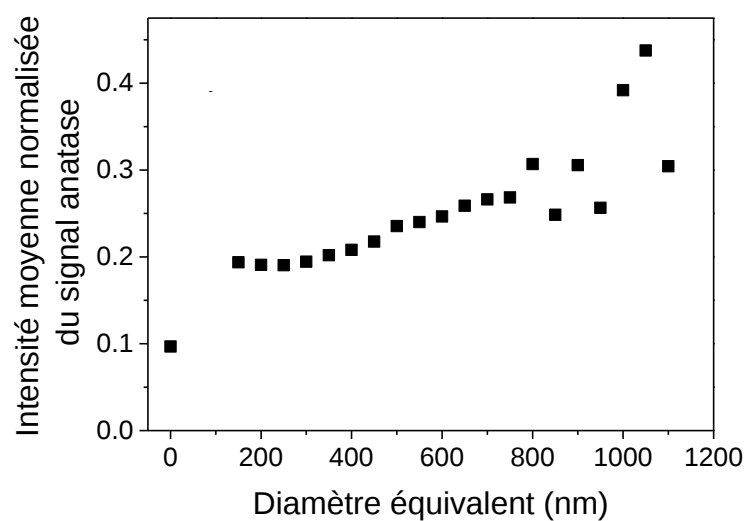


Figure 3-18 : Evolution de l'intensité normalisée du signal d'anatase en fonction du diamètre équivalent des agglomérats (classes de 50 nm)

### 3.4.2.2. Efficacité photocatalytique

Si l'on revient aux résultats présentés Tableau 3-9, l'efficacité photocatalytique des cristaux d'anatase (ou activité photocatalytique par unité de signal d'anatase Raman)  $(k/I_a)$  est 2 fois plus importante avant qu'après BUS :

$$\left(k/I_a\right)(1 - BUS) = 24/50 = 1/2 \times \left(k/I_a\right) (1)$$

Les « gros » agglomérats ont donc une plus grande influence sur l'activité photocatalytique que les « petits ». Et ce, en dépit du fait que le revêtement, peu cristallin en comparaison du cœur de l'agglomérat, soit propice aux recombinaisons et piégeages des porteurs de charges.

Deux paramètres déterminants entrent ici en jeu : le volume et la surface spécifique des agglomérats. Plus la surface spécifique de l'agglomérat est importante, plus le nombre de sites actifs permettant l'oxydoréduction de l'eau augmente et avec lui l'activité photocatalytique. Plus le volume de l'agglomérat est important, plus les recombinaisons et piégeages sont prédominants ; mais de la même manière, plus de photons participent, par leur absorption dans le matériau, à la création de paires électron-trou et donc à la photocatalyse.

### 3.4.2.3. Diffusion des porteurs de charge dans le volume

Pour comprendre l'influence de la diffusion des porteurs de charge dans le volume, il est nécessaire d'établir un modèle simple (basé sur les calculs développés par [120]) quant à la photoactivité vis-à-vis de la taille des agglomérats, de l'absorption des photons incidents et de la probabilité de recombinaison ou de piégeage en volume d'un porteur de charge. Pour cela on pose :

- $x$  la distance en m à la surface du matériau
- $e$  la distance en m entre la surface et le substrat
- $J(x)$  le flux de photon à l'abscisse  $x$  orienté vers le cœur du dépôt
- $D(x)$  le flux de porteurs de charges à l'abscisse  $x$  orienté vers la surface du dépôt
- $\alpha$  le coefficient moyen d'absorption du  $\text{TiO}_2$  en  $\text{m}^{-1}$
- $\beta$  le coefficient moyen de recombinaison et de piégeage dans le volume des porteurs de charge en  $\text{m}^{-1}$

On a alors, sans tenir compte du gradient de charge induit par la séparation des porteurs de charge (Figure 3-19) :

$$\begin{cases} J(x+dx) = J(x) - \alpha J(x)dx \\ D(x) = D(x+dx) - \beta D(x)dx + \alpha J(x)dx \end{cases}$$

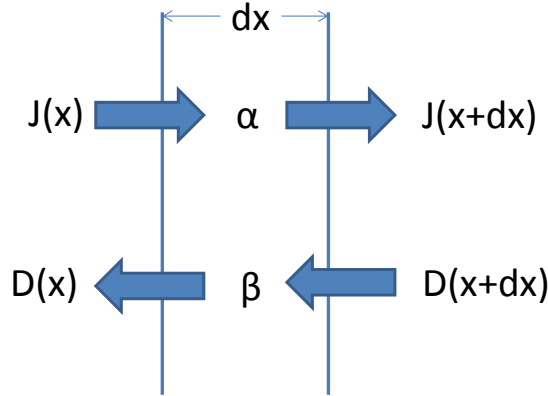


Figure 3-19 : Modèle de diffusion des photons ( $J$ ) et des porteurs de charge ( $D$ ) entre les plans  $x$  et  $x+dx$  au cœur du matériau, avec  $\alpha$  le coefficient d'absorption du  $\text{TiO}_2$  à la longueur d'onde donnée (254 nm) et  $\beta$  le coefficient de recombinaison et de piégeage dans le volume des porteurs de charge

Le calcul est développé en Annexe 2. On aboutit aux solutions suivantes :

$$\begin{cases} J(x) = J_0 e^{-\alpha x} \\ D(x) = J_0 \frac{\alpha}{\alpha + \beta} e^{-\alpha x} (1 - e^{-(\alpha + \beta)(x-e)}) \end{cases}$$

Or ce qui importe ici, c'est le flux de porteur de charges arrivant en surface du dépôt et rendant possible les réactions d'oxydoréduction, soit  $D(0)$ , qui dépend en fait de plusieurs paramètres et que l'on renomme  $D_0(\alpha, \beta, e)$  :

$$D_0(\alpha, \beta, e) = J_0 \frac{\alpha}{\alpha + \beta} (1 - e^{-(\alpha + \beta)e})$$

$\alpha$  et  $\beta$  dépendant du matériau, par la suite, nous allons supposer en première approximation que  $\alpha = 7 \times 10^6 \text{ m}^{-1}$  [120] (des mesures de spectroscopie en UV-Visible ont été effectuées mais n'ont pas permis de remonter au coefficient d'absorption  $\alpha$ ).

$\beta$ , le coefficient de recombinaison et de piégeage des porteurs de charge dans le matériau qui s'exprime en  $\text{m}^{-1}$ , est donc l'inverse de la distance caractéristique des porteurs de charge dans le matériau ( $L_p$ ). Soit  $\beta = 1/L_p = 1/\sqrt{D_p \tau_p}$  avec  $L_p$  la distance caractéristique,  $D_p$  le

coefficient de diffusion des porteurs de charge (en  $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) et  $\tau_p$  le temps de vie des porteurs de charge [120].

Afin de faciliter les calculs, on pose à présent :

$$\begin{cases} B = \frac{1}{1 + \frac{\beta}{\alpha}} \\ E = \alpha e \end{cases}$$

Et on a :

$$D_0(E, B) = J_0 B (1 - e^{-E/B})$$

$E$  représente la quantité de photons absorbés par la couche : pour  $E = 1$ , 63 % des photons incidents sont absorbés. En supposant  $\alpha = 7 \times 10^6 \text{ m}^{-1}$ ,  $E \approx 1$ , pour la couche mince de 150 nm.  $E$  varie donc entre 0,3 (50 nm) et 6 (900 nm) pour les agglomérats.

$B$  représente la « facilité » des porteurs de charge à traverser le milieu par rapport aux photons. En effet, si  $\alpha$  est très important, c'est-à-dire que le matériau est opaque à une longueur d'onde donnée, la distance caractéristique de diffusion des porteurs de charge peut être faible, le flux arrivant en surface sera tout de même important. Plus  $B$  est proche de 1, plus les porteurs de charge vont diffuser sur une distance importante par rapport aux photons. Ainsi, ce paramètre met en évidence le phénomène limitant.

Ainsi, on a limité l'équation non plus à 3 mais à 2 variables,  $E$  et  $B$ , ce qui va simplifier l'étude sur l'influence du volume de l'agglomérat sur la photocatalyse.

#### 3.4.2.4. Influence du volume de l'agglomérat

Toujours en supposant  $\alpha = 7 \times 10^6 \text{ m}^{-1}$  [120], on peut remonter à la distance caractéristique de diffusion des porteurs de charge en fonction de  $B$ , résumée en Tableau 3-10.  $L_p = 300 \text{ nm}$  a été ajouté dans ce tableau comme référence. Il s'agit de la distance caractéristique proposée par [120] pour un dépôt d'anatase (de taille de grain non spécifiée) et que l'on va prendre pour limite ici car les agglomérats présentent une phase amorphe à leur surface.

| B     | 0.01   | 0.05   | 0.1   | 0.5    | 0.68   |
|-------|--------|--------|-------|--------|--------|
| $L_p$ | 1,4 nm | 7,5 nm | 16 nm | 150 nm | 300 nm |

Tableau 3-10: Longueur caractéristique de diffusion des porteurs de charge en fonction de  $B$

Ainsi que le montre la Figure 3-20, à mesure que le temps de vie des porteurs de charge augmente ( $B$  augmente), le flux atteignant la surface augmente car un plus grand nombre de

porteurs de charge provenant du cœur du matériau contribuent à ce flux, pour une absorbance du matériau donnée. De même, pour une distance de diffusion des porteurs de charge faible, seuls les premiers nanomètres du matériau ont une influence sur la photocatalyse, le reste étant presque totalement perdu par recombinaison et piégeage dans le volume.

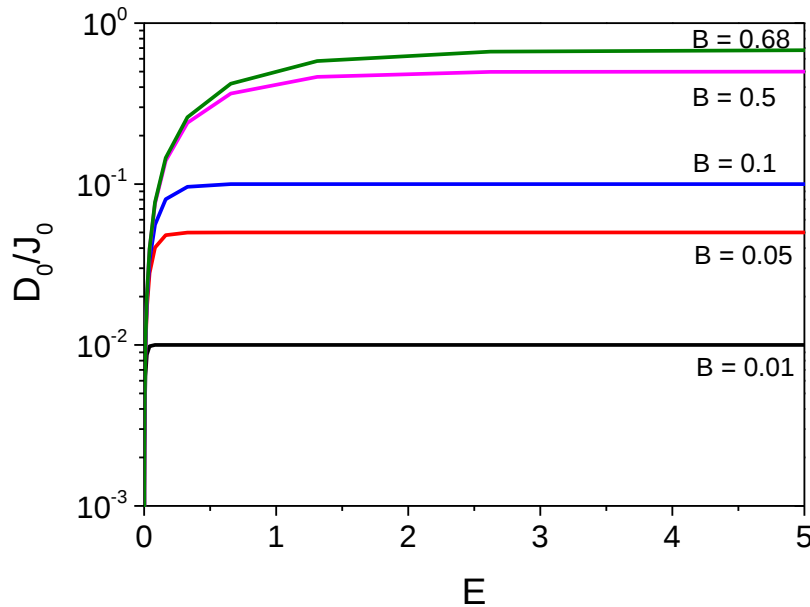


Figure 3-20: Evolution du flux de porteurs de charge arrivant en surface du dépôt normalisé par le flux de photons incident en fonction de  $E$

La Figure 22 montre également qu'au-delà de  $E = 1$  (soit  $e = 150$  nm), le flux de porteurs de charge arrivant en surface évolue peu. Ainsi au-dessus de cette valeur, la taille de l'agglomérat ne joue pas un rôle majeur dans la photoactivité et on peut poser :

$$D_0(E > 1, B) = J_0 B = \frac{J_0}{1 + \frac{\beta}{\alpha}}$$

qui ne dépend que du ratio  $\beta/\alpha$  et non plus de l'épaisseur totale de la couche (agglomérat compris). De ce fait, au-delà d'une certaine taille (approximativement 150 nm), le volume des agglomérats n'influe plus sur l'activité photocatalytique : les porteurs de charge générés trop en profondeur ne peuvent diffuser jusqu'à la surface et sont piégés en volume. Nous avons aussi montré que la taille de l'agglomérat augmentait en moyenne d'un facteur 1,4 du fait du dépôt de revêtement amorphe, le cœur anatase étant au centre. Ainsi, pour des agglomérats de taille supérieure à 750 nm, l'anatase centrale ne joue pas de rôle dans le processus photocatalytique. Pour ceux d'un diamètre supérieur à 300 nm, seule une partie de l'anatase centrale joue un rôle. Pourtant les observations faites précédemment au cours

de ce chapitre ont mis en évidence que ces « gros » agglomérats sont ceux qui ont le plus d'influence sur la photocatalyse. Ainsi, on peut penser que la quantité de phase cristalline de l'agglomérat est secondaire dans le processus photocatalytique global. Etant donné qu'il ne s'agit ni d'une différence de quantité de phase cristalline présente, ni d'un avantage procuré par un plus grand volume, il ne peut donc s'agir que de leur surface spécifique.

#### 3.4.2.5. Conclusion

Ainsi en condition 1, à haute température de substrat, il semble que les « petits » agglomérats présentent une fraction cristalline plus importante mais ce sont les « gros » agglomérats qui assurent la majeure partie de la photocatalyse. Une première possibilité consiste à supposer que les « petits » présenteraient une plus faible surface spécifique et donc un nombre de sites réactifs moindre. De ce fait, pour les « petits » agglomérats, le processus limitant serait alors l'oxydation de  $\text{H}_2\text{O}$  en  $\text{OH}^\bullet$ . Pour les « gros », cela pourrait être la diffusion des porteurs de charges en volume.

Une seconde possibilité serait que les petits agglomérats soient moins accessibles aux photons, car relativement plus implantés dans la couche mince que les gros. En effet, l'importance de l'effet d'ombrage qui en résulte tient à la part qu'occupe le pied de l'agglomérat attaché à la couche mince par rapport au volume total de l'agglomérat.

#### 3.4.3. Comparaison 1 avec 2 et 3

Ainsi, l'échantillon 3 ne présente pas de signal anatase par spectrométrie Raman. On peut supposer qu'il est essentiellement amorphe et donc que cette phase possède une activité photocatalytique, bien que faible en comparaison de celle de l'anatase. On constate clairement que pour l'échantillon 2, le rapport  $\bar{I}_a / V_{Agg}$  (la fraction cristalline des agglomérats) est bien plus faible que pour l'échantillon 1. Il présente donc une densité de phase anatase dans les agglomérats bien plus faible. Néanmoins, le ratio  $k / \bar{I}_a$  (l'efficacité photocatalytique) augmente, passant de 1 pour l'échantillon 1 à 8 pour le 2.

On peut donc penser ici que la phase amorphe en surface de l'agglomérat joue un rôle dans le processus photocatalytique permettant aux agglomérats faiblement cristallins de la condition 2 de proposer une activité photocatalytique intéressante. Ainsi, la présence du revêtement amorphe développant une surface spécifique importante sur les agglomérats

conditionne-t-elle le comportement photoactif du dépôt. En effet, qu'en serait-il de la photoactivité d'un agglomérat entièrement cristallin de faible surface spécifique ?

### **3.5. Conclusion**

L'objectif de ce chapitre était de caractériser l'activité photocatalytique des dépôts obtenus avec notre dispositif de torche plasma atmosphérique et d'en déterminer l'origine pour chacune des conditions. Les dépôts obtenus ont été réalisés selon différentes températures de substrat dépendant de la condition expérimentale utilisée. L'activité photocatalytique obtenue pour ces trois conditions conduit à déterminer des constantes réactionnelles pour la dégradation de composés organiques proches de celles rencontrées dans la littérature avec des procédés comme le sol-gel ou l'APCVD.

Nous avons pu montrer que la condition expérimentale, caractérisée par une température de substrat, a une influence sur les caractéristiques du dépôt en termes de croissance de couche mince, de formation de poudres et de cristallinité. Chacune d'entre elles augmente avec la température du substrat. Aussi, l'activité photocatalytique des dépôts est principalement due aux agglomérats alors que la couche mince, essentiellement amorphe, participe faiblement à ce processus photocatalytique. Il a aussi été montré que ces agglomérats, initialement formés dans la phase gaz, étaient recouverts d'un revêtement de même structure que la couche mince déposée en surface du substrat, donc majoritairement amorphe. Leur propriété photocatalytique dépend de deux paramètres principaux qui sont la surface spécifique et la cristallinité. Après examen des rôles respectifs de ces deux paramètres, il semble probable que ce soit la surface spécifique qui définisse majoritairement les propriétés de photocatalycité du dépôt. Cette surface spécifique va dépendre de la température et du fait que l'on soit sur la couche mince, sur de « petits » agglomérats ou sur des « gros », le dépôt ne s'effectuant pas de manière conforme sur tous les éléments de la surface. Nous avons finalement supposé que :

- dans les agglomérats de diamètre inférieur à 300 nm, l'ensemble de l'anatase présent joue un rôle dans le processus photocatalytique,
- dans les agglomérats de diamètre compris entre 300 et 750 nm, seule une partie de l'anatase joue un rôle dans le processus de photocatalyse.



*Chapitre 4: Compréhension des mécanismes de croissance des dépôts en vue d'une optimisation des propriétés photocatalytiques*

 e chapitre 3 a permis de proposer un mécanisme de croissance des dépôts de  $\text{TiO}_2$ , avec le dispositif plasma de l'étude. Les agglomérats, formés en phase gaz, sont à l'origine de l'essentiel de l'activité photocatalytique des dépôts, notamment de par leur surface spécifique importante (quoique non mesurable par BET) mais aussi de leur structure cristalline à haute température. Cependant, ces agglomérats peuvent atteindre plusieurs centaines de nanomètres, dans certaines conditions opératoires, induisant dès lors une faible tenue mécanique du dépôt composite. Ces agglomérats sont déposés sur une couche mince essentiellement amorphe présentant une photoactivité plus faible. Le revêtement sur les agglomérats dispose des mêmes caractéristiques structurales mais permet grâce à sa surface spécifique d'obtenir une augmentation de la réponse photocatalytique.

Dès lors, une optimisation des performances des couches de  $\text{TiO}_2$  avec la torche plasma va demander de s'intéresser à deux possibilités:

- Une maîtrise du processus d'agglomération en limitant la quantité de grosses particules peu adhérentes,
- Une augmentation de l'activité de la couche mince, essentiellement amorphe.

Pour ce faire, il est nécessaire de comprendre le processus global de croissance du dépôt, c'est-à-dire de la croissance de la couche mince à la formation des agglomérats.

#### ***4.1. Définition des termes et notations utilisés au cours de ce chapitre***

En préambule à ce chapitre, il est important de définir les termes et notations utilisés. En effet, au cours du chapitre précédent, seuls deux paramètres opératoires étaient étudiés : la puissance du générateur et le flux de gaz dans la post-décharge, permettant de définir 3 conditions expérimentales. Comme précisé au chapitre 2, plusieurs autres paramètres opératoires ont aussi une influence sur les propriétés du dépôt. La distance sortie de torche / injection du précurseur, appelée distance  $a$  par la suite, la distance injection du précurseur / substrat, appelée distance  $b$  sont les deux principaux paramètres d'étude dans ce chapitre.

Cependant, la réactivité de la post-décharge (dépendant de  $a$ ), le temps de résidence du précurseur (dépendant de  $b$ ) et la température du substrat (dépendant de  $a + b$ ) varient en fonction de la condition expérimentale (1, 2 ou 3) considérée. Aussi, afin d'apporter une

meilleure lisibilité à cette étude, la condition expérimentale sera dorénavant explicitée sous la forme :

$$\text{Condition} / a + b \text{ (mm)} / b \text{ (mm)}$$

Exemple : 1/30/5 définit la condition expérimentale 1 utilisée dans le chapitre 3 (soit : générateur 1000 W, 30 nlm en post-décharge), une distance  $a + b$  de 30 mm et une distance  $b$  de 5 mm. Lorsqu'une de ces distances est étudiée, elle est remplacée par le signe moins.

Il est aussi important d'ajouter que, sauf précision contraire, le nombre de passages des dépôts au cours de ce chapitre est fixé à 32.

## 4.2. La couche mince

### 4.2.1. Evolution de la morphologie en fonction de la température du substrat

La Figure 4-1 décrit l'évolution de la morphologie de la couche (apparaissant entre les différents agglomérats) en fonction de la température du substrat dans les différentes conditions expérimentales utilisées. On suppose ici que la sursaturation n'a pas d'influence sur la variation de la structure de la couche mince. Pour chacune des conditions, la distance  $b$  est ici gardée constante et égale à 5 mm, sauf pour le dépôt obtenu à 650 K pour lequel le précurseur est introduit directement dans la buse de sortie de la torche (Figure 4-2). Dans ce cas, la distance minimale pour  $b$  est égale à 10 mm. L'influence de ce paramètre sur la morphologie et les cinétiques de croissance des dépôts sera étudiée plus loin dans le chapitre.

Dans cette Figure 4-1, on constate une évolution de la morphologie de la couche mince en fonction de la température du substrat. Tout d'abord, à basse température, le dépôt est peu rugueux et organique : une analyse AES a permis de révéler une quantité importante de carbone dans la couche mince passant de 2 % à 460 K à 7 % à 440 K et à 10 % à 420 K. Il est vraisemblable que dans ce cas, la molécule de précurseur ne soit pas totalement décomposée par la post-décharge (on passe de 16 atomes de carbone pour 1 atome de titane dans la molécule de précurseur à 1 atome de carbone pour 3 de titane dans le film, à 420 K). En coupe transverse, la couche apparaît relativement dense et homogène. De plus, on parvient à distinguer clairement les agglomérats et la couche mince à ces températures.

À plus haute température, à partir de 460 K, la couche mince devient très rugueuse et elle est composée de colonnes en « chou-fleur » (il s'agit d'amas de colonnes plus fines). La

couche mince conserve cette morphologie jusqu'à approximativement 560 K, température à partir de laquelle les colonnes sont alors larges et présentent des sommets « anguleux ». Ces colonnes apparaissent de plus en plus ordonnées avec la température. Enfin, à plus haute température (et en changeant le type d'injection), l'épaisseur obtenue au bout de 32 passages est bien plus faible que dans les autres conditions (la raison de ce constat sera abordée au paragraphe 4.5). Dès lors, il est malaisé de comparer les morphologies obtenues. Toutefois, la couche mince dans cette dernière condition semble toujours colonnaire : les vides intercolonnaires sont encore bien visibles.

Ainsi, il est possible de délimiter 3 gammes de température définissant 3 cinétiques et 3 morphologies de croissance de la couche mince:

- Une première à « basse température » (< 460 K) présentant des dépôts organiques, vraisemblablement peu voire pas cristalline
- Une deuxième à « température intermédiaire » (460 K – 560 K) présentant une croissance colonnaire, sans doute faiblement cristalline, mais peu ordonnée et très rugueuse
- Une troisième à « haute température » (> 560 K) présentant elle aussi une croissance colonnaire mais plus ordonnée que précédemment et vraisemblablement plus cristalline.

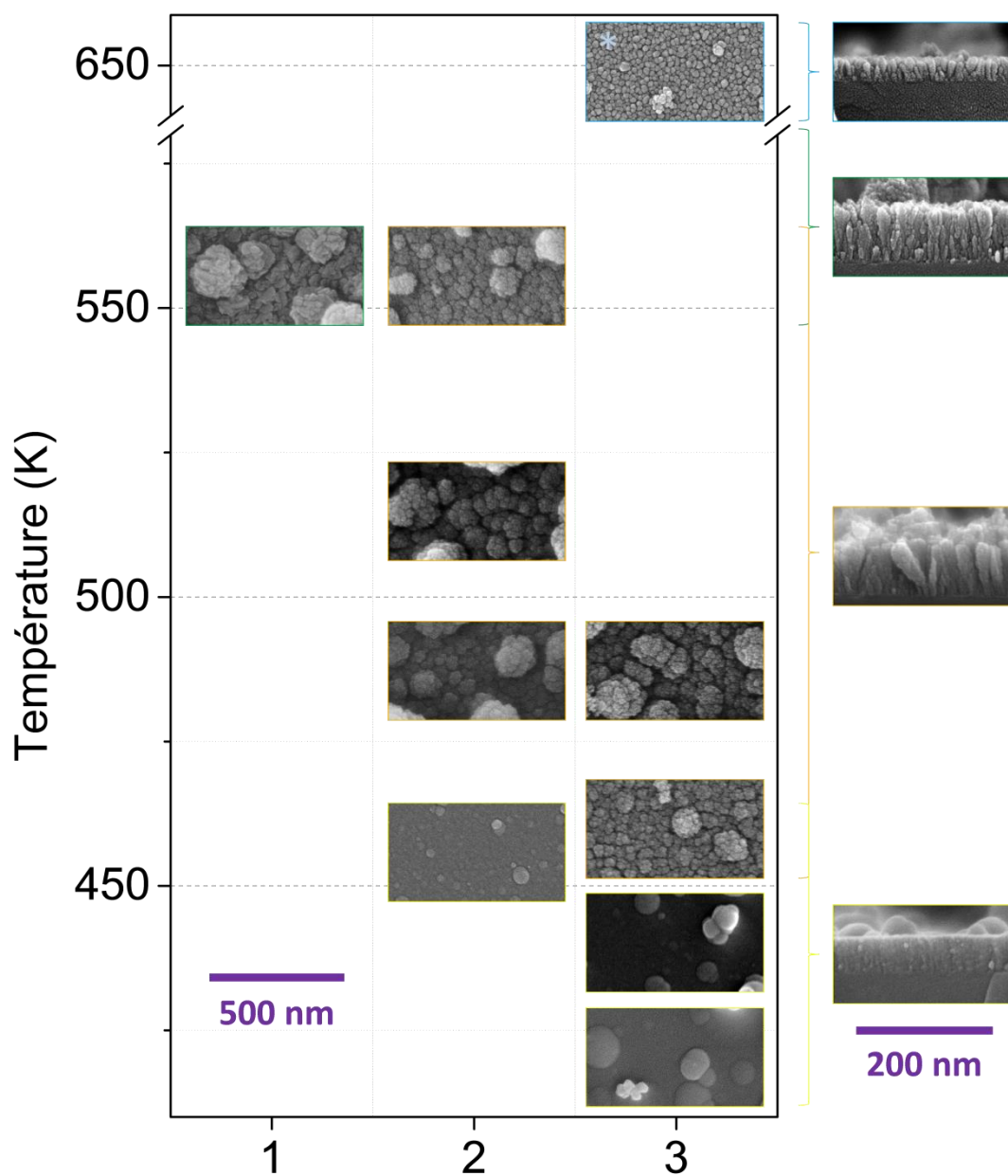


Figure 4-1: Evolution de la structure de la couche mince vue de face et de profil en fonction de la température et de la condition expérimentale (\* injection dans la buse de sortie de la torche)

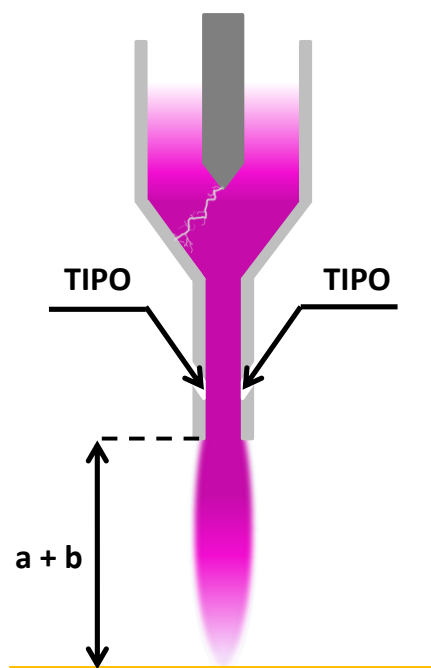


Figure 4-2: Schéma descriptif de l'injection du précurseur dans la buse de sortie de la torche

#### 4.2.2. Influence du temps de résidence du précurseur sur l'épaisseur et la structure de la couche mince

Afin de comprendre l'influence du temps de résidence du précurseur dans la post-décharge sur la croissance de la couche mince, la condition expérimentale ainsi que la distance  $a + b$  ont été fixées et seule la position d'injection du précurseur a été changée (voir chapitre 2). Ainsi, Figure 4-3, les résultats obtenus en condition 3/30/- (460 K) sont présentés dans le cas où seules les distances  $a$  et  $b$  évoluent. Bien sûr, le temps de résidence n'évolue pas linéairement avec la distance  $b$  et la température du gaz (distance  $a$ ) a une influence sur la vitesse du précurseur. Néanmoins, l'évolution du paramètre  $b$  sur une large gamme (de 1 à 15 mm ici) permet d'appréhender l'influence du temps de résidence dans le dispositif utilisé.

Sur cette figure, on voit clairement que l'épaisseur de la couche mince varie avec la distance  $b$ , passant par un maximum pour  $b \approx 2$  mm. Comme dans toutes les mesures d'épaisseur précédentes, celles-ci ont été effectuées dans l'axe central du dépôt, au point le plus proche de l'injection dont l'épaisseur est maximale. Néanmoins, à une distance  $b = 1$  mm, le maximum d'épaisseur se situe de part et d'autre de l'axe central du dépôt, donc à une distance de l'injecteur  $> 1$  mm. Ce maximum d'épaisseur correspond approximativement à celui rencontré pour  $b = 2$  mm ( $\approx 100$  nm). Il existe donc un temps de résidence optimal pour la vitesse de croissance de la couche mince, fait bien connu en PACVD et en *hot-wall* CVD [81] à la pression atmosphérique.

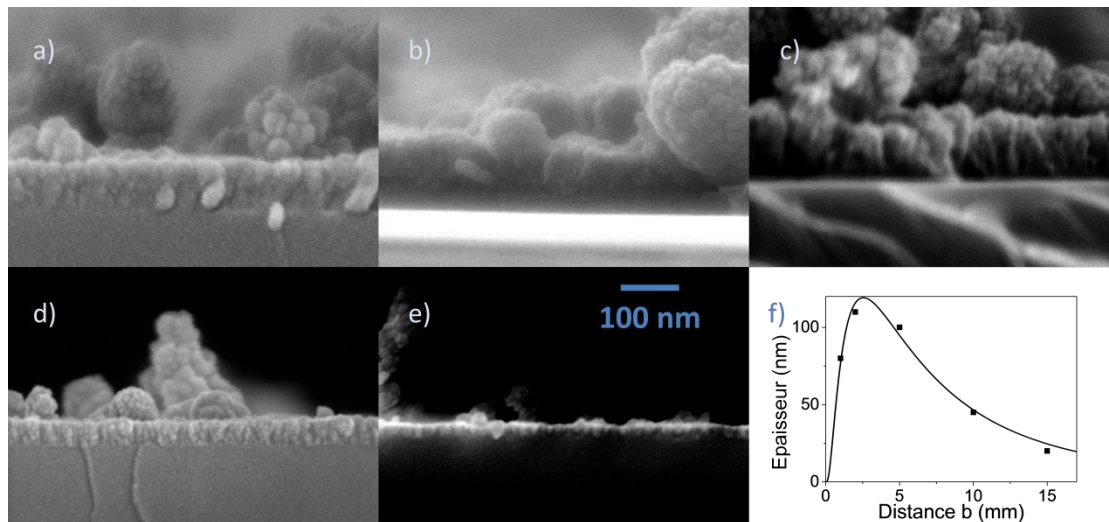


Figure 4-3: Evolution de la couche mince en fonction de la distance  $b$  pour la condition 3/30/- avec  $b = a)$  1 mm,  $b)$  2 mm,  $c)$  5 mm,  $d)$  10 mm,  $e)$  15 mm et  $f)$  graphe représentant l'évolution de l'épaisseur en fonction de  $b$

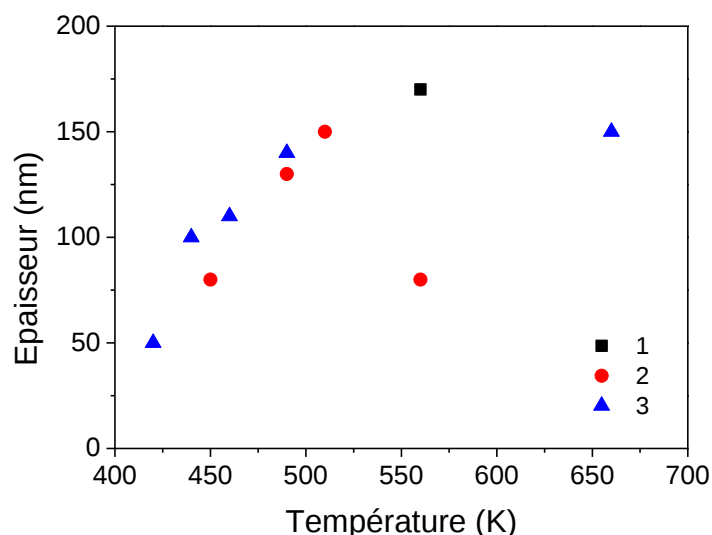
#### 4.2.3. Evolution de l'épaisseur maximale en fonction de la température et de la condition expérimentale

Sur la Figure 4-4 est représentée l'évolution de l'épaisseur maximale obtenue après 32 passages en fonction de la température du substrat dans les différentes conditions expérimentales. Cette épaisseur maximale est mesurée à  $b = 2$  ou 5 mm selon le cas, compte tenu de la remarque faite précédemment qui précise que l'épaisseur maximale se situe entre ces 2 valeurs de  $b$ .

Le point (3-650 K) a été obtenu pour une injection du précurseur dans la buse de sortie de la torche (soit  $a = -5$  mm) et pour  $b = 10$  mm (soit  $a + b = 5$  mm, conformément à la Figure 4-2), valeur minimale possible pour cette condition.

Tout d'abord on constate que l'épaisseur de la couche mince augmente avec la température pour les conditions 2 et 3. Pour la condition 2, l'épaisseur à 560 K correspond au dépôt obtenu pour  $b = 5$  mm,  $b = 2$  mm n'ayant pu être effectué. Néanmoins, on peut légitimement penser que l'épaisseur maximale à cette température et dans cette condition ne dépassera pas l'épaisseur de 150 nm correspondant au point  $b = 5$  mm car nous avons toujours observé, dans les autres cas étudiés, une évolution peu marquée lorsque  $b$  passe de 2 à 5 mm. Ainsi, un plateau ou une vitesse de croissance maximale est atteinte avec la condition 2 pour une température comprise entre 510 et 560 K (soit une distance  $a + b$  comprise entre 30 et 20 mm). *A contrario*, l'épaisseur pour la condition 3 augmente continuellement jusqu'à  $a + b = 20$  mm (490 K). Aussi, à 560 K pour la condition 1, l'épaisseur

de la couche est-elle bien supérieure (avec  $b = 5$  mm qui plus est) à celle obtenue à la même température en condition 2. Ainsi, la cause de cette chute d'épaisseur en condition 2 n'est vraisemblablement pas due à la distance  $a + b$ , ni à la température de substrat, mais à la post-décharge du fait du flux de gaz plus important en condition 2 que dans les 2 autres conditions (50 nlm contre 30 nlm). L'influence de celle-ci sur le dépôt sera étudiée au paragraphe 4.5.

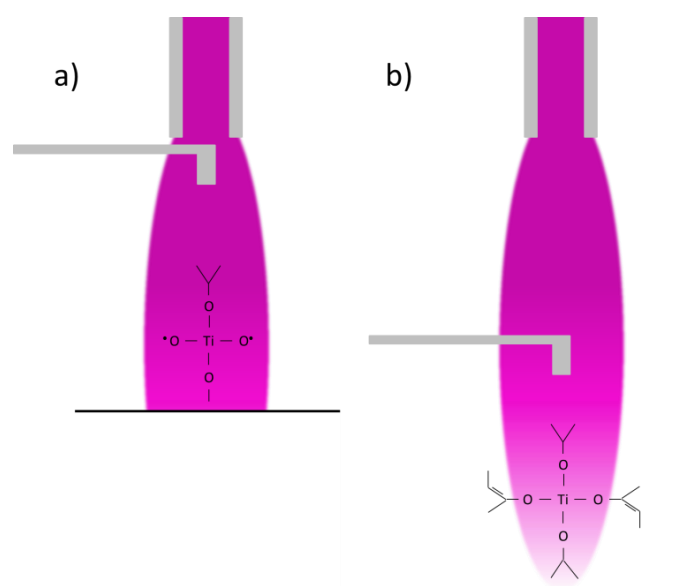


*Figure 4-4: Epaisseur maximale de couche mince obtenue après 32 passages en fonction de la température du substrat et de la condition expérimentale*

A partir de ces données, une estimation de l'énergie d'activation concernant la croissance de la couche mince en surface du substrat pour les conditions 2 et 3 a fait l'objet d'une estimation. On obtient, après calcul, sur les parties croissantes 20,5 et 23,5  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  respectivement, soit une énergie 2 fois plus importante que celle calculée en chapitre 3 et donc, une vitesse de dépôt augmentant plus rapidement avec la température du substrat. Cette énergie calculée correspond à l'énergie d'activation nécessaire à la réaction de décomposition des intermédiaires réactionnels déjà adsorbé en surface du substrat. Cependant, ceux-ci peuvent être différents en quantité et en nature lorsque l'on effectue le dépôt proche ou loin de la sortie de la torche car leur présence est définie par la réactivité de l'environnement lors du séjour du précurseur dans la post-décharge (voir Figure 4-5). Cette valeur calculée plus haut correspond donc à une énergie d'activation moyenne en fonction de la distance  $a + b$ , importante à grande distance et plus faible à courte distance. Celles-ci sont ici 2 fois plus importantes que celle calculée au chapitre 3, vraisemblablement car l'intermédiaire adsorbé en surface évolue beaucoup plus en fonction de la distance  $a + b$  que de la condition expérimentale.

Il est donc préférable d'injecter le précurseur au plus près de la sortie de la torche afin de bénéficier au mieux de la densité d'énergie présente. Néanmoins, trop près, comme c'est le cas en condition 2, la vitesse de dépôt chute. Il y a donc un optimum à trouver en fonction de la condition expérimentale. La Figure 4-4 semble montrer qu'un flux faible au travers de la décharge est préférable.

Enfin, il est à noter que l'injection du précurseur dans la buse de sortie de la torche en condition 3 n'augmente pas la vitesse de croissance du dépôt. L'épaisseur maximale devrait être obtenue pour une distance  $b$  inférieure aux 10 mm imposés dans cette étude. Comme pour la condition 2, on peut se demander si ce résultat ne serait pas dû à un flux trop important au niveau du substrat.



*Figure 4-5 : Schéma descriptif de l'avancement de la cinétique de décomposition du précurseur pour une injection a) près de la sortie de la torche (a faible) et b) loin de la sortie de la torche (a élevé)*

### 4.3. Les agglomérats

#### 4.3.1. En fonction du temps de résidence

Comme dans le paragraphe précédent, l'influence du temps de résidence du précurseur sur l'agglomération est déterminée en fixant une condition expérimentale ainsi qu'une température de substrat. Ainsi, Figure 4-6, les résultats présentés sont relatifs à la condition 3/30/- (460 K) en faisant varier  $b$  entre 1 et 15 mm. On constate clairement sur les images faites par MEB que l'évolution du processus d'agglomération suit la même tendance que l'évolution de l'épaisseur de la couche mince, c'est-à-dire qu'elle passe par un maximum

pour  $b \approx 2$  mm. De la même façon, la distribution en nombre des particules (Figure 4-7), en fonction de la distance  $b$ , s'élargit quand la quantité d'agglomérats présents en surface augmente : on retrouve bien de plus gros agglomérats pour  $b = 2$  mm quand la surface projetée occupée par les agglomérats  $\varnothing$  est la plus importante. Ce comportement est le même que celui rencontré chapitre 3, comportement relatif à l'agglomération en fonction du temps de dépôt : on apporte sans cesse plus d'agglomérats et de monomères conduisant à la croissance des agglomérats en même temps que la surface recouverte augmente. Ainsi, quantité et taille des agglomérats semblent liées aussi en faisant varier la distance  $b$ . On peut proposer de regrouper les résultats suivants trois comportements différents :

- A faible temps de résidence ( $b = 1$  mm) : peu d'agglomérats ont eu le temps de se former,
- A mesure que le temps de résidence augmente, l'agglomération et l'épaisseur de couche mince augmentent,
- Peu à peu, la diffusion hors du jet de post-décharge des espèces et des agglomérats et/ou le transport par thermophorèse des agglomérats réduisent la quantité de matière dans le cœur du flux. Ainsi, les nouveaux agglomérats, formés plus loin dans la post-décharge, sont plus petits car la concentration en précurseur y est faible. Enfin, la couche mince déposée étant mince, les agglomérats présents en surface grossissent peu. De ce fait, on a moins de matière en surface du substrat à mesure qu'on l'éloigne de l'injection.

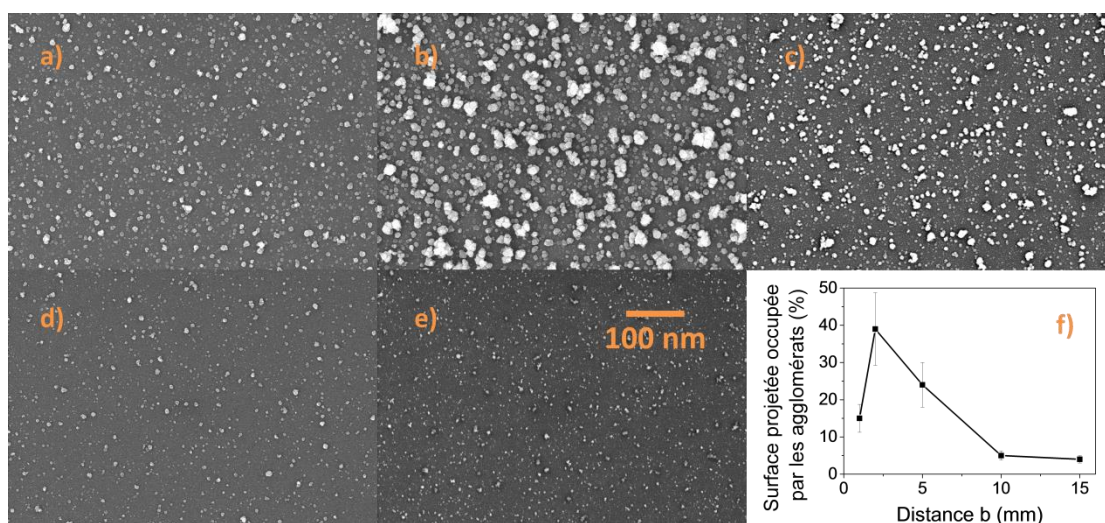


Figure 4-6: Evolution du dépôt par MEB vue de face en condition 3/30/- pour  $b = a)$  1 mm,  $b)$  2 mm,  $c)$  5 mm,  $d)$  10 mm,  $e)$  15 mm et  $f)$  graphique représentant l'agglomération en fonction de  $b$

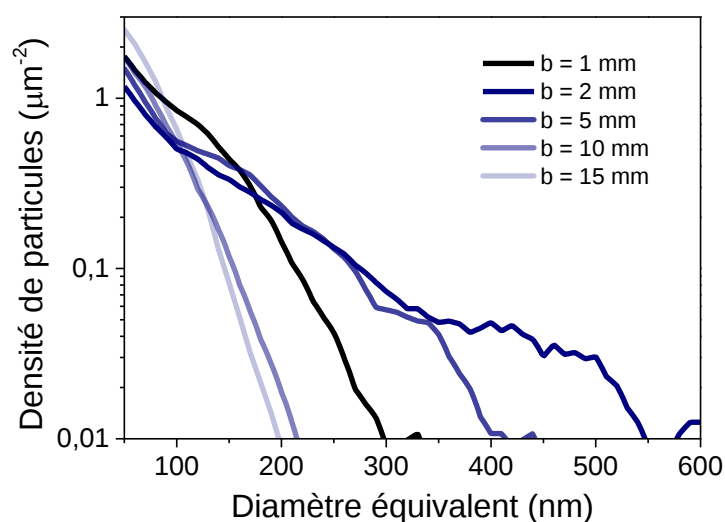


Figure 4-7: Evolution de la distribution des particules pour la condition 3/30/- en fonction de la distance  $b$

#### 4.3.2. En fonction de la distance $a$ : réactivité de la post-décharge au niveau de l'injection

Afin de comprendre l'influence de la réactivité de la post-décharge sur le phénomène d'agglomération, il est important de se placer dans des conditions expérimentales comparables. La Figure 4-8 montre l'évolution de  $\theta$  en fonction de la distance  $a$  pour la condition 3/-/5 après 32 passages. On voit sur cette figure que l'influence de cette distance

qui joue sur la température du substrat (en gardant  $b$  constante) n'a qu'une faible influence sur le processus d'agglomération. Ainsi, l'agglomération est un phénomène qui semble peu dépendant de la température de la phase gaz et du substrat alors que la croissance de la couche mince en est, elle, très dépendante.

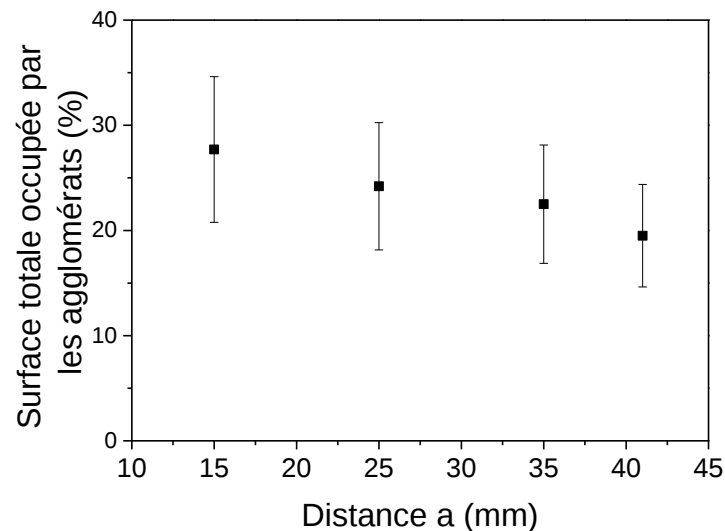


Figure 4-8: Influence de la distance  $a$  sur la surface projetée occupée par les agglomérats en condition 3/-/5 après 32 passages

#### 4.3.3. En fonction du débit de précurseur

La Figure 4-9 représente l'évolution du volume d'agglomérats par unité de surface en fonction de l'épaisseur du dépôt (pour la condition 3/30/5). Ce volume est calculé en considérant les agglomérats sphériques, ce qui conduit à un volume calculé supérieur au volume réel. Le volume d'agglomérats par unité de surface de dépôt augmente d'un facteur 3 quand l'épaisseur de la couche mince est multipliée par 1,3. De fait, plus le débit en précurseur est important, plus on a d'agglomération. De la même manière, plus le débit en précurseur est faible plus la vitesse de croissance du dépôt est lente.

Il convient de se demander si cette augmentation de la quantité d'agglomérats présents en surface est à mettre au compte de l'agglomération en phase gaz, de la croissance des agglomérats en surface ou des deux. Pour répondre à cette question, deux aspects doivent être traités :

- Quantité d'agglomérats et épaisseur de couche mince sont-elles liées ?
- Comment évolue la distribution des agglomérats en fonction de leur quantité ?

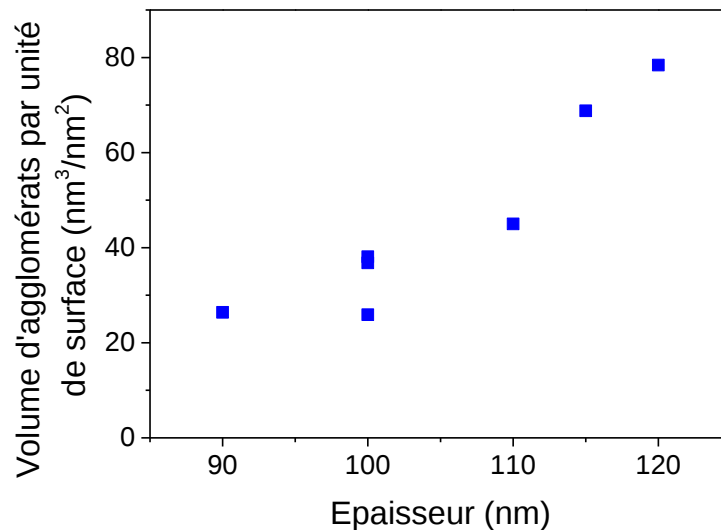


Figure 4-9: Evolution du volume d'agglomérats par unité de surface en fonction de l'épaisseur de couche mince après 32 passages en condition 3/30/5

#### 4.3.4. Lien avec l'épaisseur de la couche mince

On s'interroge dans cette section sur le lien entre les agglomérats et l'épaisseur de la couche mince. La Figure 4-10 met en relation la surface projetée occupée par les agglomérats  $\theta$  en fonction de l'épaisseur de la couche mince. Cette figure montre qu'il existe bien un lien de proportionnalité entre ces deux paramètres. D'après les conclusions du chapitre 3, afin d'optimiser l'activité photocatalytique des dépôts, une importante proportion de la surface du dépôt doit être recouverte d'agglomérats. En conséquence, les dépôts avec un  $\theta$  élevé sont à rechercher. Sur la Figure 4-10, on voit que ceux-ci sont obtenus avec une épaisseur importante. Cependant, comme cela a été précisé au chapitre 3, plus les agglomérats sont de taille importante, plus leur tenue mécanique est faible. On souhaite donc obtenir seulement des agglomérats de petite taille sur une large surface de dépôt pour tendre vers la monodispersité. C'est pourquoi il est maintenant important d'étudier la distribution des agglomérats sur les dépôts.

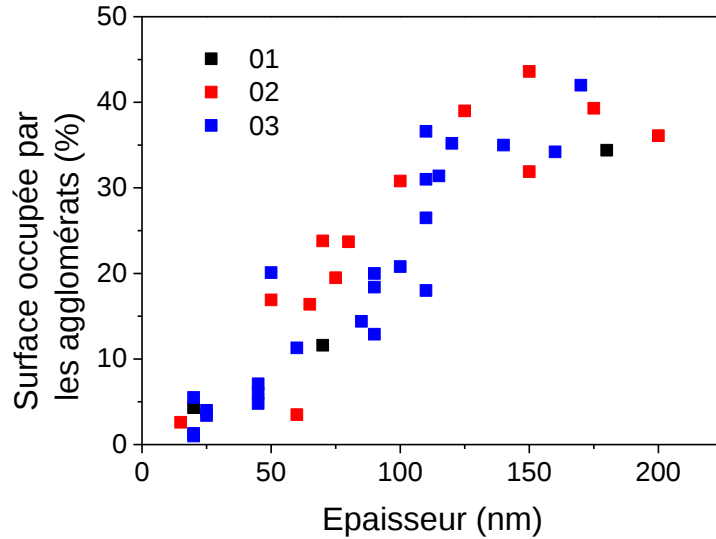


Figure 4-10: Evolution de la surface projetée occupée par les agglomérats en fonction de l'épaisseur de couche mince pour chacune des conditions de l'étude

#### 4.3.5. Evolution du diamètre moyen en fonction de $\theta$

##### 4.3.5.1. Distributions en volume, surface développée et surface projetée

Afin de comprendre au mieux les mécanismes d'agglomération avec le dispositif expérimental utilisé dans ce travail, nous proposons d'étudier les distributions d'agglomérats obtenues. Comme le montre la Figure 4-7, la distribution en nombre des agglomérats s'apparente à une exponentielle décroissante sur la gamme 50 – 500 nm de diamètre, soit :

$$f_N(d) = Ae^{-Bd} \quad \text{Équation 23}$$

avec  $f_N$  la fonction de distribution en nombre,  $d$  le diamètre équivalent des agglomérats,  $B$  la vitesse de décroissance de la fonction de distribution et  $A$  une constante. A partir de cette fonction, nous aurons accès à la fonction de distribution en volume, à la surface développée ou à la surface projetée (qui représente la fonction de distribution en nombre pondérée par le volume, la surface développée ou la surface projetée des agglomérats) :

$$f_i(d) = A'd^n e^{-Bd} \quad \text{Équation 24}$$

avec  $f_i$  la fonction de distribution en volume, surface développée ou surface projetée,  $n$  et  $A'$  des constantes dépendant de la dimension fractale des agglomérats. Par exemple, si on considère une croissance des agglomérats par coalescence monomère – particule, la littérature [83] indique une dimension fractale des agglomérats de  $\text{TiO}_2$  égale à 2,4. On a donc :

$$f_V(d) = A_V d^{2,4} e^{-Bd} \quad \text{Équation 25}$$

$$f_{S_d}(d) = A_{S_d} d^{2,4} e^{-Bd} \quad \text{Équation 26}$$

avec  $A_V$  et  $A_{S_d}$  deux constantes. En effet, surface développée et volume évoluent de la même manière avec le diamètre équivalent, à une constante près. Concernant la surface projetée, le coefficient  $n$  peut être déduit à partir des valeurs expérimentales par interpolation, mais cette méthode mène à des imprécisions rédhibitoires. En effet, ce type de fonction est de la famille des fonctions Gamma, fonctions à pic, mais pour effectuer l'interpolation de la courbe, le pic (ou le mode) doit être dans la gamme de taille des particules étudiées, ce qui n'est pas toujours le cas ici. Ainsi, dans un souci de répétabilité des analyses, quel que soit l'échantillon considéré, cette méthode par interpolation de courbes n'a pas été retenue.

Néanmoins, il est possible de caractériser la distribution des particules en termes de surface projetée grâce aux données brutes obtenues Figure 4-11. Dans cette figure, les données brutes en carrés pleins et vides sont représentées (toujours pour des classes constantes de 10 nm, d'où le  $\Theta_{10}$  dans la légende du graphe) ainsi que la moyenne des lissages (voir chapitre 2) en trait continu montrant bien le caractère « à pic » de la fonction. On observe déjà que le mode – la classe ayant le plus de poids dans la distribution en surfaces occupées – se situe aux alentours de 100 nm pour cet échantillon (pour la donnée moyennée, en ce qui concerne les données brutes, cela se situe aux alentours de 200 nm). Pour d'autres échantillons étudiés, le mode se décale vers les grands diamètres équivalents. Aussi, en considérant les agglomérats comme des sphères pleines, on peut obtenir la distribution en volume représentant clairement une fonction telle que celle explicitée Équation 25. Là encore, le mode est décalé vers les grands diamètres d'agglomérats, pour un même échantillon. De manière générale, lorsque l'exposant  $n$  augmente, le mode augmente. Donc le poids des gros agglomérats devient plus important.

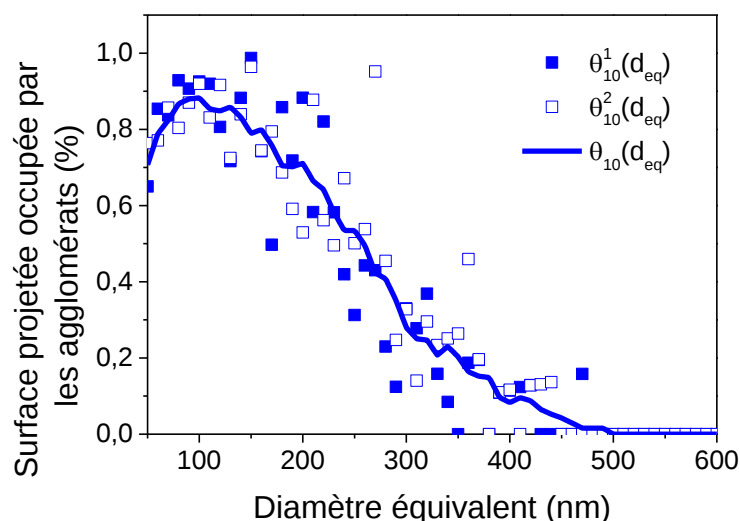


Figure 4-11: Evolution de la surface projetée par les agglomérats en fonction de la classe de diamètre équivalent pour un échantillon obtenu en condition 3/30/5 avec en carrés pleins et vides les points expérimentaux mesurés à partir de deux clichés MEB d'un même échantillon et en courbe continue la moyenne des lissages

#### 4.3.5.2. Les moments de la distribution

La caractérisation de la distribution des surfaces projetées s'obtient en utilisant l'espérance et la variance : les moments de la distribution. Ainsi, nous avons directement accès aux surfaces projetées des agglomérats et à leur moyenne. Les diamètres équivalents moyens (en termes de surface projetée) en fonction de la surface projetée pour l'ensemble des dépôts analysés sont représentés en Figure 4-12. En d'autres termes, chaque point représente le diamètre équivalent moyen de la distribution des surfaces projetées (approximativement 200 nm pour la distribution de la Figure 4-11) en fonction de  $\theta$  pour l'échantillon considéré. Ce graphique permet d'observer comment évolue le diamètre moyen de la distribution en fonction de la quantité d'agglomérats présents en surface. On distingue clairement un lien entre ces deux paramètres et ce, indépendamment de la condition expérimentale. Or comme expliqué précédemment, il est nécessaire pour obtenir une activité photocatalytique importante et durable dans le temps, d'avoir des agglomérats de petite taille sur une large surface, ce qui correspond aux conditions relatives au coin inférieur droit de la Figure 4-12. Pour comprendre cela, il est nécessaire d'aller plus loin dans la caractérisation de ce genre de distribution avec la mise en évidence de la variance ou plutôt de l'écart-type (plus approprié car de même dimension que la fonction de distribution).

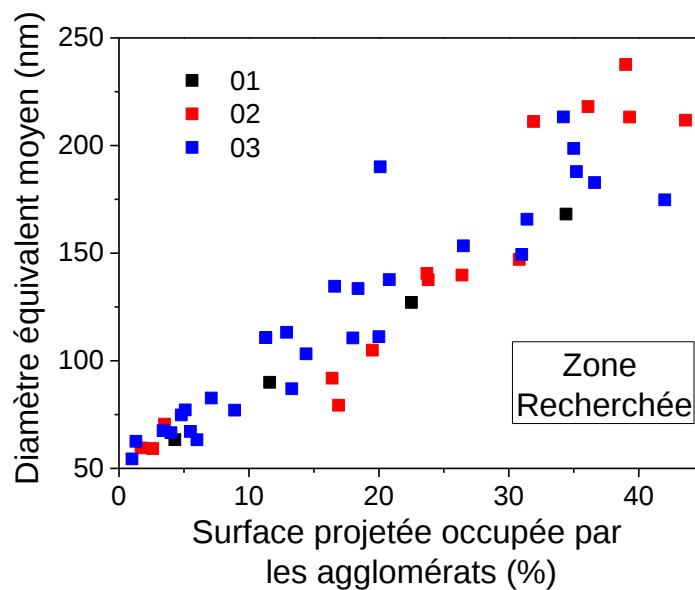


Figure 4-12: Diamètre équivalent moyen des agglomérats en fonction de la surface projetée occupée pour chacune des conditions expérimentales utilisées dans cette étude

La Figure 4-13 représente les écart-types relatifs (c'est-à-dire divisé par le diamètre équivalent moyen des agglomérats) en fonction de la surface projetée occupée par les agglomérats. On observe que cet écart-type relatif augmente globalement avec  $\theta$ . Ceci indique donc que pour l'ensemble des cas étudiés, une augmentation de  $\theta$  conduit irrémédiablement à un élargissement de la distribution en volume, de la surface développée, de la surface projetée, du nombre des agglomérats et donc à la présence de gros agglomérats, rédhibitoires quant à la tenue mécanique des dépôts.

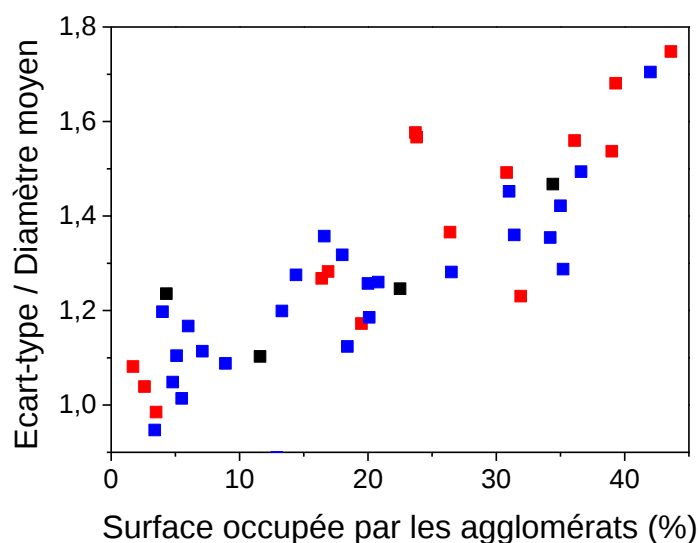


Figure 4-13: Ecart-type relatif du diamètre équivalent des agglomérats en fonction de la surface projetée occupée pour chacune des conditions expérimentales utilisées dans cette étude

#### 4.3.6. Conclusion

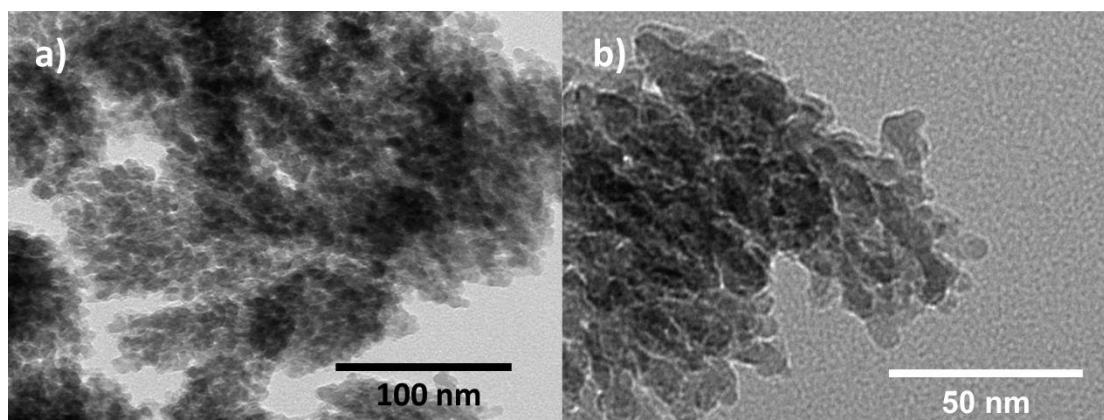
Cette section a permis de montrer que la distribution de taille des agglomérats en surface est directement liée à la quantité d'agglomérats présents en surface et à l'épaisseur de la couche mince. Ainsi, en vue d'obtenir une quantité d'agglomérats importante, l'obtention de « gros » agglomérats est obligatoire. On a vu dans le chapitre 3 que la taille des agglomérats après 32 passages était en partie due au dépôt de revêtement en leur surface. Or celui est proportionnel à celui du dépôt de couche mince en surface du substrat. Il est donc logique que taille des agglomérats et épaisseur de couche mince croissent de la même manière. La faible adhérence des agglomérats après 32 passages serait donc due au dépôt de revêtement en leur surface. Ainsi, on peut penser qu'initialement les agglomérats déposés en surface de la couche mince sont de taille trop importante. Il est donc impossible, dans les conditions expérimentales de l'étude, d'aboutir à une maîtrise de l'agglomération en vue de l'obtention d'un dépôt adhérent photocatalytique.

#### ***4.4. Mise en évidence d'une sous-structure au sein des agglomérats ainsi que de la couche mince***

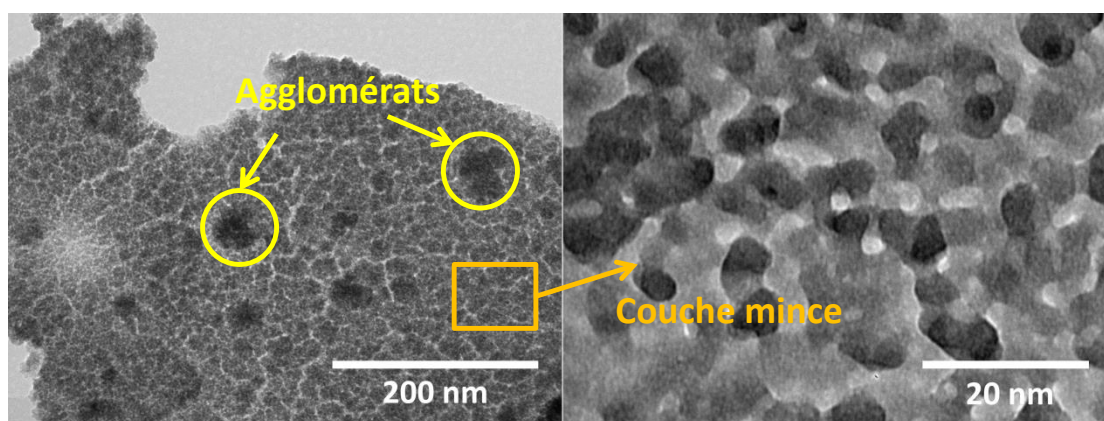
Dès lors, tournons-nous vers la deuxième voie proposée en préambule de ce chapitre : l'amélioration des propriétés photocatalytiques de la couche mince et la limitation de la quantité d'agglomérats présents en surface. Afin d'aller plus loin dans la compréhension de ces mécanismes, il est tout d'abord nécessaire de mettre en évidence les mécanismes élémentaires de croissance de la couche mince et des agglomérats.

Pour ce faire, nous avons réalisé des observations au MET. Les clichés réalisés à la fin de la thèse sur des échantillons obtenus avec le précurseur TIPO n'ont pas permis de mettre en évidence une quelconque sous-structure dans les agglomérats ou la couche mince. Cependant, ce résultat doit certainement être imputé à des préparations d'échantillons inadaptées. En revanche, une préparation différente effectuée sur un dépôt obtenu avec le précurseur TTIP (condition 2/30/5) a permis de révéler une sous-structure dans ces mêmes agglomérats. En récoltant le dépôt sur une grille MET, gratté avec l'aide d'une pointe diamant, on a pu discerner dans certaines zones, un ensemble de nanograins formant des agglomérats. Ces nanograins ont une taille de l'ordre de 10 nm (Figure 4-14). Les clichés MET de la Figure 4-15 montrent ce même dépôt (condition 2/30/5), de faible épaisseur (transparent aux électrons), mais cette fois, le dépôt n'a pas été réalisé sur un wafer de silicium mais sur pastilles de NaCl dissoutes ensuite dans de l'eau distillée afin de récupérer

ledit dépôt sur une grille MET. L'image représente le dépôt vu de face avec en clair la couche mince et en foncé de petits agglomérats. On discerne les nanograins, à la fois dans la couche mince et dans les agglomérats.



*Figure 4-14 : Clichés MET d'un dépôt gratté par pointe diamant et récolté sur une grille MET, obtenu avec le précurseur TTIP en condition 2/30/5*



*Figure 4-15: Clichés MET d'un fragment de dépôt obtenu sur pastille en NaCl, ensuite dissoute dans l'eau, et récolté sur une grille MET, obtenu avec le précurseur TTIP en condition 2/30/5*

Il est raisonnable de faire des analogies avec la morphologie des dépôts obtenus avec le précurseur TIPO car le mécanisme de croissance est identique. Ainsi, si la croissance de la couche mince semble dense et organique à basse température de substrat, à plus haute température (490 K ici), la couche mince semble constituée, au moins en partie, de nanograins. Cela concorde bien avec les résultats du chapitre 3, dans lequel il a été considéré que des agglomérats de moins de 50 nm, voire des structures plus petites, fassent partie intégrante de la couche mince. Si ces nanograins sont formés en phase gaz, est-il possible, comme pour les agglomérats, d'améliorer leur cristallinité en vue d'augmenter l'activité de la couche mince? Pour cela, il est nécessaire de comprendre l'origine de la cristallinité des agglomérats.

## 4.5. Influence de la post-décharge sur le dépôt

### 4.5.1. Rapport temps de résidence / temps de recuit

Dans ce qui a été jusque-là décrit, on a considéré deux phases dans la croissance de la couche de  $\text{TiO}_2$  avec la torche plasma atmosphérique. La réaction en phase gaz avec la formation des agglomérats puis leur coalescence en surface et la réaction en surface avec la croissance de la couche mince. Nous allons maintenant étudier une troisième phase possible qui est un recuit du film par la torche du fait de ses multiples passages.

Il est tout d'abord utile de comparer les ordres de grandeur des temps de résidence et de recuit par la post-décharge. En effet, en négligeant la traversée de la couche limite de diffusion et en prenant une distance  $b = 10$  mm, un flux de gaz vecteur  $Q = 5$  nlm au travers d'une section de diamètre  $d = 0,8$  mm et en se plaçant en régime laminaire, on trouve :

$$t_{rés} \approx 1 \mu s$$

Ce temps de résidence calculé est très approximatif mais permet de rendre compte de l'ordre de grandeur du phénomène. De plus, dans l'enceinte, le gaz est soumis à des turbulences ce qui augmente sensiblement son temps de séjour sous la torche. Figure 4-16, on schématise le mouvement possible des recirculations du gaz autour de la post-décharge. On constate que la distance  $b$ , dont on a vu précédemment qu'elle affectait l'épaisseur du dépôt et la quantité d'agglomérats, influence aussi la taille de ces recirculations et donc le temps de séjour des espèces dans ce vortex. La formation de poudres a donc probablement lieu à ce niveau, tandis que le dépôt de couche mince se produit le long du substrat. Aussi, on peut penser que la thermophorèse des agglomérats est un phénomène présent dans ce mécanisme notamment au niveau de ces vortex.

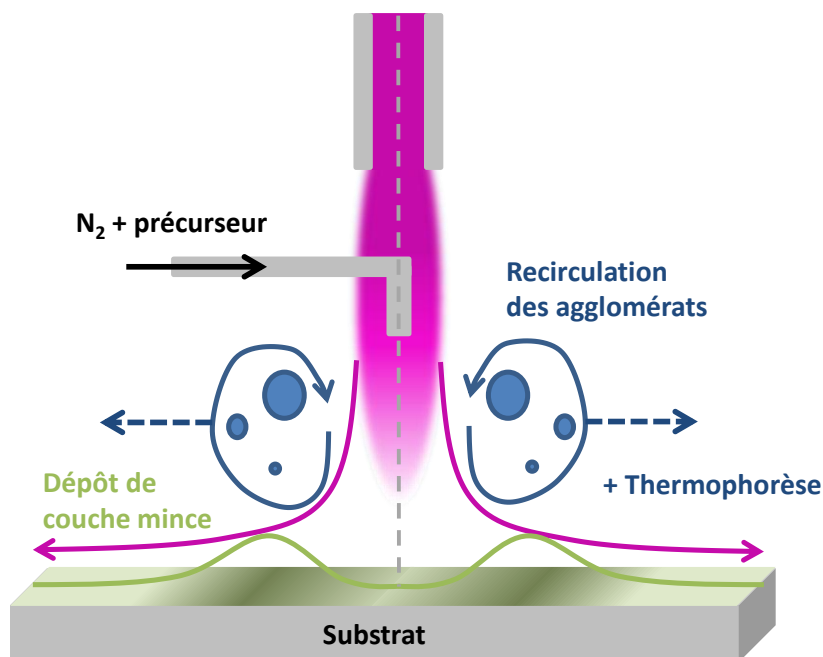


Figure 4-16 : Représentation schématique des recirculations de la post-décharge au niveau du substrat

Bien que le temps de séjour des espèces en tenant compte des phénomènes décrits précédemment ne soit pas connu, nous pouvons penser qu'il est largement inférieur au temps pendant lequel un point du substrat est exposé à la torche plasma lors d'un dépôt de 32 passages. En effet, dans ce cas, en opérant à une vitesse de balayage de  $2.5 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  et pour un diamètre de post-décharge au niveau du substrat d'approximativement de 10 mm, on trouve :

$$t_{\text{recuit}} > 100 \text{ s}$$

On peut donc supposer qu'il y a une influence marquée du recuit sur les propriétés du dépôt. Pourtant, au cours du chapitre 3, on a montré que la couche mince est faiblement cristalline en comparaison des agglomérats, indiquant un effet de l'agglomération en phase gaz. Qu'en est-il du recuit ?

Une étude plus approfondie sur les effets de la post-décharge sur le dépôt est donc nécessaire. Pour ce faire, une série de dépôts a été effectuée en respectant le mode opératoire suivant :

- Dépôt habituel de 8, 16, 24 ou 32 passages (dans les conditions explicitées ci-après),
- Coupure du flux de gaz vecteur et du débit de précurseur sans arrêter la torche plasma,

- Recuit avec la post-décharge pour 8, 16, 24 ou 32 passages selon le cas afin de compléter pour obtenir 32 passages au total.

Cette étude a été effectuée uniquement sur les dépôts obtenus en condition 3, c'est-à-dire dans un cas où les agglomérats des dépôts ne présentent pas de cristallinité particulière. On supposera ensuite que les résultats suivants peuvent être appliqués aussi aux conditions 1 et 2 en amplifiant les phénomènes décrits.

#### 4.5.2. Etude sur la condition 3

##### 4.5.2.1. Influence sur l'épaisseur

La Figure 4-17 représente l'évolution de l'épaisseur de la couche mince des dépôts obtenus avec la condition 3/30/5 (460 K) en fonction du nombre de passages avec l'injection du précurseur et du nombre total de passages. Les flèches en vert traduisent l'évolution de l'épaisseur entre le dépôt obtenu en conditions « normales » (sans recuit) et après un maximum de passages avec recuit.

Globalement, on voit que l'épaisseur de la couche mince diminue à mesure que le temps de recuit augmente. On constate un recul de 40 % à 24 + 8 passages (24 passages avec précurseur et 8 passages sans), tout comme à 32 + 32 passages. En étudiant la coupe transverse des dépôts, notamment à 24, 24 + 8 et 32 passages (Figure 4-18), il semble que la couche ne se soit pas densifiée : on observe toujours les vides intercolonnaires. On peut supposer que de la matière est retirée par la post-décharge. Les raisons d'un tel détachement sont encore inconnues mais pourraient être attribuées à des contraintes dues aux forts gradients de températures induits par le passage de la torche ou même aux fortes turbulences au niveau du substrat ( $Re > 10^5$  en sortie de torche).

Ainsi, on suppose qu'à chaque passage, la post-décharge apporte les espèces réactives et la température nécessaires à la croissance de la couche mince et dans le même temps retire une partie de celle-ci (approximativement 50 % de la couche déposée est retirée selon la Figure 4-17, soit  $2 \text{ nm} \cdot \text{passage}^{-1}$  selon le chapitre 3).

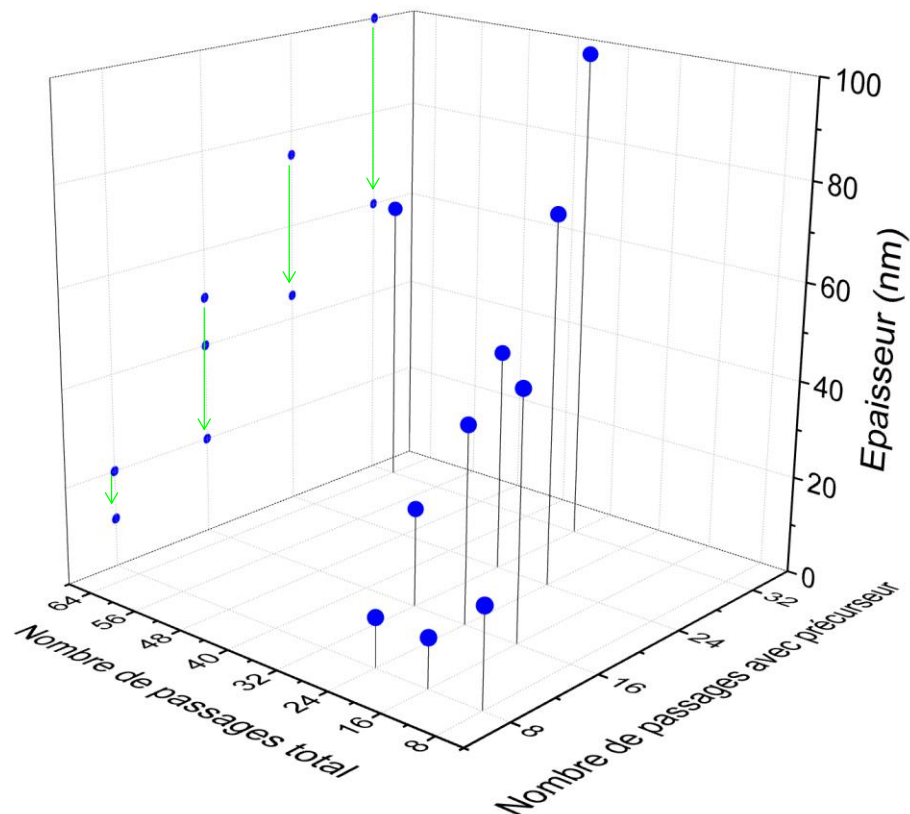


Figure 4-17: Evolution de l'épaisseur de la couche mince en fonction du nombre de passages avec précurseur et du recuit

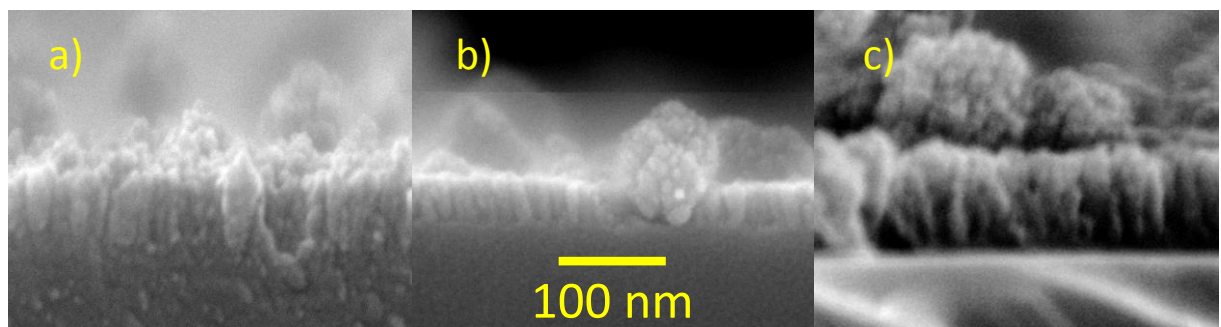


Figure 4-18: Clichés MEB en coupe transverse des dépôts obtenus en condition 3/30/5 après a) 24 passages, b) 24 passages avec précurseur et 8 passages sans et c) 32 passages

#### 4.5.2.2. Influence sur l'agglomération

Concernant la quantité d'agglomérats présents en surface (Figure 4-19), on constate qu'elle aussi diminue notablement. On perd 30 % de la surface projetée occupée par les agglomérats entre 24 et 24 + 8 passages, tout comme entre 32 et 32 + 32 passages. De plus, comme on le remarque avec la Figure 4-20, les plus gros agglomérats sont préférentiellement retirés de la surface, tout comme lors du passage au bain ultrasons.

Aussi, comme en ce qui concerne l'évolution de l'épaisseur de la couche mince, au cours du dépôt, à chaque passage, la post-décharge crée des agglomérats en phase gaz mais l'impact du jet pourrait aussi enlever une partie des agglomérats, notamment les plus gros. La Figure 4-19 indique qu'au maximum on perdrait 0,5 %, en termes de surface projetée occupée par les agglomérats, par passage. Le chapitre 3 indique quant à lui qu'on gagne 1 % par passage. Ainsi, en réalité ce seraient 1,5 % qui arrivent en surface et 0,5 % qui seraient retirés dans le même temps, donnant un total de 1 %.

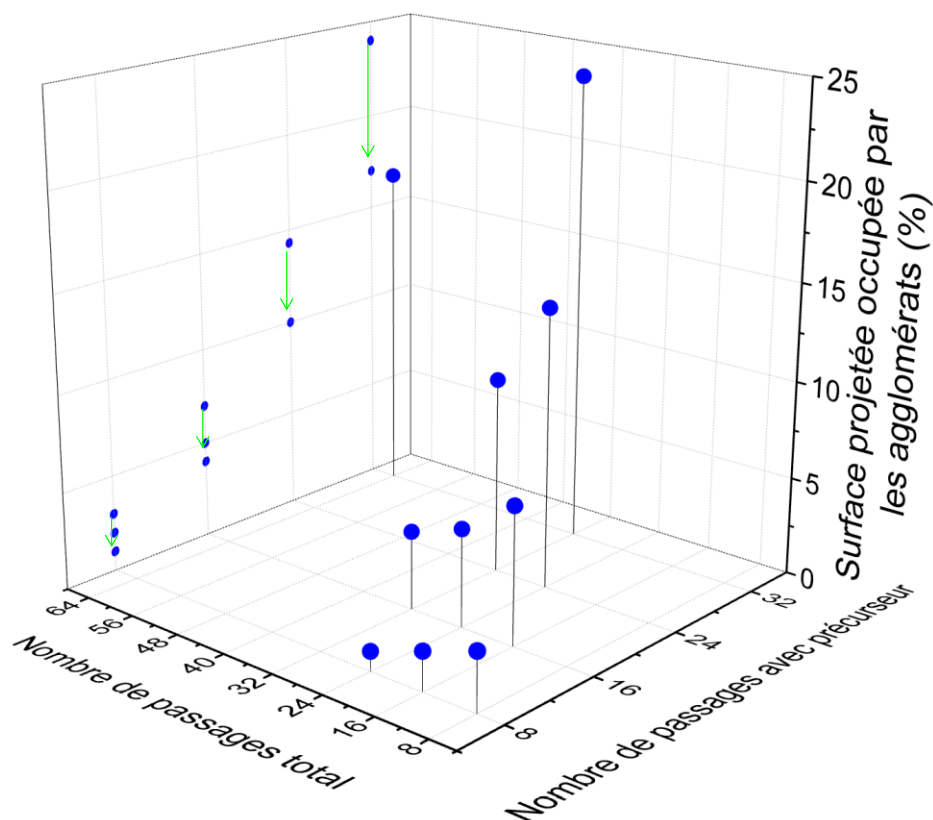


Figure 4-19: Evolution de la surface projetée occupée par les agglomérats en fonction du nombre de passages avec précurseur et du recuit

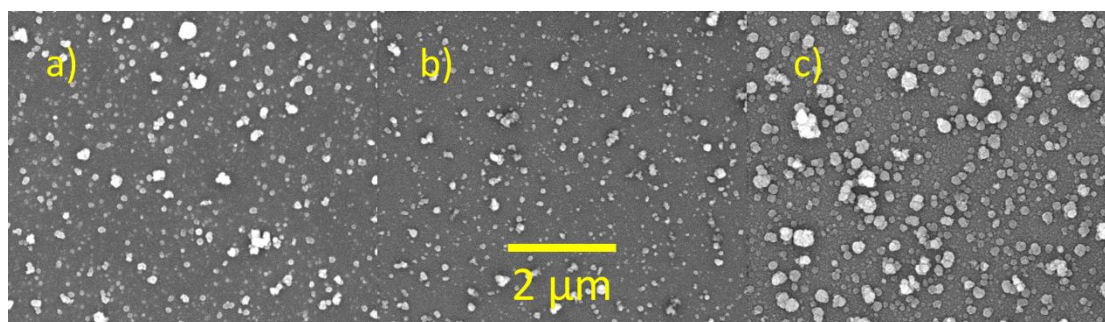


Figure 4-20: Clichés MEB de la surface des dépôts obtenus en condition 3/30/5 après a) 24 passages, b) 24 + 8 passages et c) 32 passages

#### 4.5.2.3. *Influence sur l'activité photocatalytique*

Enfin, la Figure 4-21 rend compte de l'activité photocatalytique en fonction du nombre de passages avec précurseur par rapport au nombre de passages total. On remarque que l'activité photocatalytique augmente globalement avec le temps de recuit par la post-décharge (passages sans précurseur). Cela est plus particulièrement observable pour les dépôts avec des épaisseurs plus élevées et / ou des surfaces projetées par les agglomérats « importantes », à savoir jusqu'à un minimum de 40 nm et de 5 % (16 + 16 passages).

Si l'on étudie les résultats en fonction des conditions d'élaboration des couches :

- L'anatase n'ayant pas pu être détectée par Raman en condition 3, il est fort probable qu'en même temps que l'on enlève de la matière, on apporte l'énergie nécessaire à la formation d'un ordre à courte distance, permettant d'augmenter l'activité photocatalytique de la couche mince et du revêtement des agglomérats. Cette augmentation est modérée par la diminution progressive de la surface spécifique (due à la diminution de l'épaisseur de la couche mince et le détachement des agglomérats) entraînant, selon le cas, une augmentation ou une diminution de l'activité photocatalytique globale du dépôt,
- Concernant les conditions 1 et 2, il est très probable que le post-traitement des agglomérats en phase gaz après leur dépôt leur permet d'acquérir une plus grande cristallinité que le simple recuit de la couche mince.

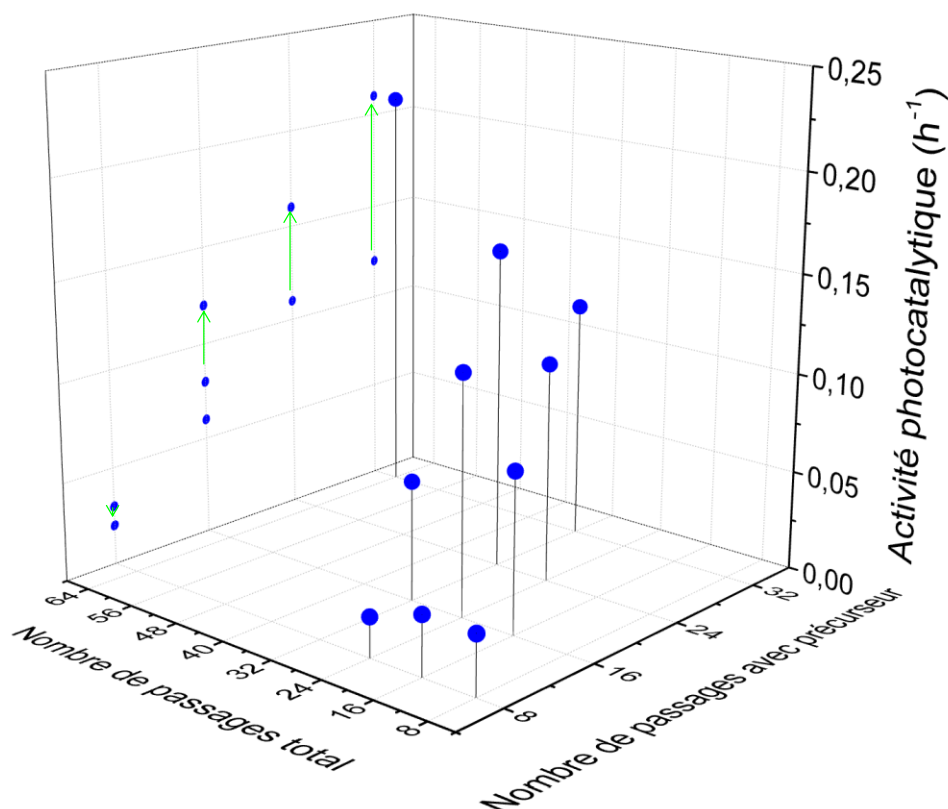


Figure 4-21 : Evolution de l'activité photocatalytique des dépôts en fonction du nombre de passages avec précurseur et du recuit

#### 4.5.3. Dépôt au plus proche de la sortie de la torche

Afin de montrer au mieux l'effet de la post-décharge sur le dépôt, il a été décidé d'injecter le précurseur dans la buse de fin de torche (Figure 4-2) afin de diminuer la distance entre la sortie de torche et le substrat à 5 mm et en se plaçant donc en condition 3/5/10 ( $T_s = 650$  K). On obtient après 32 passages, une épaisseur de dépôt de 50 nm avec une surface projetée occupée par les agglomérats de 3 %, ce qui est largement inférieur à ce qui aurait pu être escompté sans l'effet de la post-décharge. Par rapport à l'épaisseur déposée, l'activité photocatalytique est importante car elle atteint  $0,25 h^{-1}$ , soit presque autant que le dépôt obtenu dans la condition 3/20/5 avec une épaisseur de 140 nm. Nous attribuons cette différence au fait que cette condition de dépôt (3/5/10) apporte une cristallinité plus importante de la couche mince.

Par contre, le recuit par la post-décharge (passage de la torche sans précurseur) supprime presque intégralement le dépôt après seulement 8 passages et ce dans toutes les conditions observées. L'activité photocatalytique se trouve alors divisée par 2 en passant de 24 à 24 + 8 passages ( $0,12 h^{-1}$  contre  $0,23 h^{-1}$ ) et par 4 en passant de 16 à 16 + 16 passages ( $0,04 h^{-1}$

contre  $0,17 \text{ h}^{-1}$ ). Ainsi, on peut penser que la post-décharge enlève beaucoup plus de matière qu'elle ne cristallise le dépôt à cette distance.

#### 4.5.4. Conclusion

Le passage de la torche sans précurseur dans une seconde étape que nous considérons comme un recuit par la post-décharge semble permettre d'augmenter la cristallinité, ou tout du moins l'ordre à courte distance, de la couche mince et des agglomérats. Pour la plupart des conditions testées, on a pu observer un enlèvement de matière : plus le substrat est proche de la sortie de la torche plus le phénomène est important, mais aussi plus la cristallisation semble importante.

Pour atténuer l'effet de l'enlèvement de matière, il serait nécessaire de diminuer le flux de gaz de la post-décharge. Néanmoins, à l'heure actuelle, les électrodes de la torche s'altèrent rapidement si on opère à une diminution du flux la traversant (voir en chapitre 2). Une évolution du système est néanmoins prévue dans ce sens.

Dès lors, avec le dispositif actuel impliquant de telles énergies volumiques de post-décharge, il semble impossible d'obtenir un dépôt adhérent photocatalytique à haute température selon les conditions 1 et 2. Qu'en est-il à basse température si l'on souhaite améliorer l'activité de la couche mince ?

### 4.6. *Activité photocatalytique et température de substrat*

#### 4.6.1. Observations

L'ensemble des résultats relatifs à l'activité photocatalytique des dépôts obtenus après 32 passages est résumé Figure 4-22. Plusieurs observations sont à commenter :

- Globalement, on constate, comme au chapitre 3, que l'activité photocatalytique augmente avec la température du substrat,
- A température de substrat donnée, il est préférable de travailler en condition 1 ou 3 plutôt qu'en condition 2, soit à 30 nlm dans la post-décharge plutôt qu'à 50, ce phénomène sera expliqué dans la section suivante,
- en condition 3 pour une distance  $b = 1$  et 2 mm, les deux dépôts obtenus à 490 K donnent des cinétiques de photocatalyse supérieures d'un facteur 6 aux autres valeurs obtenues, mais cette activité chute dès que la distance  $b$  est de 5 mm. L'efficacité quantique de ces deux dépôts est même légèrement meilleure que celle

obtenue par [121] pour leurs films de Degussa P25 ( $29$  et  $25 \times 10^{-4}$  contre  $23 \times 10^{-4}$  molécules·photons<sup>-1</sup>). Ce phénomène a fait l'objet d'une étude en toute fin de thèse. Il semble que la cristallinité de la couche mince augmente radicalement entre  $b = 5$  mm et  $b = 2$  mm, induisant ainsi une photoactivité bien plus importante.

- Il existe une distance  $b$  optimale pour l'activité photocatalytique à température donnée. C'est l'influence de ce facteur sur la photoactivité de la couche mince que nous allons étudier maintenant.

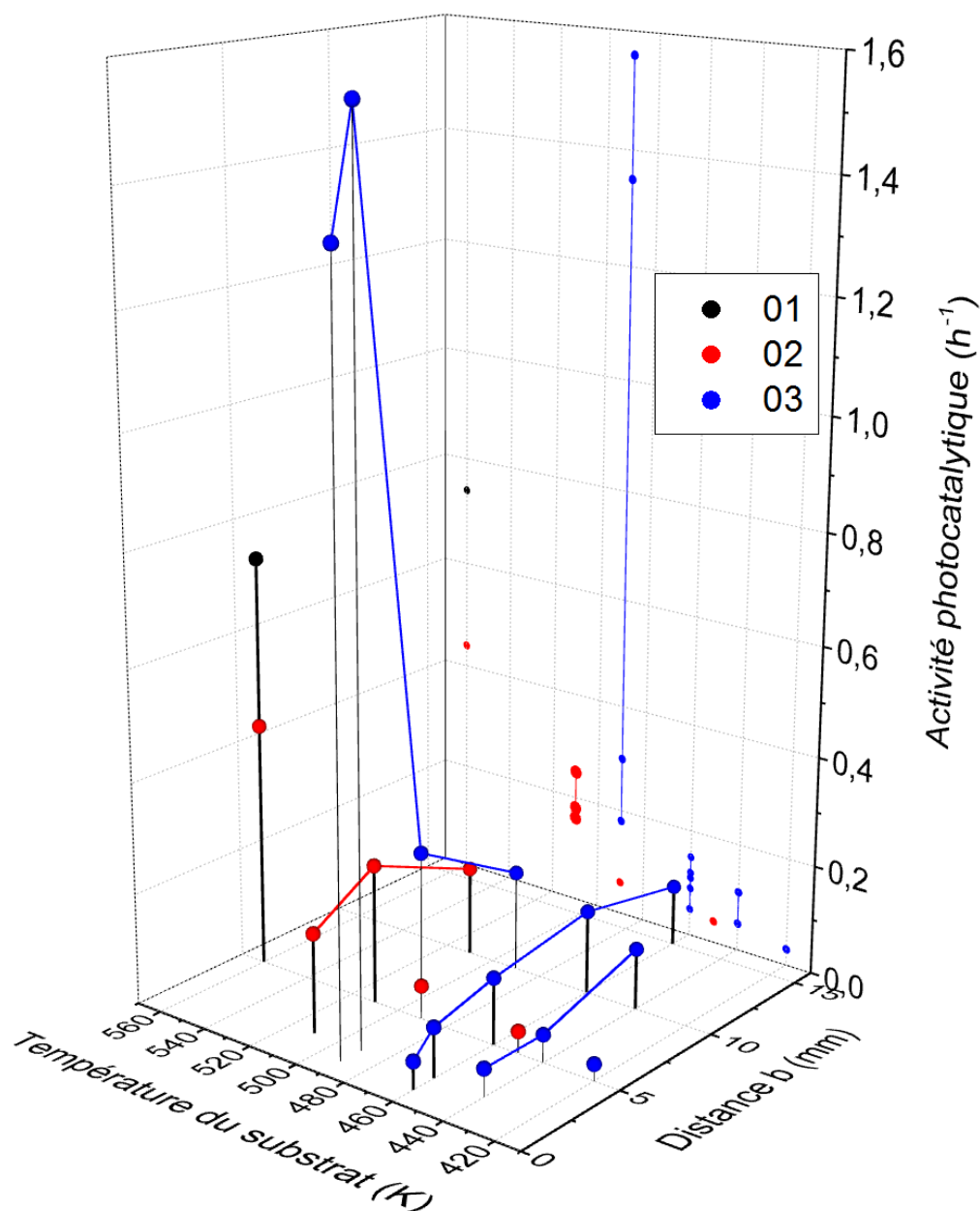


Figure 4-22: Activité photocatalytique des dépôts obtenus après 32 passages en conditions 1, 2 et 3 en fonction de la température du substrat et de la distance  $b$

#### 4.6.2. Amélioration de l'activité de la couche mince à température donnée

Comme explicité précédemment, il est possible à température donnée d'améliorer l'activité photocatalytique. Deux possibilités existent :

- Premièrement, en utilisant un flux dans la post-décharge faible (comme expliqué dans le paragraphe précédent),
- Deuxièmement, en ajustant au mieux la distance  $b$ . En effet, on constate en Figure 4-23, pour la condition 3/30/-, que l'activité augmente avec la distance  $b$  jusqu'à atteindre un maximum. Cependant, ce phénomène ne suit pas l'évolution de  $\theta$ . Donc, soit les agglomérats deviennent cristallins et ont un rôle important dans l'activité photocatalytique de l'échantillon mais, au vu de la forte diminution de la quantité d'agglomérats, on peut légitimement penser qu'ils ont peu d'influence à  $b = 10$  ou  $15$  mm, soit l'activité photocatalytique de la couche mince augmente.

Comme montré Figure 4-1, la structure de la couche mince dépend principalement de la température du substrat. Aussi, nous avons vu au chapitre 3 que dans les conditions 1 et 2 la surface spécifique des revêtements (ainsi que la cristallinité des agglomérats) permettait d'avoir une activité photocatalytique forte, alors que la couche mince avait peu d'influence. Dans la condition 3, couche et revêtement semblent déposés de manière conforme, contrairement aux deux autres conditions et présentent une activité photocatalytique inférieure aux conditions de plus haute température rencontrées en 1 et 2. Dès lors, si l'activité de la couche mince augmente, s'en suit une variation relative beaucoup plus importante pour la condition 3 que pour la 1 et la 2.

Au vu des résultats de la Figure 4-23, il est vraisemblable que la distance  $b$  joue un rôle secondaire dans la cristallinité de la couche. Les clichés de la Figure 4-24 semblent indiquer que les variations de la surface spécifique de la couche mince entre  $b = 5$  et  $10$  mm sont faibles en comparaison de celles rencontrées en Figure 4-23 concernant l'activité photocatalytique. Il s'agirait donc ici plutôt d'un effet de cristallinité si l'on suppose que l'ordre à courte distance qui régit les propriétés de la couche mince augmente lorsque le temps de résidence augmente.

Néanmoins, l'effet du temps de séjour est particulièrement complexe à intégrer dans le raisonnement ici en raison de la nature turbulente de l'écoulement et de la proximité entre la sortie des gaz de l'injection et le substrat. En effet, il est connu que le jet de gaz adopte

des comportements singuliers notamment lorsque le rapport de la distance  $b$  ( $\approx 2$  mm ici) au diamètre de l'injection ( $\approx 0,8$  mm) évolue aux alentours de 2, ce qui est le cas. En laminaire par exemple, il peut se produire un effet de rebond du jet sur la surface. En turbulent, les phénomènes sont encore plus complexes. Nous ne sommes donc pas en mesure, sans modèle d'écoulement, de décrire les effets spécifiques liés à la variation de  $b$  sur le dépôt. Pour les mêmes raisons, il est difficile d'expliquer comment se développe la surface spécifique des gros agglomérats pour l'ensemble de l'étude, notamment en fonction de la température. Il semble probable que les passages successifs des agglomérats dans les recirculations gazeuses au-dessus du substrat contribuent à accroître les surfaces spécifiques de ces objets, sans que nous ayons toutefois les moyens aujourd'hui d'en préciser les mécanismes.

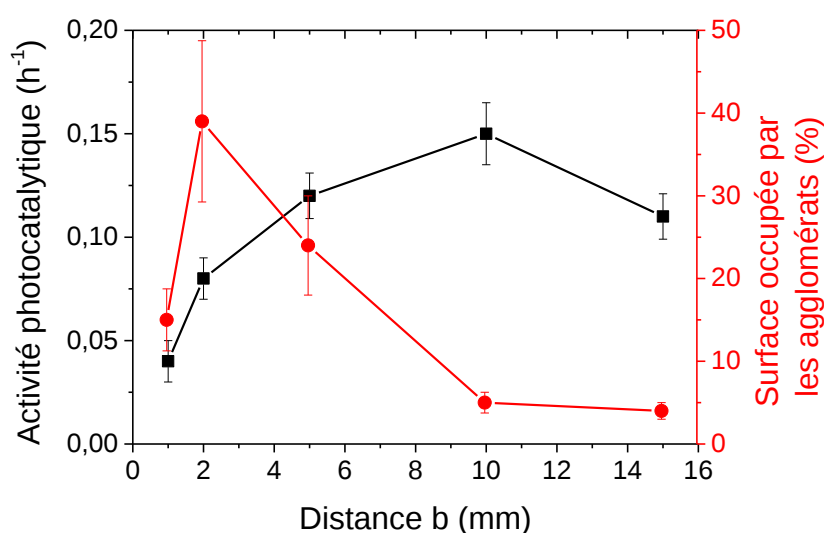


Figure 4-23: Comparaison des évolutions de l'activité photocatalytique et de la surface projetée occupée par les agglomérats en fonction de la distance  $b$  en condition 3/30/-

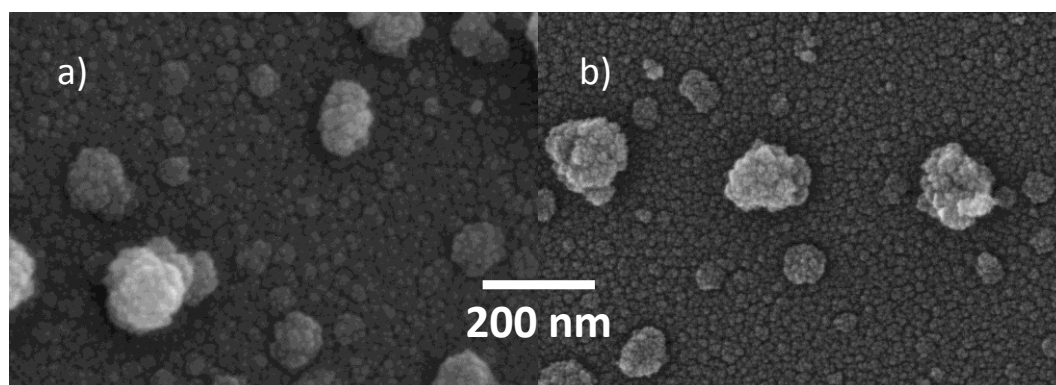


Figure 4-24: Clichés MEB vue de face des dépôts obtenus en conditions a) 3/30/5 et b) 3/30/10

Ainsi, pour résumer le propos, à une température de substrat donnée, il semble qu'il est possible d'améliorer l'activité photocatalytique de la couche mince en jouant sur la cristallinité de celle-ci. Cependant, par ce biais, on joue également sur la surface spécifique du dépôt. Il faut donc trouver le bon compromis. Aussi, cette variation de l'activité reste toutefois faible en comparaison de celle apportée par les agglomérats dans les conditions 1 et 2. Il sera donc difficile d'augmenter l'activité photocatalytique globale du dépôt par une optimisation de celle de la couche mince. Cette approche ne semble fonctionner qu'à basse température, où l'activité des agglomérats est encore faible.

Ainsi, il est peu probable de pouvoir obtenir, avec ce dispositif, un dépôt parfaitement adhérent offrant une activité photocatalytique importante à haute ou basse température et durable dans le temps. Il semble donc nécessaire de faire évoluer le procédé de dépôt.

#### ***4.7. Evolution du procédé de dépôt : deux approches***

Sur base des différentes études menées au cours du chapitre 4, nous voyons deux évolutions possibles dans le fonctionnement de la torche plasma qui pourraient permettre d'optimiser les propriétés photocatalytiques des couches d'oxyde déposées.

La première évolution consiste, pour un temps de résidence et une température de substrat donnés, à augmenter la vitesse de sortie du précurseur en diminuant notablement la section de passage de l'injection ce qui va permettre d'introduire le précurseur dans un environnement plus propice à la formation de nanograins cristallins. Malheureusement, les dépôts obtenus à une distance  $b$  donnée sont similaires à ceux obtenus avec l'injection précédente, tout comme l'activité photocatalytique. Visuellement, on devine, sous l'injection au cœur de la post-décharge, le cône du gaz vecteur, légèrement plus sombre que le reste de la post-décharge. Pour les deux injections, on s'aperçoit qu'au bout d'approximativement 10 mm, le cône s'évanouit dans la post-décharge. Le temps de résidence est dès lors contrôlé par le flux issu de la décharge et non plus par celui issu de l'injection. Ce premier doit donc encore être diminué pour continuer à explorer cette approche. Dans le cadre de la thèse, cette évolution n'a pas été possible car elle nécessite l'utilisation d'un générateur à puissance variable autorisant des débits plus faibles.

La deuxième approche consiste à limiter la température du substrat en le laissant refroidir entre 2 passages. Par ce biais, il a été possible de limiter la température du substrat à 400 K, moyennant un refroidissement de plusieurs minutes entre chaque passage. Deux dépôts ont été effectués à une température de substrat de 400 K. Le premier dépôt, en condition

3/30/5, donne une activité photocatalytique de  $0,05 \text{ h}^{-1}$  soit une activité comparable à celle obtenue à 440 K. Afin de profiter au maximum de la réactivité de la post-décharge, pour le deuxième dépôt, le précurseur a aussi été injecté dans la buse de sortie de la torche en condition 3/-5/5 : le dépôt d'oxyde de titane ainsi élaboré a donné une activité de  $0,14 \text{ h}^{-1}$ , soit autant que celui obtenu à 460 K. Il est aussi important de noter pour ce dernier dépôt, qu'après passage au bain ultrasons, l'activité photocatalytique est restée constante, démontrant la bonne cohésion du dépôt. On a ainsi obtenu une augmentation de l'activité photocatalytique avec une température moyenne pour le substrat (proche de notre objectif initial, soit 373 K). Cependant, en absolu, celle-ci reste encore faible en comparaison des résultats obtenus dans les conditions 1, 2 et 3/20/-. Malheureusement, par manque de temps, un dépôt à 400 K en condition 3/20/2 (donnant les meilleurs résultats de photocatalyse) n'a pu être effectué.

#### **4.8. Conclusion**

Au cours de ce chapitre, nous avons exploré deux voies afin d'obtenir un dépôt à la fois photocatalytique et adhérent.

La première consistait à maîtriser l'agglomération en vue de déposer des agglomérats adhérents de faible taille et développant une surface spécifique plus importante que la couche mince. Cette voie s'est montrée impossible du fait des mécanismes de croissance des agglomérats impliquant forcément la formation de « gros » agglomérats peu adhérents. Le dépôt de revêtement à leur surface, l'agglomération de surface, leur croissance au sein de boucles de recirculation ainsi que le redépôt des agglomérats en cours de traitement sont les principaux responsables de cette croissance des agglomérats. L'influence des deux premiers mécanismes a été mise en évidence en chapitre 3. Ensuite, la présence de boucles de recirculation permet d'augmenter les temps de séjour et ainsi de conduire à la formation de plus gros agglomérats. La taille de ces boucles dépend notamment de la distance  $b$  et donc du flux de gaz porteur, ce qui explique l'influence notable de ce paramètre sur la croissance des dépôts. Enfin, le dépôt est soumis à des gradients de température très importants du fait de la géométrie de la torche. Ces gradients sont supposés responsables du décollement d'une partie du dépôt. Une fraction de celle-ci se redépote sous forme d'agglomérats de taille et de cristallinité augmentées si la température de la phase gaz est suffisante. Ainsi, la surface du dépôt est le siège de multiples phénomènes rendant l'obtention d'un dépôt de taille d'agglomérats monodisperse impossible avec ce dispositif

expérimental. Il a donc été nécessaire de se tourner vers un mode de croissance limitant au maximum le développement de ces agglomérats.

La deuxième approche consistait donc à améliorer l'activité photocatalytique de la couche mince. Deux paramètres ont été identifiés comme permettant cette amélioration : le temps de résidence du monomère dans la post-décharge et le recuit par passage de la torche sans précurseur. Le gain apporté par ces deux facteurs semble faible à haute température de substrat pour les conditions 1 et 2 tant les agglomérats jouent un rôle majeur dans la photoactivité du dépôt. Cependant, il a été montré que ce gain devient relativement important à plus basse température en condition 3. En effet, en jouant sur la taille des boucles de recirculation et du fait de la thermophorèse des agglomérats, il est possible d'obtenir un dépôt peu aggloméré dont la couche mince présente un ordre à courte distance. Cependant, l'évolution de l'activité est peu marquée et celle-ci paraît irrémédiablement dépendante en premier lieu de la température. Enfin il a été montré que l'obtention d'une activité photocatalytique notable à 400 K était possible par refroidissement du substrat.



## Conclusion générale

ette étude avait pour objectif de mettre au point des couches photocatalytiques avec un dispositif de torche plasma commercial qui fonctionne à la pression atmosphérique et avec laquelle, le traitement de surface se fait en condition de post-décharge. Cette étude faisait partie des tâches à réaliser dans le cadre d'un projet européen MNT ERA-NET avec comme partenaire industriel, AcXys Technologies.

Le plan expérimental autour de la torche plasma s'est fait en utilisant deux générateurs de puissance différente et deux débits de gaz de décharge ( $N_2$ ). A partir de ces contraintes expérimentales, trois gammes de conditions expérimentales ont pu faire l'objet d'une étude approfondie sur le mécanisme de croissance de la couche d'oxyde de titane. Deux précurseurs ont été testés, le TTIP et le TIPO, mais seuls les résultats obtenus avec le dernier ont été présentés dans ce manuscrit de thèse.

Les dépôts de dioxyde de titane obtenus sont composés d'une couche mince de quelques dizaines de nanomètre d'épaisseur ainsi que d'une quantité plus ou moins grande d'agglomérats de tailles variées (de 50 à 900 nm de diamètre). Lorsque la quantité et la taille de ces agglomérats deviennent trop importantes, ceux-ci peuvent être nuisibles à la bonne tenue mécanique de la couche. Il semble que ces agglomérats sont formés en phase gaz, leur croissance est dépendante de leur temps de séjour dans la post-décharge, notamment dans des boucles de recirculation dues aux forts débits de gaz de décharge utilisés. Une méthode de mesure de la distribution de taille des agglomérats a été mise au point durant l'étude. Quelles que soient les conditions de dépôt, les distributions de taille n'excèdent pas un micron de diamètre équivalent. Il a aussi été montré que cette distribution s'élargit à mesure que le temps de traitement augmente (nombre de passages). Ce phénomène a été relié à la croissance d'un revêtement en surface de ces agglomérats ainsi que des phénomènes d'agglomération de surface.

Ces dépôts présentent une activité comparable à celles de dépôts de  $TiO_2$  obtenus par d'autres techniques telles que la CVD, la PVD (pulvérisation magnétron) ainsi qu'à celles de revêtements obtenus à partir de poudre commerciale Degussa P25.

L'étude de la photoactivité des couches a montré que la température du substrat était un paramètre majeur qui gouvernait ces cinétiques. A haute température ( $> 500$  K), le revêtement des agglomérats est responsable de la majeure partie de la photoactivité des

dépôts. Cela est principalement dû à la surface spécifique de ce revêtement qui évolue grandement avec la température. La quantité de phase cristalline anatase, elle aussi, augmente avec la température, mais semble être un paramètre secondaire du processus photocatalytique du fait de la localisation en profondeur des cristaux sous le revêtement amorphe. Par ailleurs, il a été montré que les « gros » agglomérats jouent un rôle prépondérant dans l'activité photocatalytique. Malheureusement, ceux-ci sont peu adhérents. A basse température ( $< 500$  K), les agglomérats ne sont pas adhérents et ils semblent développer une surface spécifique du même ordre que la couche mince. En conséquence, l'activité photocatalytique de ces dépôts est faible.

En vue d'optimiser la photoactivité des couches, une étude des mécanismes de formation des agglomérats a été réalisée sur la base de leur distribution de taille en fonction des différents dépôts. Il a été montré que les mécanismes de formation des agglomérats induisaient forcément, aux concentrations en précurseur utilisées, un lien entre le diamètre moyen des agglomérats et leur surface occupée. Ainsi il a été démontré qu'afin d'obtenir un dépôt photocatalytique grâce aux agglomérats, l'obtention de « gros » agglomérats était nécessaire. Le flux de post-décharge est supposé être la raison d'une telle agglomération sous deux aspects. En premier lieu, il induit des boucles de recirculation augmentant notablement les temps de séjour des espèces et donc la formation des agglomérats. En deuxième lieu, des contraintes thermiques importantes sont vraisemblablement générées au cœur du dépôt, conduisant à un détachement des agglomérats et de la couche mince. Il est possible ensuite qu'une partie recircule en phase gaz et se redépose, sous forme d'agglomérats de tailles plus importantes et plus cristallins, s'ajoutant à l'agglomération de surface. La géométrie du dispositif, les débits utilisés (gaz de post-décharge, précurseur) et le mode d'injection du précurseur sont les principaux responsables d'une telle croissance du dépôt.

La structure de la couche mince (tout comme celle du revêtement sur les agglomérats) dépend essentiellement de la température du substrat, passant d'organique à moins de 460 K, avec des taux en carbone pouvant atteindre 10 %, à inorganique et colonnaire peu ordonné puis colonnaire « anguleux » au-delà de 560 K. Cependant, le temps de résidence du précurseur dans la post-décharge peut avoir une certaine influence quant à la structure de la couche mince. En effet, il est possible qu'une partie du dépôt de couche mince séjourne dans les boucles de recirculation permettant l'augmentation de l'ordre à courte distance dans les nanograins ainsi formés et déposés sur la couche mince. En modifiant la distance d'injection (distance  $b$ ) on peut modifier la taille des boucles de recirculation et

ainsi augmenter la cristallinité de la couche mince et du revêtement. Cependant, l'augmentation de l'activité photocatalytique qui en résulte est modérée et même négligeable à haute température de substrat du fait d'une perte de matière conséquente induisant une chute de la surface spécifique des dépôts.

En vue d'obtenir des dépôts photocatalytiques offrant une bonne tenue mécanique certains développements nécessitent d'être apportés au dispositif expérimental. Ainsi, un des problèmes principaux de ce dispositif est l'élimination d'une partie du dépôt sous l'effet de la post-décharge ainsi que la présence de boucles de recirculation induisant un contrôle des temps de séjour des espèces fortement limité. Pour remédier à cela, il est nécessaire de diminuer les gradients de température et la turbulence en surface du substrat, donc en augmentant la largeur de la post-décharge et en diminuant le flux de gaz la traversant ainsi que celui de l'injection. La croissance du dépôt ne sera dès lors plus contrôlée par les recirculations et redépôts. Cette solution est abordée actuellement avec l'utilisation d'un générateur à plus basse puissance permettant l'injection de plus faibles débits de post-décharge. Aussi, quand bien même les vitesses de croissance seraient réduites, l'injection d'un débit moindre en précurseur est nécessaire en vue d'une meilleure maîtrise de l'agglomération. En conséquence, l'utilisation de TTIP, présentant des cinétiques de dépôts plus importantes, peut être préférable. Enfin, en vue d'obtenir des couches photocatalytiques dans ces conditions, un rapprochement du substrat semble nécessaire et s'inspirer des derniers résultats obtenus avec refroidissement du substrat peut être une idée de départ en vue de l'obtention de dépôts photocatalytiques adhérents à basse température.



## Bibliographie

- [1] «<http://www.colour-index.com>,» [En ligne].
- [2] A. Weir, P. Westerhoff, L. Fabricius et K. Hristovski, *Environmental Science and Technology*, vol. 46, pp. 2242-2250, 2012.
- [3] M. D. Newman, M. Stotland et J. I. Ellis, *Journal of the American Academy of Dermatology*, vol. 61, pp. 685-692, 2009.
- [4] «TZ Minerals International PTY LTD,» Press Release, 2012.
- [5] A. Fujishima et K. Honda, *Nature*, vol. 238, pp. 37-38, 1972.
- [6] U. Diebold, *Surface Science Reports*, vol. 48, pp. 53-229, 2003.
- [7] [En ligne] <http://www.pilkington.com>.
- [8] [En ligne] <http://www.saint-gobain-glass.com>.
- [9] V. G. Bessergenev, R. J. F. Pereira, M. C. Mateus, I. V. Khmelinskii, D. A. Vasconcelos, R. Nicula, E. Burkel et A. I. Saprykin, *Thin Solid Films*, vol. 503, pp. 29-39, 2006.
- [10] A. Goosens, E.-L. Maloney et J. Schoonman, *Chemical Vapor Deposition*, vol. 4, n° 13, pp. 109-114, 1998.
- [11] G. A. Battiston, R. Gerbasi, M. Porchia et A. Gasparotto, *Chemical Vapor Deposition*, vol. 5, pp. 13-20, 1999.
- [12] S.-C. Jung, B.-H. Kim, S.-J. Kim, N. Imaishi et Y.-I. Cho, *Chemical Vapor Deposition*, vol. 11, pp. 137-141, 2005.
- [13] C. F. Powell, J. H. Oxley et J. M. J. Blocher, *Vapor Deposition*, New-York, USA: Wiley, 1967.
- [14] K. F. Jensen, *Chemical Engineering Science*, vol. 42, pp. 923-958, 1987.
- [15] F.-D. Duminica, F. Maury et R. Hausbrand, *Surface and Coatings Technology*, vol. 201, pp. 9349-9353, 2007.
- [16] C. Sarantopoulos, A. N. Gleizes et F. Maury, *Thin Solid Films*, vol. 518, pp. 1299-1303,

- 2009.
- [17] C. J. Taylor, D. C. Gilmer, D. G. Colombo, G. D. Wilk, S. A. Campbell, J. Roberts et W. L. Gladfelter, *Journal of American Chemical Society*, vol. 121, pp. 5220-5229, 1999.
- [18] Y. J. Yun, J. S. Chung, S. Kim, S. H. Hahn et E. J. Kim, *Materials Letters*, vol. 58, pp. 3703-3706, 2004.
- [19] R. Sanjinés, H. Tang, H. Berger, F. Gozzo, G. Margaritondo et F. Lévy, *Journal of Applied Physics*, vol. 75, pp. 2945-2951, 1994.
- [20] C. Sarantopoulos, Photocatalyseurs à base de TiO<sub>2</sub> préparés par infiltration chimique en phase vapeur (CVI) sur supports microfibreuse, Thèse Science et Génie des Matériaux, Institut National Polytechnique de Toulouse: <http://ethesis.inp-toulouse.fr/archive/00000545>, 2007.
- [21] K.-R. Zhu, M.-S. Zhang, J.-M. Hong et Z. Yin, *Material Science and Engineering A*, vol. 403, pp. 87-93, 2005.
- [22] A. A. Gribb et J. F. Banfield, *American Mineralogist*, vol. 82, pp. 717-728, 1997.
- [23] H. Zhang et J. F. Banfield, *Journal of Materials Chemistry*, vol. 8, pp. 2073-2076, 1998.
- [24] C.-S. Kim, *Material Science and Engineering*, vol. 27, pp. 1343-1346, 2007.
- [25] S. Sakthivel, M. V. Shankar, M. Palanichamy, B. Arabindoo, D. W. Banhemann et V. Murugesan, *Water Research*, vol. 38, pp. 3001-3008, 2004.
- [26] B. Sun, P. G. Sminiorstis et P. Boolchand, *Langmuir*, vol. 21, pp. 11397-11403, 2005.
- [27] S. Sen, S. Mahanty, S. Roy, O. Heintz, S. Nourgeois et D. Chaumont, *Thin Solid Films*, vol. 474, pp. 245-249, 2005.
- [28] W. Choi, A. Termin et M. R. Hoffmann, *Journal of Physical Chemistry*, vol. 98, pp. 13669-13679, 1994.
- [29] S. U. M. Khan, M. Al-Shahry et W. B. J. Ingler, *Science*, vol. 297, pp. 2243-2245, 2002.
- [30] A. L. Linsebigler, G. Lu et J. T. Yates, *Chemical Reviews*, vol. 95, pp. 735-758, 1995.
- [31] O. Legrini, E. Oliveros et A. M. Braun, *Chemical Reviews*, vol. 93, pp. 671-698, 1993.
- [32] M. Haddou, Dégradation de dérivés de l'acide benzoïque par les procédés d'oxydation

- avancée en phase homogène et hétérogène : procédés Fenton, photo-Fenton et photocatalyse, Thèse Chimie Macromoléculaire et Supramoléculaire, Université Toulouse III - Paul Sabatier: <http://thesesups.ups-tlse.fr/871/>, 2010.
- [33] M. Gohin, Films photocatalytiques par voie sol-gel pour applications vitrage en intérieur, Thèse Science des Matériaux, Ecole Polytechnique: [http://hal.archives-ouvertes.fr/docs/00/50/13/50/PDF/These\\_Morgan\\_Gohin.pdf](http://hal.archives-ouvertes.fr/docs/00/50/13/50/PDF/These_Morgan_Gohin.pdf), 2009.
- [34] S. T. Martin, H. Herrmann, W. Choi et M. R. Hoffmann, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, vol. 90, pp. 3315-3323, 1994.
- [35] S. T. Martin, H. Herrmann et M. R. Hoffmann, *Journal of the Chemical Society, Faradya Transactions*, vol. 90, pp. 3323-3330, 1994.
- [36] D. W. Bahnemann, M. Hilgendorff et R. Memming, *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 101, pp. 4265-4275, 1997.
- [37] S. T. Martin, C. L. Morrison et M. R. Hoffmann, *Journal of Physical Chemistry*, vol. 98, pp. 13695-13704, 1994.
- [38] C. Colbeau-Justin, M. Kunst et D. Huguenin, *Journal of Material Science*, vol. 38, pp. 1229-2437, 2003.
- [39] N. Mori, W. Sidokmai, Y. Egashira et K. Ueyama, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, vol. 32, pp. 268-273, 1999.
- [40] N. Mori, Y. Egashira et K. Ueyama, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, vol. 33, pp. 32-40, 2000.
- [41] S. A. O'Neill, I. P. Parkin, R. J. H. Clark et N. Elliott, *Journal of Material Chemistry*, vol. 13, pp. 56-60, 2002.
- [42] A. Sobczyk-Guzenda, M. Gazicki-Lipman, H. Szymanowski, J. Kowalski, P. Wojciechowski, T. Halamus et A. Tracz, *Thin Solid Films*, vol. 517, pp. 5409-5414, 2009.
- [43] L.-B. Di, X.-S. Li, C. Shi, Y. Xu, D.-Z. Zhao et A.-M. Zhu, *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 42, pp. 1-4, 2009.
- [44] A. Devi, M. Hellwig, D. Barreca, H. Parala, R. Thomas, H.-W. Becker, R. S. Katiyar, R. A. Fischer et E. Tondello, *Chemical Vapor Deposition*, vol. 16, pp. 157-165, 2010.

- [45] Q. Zhang et G. L. Griffin, *Thin Solid Films*, vol. 263, pp. 65-71, 1995.
- [46] C. P. Fictorie, J. F. Evans et W. L. Gladfelter, *Journal of Vacuum Science and Technology*, vol. A 12, pp. 1108-1113, 1994.
- [47] K. Okuyama, R. Ushio, Y. Kousaka, R. C. Flagan et J. H. Seinfeld, *American Institute of Chemical Engineers*, vol. 36, pp. 409-419, 1990.
- [48] K. L. Siefering et G. L. Griffin, *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 137, n° 14, pp. 1206-1208, 1990.
- [49] F. D. Duminica, F. Maury et F. Senoq, *Surface & Coatings Technology*, vol. 188, pp. 255-259, 2004.
- [50] A. Brevet, M. C. Marco de Luca, V. Potin, R. Chassagnon, L. Imhoff, B. Domenichini et S. Bourgeois, *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 42, p. 175302, 2009.
- [51] B.-C. Kang, S.-B. Lee et J.-H. Boo, *Surface and Coatings Technology*, vol. 131, pp. 88-92, 2000.
- [52] I. M. Williams et D. W. Hess, *Journal of Vacuum Science Technology A: Vacuum, Surfaces and Films*, vol. 1, pp. 1810-1819, 1983.
- [53] S. Mathur et P. Kuhn, *Surface & Coatings Technology*, vol. 201, pp. 807-814, 2006.
- [54] [En ligne]. Available: [http://archives.lesoir.be/fuite-de-tetrachlorure-de-titane-a-l-usine-chimique-kro\\_t-200001024-Z0JV3K.html](http://archives.lesoir.be/fuite-de-tetrachlorure-de-titane-a-l-usine-chimique-kro_t-200001024-Z0JV3K.html).
- [55] D. C. Bradley, *Chemical Reviews*, vol. 89, pp. 1317-1322, 1989.
- [56] D. C. Bradley, R. C. Mehrotra et P. D. Gaur, *Metal Alkoxides*, London, New York, San Francisco: Academic Press, 1978.
- [57] D. C. Bradley, R. C. Mehrotra, I. P. Rothwell et A. Singh, *Alkoxo and Aryloxo Derivatives of Metals*, London, San Diego: Academic Press, 2001.
- [58] [En ligne] <http://www.sigmaaldrich.com>.
- [59] J.-K. Park, J.-J. Myoung, J.-B. Kyong et H.-K. Kim, *Bulletin of Korean Chemistry Society*, vol. 24, pp. 671-673, 2003.
- [60] D. A. H. Hanaor, I. Chironi, I. Karatchevtseva, G. Triani et C. C. Sorell, *Advances in*

- Applied Ceramics*, vol. 111, pp. 149-158, 2012.
- [61] B. E. Yoldas, *Journal of Material Science*, vol. 21, pp. 1087-1092, 1986.
- [62] E. A. Barringer et H. K. Bowen, *Langmuir*, vol. 1, pp. 414-420, 1985.
- [63] G. Oskam, A. Nellore, R. L. Penn et P. C. Searson, *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 107, pp. 1734-1738, 2003.
- [64] Y. F. Chen, C. Y. Lee, M. Y. Yeng et H. T. Chiu, *Journal of Crystal Growth*, vol. 247, pp. 363-370, 2003.
- [65] N. Baguer, E. Neyts, S. Van Gils et A. Bogaerts, *Chemical Vapor Deposition*, vol. 14, pp. 339-346, 2008.
- [66] K.-H. Ahn, Y.-B. Park et D.-W. Park, *Surface & Coatings Technology*, vol. 171, pp. 198-204, 2003.
- [67] Y.-M. Wu, D. C. Bradley et R. M. Nix, *Applied Science Surface*, vol. 64, pp. 21-28, 1993.
- [68] M. Guglielmi et G. Carturan, *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 100, pp. 16-30, 1988.
- [69] C. Sanchez, F. Babonneau, S. Doeuff et A. Leautic, *Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics*, New York: Wiley, 1986.
- [70] W. C. LaCourse et S. Kim, *Science of Ceramic Chemical Processing*, New York: Wiley, 1986.
- [71] A. Conde-Gallardo, N. Castillo et M. Guerrero, *Journal of Applied Physics*, vol. 98, n° 15, p. 054908, 2005.
- [72] K. L. Choy, *Progress in Materials Science*, vol. 48, pp. 57-170, 2003.
- [73] E. Neyts, A. Bogaerts, M. De Meyer et S. Van Gils, *Surface & Coatings Technology*, vol. 201, pp. 8838-8841, 2007.
- [74] S. Krumdieck, *Acta Materiala*, vol. 49, pp. 583-588, 2001.
- [75] M. Yokozawa, H. Iwasa et I. Taramoto, *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 7, pp. 96-100, 1968.
- [76] K. Kamata, K. Maruyama, S. Amano et H. Fukazawa, *Journal fo Materials Science*

- Letters*, vol. 9, pp. 316-319, 1990.
- [77] L. Gladfelter, *Journal of American Chemistry Society*, vol. 121, pp. 5220-5229, 1999.
- [78] P. Tandon et D. E. Rosner, *American Institute of Chemical Engineering Journal*, vol. 42, n° 16, pp. 1673-1684, 1996.
- [79] J. H. Seinfeld, *Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution*, New York: Wiley, 1986.
- [80] K. Okuyama, Y. Kousaka, N. Tohge, S. Yamamoto, J. J. Wu, R. C. Flagan et J. H. Seinfeld, *American Institute of Chemical Engineers*, vol. 32, pp. 2010-2019, 1998.
- [81] U. Backman, A. Auvinen et J. K. Jokiniemi, *Surface & Coatings Technology*, vol. 192, pp. 81-87, 2005.
- [82] T. Seto, M. Shimada et K. Okuyama, *Aerosol Science and Technology*, vol. 23, n° 12, pp. 183-200, 1995.
- [83] R. N. Grass, S. Tsantilis et S. E. Pratsinis, *American Institute of Chemical Engineers Journal*, vol. 52, n° 14, pp. 1318-1325, 2005.
- [84] M. C. Heine et S. E. Pratsinis, *Aerosol Science*, vol. 38, pp. 17-38, 2007.
- [85] S. Tsantilis, H. K. Kammler et S. E. Pratsinis, *Chemical Engineering Science*, vol. 57, pp. 2139-2156, 2002.
- [86] F. E. Kruis, K. A. Kuster, S. E. Pratsinis et B. Scarlett, *Aerosol Science and Technology*, vol. 19, n° 14, pp. 514-526, 1993.
- [87] Y. Xiong et S. E. Pratsinis, *Journal of Aerosol Science*, vol. 24, n° 13, pp. 283-300, 1993.
- [88] Y. Xiong, M. Kamal Akhtar et S. E. Pratsinis, *Journal of Aerosol Science*, vol. 24, n° 13, pp. 301-313, 1993.
- [89] O. I. Arabi-Katbi, S. E. Pratsinis, P. W. Morrison et C. M. Megaridis, *Combustion and Flame*, vol. 124, pp. 560-572, 2001.
- [90] P. Evans, M. E. Pemble et D. W. Sheel, *Chemistry of Materials*, vol. 18, n° 124, pp. 5750-5755, 2006.
- [91] C. Edusi, G. Hyett, G. Sankar et I. P. Parkin, *Chemical Vapor Deposition*, vol. 17, pp. 30-

- 36, 2011.
- [92] M. I. Boulos, P. Fauchais et E. Pfender, *Thermal Plasmas : Fundamentals and Applications*, Volume 1, New York: Plenum Press, 1994.
- [93] R. Maurau, Etude de l'influence du régime d'une décharge à barrière diélectrique dans un mélange HMDSO / N<sub>2</sub> sur les propriétés d'un procédé de dépôt, Thèse Génie des Procédés et Haute Technologie, Université Pierre et Marie Curie, 2009.
- [94] D. Wang, Q. Yang, Y. Guo, X. Liu, J. Shi et J. Zang, *Materials Letters*, vol. 65, pp. 2526-2529, 2011.
- [95] H. Ha, B. K. Moon, T. Horiuchi, T. Inushima, H. Ishiwara et H. Koinuma, *Materials Science and Engineering B*, vol. 41, pp. 143-147, 1996.
- [96] H.-K. Seo, C. M. Elliott et H.-S. Shin, *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 2, pp. 3397-3400, 2010.
- [97] W.-J. Liu et Y.-L. Lai, *Surface and Coatings Technology*, vol. 206, pp. 959-962, 2011.
- [98] A.-M. Zhu, L.-H. Nie, Q.-H. Wu, X.-K. Zhang, X.-F. Yang, Y. Xu et C. Shi, *Chemical Vapor Deposition*, vol. 13, pp. 141-144, 2007.
- [99] P. Han et T. Yoshida, *Journal of Applied Physics*, vol. 92, pp. 4772-4778, 2002.
- [100] S.-C. Huang, T.-F. Lin, S.-Y. Lu et K.-S. Chou, *Journal of Material Science*, vol. 34, pp. 4293-4304, 1999.
- [101] D. Debrabandere, Dépôt de couche mince par plasma froid à pression atmosphérique. Application aux dépôts de SiO<sub>x</sub>SyNzHw et de TiO<sub>x</sub>, Université Libre de Bruxelles - Ecole Polytechnique, Belgium, 2011.
- [102] C. Jiménez, D. De Barros, A. Darraz, J.-L. Deschanvres, L. Rapenne, P. Chaudouët, J. E. Méndez, F. Weiss, M. Thomachot, T. Sindzingre, G. Berthomé et F. J. Ferrer, *Surface and Coatings Technology*, vol. 201, pp. 8971-8975, 2007.
- [103] Y. C. Hong, C. U. Bang, D. H. Shin et H. S. Uhm, *Chemical Physics Letters*, vol. 413, pp. 454-457, 2005.
- [104] Y. C. Hong, T. Lho, B. J. Lee, H. S. Uhm, O.-P. Kwon et S. H. Lee, *Current Applied Physics*, vol. 11, pp. 517-520, 2011.

- [105] M. Li, J. Gonzalez-Aguilar et L. Fulcheri, *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 47, n° 112, pp. 7343-7345, 2008.
- [106] D. R. Lide, CRC Handbook of Chemistry and Physics, Internet Version 2005, <<http://www.hbcpnetbase.com>>, Boca Raton, FL: CRC Press, 2005.
- [107] M. N. Ghazzal, N. Barthen et N. Chaoui, *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 103, pp. 85-90, 2011.
- [108] T. Ohsaka, F. Izumi et Y. Fujiki, *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 7, p. 321, 1978.
- [109] D. Bersani, P. P. Lottici et X.-Z. Ding, *Applied Physics Letters*, vol. 72, pp. 73-75, 1998.
- [110] A. Mills, G. Hill, S. Bhopal, I. P. Parkin et S. A. O'Neill, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 160, pp. 185-194, 2003.
- [111] R. Fretwell et P. Douglas, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 143, pp. 229-240, 2001.
- [112] A. Mills, A. Lepre, N. Elliott, S. Bhopal, I. P. Parkin et S. A. O'Neill, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 160, pp. 213-224, 2003.
- [113] J. Guillot, F. Fabreguette, L. Imhoff, O. Heintz, M. C. Marco de Lucas, M. Sacilotti, B. Domenichini et S. Bourgeois, *Applied Surface Science*, vol. 177, n° 14, pp. 268-272, 2001.
- [114] J. Jun, J.-H. Shin et M. Dhayal, *Applied Surface Science*, vol. 252, pp. 3871-3877, 2006.
- [115] R. Tomaszek, L. Pawlowski, L. Gengembre, J. Laureyns, Z. Znamirowski et J. Zdanowski, *Surface & Coating Technology*, vol. 201, pp. 45-56, 2006.
- [116] D. C. Wagner, A. V. Naumkin, A. Kraut-Vass, J. W. Allison, C. J. Powell et J. R. J. Rumble, «NIST Standard Reference Database 20,» 2003. [En ligne]. Available: <http://srdata.nist.gov/xps/>.
- [117] K.-H. Park et M. Dhayal, *Electrochemistry Communication*, vol. 11, pp. 75-79, 2009.
- [118] A. Orendorz, J. Wüsten, C. Ziegler et H. Gnaser, *Applied Surface Science*, vol. 252, pp. 85-88, 2005.
- [119] N. Kruse et S. Chenakin, *Applied Catalysis A: General*, vol. 391, pp. 367-376, 2011.

- [120] H. Tada et M. Tanaka, *Langmuir*, vol. 13, p. 360–364, 1997.
- [121] A. Mills, N. Elliott, I. P. Parkin, S. A. O'Neill et R. J. Clark, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 151, pp. 171-179, 2002.
- [122] *IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans*, vol. 93, pp. 193-275, 2010.
- [123] D. W. Bahnemann, H. Hilgendorff et R. Memming, *Journal of Physical Chemistry*, vol. 101, pp. 4265-4275, 1997.
- [124] A. Conde-Gallardo, M. Guerrero, N. Castillo, A. B. Soto, R. Frago et J. G. Cabañas-Moreno, *Thin Solid Films*, vol. 473, pp. 68-73, 2005.
- [125] C. S. Chua, O. K. Tan, M. S. Tse et X. Ding, *Thin Solid Films*, vol. 544, pp. 571-575, 2013.
- [126] M. Piispanen et L. Hupa, *Applied Surface Science*, vol. 258, pp. 1126-1131, 2011.
- [127] F.-D. Duminica, F. Maury et R. Hausbrand, *Surface & Coatings Technology*, vol. 201, p. 9304, 2007.



## Annexes

### 1. Calcul d'évolution de $\theta_n$

Soit  $\theta$  la surface projetée occupée par les agglomérats arrivant sur le substrat par passage.

On a donc en régime permanent :

$$\theta_1 = \theta$$

$$\theta_2 = \theta_1 + \theta \times (1 - \theta_1)$$

...

$$\theta_{n+1} = \theta_n + \theta \times (1 - \theta_n)$$

On pose alors  $u_n = 1 - \theta_n$  :

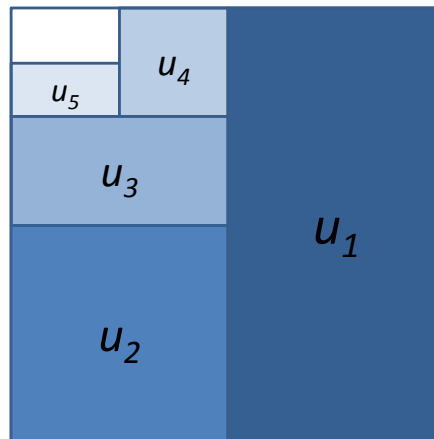
$$1 - u_{n+1} = 1 - u_n + \theta \times u_n$$

$$\frac{u_{n+1}}{u_n} = 1 - \theta$$

$$u_n = (1 - \theta)^n$$

$$\text{D'où : } \theta_n = 1 - (1 - \theta)^n$$

Exemple pour  $\theta_n = 50\%$ , donc  $u_n = 50\%$  :



### 2. Calcul de diffusion des porteurs de charge

Ce qui suit est le calcul très simplifié relatif à la diffusion des porteurs de charge dans le volume mentionné en chapitre 3, section 4.2. Pour faciliter la lisibilité, on redéfinit ici l'ensemble des paramètres utilisés :

- $x$  la distance en m à la surface du matériau

- $J(x)$  le flux de photon à l'abscisse  $x$  orienté vers le cœur du dépôt
- $D(x)$  le flux de porteurs de charges à l'abscisse  $x$  orienté vers la surface du dépôt
- $\alpha$  le coefficient moyen d'absorption du  $\text{TiO}_2$  en  $\text{m}^{-1}$
- $\beta$  le coefficient moyen de recombinaison et de piégeage dans le volume des porteurs de charge en  $\text{m}^{-1}$

On a, sans tenir compte du gradient de charge induit par la séparation des porteurs de charge (Figure 3-19) :

$$\begin{cases} J(x+dx) = J(x) - \alpha J(x)dx \\ D(x) = D(x+dx) - \beta D(x)dx + \alpha J(x)dx \end{cases}$$

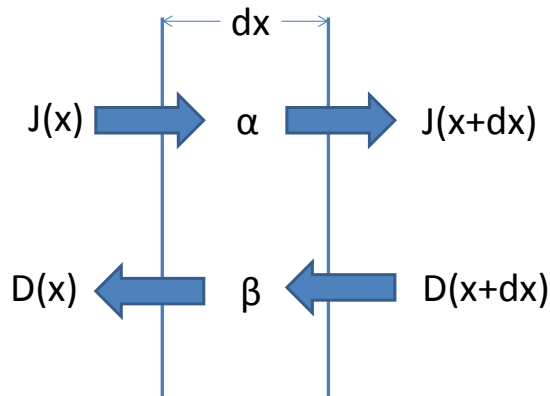


Figure 0-1 : Modèle de diffusion des photons ( $J$ ) et des porteurs de charge ( $D$ ) entre les plans  $x$  et  $x+dx$  au cœur du matériau, avec  $\alpha$  le coefficient d'absorption du  $\text{TiO}_2$  à la longueur d'onde donnée (254 nm) et  $\beta$  le coefficient de recombinaison et de piégeage dans le volume des porteurs de charge

A partir de la 1<sup>ère</sup> équation on a immédiatement :

$$J(x) = J_0 e^{-\alpha x}$$

La 2<sup>ème</sup> donne :

$$\frac{dD}{dx} - \beta D(x) = -\alpha J(x)$$

On utilise la méthode de variation de la constante :

- Equation homogène :

$$\frac{dD}{dx} - \beta D(x) = 0$$

$$D(x) = Ae^{\beta x}$$

➤ Equation particulière :

On pose :  $D(x) = A(x)e^{\beta x}$  que l'on remplace dans l'équation particulière :

$$\frac{dA}{dx} = -J_0 \alpha e^{-(\alpha+\beta)x}$$

$$A(x) = J_0 \frac{\alpha}{\alpha + \beta} e^{-(\alpha+\beta)x} + cte$$

$$D(x) = J_0 \frac{\alpha}{\alpha + \beta} e^{-\alpha x} + cte \cdot e^{\beta x}$$

Or pour  $x=e$ , ce qui correspond à la position de l'interface entre dépôt et substrat,  $D(e)=0$ , le flux de porteurs de charge en direction de la surface est nul. D'où :

$$cte = -J_0 \frac{\alpha}{\alpha + \beta} e^{-(\alpha+\beta)e}$$

$$D(x) = J_0 \frac{\alpha}{\alpha + \beta} e^{-\alpha x} (1 - e^{(\alpha+\beta)(x-e)})$$

Or ce qui importe ici, c'est le flux de porteur de charges arrivant en surface du dépôt et rendant possible les réactions d'oxydoréduction, soit  $D(0)$ , qui dépend en fait de plusieurs paramètres et que l'on renomme  $D_0(\alpha, \beta, e)$  :

$$D_0(\alpha, \beta, e) = J_0 \frac{\alpha}{\alpha + \beta} (1 - e^{-(\alpha+\beta)e})$$

## **Réalisation d'un dépôt photocatalytique de dioxyde de titane à basse température avec une torche plasma à la pression atmosphérique**

Mots-clés : Dioxyde titane, Dépôt, Post-décharge, Pression atmosphérique, Photocatalyse

L'objet de cette thèse traite du dépôt de couches minces photocatalytiques de dioxyde de titane par l'utilisation d'un dispositif plasma à la pression atmosphérique. Le dispositif industriel utilisé permet le traitement du substrat en post-décharge à basse température. L'objectif à terme est le développement d'un procédé de dépôt en vue de recouvrir des pièces 3D thermosensibles d'un revêtement autonettoyant à moindre coût. Après avoir mis en évidence les bonnes propriétés photocatalytiques des dépôts effectués dans le cadre de cette thèse, le présent travail s'est focalisé sur la compréhension des mécanismes responsables cette photocatalycité. Pour ce faire, trois séries de dépôts correspondant à trois températures de substrat différentes ont été étudiées selon leur composition chimique, leurs mécanismes de croissance et leur cristallinité. Il ressort de cette étude que la photoactivité des dépôts est essentiellement le fait de leur importante surface spécifique ; la cristallinité, bien que présente à haute température de substrat, semblant avoir une influence moindre. Cette surface spécifique est quant à elle due à la croissance d'agglomérats, dont l'adhésion au dépôt diminue avec leur taille. Formés en phase gaz dans des boucles de recirculation, ceux-ci semblent se développer du fait de multiples phénomènes : croissance CVD à leur surface, « agglomération de surface » et « redépôt ». Aussi, il apparaît qu'à débit de précurseur donné, leur nombre et leur taille sont deux facteurs intimement liés. Ainsi, en vue de l'optimisation du procédé de dépôt, la maîtrise de leur formation est nécessaire. Celle-ci passe par la diminution du débit de précurseur, de la puissance incidente et de l'ensemble des débits de gaz, telles sont les perspectives principales de ce travail.

### **Low temperature low cost TiO<sub>2</sub> atmospheric pressure plasma deposition**

Keywords: Titanium Dioxide, Thin film, Post-discharge, Atmospheric pressure, Photocatalytic

This PhD work deals with the deposition of photocatalytic thin films of titanium dioxide at low temperature in the post-discharge of an atmospheric pressure plasma process. The main objective is the development of a low cost route for the deposition of self-cleaning coatings on 3D thermosensitive substrates. The deposited coatings present good photocatalytic properties which origin is firstly investigated. The elemental composition, the growth mechanisms and the crystallinity of three series of coatings corresponding to three different deposition temperatures are studied. The high specific surface of the coatings, due to the growth of agglomerates, appears to be the main parameter responsible for such photocatalytic properties. But these agglomerates are also responsible for the poor mechanical properties of the coatings as their adhesion decreases with their size. These agglomerates are formed in gas phase in recirculation loops and develop through multiple phenomena: CVD growth, agglomeration at the surface of the coating and redeposition due to the influence of the post-discharge on the surface of the coating. Moreover, at a given precursor flow rate, their number and their size are interlocked. Thus, with the aim of optimizing the deposition process, the control of the formation of such structures through the decrease of the precursor flow rate, the power input and the gas flows are mandatory and are a perspective of this PhD work.