



**HAL**  
open science

# Propriétés super-hydrophyles de couches de tio2 nano-colonnaires. Caractérisation par méthodes électrochimiques.

Véronique Spagnol

► **To cite this version:**

Véronique Spagnol. Propriétés super-hydrophyles de couches de tio2 nano-colonnaires. Caractérisation par méthodes électrochimiques.. Chimie. Université Pierre et Marie Curie, 2008. Français. NNT : . tel-01089864

**HAL Id: tel-01089864**

**<https://hal.science/tel-01089864>**

Submitted on 3 Dec 2014

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

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

**THÈSE DE DOCTORAT DE  
L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE**

Spécialité

**Génie des procédés et haute technologie.**

Présentée par

**Véronique SPAGNOL**

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE**

Sujet de la thèse :

**PROPRIÉTÉS SUPER-HYDROPHILES DE COUCHES DE  
TiO<sub>2</sub> NANO-COLONNAIRES. CARACTERISATION PAR  
MÉTHODES ÉLECTROCHIMIQUES.**

Soutenue le 21 novembre 2008 devant le jury composé de :

Mme Farzaneh AREFI-KHONSARI	Présidente
Mr Patrick CHOQUET	Rapporteur
Mr Jean-Pierre PETIT	Rapporteur
Mme Mireille TURMINE	Examineur
Mr Bernard BAROUX	Examineur
Mme Éliane SUTTER	Directeur de thèse
Mr Hubert CACHET	Invité



## *Remerciements*

*Je remercie Mr Jacques Amouroux, directeur du Laboratoire de Génie des Procédés Plsamas et Traitements de Surface et Mr Claude Deslouis, directeur du Laboratoire des Interfaces et Systèmes Electrochimiques et de m'avoir accueillie dans leur laboratoire. Je tiens à remercier le groupe ArcelorMittal pour ce contrat CIFRE et plus particulièrement Mr Jacques Charles.*

*Je tiens à exprimer ma gratitude envers ma directrice de thèse Mme Eliane Sutter pour la confiance qu'elle m'a témoignée tout au long de ces trois années, ainsi que pour ses conseils scientifiques et techniques. Je remercie également Mr Bernard Baroux pour les échanges fructueux qui ont eu lieu.*

*Je souhaite remercier Mr Jean-Pierre Petit et Mr Patrick Choquet d'avoir jugé ce travail en acceptant d'en être rapporteurs, Mme Farzaneh Arefi-Khonsari d'avoir présidé ce jury ainsi que Mme Mireille Turmine pour y avoir participé.*

*Je suis très sensible à la présence dans ce jury de Mr Hubert Cachet et je le remercie pour son aide précieuse et sa bonne humeur lors de l'analyse des diagrammes d'impédances.*

*Cette thèse CIFRE a été effectuée avec le centre de recherche d'ArcelorMittal Stainless à Isbergues. Je souhaite remercier les techniciens et ingénieurs du centre, et plus particulièrement Mme Peggy Dussautoir pour m'avoir formée sur les mesures de nettoyabilité et Mlle Mélanie Bomba pour avoir réalisé la caractérisation micro-biologique de mes échantillons. Je remercie également Mmes Cécile Oillic-Tissier, Aurélia Douard et Audrey Allion. Ce travail a été réalisé en collaboration avec le centre de recherche ArcelorMittal à Liège. Je tiens à remercier Mme Catherine Archambeau, Mr Philippe Harlet, Mr Patrick Choquet et Mr David Wicky pour leur accueil chaleureux. Merci à Mr Philippe Bourguignon et à Mr Nauwfel Amimi pour m'avoir formée sur les pilotes de dépôt.*

*Je remercie également Mr Jean-Charles Joud pour m'avoir accueillie au laboratoire de Science et Ingénierie des Matériaux et Procédés où j'ai pu effectuer les mesures d'angle de contact.*

*Je voudrais aussi remercier les personnes qui m'ont fait profiter de leurs expertises concernant les techniques d'analyses et de caractérisations : Mme Marie-Claude Bernard pour les analyses Raman et Mr Stephan Borensztajn pour les observations MEB-FEG. Je remercie également Mr Guy Folcher pour son aide précieuse lors de mon arrivée au LISE.*

*Je remercie le personnel du LISE pour son accueil chaleureux au cours de ces derniers mois de thèse et les différents thésards et post-docs que j'ai pu côtoyés pendant ces années, tant au LISE qu'au LGPPTS, pour leur bonne humeur : Marie, Saadia, Elise, Nir, Nathalie, Rémi, Sylvain, Mai, Loan, Priscilla, Nizar...*

*Je remercie aussi mes parents, Claire et Ombeline pour avoir relu ma thèse, même si son sujet était bien loin de leurs préoccupations habituelles.*

*Enfin, je remercie Emmanuel de son soutien et de sa patience tout au long de ces trois années de thèse, et de m'avoir accompagnée au bout du monde alors qu'il rédigeait sa thèse....*

---

## RESUME

Les couches d'oxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) sont largement utilisées pour la préparation de matériaux auto-nettoyants. En effet, ce semi-conducteur présente deux propriétés photo-induites : la photo-catalyse et la super-hydrophilie. Cette dernière propriété est définie comme la diminution sous exposition UV de l'angle de contact d'une goutte d'eau déposée à la surface du  $\text{TiO}_2$ . Dans le cadre de ce travail, nous avons caractérisé des couches déposées par *Physical Vapor Deposition* (PVD). Tous les films ont une morphologie nano-colonnaire, et sont composés d'oxyde de titane cristallisé sous la forme anatase. Malgré ces propriétés structurales identiques, ces couches ont des propriétés photo-induites différentes : les unes sont super-hydrophiles, photo-catalytiques et bactéricides sous exposition UV tandis les autres ne présentent aucune de ces qualités.

Devant la difficulté rencontrée pour départager les dépôts préparés du point de vue de leurs propriétés physico-chimiques, nous avons caractérisé les deux types de couches à l'aide de méthodes électrochimiques. L'accent a été mis dans un premier temps sur les différences existant entre les dépôts avant toute exposition UV et dans un second temps sur l'effet de l'exposition UV sur les caractéristiques semi-conductrices et diélectriques de ces deux types de couche.

### - Avant exposition UV :

Les couches caractérisées dans ce travail présentent une constante diélectrique élevée comparée aux valeurs de la littérature du fait de la micro-structure. Les couches potentiellement super-hydrophiles présentent une constante diélectrique plus élevée que celles non potentiellement super-hydrophiles, de même micro-structure. Ces deux types de couches ont été déposés par le même procédé (PVD) mais en utilisant des pilotes différents. La présence accidentelle de vapeur d'eau dans le bâti permettant de déposer des couches potentiellement super-hydrophiles est responsable de la forte teneur en eau/hydrogène/hydroxyde de la couche, ce qui explique la valeur élevée de la constante diélectrique. Les couches potentiellement super-hydrophiles sous exposition UV présentent des états de surface (c'est-à-dire des états d'énergie situés dans le *gap*) ayant une distribution en énergie exponentielle (états d'Urbach) combinés à un état mono-énergétique. Au contraire, les états de surface des couches potentiellement super-hydrophiles ne présentent pas ces caractéristiques.

---

- Après exposition UV :

Dans les deux cas, la constante diélectrique des films augmente suite à l'exposition, sous l'effet d'une insertion d'hydrogène photo-induite. Par contre, l'exposition UV crée des états de surface uniquement dans le cas de la couche potentiellement super-hydrophile, alors que les états de surface de la couche non potentiellement super-hydrophile ne sont pas modifiés par l'exposition UV.

La synthèse des résultats précédents a permis de comprendre la différence de comportement des deux couches en ce qui concerne leur super-hydrophilie photo-induite. La constante diélectrique élevée n'est qu'une manifestation des spécificités de la couche. Ce sont les états de surface qui jouent un rôle clé. Ceux-ci sont responsables de l'ancrage du niveau de Fermi de la couche potentiellement super-hydrophile suite à l'exposition UV. Ainsi, une différence de potentiel apparaît dans la double couche. Cette différence de potentiel apporte une contribution de nature électrostatique à l'énergie de surface, un phénomène connu sous le nom d'électro-mouillage. L'application des équations relatives à cette théorie à la couche potentiellement super-hydrophile rend compte de la diminution d'angle de contact observée sous exposition UV. Au contraire, dans le cas de la couche non potentiellement super-hydrophile, il n'y a pas d'ancrage du niveau de Fermi. La contribution électrostatique de la couche à l'énergie de surface est négligeable, ce qui est confirmée par l'invariabilité de l'angle de contact de l'eau sous exposition UV.

La nature de ces états de surface n'a pu être déterminée d'un point de vue chimique, mais elle est cohérente avec le mécanisme de la super-hydrophilie photo-induite impliquant des lacunes d'oxygène photo-générées. Ces états de surface sont vraisemblablement liés à la présence d'eau/hydrogène/hydroxydes dans la couche.

#### Publications :

“EIS study of photo-induced modifications of nano-columnar TiO<sub>2</sub> films” V. Spagnol, E. Sutter, C. Debiemme-Chouvy, H. Cachet, B. Baroux - Accepté dans *Electrochimica Acta* (2008) doi : 10.1016/j.electacta.2008.08.070

“Influence of sub-band-gap states on light-induced long-lasting super-hydrophilic behavior of TiO<sub>2</sub>” V. Spagnol, H. Cachet, B. Baroux, E. Sutter - Accepté dans *J. Phys. Chem. C*

---

TABLE DES MATIÈRES :

INTRODUCTION ET OBJECTIF DU TRAVAIL	1
CHAPITRE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE	3
I. GÉNÉRALITÉS SUR LE DIOXYDE DE TITANE	3
I.A. Généralités [1]	3
I.B. Propriétés semi-conductrices	4
I.C. Les phénomènes photo-induits dans le $TiO_2$	5
II. ANGLE DE CONTACT, HYDROPHILIE ET SUPER-HYDROPHILIE	6
II.A. Super-hydrophilie, hydrophilie	6
II.B. Angle de contact	7
III. LA SUPER-HYDROPHILIE PHOTO-INDUITE	8
III.A. Définition	8
III.B. Différence entre la super-hydrophilie photo-induite et la photo-catalyse	8
III.C. Mécanisme de la super-hydrophilie photo-induite	9
III.D. Critères de choix d'une surface de $TiO_2$ super-hydrophile sous UV	10
IV. COMPORTEMENT ÉLECTROCHIMIQUE DU $TiO_2$	12
IV.A. Rappel théorique : comportement électrochimique d'un semi-conducteur de type n	12
IV.B. Écarts au comportement idéal	15
IV.C. Mesure de la capacité du film : les représentations de Mott-Schottky	18
IV.D. Propriétés semi-conductrices et diélectriques de films de $TiO_2$	21
IV.E. Le $TiO_2$ , un matériau d'insertion ?	22
V. CONCLUSION	23
CHAPITRE II : CARACTÉRISTIQUES DES ÉCHANTILLONS UTILISÉS	25
I. PROCÉDÉ DE DÉPÔT	25
I.A. Substrat	25
I.B. Appareillage	25
I.C. Conditions de dépôt des films de $TiO_2$	28
II. CARACTÉRISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES	30
II.A. Morphologie des couches de dépôt	30
II.B. Composition chimique des couches	33
II.C. Phase cristalline	35
III. CONCLUSION	39



CHAPITRE III : PROPRIETES PHOTO-INDUITES	41
I. PROPRIETES PHOTO-CATALYTIQUES	42
II. PROPRIETES BACTERICIDES [88]	44
III. SUPER-HYDROPHILIE PHOTO-INDUITE	47
III.A. Effet de la température de dépôt sur la vitesse d'apparition de la super-hydrophilie photo-induite des films déposés sur le pilote industriel	47
III.B. Effet de l'épaisseur sur la vitesse d'apparition de la super-hydrophilie photo-induite des films déposés sur le pilote industriel	49
III.C. Durabilité de l'hydrophilie photo-induite des films déposés sur le pilote industriel lors du stockage à l'obscurité	51
IV. CONCLUSION	55
 CHAPITRE IV : ETUDE ELECTROCHIMIQUE DE LA COUCHE A L'OBSCURITE AVANT EXPOSITION UV	 57
I. ETUDE DE L'INFLUENCE DE L'OXYGENE SUR LE COMPORTEMENT A L'OBSCURITE DES COUCHES DE TiO <sub>2</sub>	58
II. ETUDE DES PROPRIETES SEMI-CONDUCTRICES DES ELECTRODES DE TiO <sub>2</sub> A L'OBSCURITE	63
II.A. Choix du circuit équivalent	63
II.B. Comportement semi-conducteur de la couche	66
II.C. Comportement de la capacité des états de surface C <sub>SS</sub>	75
II.D. Effet de l'oxygène sur les états de surface	78
II.E. Conclusion	79
 CHAPITRE V : ETUDE DES MODIFICATIONS INDUITES PAR L'EXPOSITION UV	 81
I. RESULTATS PRELIMINAIRES	81
I.A. Choix des conditions de travail	81
I.B. Résultat préliminaire : hydrophilie et présence d'oxygène	82
I.C. Démarche	82
II. COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE SOUS EXPOSITION LUMINEUSE	83
II.A. Le potentiel sous éclairnement	83
II.B. Le photo-courant	86
II.C. Effet de la durée de l'exposition UV sur le photo-courant	89
III. EFFET DES UV SUR LES CARACTERISTIQUES DIELECTRIQUES ET SEMI-CONDUCTRICES DES COUCHES DE TiO <sub>2</sub>	91
III.A. Représentations de Mott-Schottky	91
III.B. Caractéristiques des couches de TiO <sub>2</sub> après exposition UV déterminées par la méthode à fréquence variable	92
III.C. Etude de l'évolution de la constante diélectrique en fonction de divers paramètres	95

III.D. Influence de l'exposition UV sur les états de surface	100
III.E. Caractéristiques I(E)	101
IV. CONCLUSION	105
CHAPITRE VI : DISCUSSION GENERALE	107
I. DISCUSSION GENERALE	107
I.A. Origine des modifications des caractéristiques semi-conductrices et diélectriques suite à l'exposition UV	107
I.B. Les états de surface	109
II. ROLE DU CŒUR DU MATERIAU SUR LA SUPER-HYDROPHILIE PHOTO-INDUITE	111
II.A. Approche théorique	111
II.B. Quantification des modifications d'angle de contact par électro-mouillage	112
III. CONCLUSION GENERALE	114
CONCLUSION	115
RÉFÉRENCES	117
ANNEXES	123
A.I. Analyse de surface par spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) i	
A.II. Analyse de la phase cristalline par spectroscopie Raman	iii
A.III. Diffraction des rayons X	iv
A.IV. Dégradation photo-catalytique	v
A.V. Propriétés bactéricides	viii
A.VI. Suivi de la super-hydrophilie photo-induite	x
A.VII. Mesures électrochimiques	xi
A.VIII. Analyses SIMS	xiii
A.IX. Mesures d'énergie de surface	xv



## Introduction et objectif du travail

Ce travail a été réalisé dans le cadre d'une thèse CIFRE avec la société Arcelor-Mittal. L'objectif est de mieux comprendre le mécanisme d'apparition de la super-hydrophilie photo-induite et surtout de déterminer quels sont les paramètres clé pour l'obtention d'un effet de longue durée, même après retour à l'obscurité. Il existe deux types de surface auto-nettoyante, l'un impliquant un phénomène de super-hydrophobie, l'autre impliquant un phénomène de super-hydrophilie. Dans ce travail, nous nous intéressons aux surfaces auto-nettoyantes impliquant une notion de super-hydrophilie. Dans le cas du  $\text{TiO}_2$ , la notion de surface auto-nettoyante regroupe deux propriétés : des propriétés photo-catalytiques et des propriétés de super-hydrophilie photo-induite. La première notion (propriétés photo-catalytiques) permet, sous l'effet de l'exposition lumineuse, la dégradation de salissures de type organique en molécules volatiles telles le  $\text{CO}_2$ . La notion de super-hydrophilie photo-induite est elle liée à la diminution de l'angle de contact d'une goutte d'eau avec une surface soumise à une exposition lumineuse pour atteindre une valeur nulle. Ainsi, de l'eau déposée sur une telle surface s'étalera parfaitement (super-hydrophilie), formant une flaque et non pas une goutte, ce qui permet le lessivage des salissures minérales. Si pour des matériaux utilisés en milieu extérieur, l'effet combiné de la pluie et du soleil permet alors de conserver des surfaces propres, l'application du principe à des surfaces à l'intérieur de bâtiments nécessite l'utilisation d'une source lumineuse artificielle. On comprend alors aisément l'intérêt de pouvoir prolonger la durée de l'effet photo-induit, après suppression de l'excitation lumineuse. Les surfaces auto-nettoyantes ont aussi des champs d'application dans les milieux hospitaliers ou agro-alimentaires, où les propriétés photo-catalytiques sont à l'origine de la décontamination des surfaces.

De telles surfaces peuvent être observées aussi bien sur des matériaux massifs que sur des matériaux recouverts d'une mince couche d'un composé actif. Le composé de choix pour conférer à une surface de telles propriétés est l'oxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ), un semi-conducteur de type n. Exposé à une source lumineuse d'énergie supérieure à celle du *gap* (ce qui correspond à un éclairage dans le domaine de l'UV), celui-ci dégrade les composés organiques par photo-catalyse et devient super-hydrophile. De nombreux matériaux auto-nettoyants peuvent ainsi être élaborés : verres, aciers, polymère...

---

Si les principes de la photo-catalyse sont bien connus, ce n'est pas le cas de ceux de la super-hydrophilie photo-induite dont le mécanisme est toujours encore discuté. Certaines surfaces de  $\text{TiO}_2$  sont super-hydrophiles sous exposition UV tandis que d'autres ne le sont pas. Parmi les nombreuses études menées sur le sujet, aucune n'a pu dégager clairement des critères de choix (méthode de synthèse, phase cristalline ou micro-structure) menant à la préparation de surfaces de  $\text{TiO}_2$  super-hydrophiles.

L'oxyde de titane est un semi-conducteur, qui a fait l'objet de nombreuses études. Parmi celles-ci, des méthodes électrochimiques ont été utilisées à l'obscurité mais aucune étude ne s'est intéressée spécifiquement aux propriétés semi-conductrices du  $\text{TiO}_2$  super-hydrophile sous exposition UV. Ce travail a donc pour but la compréhension de la super-hydrophilie photo-induite de couches de  $\text{TiO}_2$  déposées sur acier inoxydable. Au-delà des caractéristiques photo-induites des couches de  $\text{TiO}_2$ , nous nous sommes plus particulièrement intéressés aux propriétés semi-conductrices de telles couches avant et après exposition UV, en comparant deux types d'échantillons, des échantillons susceptibles de devenir super-hydrophile et des échantillons qui ne le deviennent pas malgré une exposition UV prolongée.

Le plan de ce travail est le suivant :

- Un premier chapitre consacré au rappel des connaissances utiles à la compréhension de ce travail.
- Un deuxième chapitre concernant le dépôt de couches minces de  $\text{TiO}_2$  et les propriétés physico-chimiques de ces couches.
- Un troisième chapitre consacré aux propriétés photo-induites de ces couches : l'activité photo-catalytique, bactéricide et la super-hydrophilie photo-induite.
- Un quatrième chapitre caractérisant les couches d'oxyde de titane à l'obscurité et avant toute exposition UV par des méthodes électrochimiques : voltampérométrie et impédancemétrie.
- Un cinquième chapitre consacré à l'étude électrochimique à l'obscurité des modifications induites par l'exposition UV de la couche de  $\text{TiO}_2$ .
- Le sixième chapitre est une discussion générale qui fait le lien entre les caractéristiques électrochimiques déterminées dans ce travail et la super-hydrophilie photo-induite des couches de  $\text{TiO}_2$ .

# Chapitre I : Synthèse bibliographique

La première partie de ce chapitre fait la synthèse des informations disponibles dans la littérature concernant les propriétés photo-induites du dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) et plus particulièrement la super-hydrophilie photo-induite. Cette propriété est fondée sur la mesure de l'angle de contact d'une goutte d'eau posée sur la surface, aussi cette notion ainsi que celle de l'énergie de surface sont développées. La seconde partie est consacrée au comportement électrochimique du  $\text{TiO}_2$ . Le principe de détermination des valeurs caractéristiques de la couche (densité de porteurs  $N$ , constante diélectrique  $\epsilon_r$  et potentiel de bande plate  $E_{bp}$ ) grâce à des méthodes électrochimiques est détaillé.

## I. Généralités sur le dioxyde de titane

### I.A. Généralités [1]

Le titane est un métal de transition de numéro atomique 22. Il possède quatre degrés d'oxydation, de +I à +IV. Ce dernier degré correspond à l'oxyde titane,  $\text{TiO}_2$ . Celui-ci existe sous plusieurs formes cristallines, les plus répandues étant l'anatase et le rutile. Le rutile est la forme la plus stable du  $\text{TiO}_2$  et se forme à des températures supérieures à  $800^\circ\text{C}$  tandis que l'anatase est une forme métastable présente à partir de  $400^\circ\text{C}$ . Ces deux espèces cristallisent selon un système quadratique dont les paramètres de maille sont donnés dans le Tableau I-1.

Tableau I-1: Paramètres de maille du rutile et de l'anatase [1]

	a (nm)	c (nm)	c/a
Anatase	0,3733	0,937	2,51
Rutile	0,4584	0,2953	0,644

## I.B. Propriétés semi-conductrices

### 1. Rappels sur les semi-conducteurs [2]

Un semi-conducteur est un isolant dont la bande interdite (ou *gap*) séparant la bande de conduction et la bande de valence est suffisamment étroite pour être franchie sous l'effet de l'agitation thermique ou par photo-excitation.

Le  $\text{TiO}_2$  est un semi-conducteur de type  $n^a$ . Les propriétés semi-conductrices de  $\text{TiO}_2$  sont dues à un excès de charges négatives (lacunes d'oxygène ou dopage) au sein du matériau. Les électrons sont alors les porteurs majoritaires, et les trous les porteurs minoritaires. Le niveau de Fermi<sup>b</sup> se trouve dans la bande interdite, proche de la bande de conduction (voir Figure I-1). Il en est d'autant plus proche que le taux de dopage est important.

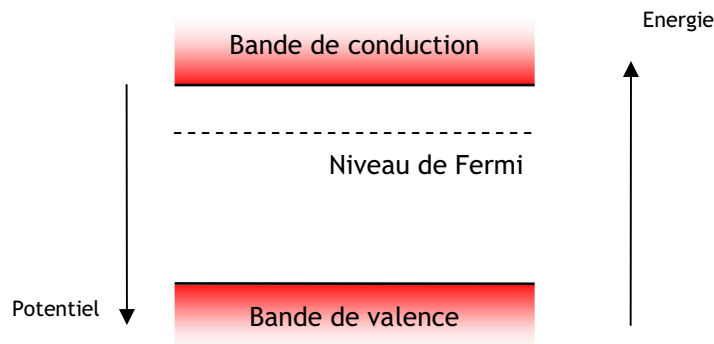


Figure I-1 : Structure de bande d'un semi-conducteur de type  $n$

Sous l'effet de la lumière (la source lumineuse doit alors avoir une énergie supérieure à la largeur de bande interdite) ou de l'excitation thermique, les électrons quittent la bande de valence, créant une paire électron-trou. L'électron est situé dans la bande de conduction et le trou dans la bande de valence. La longueur d'onde  $\lambda$  permettant ce saut des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction est définie par la relation suivante :  $E_g = \frac{hc}{\lambda}$ . Dans le cas de  $\text{TiO}_2$  anatase, le *gap*  $E_g$  est de 3,2 eV [3], ce qui correspond à une longueur d'onde de 380 nm (UV-A). Suite à une exposition lumineuse adéquate, le  $\text{TiO}_2$  est à l'origine de nombreux phénomènes photo-induits décrits dans le paragraphe suivant.

<sup>a</sup> Il existe deux types de semi-conducteurs, de type  $n$  ou de type  $p$ . Seules sont présentées ici les caractéristiques des semi-conducteurs de type  $n$ .

<sup>b</sup> Niveau d'énergie de référence dont la probabilité d'occupation par un électron est 1/2

### I.C. Les phénomènes photo-induits dans le TiO<sub>2</sub>

L'exposition de TiO<sub>2</sub> à une lumière de longueur d'onde  $\lambda$  telle que  $E(\lambda) > E_g$  peut engendrer divers phénomènes comme la dégradation photo-catalytique de polluants ou l'apparition de surfaces super-hydrophiles.

#### 1. La photo-catalyse et l'effet bactéricide

La plupart des travaux sur la photo-catalyse utilisent TiO<sub>2</sub> sous forme de particules en suspension ou immobilisées sur un substrat. Le principe de la photo-catalyse repose sur la génération dans un semi-conducteur de paires électron-trou. Dans le cas d'un semi-conducteur de type n, les porteurs de charge minoritaires photo-générés (trous) réagissent avec des espèces chimiques en surface du matériau, donnant lieu à une oxydation. Les trous photo-générés dans le TiO<sub>2</sub> sont suffisamment oxydants pour oxyder l'eau en radicaux hydroxyles HO<sup>•</sup>. Le rôle des électrons photo-générés dans le processus global de photo-catalyse a souvent été discuté, conduisant parfois à des interprétations contradictoires. Il semble à présent acquis que la consommation des trous photo-générés doit être compensée par celle des électrons et nécessite la présence dans le milieu d'un consommateur d'électrons (*scavenger*). L'oxygène dissous joue souvent ce rôle [4]. Les composés organiques présents sont alors totalement oxydés par les radicaux hydroxyles, permettant des applications pour la dépollution de l'eau ou de l'air. L'adsorption du polluant jouant un rôle primordial sur le rendement photo-catalytique, l'oxyde de titane est fréquemment utilisé sous forme dispersée dans les applications photo-catalytiques afin d'augmenter la surface de contact entre le catalyseur et le polluant.

L'effet bactéricide des surfaces de TiO<sub>2</sub> repose sur leurs propriétés photo-catalytiques, les polluants étant dans ce cas des cellules biologiques. Les radicaux HO<sup>•</sup> photo-générés endommagent la membrane de la cellule, ce qui entraîne sa mort [5].

#### 2. La super-hydrophilie photo-induite [6]

La photo-hydrophilie d'une surface est définie par la diminution sous illumination de son angle de contact avec l'eau. Quelques oxydes semi-conducteurs tels le ZnO ou le TiO<sub>2</sub> possèdent cette propriété [7-9]. Pour TiO<sub>2</sub>, il s'agit de super-hydrophilie : après une exposition UV suffisamment longue, l'angle de contact de la surface avec l'eau est quasi-nul. Le mécanisme précis n'est pas encore défini clairement mais on sait qu'il implique la génération d'une paire électron-trou facilitant l'adsorption d'eau à la surface, ce qui rend le semi-conducteur hydrophile.



Cette aptitude de  $\text{TiO}_2$ , découverte en 1995, est appliquée dans les revêtements anti-buée et les revêtements auto-nettoyants [10].

Ce dernier usage nécessite une surface alliant des propriétés de photo-catalyse et de super-hydrophilie photo-induite. L'activité photo-catalytique du  $\text{TiO}_2$  permet la décomposition des contaminants organiques tandis que la super-hydrophilie photo-induite permet d'éliminer les contaminants minéraux par lessivage des surfaces.

Par la suite, nous nous intéresserons principalement aux propriétés super-hydrophiles des surfaces de  $\text{TiO}_2$ . La mesure de l'hydrophilie d'une surface repose sur la mesure de l'angle de contact de la surface avec un goutte d'eau. Le principe de cette méthode est présenté dans le paragraphe suivant.

## II. Angle de contact, hydrophilie et super-hydrophilie

### II.A. Super-hydrophilie, hydrophilie

L'hydrophilie d'une surface peut être définie comme son aptitude à voir s'étaler une goutte d'eau déposée à sa surface. Cette propriété est quantifiée par la mesure de l'angle de contact  $\theta$ . Selon la valeur de  $\theta$ , la surface est soit hydrophile ( $\theta < 90^\circ$ ), soit hydrophobe ( $\theta > 90^\circ$ ). Une surface est dite super-hydrophile si l'angle de contact  $\theta$  est inférieur à  $5^\circ$ . Ces différents cas de figure sont illustrés dans la Figure I-2.

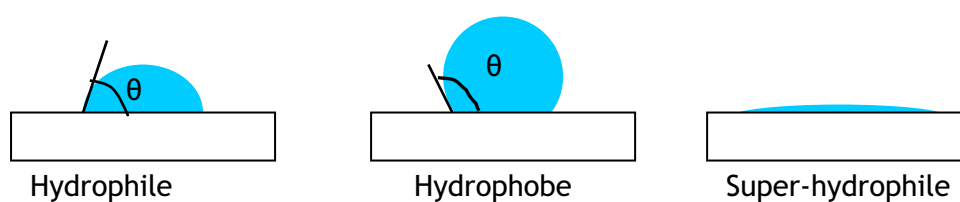


Figure I-2 : Exemples de surfaces hydrophile, hydrophobe et super-hydrophile

## II.B. Angle de contact

L'angle de contact entre la surface et un liquide est lié aux interactions existant entre le solide, le liquide et l'air ambiant. Ces trois phases sont en contact sur la ligne triple (voir Figure I-3).

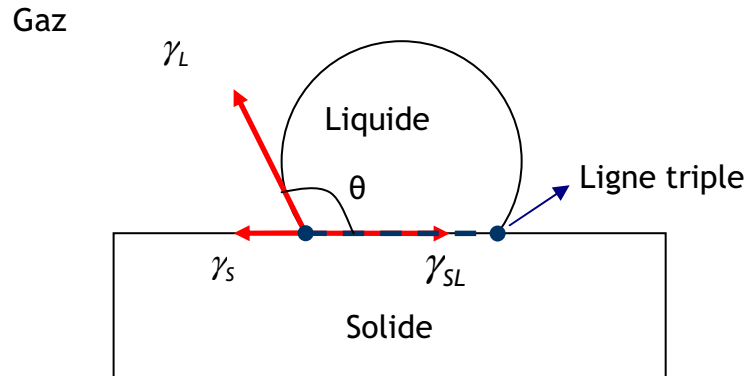


Figure I-3 : Equilibre d'une goutte de liquide posée sur une surface solide

Sur cette ligne triple, les trois phases sont en équilibre de telle sorte que la somme des tensions interfaciales est nulle. Après projection des différentes forces dans le plan du solide, on obtient l'Équation I-1 ci-dessous, aussi appelée équation d'Young [11] :

$$\gamma_S = \gamma_{SL} + \gamma_L \cos(\theta) \quad \text{Équation I-1}$$

Avec :

$\gamma_S$  l'énergie libre interfaciale entre le solide et le gaz

$\gamma_{SL}$  l'énergie libre interfaciale entre le solide et le liquide

$\gamma_L$  l'énergie libre superficielle du liquide en équilibre avec le gaz

$\theta$  l'angle de contact du liquide sur le solide

Cette mise en équation n'est valable que dans le cas d'une surface parfaitement lisse. Si la surface est rugueuse, l'équilibre est modifié, la rugosité diminuant l'angle de contact d'une surface hydrophile et augmentant celui d'une surface hydrophobe [12]. Dans le cas de couches diélectriques, l'équilibre entre les différentes énergies de surface peut être altéré par l'application d'une différence de potentiel dans la couche [13]. Ce phénomène porte le nom d'électro-mouillage ou *Electrowetting*. Ce principe est utilisé pour réaliser des lentilles optiques à focale variable dépourvues de pièces mobiles et de dimensions réduites [14]. Ces lentilles liquides sont utilisées par exemple dans les téléphones dotés d'appareil photo.

### III. La super-hydrophilie photo-induite

#### III.A. Définition

La super-hydrophilie photo-induite d'une surface est sa capacité à voir diminuer son angle de contact avec l'eau sous exposition UV. Dans le cas de  $\text{TiO}_2$ , une surface non éclairée a un angle de contact plutôt élevé ( $\approx 70^\circ$ ) alors qu'après exposition UV la valeur de l'angle de contact diminue jusqu'à être quasi-nulle (super-hydrophilie) [6]. Ce dernier état se maintient quelque temps (typiquement quelques heures) mais après quelques jours de stockage à l'obscurité, l'angle de contact de la surface du  $\text{TiO}_2$  avec l'eau augmente et retrouve sa valeur initiale [15]. La super-hydrophilie peut ensuite être régénérée par irradiation UV. L'utilisation d'une longueur d'onde d'énergie supérieure ou égale à celle du *gap* est nécessaire à l'apparition de la super-hydrophilie photo-induite de couches de  $\text{TiO}_2$  [16, 17]. En outre, plus l'intensité UV est forte, plus la conversion est rapide [18], montrant que le phénomène est lié à la génération de paires électron-trou dans le matériau.

#### III.B. Différence entre la super-hydrophilie photo-induite et la photo-catalyse

Il est important de différencier photo-catalyse et (super)-hydrophilie photo-induite. En effet, selon certains auteurs, le film de  $\text{TiO}_2$  fraîchement préparé est naturellement hydrophile. L'angle de contact élevé de l'eau constaté après un certain temps est alors attribué par les auteurs à une contamination de la surface par adsorption d'hydrocarbures [19]. Ces derniers disparaissent sous irradiation UV grâce à l'activité photo-catalytique du  $\text{TiO}_2$  [20, 21]. La diminution de l'angle de contact du  $\text{TiO}_2$  avec l'eau sous irradiation UV est donc directement corrélée aux propriétés photo-catalytiques du substrat. Mais des études menées sur différents semi-conducteurs [7-9] montrent que l'activité photo-catalytique et la super-hydrophilie photo-induite sont des propriétés distinctes. Certains oxydes ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ) sont à la fois photo-catalyseurs et photo-hydrophiles, d'autres seulement des photo-catalyseurs ( $\text{SrTiO}_3$ ) et d'autres encore seulement photo-hydrophiles ( $\text{WO}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SnO}_2$ ). L'interprétation liant la super-hydrophilie photo-induite aux seules propriétés photo-catalytiques n'est donc pas valide. Un autre mécanisme de la super-hydrophilie photo-induite des surfaces de  $\text{TiO}_2$  est proposé dans la littérature et fait l'objet du paragraphe suivant.

### III.C. Mécanisme de la super-hydrophilie photo-induite

A ce jour, en dehors de l'hypothèse citée précédemment liant la super-hydrophilie photo-induite à la dégradation photo-catalytique des contaminations de surface, le mécanisme communément admis dans la littérature est le suivant. Il comporte 3 étapes, représentées dans la Figure I-4 [15] :

- Lors de l'exposition d'une surface de  $\text{TiO}_2$  à une source lumineuse de longueur d'onde  $\lambda$  d'énergie supérieure ou égale à sa largeur de bande interdite (c'est-à-dire  $\frac{hc}{\lambda} \geq E_g$ ), une paire électron-trou est créée au sein du semi-conducteur. L'électron est dans la bande de conduction et le trou dans la bande de valence.
- L'électron ainsi créé réduit le  $\text{Ti}^{4+}$  du réseau en  $\text{Ti}^{3+}$  ce qui affaiblit l'énergie de la liaison Ti-O. Parallèlement, les trous oxydent les atomes d'oxygène du réseau. Si ceux-ci sont situés en surface (en général ce sont des oxygènes pontants, faiblement liés qui sont concernés), des lacunes d'oxygène apparaissent à la surface du  $\text{TiO}_2$ .
- L'eau présente dans l'air s'adsorbe de manière dissociative sur ces sites. La surface du  $\text{TiO}_2$  comporte donc des groupements hydroxyles ( $\text{Ti-OH}$ ), ce qui augmente l'hydrophilie de la surface.

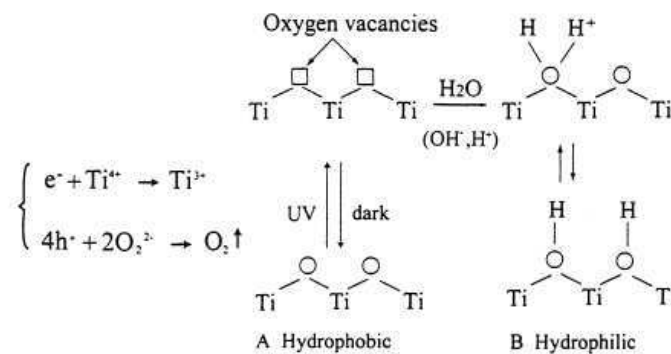


Figure I-4 : Mécanisme de la super-hydrophilie photo-induite de  $\text{TiO}_2$  [10]

La disparition de la super-hydrophilie photo-induite lors du stockage à l'obscurité est due à l'oxydation par l'air des groupements  $\text{Ti-OH}$  photo-générés en  $\text{Ti-O-Ti}$ .

Les résultats présentés dans la littérature pour justifier ce mécanisme sont contradictoires, l'existence de  $\text{Ti}^{3+}$  et de groupement  $\text{OH}$  suite à l'exposition UV n'étant pas établie avec certitude [7, 22-24].

### III.D. Critères de choix d'une surface de TiO<sub>2</sub> super-hydrophile sous UV

Toutes les surfaces de TiO<sub>2</sub> ne sont pas super-hydrophiles suite à une exposition UV. Le paragraphe suivant regroupe les différentes informations utiles pour guider la préparation de telles surfaces pouvant être extraites de la littérature (méthode de synthèse, de phase cristalline et de microstructure).

#### 1. Méthode de synthèse

Dans un premier temps, la méthode de synthèse peut sembler un critère décisif dans l'élaboration de surfaces de TiO<sub>2</sub> super-hydrophiles. De nombreuses méthodes de synthèse du TiO<sub>2</sub> existent, seules les méthodes de synthèse de couches minces seront décrites ici. Dans la littérature, des films de TiO<sub>2</sub> super-hydrophiles sous UV peuvent être obtenus par deux grands types de méthode :

- soit des méthodes de chimie douce, telle l'électrodéposition [25] ou des procédés sol-gel [26], qui sont suivies d'une calcination.
- soit des méthodes par réaction en phase gazeuse. Parmi ces dernières, le procédé PVD (Physical Vapor Deposition) [27, 28] utilise une cible en titane métallique tandis que le procédé CVD (Chemical Vapor Deposition) utilise comme source de titane un organométallique [29, 30].

Toutes ces méthodes permettent d'élaborer des couches de TiO<sub>2</sub> super-hydrophiles sous UV. Le procédé de synthèse des films de TiO<sub>2</sub> n'est donc pas un critère permettant de prévoir l'aptitude à la super-hydrophilie photo-induite des surfaces.

#### 2. Phase cristalline

Les phases cristallines les plus fréquentes de TiO<sub>2</sub> sont le rutile et l'anatase. Dans la littérature, le TiO<sub>2</sub> super-hydrophile sous UV est présent sous forme d'anatase dans [15, 17, 24] et de rutile dans [7, 23, 31]. Certains auteurs [22, 28, 29] rapportent même des exemples de couches de TiO<sub>2</sub> amorphes présentant une super-hydrophilie sous UV. La phase cristalline n'est donc pas non plus un critère clé de la super-hydrophilie photo-induite de TiO<sub>2</sub>.

### 3. Microstructure et tailles des cristallites

La super-hydrophilie photo-induite a été remarquée sur  $\text{TiO}_2$  monocristallin [7, 23] ou polycristallin [15, 24]. En ce qui concerne les matériaux polycristallins, la super-hydrophilie photo-induite a été observée pour des tailles de cristallites allant d'une dizaine de nanomètres [32, 33] à un micromètre [22]. La limite inférieure des tailles de particules est de 10 nm. En effet, à cause du phénomène de confinement quantique ou *quantum size effect* [32], si la taille de particule diminue, le *gap* augmente [34]. Par conséquent, la longueur d'onde nécessaire à l'apparition de la super-hydrophilie photo-induite diminue, pouvant devenir inférieure à la longueur d'onde des lampes utilisées et donc compromettre l'observation du phénomène.

### 4. Conclusion

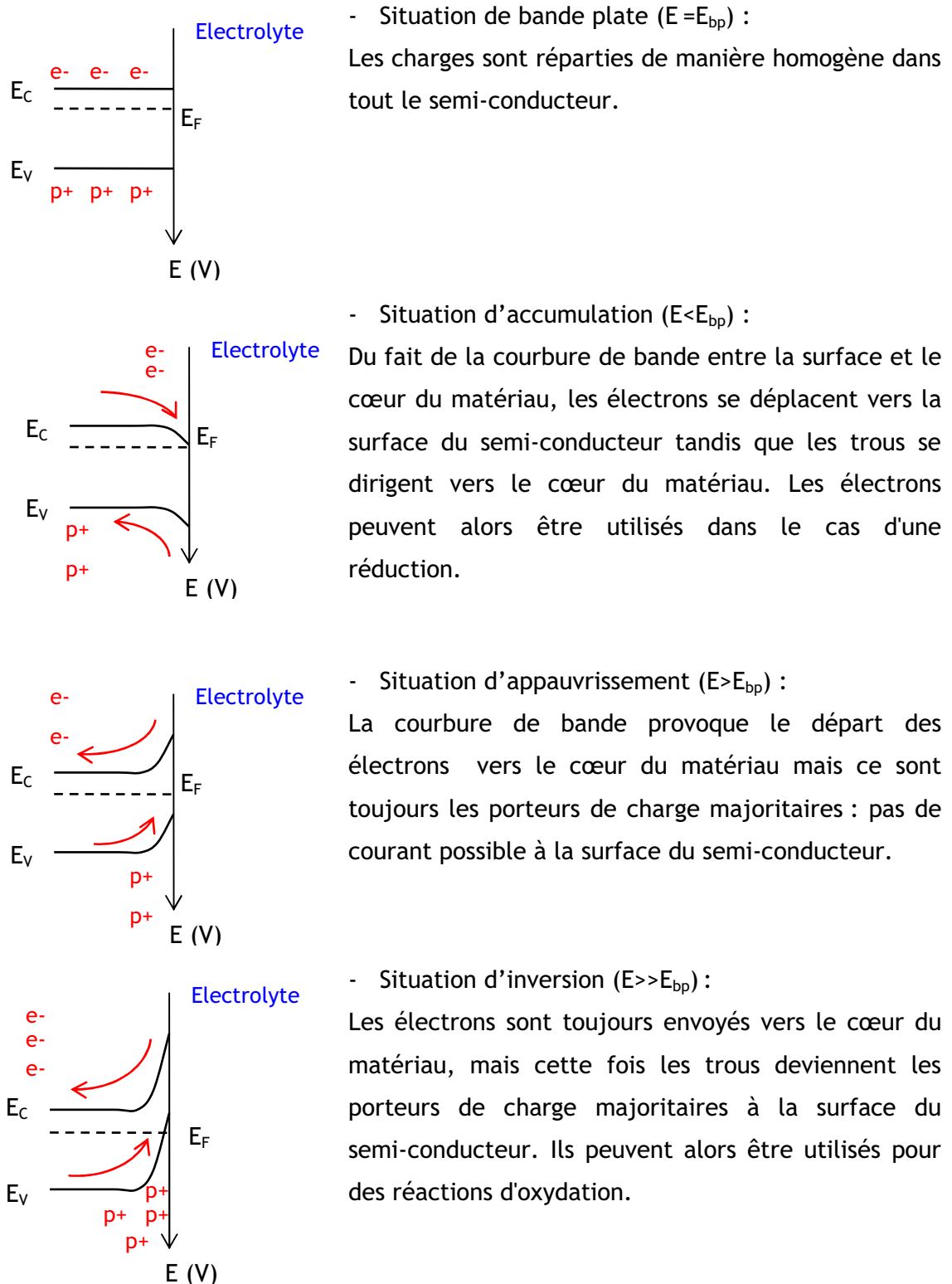
Comme cela a été montré dans les paragraphes précédents, le mode de synthèse, la nature de la phase cristalline, la microstructure ou la taille de particule ne sont pas des critères déterminant l'aptitude ou non d'une surface de  $\text{TiO}_2$  à devenir super-hydrophile suite à une exposition UV. Le mécanisme d'apparition de la super-hydrophilie photo-induite proposé dans la littérature est fortement discuté. La super-hydrophilie n'apparaissant que lorsque la source UV employée a une énergie supérieure à la largeur de bande interdite du  $\text{TiO}_2$  [16, 17], il est évident que l'apparition de la super-hydrophilie nécessite la génération de paires électron-trou sous l'influence de la lumière. L'étude de l'effet de l'exposition UV sur les propriétés du  $\text{TiO}_2$  a souvent été limitée à l'utilisation de méthodes permettant de caractériser les modifications de la surface, telle l'Infra-Rouge [31], la *Sum-Frequency-Generation* [19] et surtout la mesure d'angle de contact [7, 17, 18, 20, 21, 23, 24, 32, 35, 36]. Cette dernière technique est une mesure macroscopique des modifications photo-induites. L'électrochimie a été utilisée pour caractériser  $\text{TiO}_2$  mais seulement à l'obscurité. Les principaux travaux de nature électrochimique effectués sur  $\text{TiO}_2$  exposé aux UV concernent la mesure du photocourant qui est directement liée au rendement photo-catalytique. A notre connaissance, aucune étude ne fait le lien entre l'apparition de la super-hydrophilie photo-induite et les modifications intrinsèques du film, telles que ses propriétés semi-conductrices ou son comportement électrochimique.

## IV. Comportement électrochimique du $\text{TiO}_2$

### IV.A. Rappel théorique : comportement électrochimique d'un semi-conducteur de type n

#### 1. Comportement en solution d'un semi-conducteur de type n à l'obscurité

Lorsque le semi-conducteur est mis au contact d'un électrolyte, l'interface avec la solution joue un rôle primordial dans la structure de bande du semi-conducteur. Le potentiel du niveau de Fermi du semi-conducteur qui caractérise la distribution électronique au sein du semi-conducteur s'égalise avec le potentiel rédox de la solution ou le potentiel appliqué à la surface. Dans le cas général, à la surface, les bords des bandes de conduction et de valence restent à la même énergie mais au cœur du semi-conducteur les niveaux d'énergie « suivent » le déplacement du niveau de Fermi, provoquant une courbure des bandes de valence et de conduction. La courbure des bandes modifie la répartition des charges au sein du semi-conducteur et la zone correspondante est appelée la zone de charge d'espace. Les différents cas de figure rencontrés, qui dépendent du potentiel appliqué  $E$ , sont décrits dans la Figure I-5.



- Situation de bande plate ( $E = E_{bp}$ ) :  
Les charges sont réparties de manière homogène dans tout le semi-conducteur.

- Situation d'accumulation ( $E < E_{bp}$ ) :  
Du fait de la courbure de bande entre la surface et le cœur du matériau, les électrons se déplacent vers la surface du semi-conducteur tandis que les trous se dirigent vers le cœur du matériau. Les électrons peuvent alors être utilisés dans le cas d'une réduction.

- Situation d'appauvrissement ( $E > E_{bp}$ ) :  
La courbure de bande provoque le départ des électrons vers le cœur du matériau mais ce sont toujours les porteurs de charge majoritaires : pas de courant possible à la surface du semi-conducteur.

- Situation d'inversion ( $E \gg E_{bp}$ ) :  
Les électrons sont toujours envoyés vers le cœur du matériau, mais cette fois les trous deviennent les porteurs de charge majoritaires à la surface du semi-conducteur. Ils peuvent alors être utilisés pour des réactions d'oxydation.

Figure I-5 : Interface semi-conducteur de type n / électrolyte à l'obscurité:  
 $E_C$  énergie de la bande de conduction,  $E_V$  énergie de la bande de valence,  $E_F$  énergie du niveau de Fermi [37]



Dans la plupart des cas, on vérifie que la capacité de la zone de charge d'espace (voisine de  $1\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$  dans le cas de  $\text{TiO}_2$ ) est nettement inférieure à celle de la couche de Helmholtz (en général  $50\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) : l'intégralité du potentiel appliqué se porte donc dans la zone de charge d'espace et non pas dans la couche de Helmholtz.

L'allure de la courbe intensité-potentiel d'un semi-conducteur de type n à l'obscurité est présentée Figure I-6. En situation d'accumulation et en présence d'un oxydant, des courants de réduction apparaissent. En situation d'appauvrissement, l'absence de charge majoritaire à la surface correspond à la zone de courant nul. Enfin, en situation d'inversion et en présence de réducteur, des courants d'oxydation sont possibles à la surface du semi-conducteur.

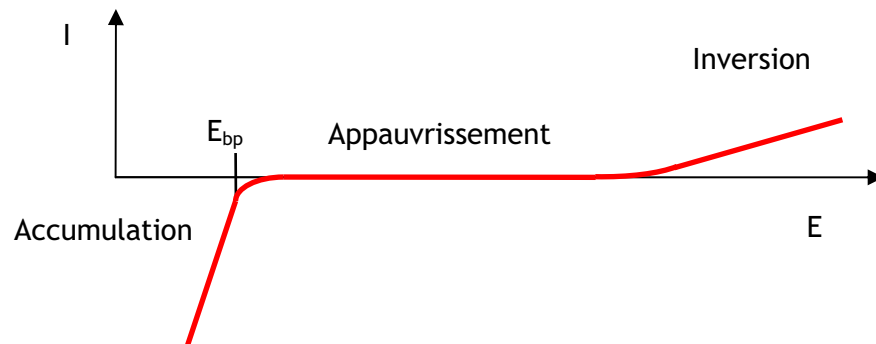


Figure I-6 : Allure théorique de la courbe intensité potentiel d'un semi-conducteur de type n à l'obscurité.

## 2. Comportement en solution d'un semi-conducteur de type n sous éclaircissement

L'éclaircissement d'un semi-conducteur à des longueurs d'onde d'énergie supérieure au *gap* donne naissance à une paire électron-trou dans le semi-conducteur, ce qui modifie la répartition des charges dans le semi-conducteur. L'énergie  $E_F$  du niveau de Fermi est reliée à la densité d'électrons dans la bande de conduction  $n$  (voir Équation I-2 d'après [2]) :

$$E_F = E_C + kT \ln \frac{n}{N_C} \quad \text{Équation I-2}$$

Avec  $E_C$  l'énergie du bord de la bande de conduction

$N_C$  la densité équivalente d'états dans la bande de conduction

Dans le cas d'un semi-conducteur de type n, la création d'électrons dans la bande de conduction sous l'effet de l'exposition lumineuse augmente donc l'énergie du niveau de Fermi et déplace le potentiel du niveau de Fermi vers des valeurs plus négatives.

En régime d'appauvrissement, les trous photo-générés sont à l'origine d'un courant d'oxydation, le photo-courant. L'allure de la courbe intensité-potentiel est donc modifiée, comme illustrée Figure I-7.

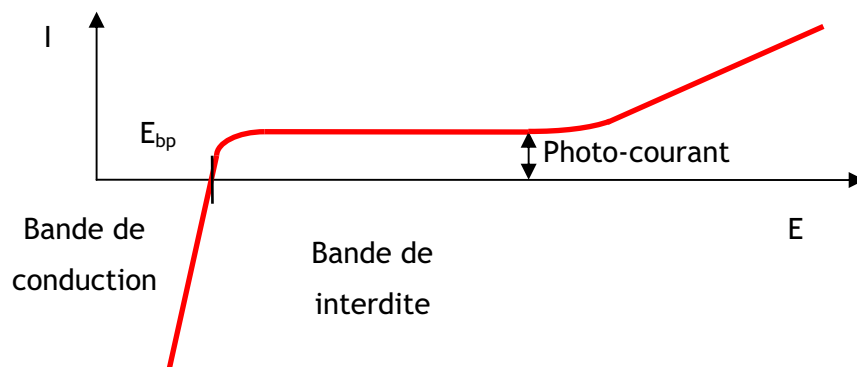


Figure I-7 : Allure théorique de la courbe intensité-potentiel d'un semi-conducteur

de type n sous exposition lumineuse de longueur d'onde  $\lambda$  telle que  $\frac{hc}{\lambda} \geq E_g$

## IV.B. Ecart au comportement idéal

### 1. Les états de surface

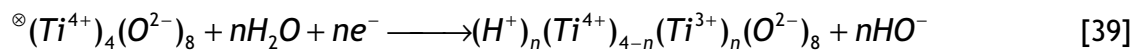
D'après le paragraphe précédent, à l'obscurité et pour des potentiels de polarisation situés dans la bande interdite, aucune charge ne peut accéder à la surface. Aucun courant ne peut donc être détecté sur les courbes intensité-potentiel. Néanmoins, de nombreux auteurs ont constaté des pics de courant à des potentiels situés dans la bande interdite [38-44]. Ceux-ci sont causés par des états d'énergie localisés dans le *gap*, souvent appelés états de surface<sup>a</sup>. Ainsi, dans le cas du TiO<sub>2</sub>, un pic de courant peut être observé à des potentiels situés dans le *gap* à quelques centaines de millivolts en dessous du bord de la bande de conduction [42, 43, 45, 46].

<sup>a</sup> Ces états ne sont pas systématiquement situés à la surface du matériau comme peut le laisser entendre leur dénomination.

Ces états de surface caractérisés par un niveau d'énergie dans le *gap* sont responsables d'un comportement particulier : l'ancrage du niveau de Fermi ou *Fermi level pinning*. Lorsque le semi-conducteur est polarisé à des valeurs de potentiel situées dans le *gap*, dans certains cas (densité élevée de niveaux énergétiques), le niveau de Fermi reste ancré au niveau d'énergie des états de surface jusqu'à remplissage complet de ces états. La capacité interfaciale est alors déterminée non plus par la capacité de zone de charge d'espace mais par celle de la double couche. Une variation supplémentaire du potentiel appliqué affecte alors uniquement la capacité de double couche, ce qui se traduit par un glissement des bords de bande.

Les états de surface peuvent être soit localisés soit distribués en énergie. Ce sont des pièges électroniques situés dans le cœur du matériau, aux joints de grains ou alors à l'interface avec l'électrolyte [44]. Il peut s'agir d'atomes de titane partiellement coordonnés [42]. En l'absence d'oxydant dans la solution, le pic de courant observé dans le domaine cathodique est attribué au remplissage de ces états de surface localisés en énergie [38, 39, 44, 47] tandis qu'en présence d'un oxydant, le pic est dû à la réduction d'une espèce en solution via les états de surface [40-42].

Certains auteurs font état de pièges générés par une exposition UV préalable [38, 39, 48] suivant la réaction :



où  $\otimes$  représente un site octaédrique vacant [39]. La réduction du  $Ti^{4+}$  de surface est accompagnée de l'insertion d'un proton dans un site octaédrique.[49], créant un état de surface localisé.

## 2. Etats d'Urbach

Parmi les états de surface, certains états de bord de bande aussi appelés « états d'Urbach » (*Urbach tail*) sont caractérisés par une distribution exponentielle de la densité d'état  $g$  en fonction du potentiel  $E$  défini par l'Equation I-3 [50] :

$$g(E) = \frac{N_L}{kT_0} \exp\left(\frac{E - E_C}{kT_0}\right) \quad \text{Equation I-3}$$

Avec :

$N_L$  la densité volumique totale des niveaux pièges ( $cm^{-3}$ )

$k$  la constante de Boltzmann ( $eV.K^{-1}$ )

$T_0$  une température caractéristique de la distribution (K)

$E_C$  l'énergie du bord de la bande de conduction (eV)

La profondeur de la distribution peut être exprimée :

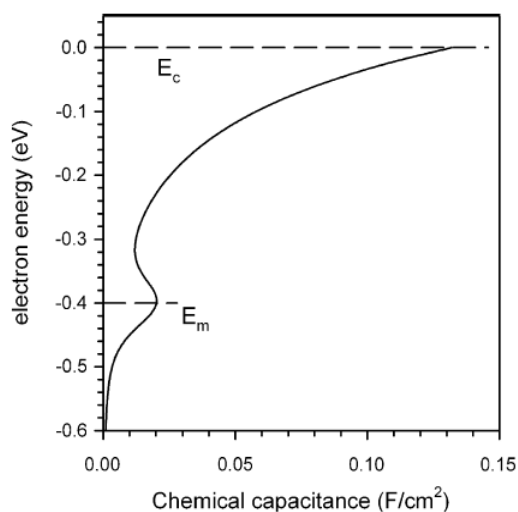
- en unités d'énergie  $E_0$  tel que  $E_0 = kT_0$ , l'étalement en énergie des états d'Urbach.

- à l'aide d'un coefficient  $\alpha$  tel que  $\alpha = \frac{T}{T_0}$ ,  $T$  étant la température absolue. Sa valeur est inférieure à 1.

Ces deux grandeurs caractérisent le désordre du solide : plus  $\alpha$  est faible, plus les états d'Urbach sont étalés en énergie et donc plus le solide est désordonné [51]. Dans la littérature, la valeur de  $\alpha$  concernant le  $\text{TiO}_2$  est généralement comprise entre 0,3 et 0,5 [47, 51-54] ce qui correspond à une valeur de  $E_0$  comprise entre 50 meV et 90 meV.

### 3. Incidence des états de surface et des états d'Urbach sur la capacité

La distribution d'états d'énergie dans le *gap* affecte également la valeur de la capacité du film semi-conducteur en fonction du potentiel appliqué [50]. Dans le  $\text{TiO}_2$  nano-structuré, une combinaison des deux types d'état mentionnés précédemment (états localisés et états d'Urbach) est fréquemment rencontrée [50]. Dans ce cas, la variation de la capacité en fonction du potentiel présente l'allure observée sur la Figure I-8. La variation exponentielle de la capacité en fonction du potentiel appliqué est une conséquence de la distribution des états dans le *gap* (états d'Urbach) alors que le pic observé autour de -0,4 V/ECS peut être attribué à un état d'énergie localisé.



- Paramètres de la distribution exponentielle :

$$N_L = 10^{20} \text{ cm}^{-3}, E_C = 0 \text{ eV}$$

- Paramètre de l'état localisé :

$$E_m = -0,4 \text{ eV}$$

- $T = 300 \text{ K}$ ,

- épaisseur de l'électrode  $10 \mu\text{m}$

Figure I-8 : Représentation de la capacité d'une distribution exponentielle d'états en dessous du bord de la bande de conduction combinée à un état localisé [50]

## IV.C. Mesure de la capacité du film : les représentations de Mott-Schottky

### 1. Rappels théoriques

La zone de charge d'espace présente à la surface d'un semi-conducteur se comporte comme une capacité. En situation d'appauvrissement ( $E > E_{bp}$ ), cette capacité  $C_{SC}$  (en  $F.cm^{-2}$ ) peut être définie par l'Équation I-4 suivante, appelée équation de Mott-Schottky [37] :

$$\frac{1}{C_{SC}^2} = \frac{2}{\epsilon_r \epsilon_0 e N} \left( E - E_{bp} - \frac{kT}{e} \right) \quad \text{Équation I-4}$$

Avec :

$\epsilon_0$  permittivité diélectrique du vide ( $F.cm^{-1}$ )

$\epsilon_r$  constante diélectrique relative du semi-conducteur

$e$  charge élémentaire (C)

$N$  densité de porteurs de charge ( $cm^{-3}$ )

$E$  potentiel appliqué à l'interface (V)

$k$  constante de Boltzmann ( $eV.K^{-1}$ )

$T$  température (K)

Ainsi, quand le semi-conducteur est en situation d'appauvrissement, la représentation de  $\frac{1}{C_{SC}^2}$  en fonction du potentiel  $E$  est linéaire (voir Figure I-9). La mesure de la pente permet de connaître la densité de porteurs  $N$  (si la constante diélectrique du matériau est connue) et l'intersection de la droite lorsque  $\frac{1}{C_{SC}^2} \rightarrow 0$  donne la valeur du potentiel de bande plate  $E_{bp}$  (après correction du facteur  $\frac{kT}{e}$ ).

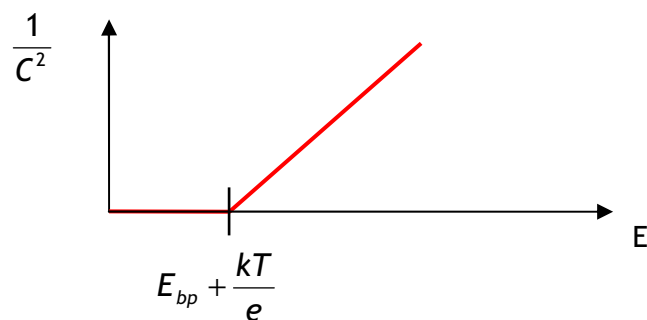


Figure I-9 : Allure théorique de la courbe  $\frac{1}{C^2}$  (E) (semi-conducteur de type n)

## 2. Mode de mesure

Afin d'utiliser la représentation de Mott-Schottky, il faut connaître la capacité  $C_{SC}$  de la zone de charge d'espace. Or la capacité interfaciale est une combinaison entre la capacité de la zone de charge d'espace et la capacité de la double couche  $C_{dl}$ . Les deux capacités étant en série, la capacité est définie par  $\frac{1}{C_{tot}} = \frac{1}{C_{SC}} + \frac{1}{C_{dl}}$ . Dans la plupart des cas,  $C_{SC} \ll C_{dl}$  et la capacité totale déterminée expérimentalement est alors assimilable à celle de la zone de charge d'espace. Les mesures d'impédance sont très couramment utilisées pour la mesure de la capacité interfaciale. Dans le cas le plus simple, l'interface peut être modélisée par un circuit RC série et la valeur de la partie imaginaire de l'impédance est alors reliée à celle de la capacité par l'Équation I-5.

$$Z'' = \frac{1}{jC_{SC}\omega} \quad \text{Équation I-5}$$

Avec  $\omega = 2\pi f$  la fréquence angulaire ( $\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$ ) et  $f$  la fréquence ( $\text{s}^{-1}$ ) et  $j$  tel que  $j^2 = -1$ .

De nombreux auteurs réalisent donc les tracés de Mott-Schottky à une fréquence généralement élevée afin de négliger la contribution de la capacité de Helmholtz [3, 55-58]. Si un circuit RC simple n'est pas pertinent, à cause des états de surface par exemple [55], les représentations de Mott-Schottky peuvent présenter une large dispersion en fréquence, jetant un doute sur la validité des données ainsi obtenues.

Une autre démarche consiste alors à tracer des diagrammes d'impédance à différents potentiels et sur une large gamme de fréquence, et après le choix d'un circuit équivalent adéquat d'en extraire la capacité du film [55, 59-62]. Si le comportement de la zone de charge d'espace est celui d'une capacité pure, une représentation de Mott-Schottky peut être réalisée et les données ainsi obtenues ( $\epsilon_r$ ,  $N$ ) sont indépendantes de la fréquence. En revanche, lorsque les valeurs de  $C$  varient avec la fréquence, le comportement du film de  $\text{TiO}_2$  est représenté par un élément à phase constante (CPE). Il n'est alors plus possible d'utiliser directement les paramètres obtenus. La démarche à suivre dans ce cas de figure fait l'objet du paragraphe suivant.

3. Diagramme de Mott-Schottky : le problème de la présence d'un élément à phase constante

L'élément à phase constante (CPE) est un élément de circuit fréquemment utilisé pour décrire le comportement non idéal d'une électrode dû à la distribution des densités de courant à la surface de l'électrode. Cette distribution peut être expliquée par l'inhomogénéité ou la rugosité de la surface [63]. L'impédance d'un élément à phase constante est définie par l'Équation I-6 ci-dessous.

$$\frac{1}{Z} = Q_0(j\omega)^n \quad \text{Équation I-6}$$

Avec :  $Q_0$ , constante représentative du CPE ( $F.s^{n-1}$ )  
 $n$  exposant du CPE  
 $\omega$  fréquence angulaire ( $rad.s^{-1}$ )

Deux paramètres caractérisent un CPE : l'exposant  $n$  et la constante  $Q_0$ . L'exposant  $n$  peut prendre des valeurs comprises entre 0 et 1. Si  $n=1$ , l'élément est une capacité pure. Plus l'exposant s'éloigne de cette valeur, plus le CPE s'éloigne d'un comportement idéal de capacité. Il est alors difficile d'interpréter les variations des paramètres  $n$  et  $Q_0$ , et incohérent d'utiliser telle quelle cette dernière valeur<sup>a</sup> afin d'établir une représentation de Mott-Schottky [64].

La présence d'un CPE dans un circuit équivalent peut être assimilée à la présence d'une multitude de circuits R-C série en parallèle. Ces circuits possèdent des constantes de temps différentes qui sont à l'origine de l'élément à phase constante. En considérant une distribution symétrique des constantes de temps autour d'une valeur centrale, Brug et coll. ont établi l'Équation I-7 ci-dessous [63]. Celle-ci permet de calculer une capacité  $C$  à partir des paramètres  $n$  et  $Q_0$  du CPE, si celui-ci est en série avec une résistance  $R$ .

$$C = \frac{(RQ_0)^{1/n}}{R} \quad \text{Équation I-7}$$

La valeur de la capacité  $C$  ainsi obtenue est indépendante de la fréquence et peut être utilisée pour tracer des diagrammes de Mott-Schottky.

---

<sup>a</sup> Du point de vue des dimensions,  $Q_0$  n'est pas une capacité. De plus, si la valeur de  $n$  change avec le potentiel, les dimensions de  $Q_0$  changent aussi et comparer des grandeurs qui n'ont pas les mêmes unités est une grossière erreur.

#### IV.D. Propriétés semi-conductrices et diélectriques de films de TiO<sub>2</sub>

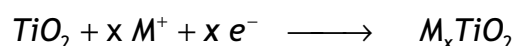
Une fois que les représentations de Mott-Schottky sont établies, deux grandeurs peuvent en être extraites : la densité de porteurs  $N$  et le potentiel de bande plate  $E_{bp}$ . La densité de porteurs  $N$  est déterminée d'après la pente de la représentation de Mott-Schottky (voir Équation I-4) en utilisant la constante diélectrique de l'échantillon  $\epsilon_r$ . Dans la littérature, de nombreux auteurs ne peuvent pas mesurer la constante diélectrique et utilisent alors une valeur moyenne [3] ou celle mesurée dans le cadre d'autres travaux. Pour les couches minces de TiO<sub>2</sub> (anatase ou amorphe) nano-structurées, beaucoup de travaux rapportent une valeur de la constante diélectrique voisine de 50 [56, 58, 65-68]. Cependant, des valeurs plus élevées ont aussi été rapportées : 130 dans [69], 200 dans [70] et 300 dans [71], ces valeurs élevées étant principalement attribuées à la microstructure. La densité de donneurs étant calculée à partir de la pente de la représentation de Mott-Schottky, sa valeur dépend grandement de la pertinence de la valeur de la constante diélectrique utilisée.

Par ailleurs, Radecka et coll. ont montré que le choix du circuit équivalent utilisé pour décrire le comportement électrochimique de la couche peut être à l'origine d'une dispersion des valeurs de densité de porteurs [60]. Ainsi, à partir des mêmes données expérimentales, on peut trouver des valeurs de densité de porteurs variant d'un facteur 100 selon le modèle de circuit équivalent utilisé. On peut noter que l'utilisation d'un circuit RC simple conduit à des valeurs de  $N$  supérieures à  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  [60], caractéristiques d'un semi-conducteur dégénéré. Il est donc primordial de vérifier la pertinence du circuit équivalent utilisé pour décrire le comportement des couches. De manière générale, les densités de porteurs de TiO<sub>2</sub> nano-structuré sont comprises entre  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$  [56] et  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  [58].



#### IV.E. Le TiO<sub>2</sub>, un matériau d'insertion ?

De nombreux auteurs font état de modification des propriétés semi-conductrices et diélectriques de l'oxyde de titane suite à l'insertion par polarisation cathodique d'un cation (H<sup>+</sup> [58, 65, 69] ou Li<sup>+</sup> [66, 72, 73]). Pour que l'insertion soit possible, il faut que l'échantillon soit polarisé à un potentiel inférieur au potentiel de bande plate [66, 74]. L'électrode est alors en situation d'accumulation, et l'accumulation des électrons dans la bande de conduction ou dans les pièges (états de surface) est compensée par l'insertion d'un cation M<sup>+</sup> dans le TiO<sub>2</sub> suivant la réaction [66] :



Deux grandeurs sont potentiellement affectées par l'insertion d'un cation dans la structure : la densité de donneurs N et la constante diélectrique  $\epsilon_r$ . Les résultats présentés dans la littérature sont contradictoires. Ainsi, Boschloo et coll. observent une augmentation d'un facteur 100 de la densité de donneurs N suite à l'insertion électrochimique d'hydrogène dans des films d'anatase nanocristallins, la constante diélectrique et le potentiel de bande plate demeurant inchangés [58]. Au contraire, Weber et coll. observent une augmentation de la constante diélectrique de la couche qui double suite à l'insertion électrochimique de protons, la densité de porteurs étant elle inchangée [69]. Le travail de van de Krol et coll. sur l'insertion électrochimique du lithium dans l'oxyde de titane tend à confirmer cette dernière hypothèse [65]. L'augmentation de la constante diélectrique d'un semi-conducteur suite à l'insertion d'hydrogène ou de lithium est attribuée au piégeage du cation sur des liaisons pendantes, ce qui augmente la polarisabilité des liaisons Ti-O et donc la constante diélectrique, un phénomène similaire étant observé sur silicium amorphe [65].

Toutes les études précédemment mentionnées portent sur une insertion électrochimique de cations (lithium ou hydrogène). Néanmoins, Lemon et coll. ont mis en évidence par une méthode gravimétrique (micro-balance à quartz) une augmentation sous exposition UV de la masse des couches minces de TiO<sub>2</sub> et l'ont attribuée à l'insertion d'hydrogène [75].

## V. Conclusion

TiO<sub>2</sub>, un semi-conducteur de type n, possède de nombreuses propriétés photo-induites et parmi elles la super-hydrophilie photo-induite. Le mécanisme expliquant la diminution de l'angle de contact d'une goutte d'eau avec une surface de TiO<sub>2</sub> sous l'effet de l'exposition UV n'est toujours pas déterminé. De plus, il n'existe à ce jour aucun paramètre clair permettant de guider la préparation de films super-hydrophiles sous UV. Du point de vue des propriétés électrochimiques, il existe différents états de surface dans TiO<sub>2</sub>, et certains d'entre eux peuvent être générés par exposition UV. La littérature fait aussi mention d'une insertion photo-induite de cations (H<sup>+</sup> ou Li<sup>+</sup>). D'une manière générale, la constante diélectrique du TiO<sub>2</sub> vaut 55, tandis que la densité de porteurs déterminée par diagramme de Mott-Schottky est comprise entre 10<sup>16</sup> cm<sup>-3</sup> et 10<sup>18</sup> cm<sup>-3</sup>.



## Chapitre II : Caractéristiques des échantillons utilisés

En vue de conférer à l'acier inoxydable des propriétés super-hydrophiles, photo-catalytiques et bactéricides, une fine couche ( $\approx 100$  nm) d'oxyde de titane est déposée à sa surface. La voie choisie par Arcelor-Mittal pour effectuer de tels dépôts est la PVD (Physical Vapor Deposition), dont le principe est rappelé dans la première partie. Dans la seconde partie, les propriétés physico-chimiques (microstructure, composition chimique et phase cristalline) des couches de  $\text{TiO}_2$  déposées par cette méthode sont déterminées.

### I. Procédé de dépôt

#### I.A. Substrat

Le substrat utilisé pour réaliser les dépôts de  $\text{TiO}_2$  est de l'acier inoxydable AISI<sup>a</sup> 304 2R fourni par Imphy Ugine Précision (Pont de Roide), filiale d'Arcelor-Mittal. La composition chimique de l'acier inoxydable est donnée dans le Tableau II-1.

*Tableau II-1 : Composition chimique de l'acier inoxydable en % massique*

C	Mn	S	P	Si	Cr	Ni	Mo	Cu	N
0,061	1,11	0,004	0,027	0,42	18,04	8,01	0,26	0,29	0,05

La mention « 2R » correspond au fini de surface de l'acier : le laminage final est effectué à froid et il est suivi d'un recuit sous atmosphère d'hydrogène. La rugosité de la tôle ainsi obtenue est de  $0,03 \mu\text{m}$ .

#### I.B. Appareillage

Tous les dépôts de  $\text{TiO}_2$  ont été effectués au Centre de Recherche et Développement d'Arcelor-Mittal à Liège (Belgique). Au cours de ce travail, deux appareils ont été utilisés pour effectuer les dépôts de couche d'oxyde de titane. Ces deux appareils reposent sur le même principe (dépôt PVD magnétron), et seules les dimensions des échantillons utilisables diffèrent : le pilote « industriel » permet de déposer une couche d'oxyde de titane sur des bobines de tôle de 30 cm de large et

<sup>a</sup> American Iron and Steel Institute

longues de plusieurs mètres, tandis que le pilote de laboratoire de la marque « Plassys » permet d'effectuer des dépôts sur des échantillons de dimensions plus réduites (20 cm × 20 cm). Dans cette partie, le principe de la technologie de dépôt PVD sera résumé, suivi d'un descriptif des deux bâtis.

### 1. Principe des dépôts PVD

Des films de  $\text{TiO}_2$  ont été déposés sur l'acier inoxydable mentionné ci-dessus par un procédé PVD (*Physical Vapour Deposition*) de pulvérisation cathodique sous courant continu encore appelé *DC-magnetron sputtering*. Les dépôts s'effectuent sous pression réduite ( $P \approx 5 \times 10^{-3}$  mbar) dans une atmosphère réactive composée d'argon et d'oxygène (2/3-1/3 en volume). L'application d'une différence de potentiel ( $V \approx 500$  V) entre une cathode (cible de titane métallique, pureté 99,995 %) et les parois du réacteur dans une atmosphère raréfiée permet la création d'un plasma froid composé d'électrons, d'ions, de photons et d'espèces neutres dans un état fondamental ou excité. Sous l'effet du champ électrique, les espèces positives du plasma sont attirées par la cathode (cible en titane) et entrent en collision avec cette dernière. En communiquant leur quantité de mouvement à la cible, ces espèces positives provoquent la pulvérisation des atomes de titane sous forme de particules neutres qui réagissent ensuite avec l'atmosphère oxydante environnante et se déposent sur le substrat (ici, de l'acier inoxydable) sous forme de  $\text{TiO}_2$ .

### 2. Le pilote industriel

Le pilote de dépôt PVD présenté Figure II-1 est similaire à ce qui peut être utilisé en production : l'oxyde de titane est déposé sur des bobines d'acier inoxydable. Sur ce pilote, la cible de titane est de dimension réduite (environ 12 cm × 3 cm) par rapport aux dimensions de la tôle à revêtir (largeur : 20 cm, longueur de dépôt généralement réalisée : 1 m), le dépôt est donc réalisé en dynamique. L'épaisseur d'oxyde déposé est alors déterminée par le nombre de passages de la tôle devant la cible (dans les conditions expérimentales utilisées, un passage équivaut à 3-4 nm de  $\text{TiO}_2$  déposé). Le vide ( $P \approx 10^{-3}$  mbar) est assuré grâce à un système de pompes (pompe à palettes, pompe à pistons ou *roots* et pompe turbomoléculaire).

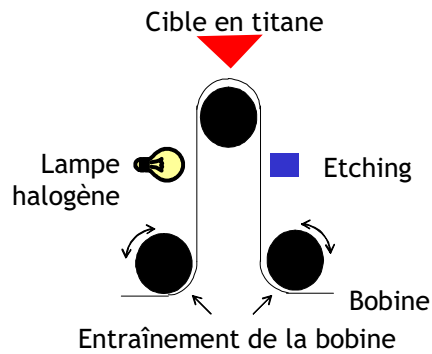


Figure II-1 : Schéma du bâti du pilote « au défilé »

### 3. Le pilote de laboratoire « Plassys »

L'installation Plassys présentée sur la Figure II-2 comprend deux enceintes séparées par une vanne.

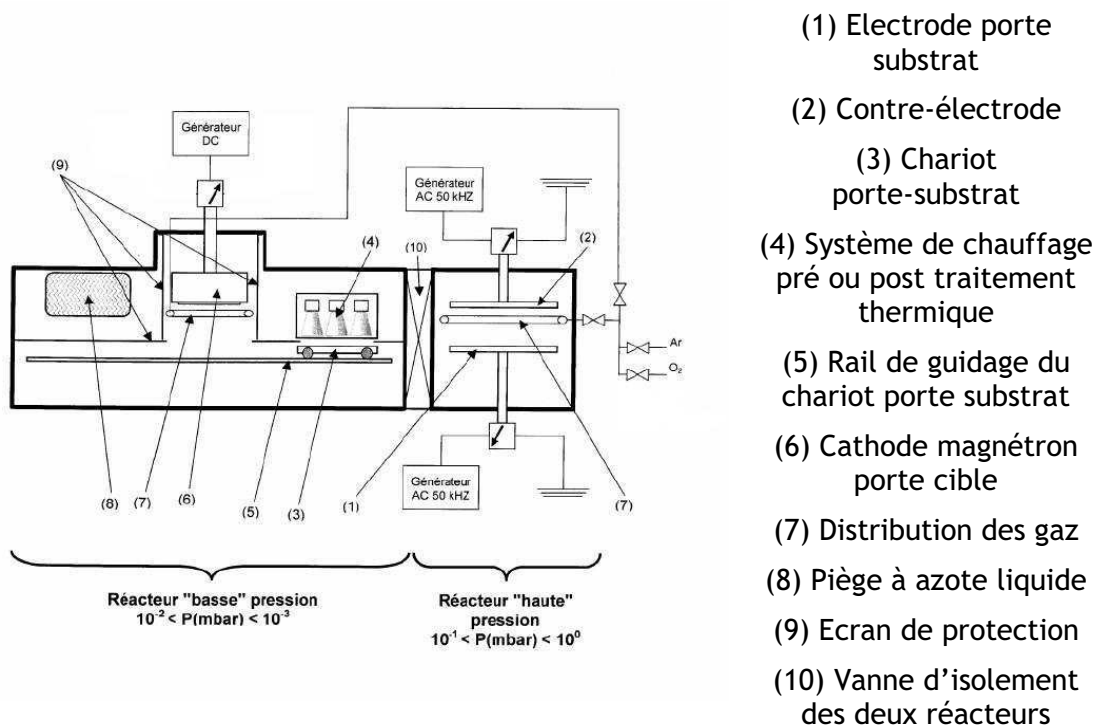


Figure II-2 : Schéma du bâti de dépôt de laboratoire Plassys

- Un réacteur « haute pression » (avec une pression de travail comprise entre  $10^{-1}$  et 1 mbar) utilisé pour les étapes de préparation de surface sous-vide des échantillons (*etching*). Il s'agit d'un réacteur plasma simple de type diode, c'est-à-dire constitué de deux électrodes planes parallèles. L'électrode inférieure constitue le porte-substrat, l'électrode supérieure joue le rôle de contre-électrode. Le générateur plasma qui équipe ce réacteur délivre une tension alternative de basse fréquence (AC<sup>a</sup> 50kHz). Dans ce réacteur, les traitements sont réalisés en mode statique (substrat fixe).
- Un réacteur « basse pression » (avec une pression de travail de l'ordre de  $10^{-3}$  mbar) équipé d'une cathode magnétron porte-cible pour le dépôt par pulvérisation. Dans cette enceinte, la cathode porte-cible est reliée à un générateur électrique à tension continue (DC<sup>a</sup>) tandis que le substrat est relié à la masse. Dans ce réacteur, le dépôt est réalisé en dynamique afin de simuler un dépôt en continu. La vitesse de défilement du substrat est variable (comprise entre 0 et  $100 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$ ) et il est envisageable de faire passer le substrat plusieurs fois devant la cible (suivant l'épaisseur de dépôt visée).

### I.C. Conditions de dépôt des films de $\text{TiO}_2$

Avant chaque dépôt, un décapage de la surface ou *etching* est réalisé à l'aide d'un plasma d'argon ( $P \approx 5 \times 10^{-3}$  mbar). Ce traitement permet d'enlever les éventuelles contaminations de surface et de décaper la couche passive de l'acier inoxydable par effet mécanique du bombardement du substrat par les ions  $\text{Ar}^+$ . Il a aussi pour conséquence d'augmenter la température du substrat. Ce traitement est effectué dans le même bâti pour les dépôts réalisés dans le pilote au défilé, et dans la chambre « haute pression » du pilote de laboratoire Plassys. Pour les dépôts effectués dans le bâti de pilote au défilé, l'*etching* est généralement suivi d'un préchauffage à la température de dépôt voulue grâce à une lampe halogène (voir Figure II-1). Tous les dépôts étudiés ont été effectués sur les deux pilotes dans les conditions suivantes :

- $P \approx 5 \times 10^{-3}$  mbar
- atmosphère réactive composée d'argon et d'oxygène (2/3-1/3)
- $V \approx 500 \text{ V}$

---

<sup>a</sup> AC : Alternative Current - DC : Direct Current

Ces conditions de dépôt correspondent à un fonctionnement des pilotes en mode oxyde : le dépôt sera composé d'oxyde de titane stœchiométrique,  $\text{TiO}_2$ . Pour les échantillons réalisés sur le pilote au défilé, des dépôts d'épaisseurs différentes (entre 30 et 150 nm) ont été effectués à une température donnée ( $\approx 240^\circ\text{C}$ ) en faisant varier le nombre de passages du substrat devant la cible. L'influence de la température de dépôt a aussi été étudiée sur des couches d'une épaisseur donnée ( $\approx 100$  nm). Un seul échantillon d'une épaisseur de 100 nm déposé sur Plassys a été étudié (PL06405), afin de comparer les résultats du pilote de laboratoire à ceux du pilote industriel.

Tableau II-2 : Liste des échantillons étudiés déposés sur le pilote au défilé

Dépôt	Préchauffage	Température moyenne de la tôle	Nombre de passages devant la cible
Pi070401	6 passages	$260^\circ\text{C}$	30 passages
Pi070402	6 passages	$240^\circ\text{C}$	30 passages
Pi070403	6 passages	$180^\circ\text{C}$	30 passages
Pi070404	non	Témoin : $120^\circ\text{C}$	30 passages
Pi070405	6 passages	$240^\circ\text{C}$	50 passages
Pi070406	12 passages	$260^\circ\text{C}$	30 passages
Pi070407	6 passages	$260^\circ\text{C}$	30 passages
Pi070409	6 passages	$240^\circ\text{C}$	20 passages
Pi070410	6 passages	$240^\circ\text{C}$	10 passages

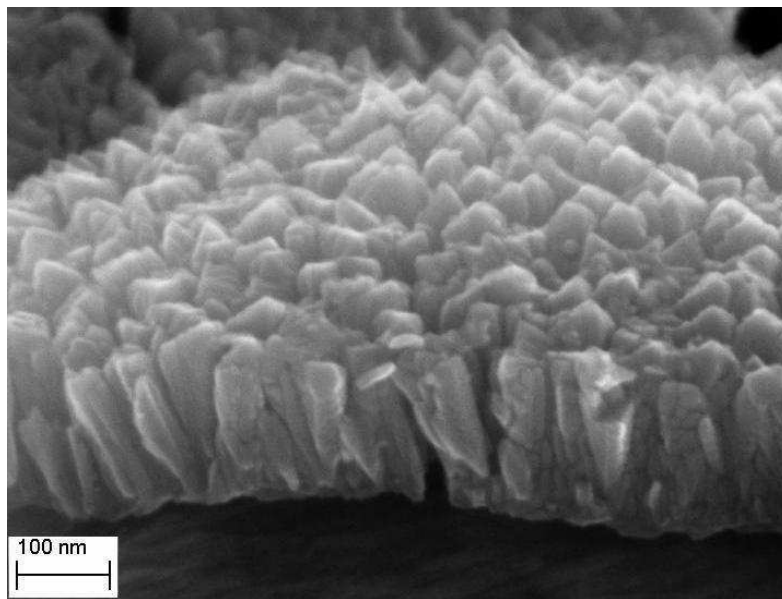
Dans la suite, afin d'éviter la confusion entre les dépôts effectués sur Plassys et sur le pilote industriel, les noms des dépôts d'une épaisseur voisine de 100 nm seront suivis de la mention PI s'ils ont été déposés sur le pilote industriel et de la mention PL s'il s'agit du dépôt effectué sur Plassys.



## II. Caractérisations physico-chimiques

### II.A. Morphologie des couches de dépôt

La morphologie des dépôts a été observée par microscope électronique à balayage muni d'un canon à émission de champ (MEB-FEG Zeiss Ultra 55). Toutes les couches étudiées (qu'elles soient déposées avec le pilote de laboratoire ou avec le pilote industriel) présentent une microstructure constituée de colonnes d'un diamètre d'environ 20 nm ayant crû perpendiculairement par rapport au substrat (voir Figure II-3). Une telle microstructure est conforme au modèle de Thornton [76, 77].



*Figure II-3 : Image MEB-FEG en coupe d'une couche de  $TiO_2$  déposée par magnétron sputtering sur acier inoxydable. Epaisseur de la couche observée : 145 nm (Pi070405)*

Ce modèle relie la microstructure de dépôts obtenue par pulvérisation à deux paramètres : la pression totale et le rapport  $T/T_m$ ,  $T$  étant la température du substrat et  $T_m$  la température de fusion du matériau déposé (pour  $TiO_2$ ,  $T_m = 2143$  K [76]).

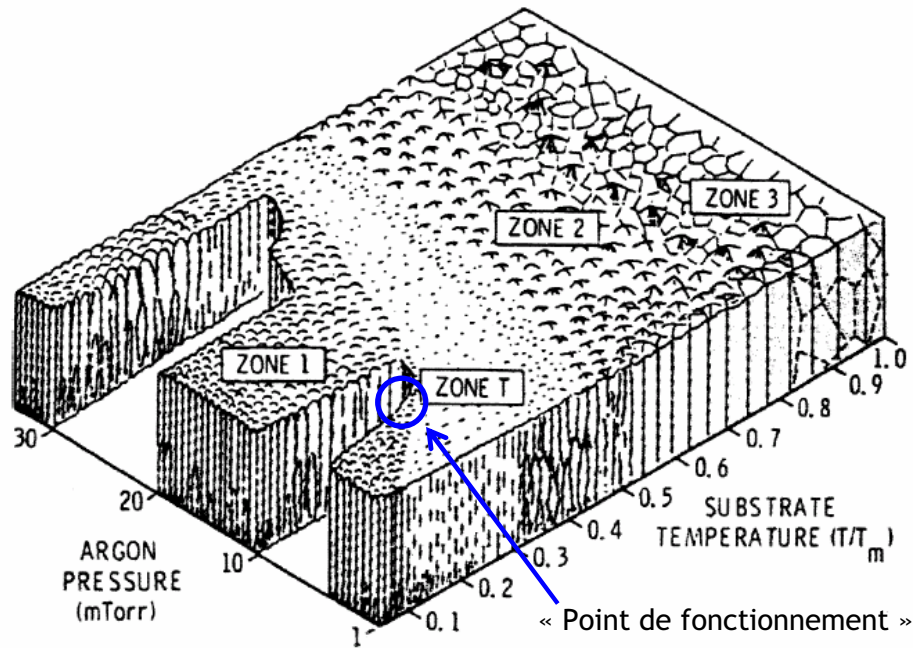


Figure II-4 : Schéma de la microstructure de films déposés par pulvérisation en fonction du rapport  $T/T_m$  ( $T$  : température du substrat,  $T_m$  : température de fusion du matériau déposé) et de la pression en argon dans l'enceinte [77]

Le modèle de croissance des couches de Thornton définit trois zones (zone 1 à 3) ainsi qu'une zone de transition entre la zone 1 et la zone 2 (zone T) [77]. Les paramètres correspondant à nos conditions de dépôt ( $P \approx 5 \times 10^{-3}$  mbar soit 3,7 mTorr et  $T \approx 500$  K) confèrent une microstructure à la frontière entre la zone 1 et la zone T, nous nous intéresserons donc seulement aux caractéristiques des zones 1 et 2 :

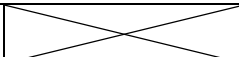
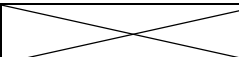
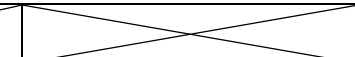
- Zone 1 : la couche est constituée de colonnes coniques avec une surface en forme de dôme. Ces colonnes sont séparées par des joints inter-colonnaires vides ou moins denses. Une telle microstructure est provoquée par une faible diffusion des espèces déposées et peut être amplifiée par les phénomènes d'ombrage ou *atomic shadowing* résultant de la rugosité du substrat et/ou de procédures de dépôts en plusieurs étapes (multicouches).
- Zone 2 : la couche est constituée de grains colonnaires séparés par des joints de grains intercrystallins denses. La taille des colonnes est fixe sur toute l'épaisseur du dépôt tandis que la surface est beaucoup moins rugueuse que les microstructures caractéristiques de la zone 1.
- Zone T : zone de transition entre les zones 1 et 2 dans laquelle les dépôts présentent une croissance mal définie sous forme de fibres.

## Chapitre II :

Des analyses complémentaires [78] par microscopie électronique à transmission à haute résolution montrent que les jonctions entre colonnes sont moins denses (du point de vue atomique) que le coeur du grain : la microstructure du dépôt correspond à celle de la zone 1, en accord avec le modèle de Thornton [76, 77].

L'épaisseur des couches a été mesurée lors des observations MEB-FEG. Les résultats de ces mesures sont rassemblés dans le Tableau II-3.

*Tableau II-3 : Epaisseur des films minces en fonction des conditions de dépôt (température et nombre de passages devant la cible)*

Pilote industriel				
Dépôt	Préchauffage	Température moyenne de la tôle	Nombre de passages devant la cible	Epaisseur mesurée
Pi070401	6 passages	260°C	30	110 nm
Pi070402	6 passages	240°C	30	105 nm
Pi070403	6 passages	180°C	30	100 nm
Pi070404	non	Témoin :120°C	30	105 nm
Pi070405	6 passages	240°C	50	145 nm
Pi070406	12 passages	260°C	30	110 nm
Pi070407	6 passages	260°C	30	115 nm
Pi070409	6 passages	240°C	20	60 nm
Pi070410	6 passages	240°C	10	30 nm
Pilote de laboratoire Plassys				
PL06405				100 nm

Le nombre de passages de la bobine devant la cible influence bien évidemment l'épaisseur du film déposé, celle-ci étant globalement proportionnelle au nombre de passages devant la cible ( $\approx 3$  nm/passage) (Pi070402, Pi070405, Pi070409, Pi070410). La température de dépôt n'a *a priori* que peu d'influence sur l'épaisseur des dépôts considérés (Pi070401 à Pi070404) dans la gamme de température utilisée.

Toutes les couches étudiées sont constituées de colonnes de 20 nm de diamètre, perpendiculaires à la surface.

## II.B. Composition chimique des couches

La composition chimique de la surface des couches a été déterminée par spectroscopie de photo-électrons X (XPS). Des profils de composition ont également été réalisés par décapages ioniques successifs. Les conditions d'analyse ainsi que les paramètres de déconvolution utilisés sont présentés en annexe A.I. L'énergie de liaison du C 1s est fixée à 285,0 eV.

Les spectres XPS d'une couche de TiO<sub>2</sub> déposée sur le pilote industriel (Pi070407) sont présentés Figure II-5. Le spectre général (a) ainsi que des acquisitions dans les fenêtres d'énergie adéquates (fer, chrome, nickel, résultats non présentés ici) montrent que la couche est constituée uniquement de titane et d'oxygène. Malgré la température atteinte par le substrat ( $T \approx 250^\circ\text{C}$ ), les éléments majoritaires de l'acier inoxydable (fer, chrome, nickel) n'ont pas diffusé dans la couche d'oxyde de titane lors du dépôt. Des spectres effectués après abrasion ionique (non présentés ici) ont confirmé l'absence d'éléments de l'acier inoxydable dans la couche de TiO<sub>2</sub>.

La déconvolution du pic relatif à l'orbitale Ti 2p 3/2 (voir spectre c) indique que le titane est au degré d'oxydation +IV : l'oxyde de titane formé est parfaitement stoechiométrique, ce qui est conforme aux conditions de dépôt choisies (mode oxyde). Cette interprétation est confirmée par l'énergie de liaison du pic principal du spectre de l'oxygène (voir spectre b), caractéristique d'un oxyde ( $E_L = 530,1$  eV). Sur ce spectre, l'épaule vers  $E_L \approx 532,5$  eV est attribuable à une liaison C=O, caractéristique d'une pollution carbonatée. Ce pic disparaît dès le premier décapage ionique, et est confirmé par un épaulement sur le spectre du carbone C 1s vers  $E_L \approx 287$  eV (voir insert du spectre (a)). Sur le spectre de l'oxygène O 1s, aucune trace de groupement OH n'est remarquée.

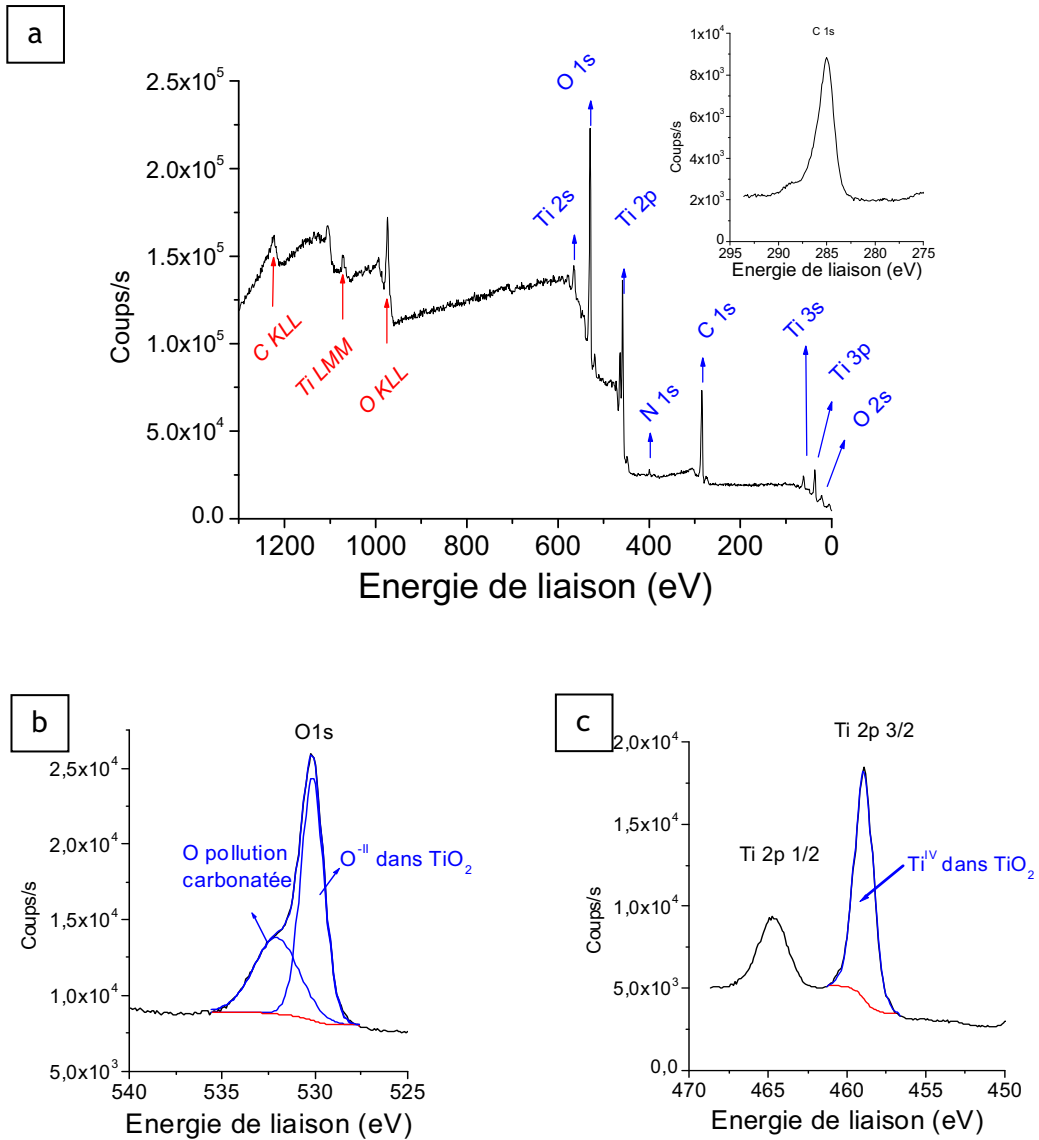


Figure II-5 : Spectres XPS d'une couche de TiO<sub>2</sub> déposée sur acier inoxydable (Pi070407) (a) spectre général avec en insert le niveau C 1s (b) niveau O 1s (c) niveau Ti 2p 3/2

Les mêmes analyses effectuées sur la couche déposée sur le pilote de laboratoire mènent aux mêmes conclusions (résultats non présentés).

Les couches sont constituées de TiO<sub>2</sub> stoechiométrique, sans contamination due aux composants de l'acier.

## II.C. Phase cristalline

### 1. Analyse Raman des couches de $\text{TiO}_2$ étudiées

Les conditions d'analyse et le principe de la méthode sont présentés en annexe A.II. Le spectre Raman d'une des couches étudiées est présenté Figure II-6. Les raies repérées sont caractéristiques de l'anatase [79]. L'absence de signal à  $448 \text{ cm}^{-1}$  et  $612 \text{ cm}^{-1}$  (raies du rutile correspondant respectivement aux modes  $E_g$  et  $A_{1g}$  [79]) permet d'exclure la présence de rutile pour ce spectre Raman. Le mécanisme de dépôt de la couche de  $\text{TiO}_2$  permet la cristallisation de l'anatase à des températures inférieures à celles généralement préconisées pour la formation d'anatase ( $\approx 400^\circ\text{C}$  [1]). En effet, les conditions opératoires dans lesquelles les dépôts sont effectués (phase plasma, substrat conducteur, distance cible/substrat réduite) favorisent le dépôt de nano-particules de  $\text{TiO}_2$  ayant cristallisé dans la phase plasma [80].

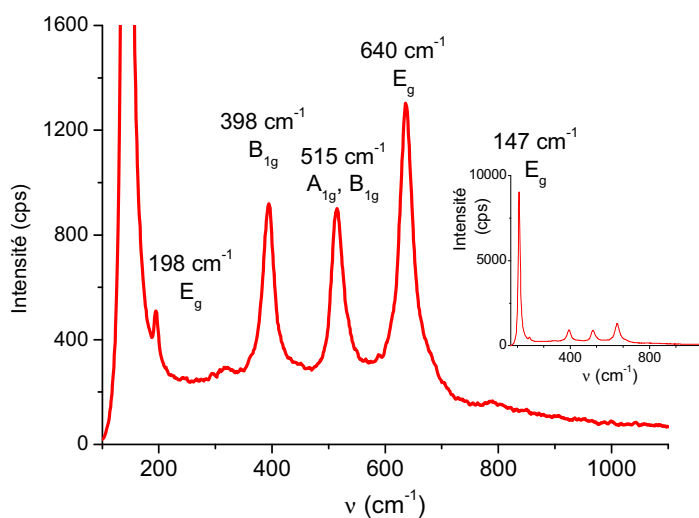


Figure II-6 : Spectre Raman d'une couche de  $\text{TiO}_2$  (ep. 145 nm, Pi070405) sous forme anatase en accord avec [79]

Néanmoins l'analyse systématique de toutes les couches étudiées a mis en évidence que la composition cristalline n'est pas homogène sur tout l'échantillon analysé en Raman ( $S=1 \text{ cm}^2$ ). Des analyses effectuées sur des points (surface analysée  $\approx 1 \mu\text{m}^2$ ) distants de quelques dizaines de micromètres présentent tantôt des spectres d'anatase pure tantôt des spectres d'anatase avec du rutile <sup>a</sup> (voir Figure II-7). Le rutile semble être présent en quantité plus importante dans les

<sup>a</sup> La quantité de rutile correspondante n'a pas pu être quantifiée

dépôts les plus épais ou effectués à température plus élevée. Ici, la tôle est à une température maximale de 300°C, soit *a priori* une température ne favorisant pas la cristallisation du TiO<sub>2</sub> en rutile. Les conditions opératoires des dépôts (phase plasma, substrat conducteur, distance cible/substrat réduite) [80] ainsi que la taille des particules [81] sont à l'origine de la présence de rutile.

Le rôle de l'épaisseur des couches sur l'apparition ou non de rutile est lié à la durée de dépôt (par exemple 2 heures pour le dépôt d'épaisseur 145 nm (Pi070405) contre 20 minutes pour le dépôt d'épaisseur 30 nm (Pi070410)). Le maintien de la tôle à ces températures favorise la recristallisation, de manière analogue à une opération de recuit. La disparité des formes cristallines à l'échelle microscopique ne devrait pas influencer les propriétés macroscopiques caractérisées par la suite (mouillabilité, impédancemétrie...).

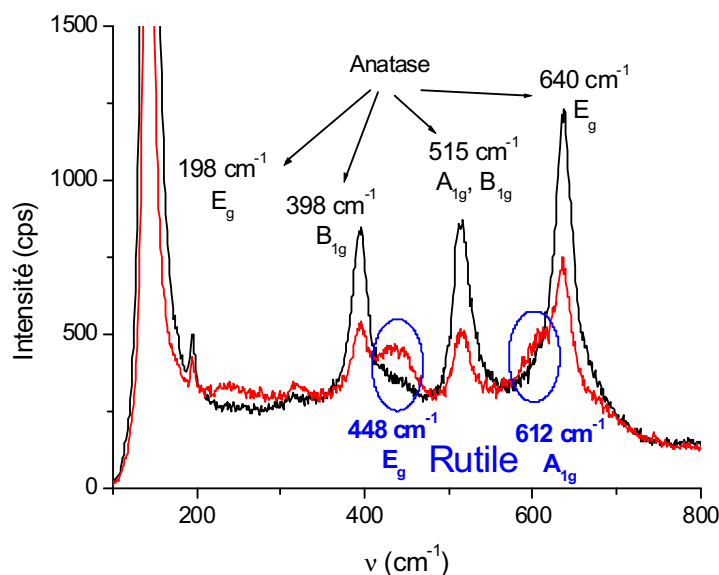


Figure II-7 : Disparité des spectres Raman effectués en deux endroits différents sur une couche de TiO<sub>2</sub> (Pi070405).

Enfin, l'échantillon le plus fin (Pi070410, épaisseur 30 nm) présente des raies d'intensités faibles vers  $\nu = 540 \text{ cm}^{-1}$  et  $\nu = 670 \text{ cm}^{-1}$  (voir Figure II-8). Ces raies peuvent être attribuées soit à de la magnétite Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [82] soit à de l'oxyde de chrome Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en solution solide dans de l'oxyde de fer (magnétite Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ou hématite Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) [83]. Les analyses Raman seules ne permettent pas de différencier ces trois composés. Ces oxydes sont dus à une phase d'oxydation thermique de l'acier inoxydable : avant le dépôt, l'acier est débarrassé de sa couche passive par *sputtering*, sa température atteignant alors environ 120°C. De l'oxygène est ensuite

introduit dans le bâti, ce qui provoque l'oxydation de l'acier inoxydable en oxydes cristallins ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) [84]. Il est probable que ces raies Raman sont dues à un mélange d'oxyde fer/chrome et non à de la magnétite pure. L'analyse Raman est effectuée avec un laser de longueur d'onde 632 nm (voir Annexe A.II) qui n'est pas absorbée par le  $\text{TiO}_2$  (typiquement, le  $\text{TiO}_2$  absorbe les longueurs d'onde inférieures à 380 nm) : le laser traverse donc toute l'épaisseur du film, ce qui permet l'analyse de toute la couche par spectroscopie Raman.

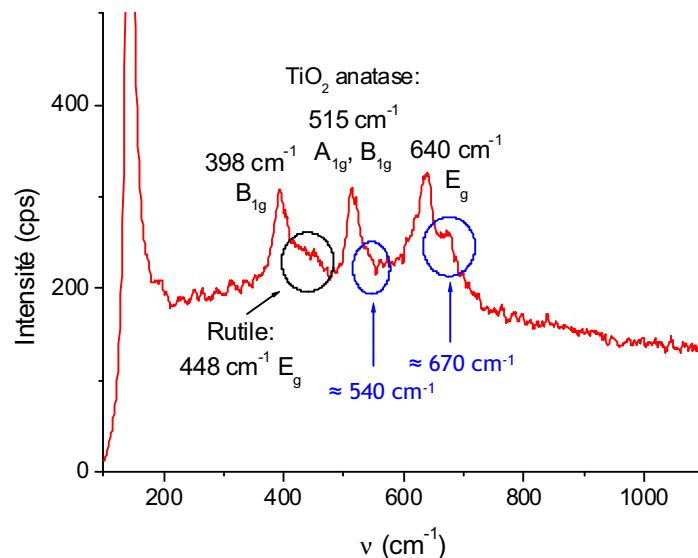


Figure II-8 : Spectre Raman d'une couche de  $\text{TiO}_2$  d'épaisseur 30 nm déposée à  $240^\circ\text{C}$  (Pi070410). Présence de traces de rutile et d'oxydes de fer/chrome

## 2. Analyses par diffraction des rayons X rasants

Les mêmes couches ont été analysées à l'Université de Liège par diffraction des rayons X rasants (voir Figure II-9) [85]. Les conditions expérimentales sont présentées en annexe A.III. L'analyse des diffractogrammes confirme que le  $\text{TiO}_2$  est majoritairement présent sous forme anatase. La profondeur d'analyse de la diffraction des rayons X (environ  $10\ \mu\text{m}$ ) explique la présence des pics correspondant au substrat. Sur les diffractogrammes des films d'épaisseur  $\geq 100\ \text{nm}$  déposés à des températures  $\geq 240^\circ\text{C}$  (Pi070405, Pi070407, Pi070401 et Pi070406), du rutile peut être distingué à l'état de traces vers  $2\theta = 27,5^\circ$ . Pour les épaisseurs de couche plus faibles (Pi070409 et Pi070410), l'intensité de l'ensemble des raies est diminuée ce qui ne permet plus de discerner les éventuelles raies du rutile dans le bruit de fond du spectre. Il n'est donc pas possible d'exclure la présence de rutile dans les couches plus fines ou déposées à plus basse température. La taille de la zone analysée par diffraction des rayons X rasants ( $S = 2 \times 0,5\ \text{cm}^2$ ) est beaucoup plus importante que



celle analysée par Raman ( $S= 1 \mu\text{m}^2$ ). Il n'est donc pas surprenant de constater que la première méthode est moins adaptée pour mettre en évidence les constituants mineurs de la couche tels que la phase rutile ou les éventuels oxydes de fer/chrome présent dans la couche d'épaisseur 30 nm (Pi070410).

L'oxyde de titane est cristallisé sous la forme anatase avec de faibles traces de rutile.

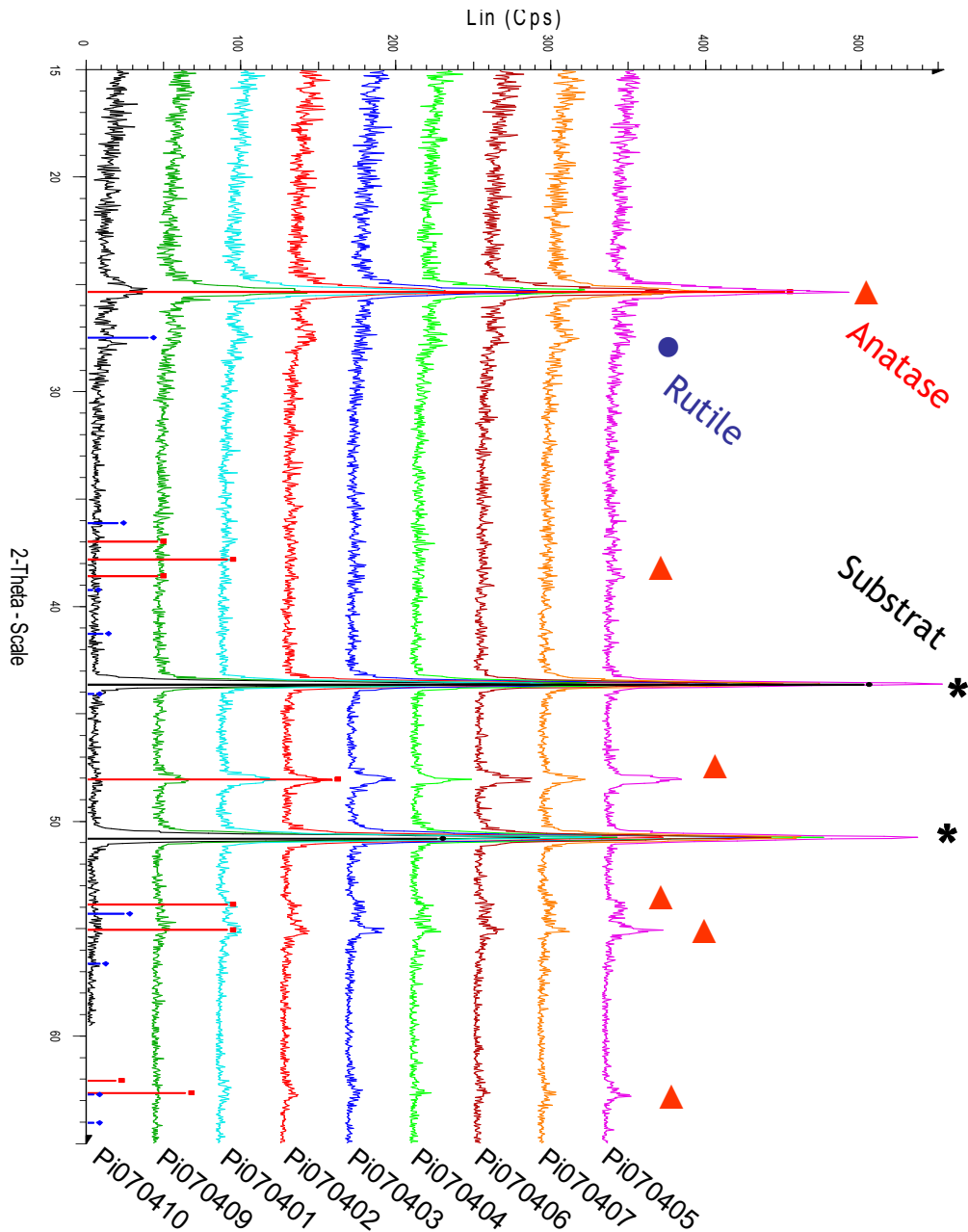


Figure II-9 : Diagrammes de diffraction des rayons X enregistrés en mode 2θ des couches de TiO<sub>2</sub> déposées sur acier inoxydable [85]

### III. Conclusion

Les deux pilotes utilisés permettent de déposer des couches de TiO<sub>2</sub> aux caractéristiques physico-chimiques similaires : ces couches sont de structure nano-colonnaire, composées de TiO<sub>2</sub> pur, cristallisé sous forme d'anatase. La microstructure obtenue est en accord avec le modèle de Thornton. Il est important de noter que les conditions et le procédé utilisé ont permis le dépôt de TiO<sub>2</sub> cristallin à relativement basse température. Aucune diffusion des atomes métalliques de l'acier n'a eu lieu lors du dépôt. Les méthodes d'analyse utilisées ne permettent pas de mettre en évidence des différences fondamentales de morphologie ou de composition entre les dépôts réalisés sur le pilote de laboratoire Plassys et ceux réalisés sur pilote industriel.



## Chapitre III : Propriétés photo-induites

Les couches de  $\text{TiO}_2$  présentent de nombreuses propriétés photo-induites qui font l'objet de ce chapitre. Dans un premier temps, le pouvoir photo-catalytique de ces couches sous exposition UV a été caractérisé par l'étude de la dégradation d'un polluant en phase aqueuse, le bleu de méthylène. Dans un second temps, nous nous sommes intéressés aux propriétés bactéricides des couches via la décontamination sous exposition UV de surfaces de  $\text{TiO}_2$  contaminées par une bactérie. Le micro-organisme choisi est le *Staphylococcus Aureus*, responsable de nombreuses infections notamment en milieu hospitalier. Dans un troisième temps, une attention particulière a été portée à la super-hydrophilie photo-induite de ces couches, dont l'apparition et la relaxation à l'obscurité sont étudiées.

## I. Propriétés photo-catalytiques

L'activité photo-catalytique des couches de  $\text{TiO}_2$  a été caractérisée par l'étude de la dégradation du bleu de méthylène. L'évolution de la concentration en bleu de méthylène à l'instant  $t$ ,  $C(t)$ , déterminée par spectroscopie UV-visible informe sur la dégradation du colorant. La description du montage ainsi que le protocole utilisé sont décrits dans l'annexe A.IV. La cinétique de la dégradation de ce colorant catalysée par le  $\text{TiO}_2$  sous exposition UV est représentée Figure III-1.

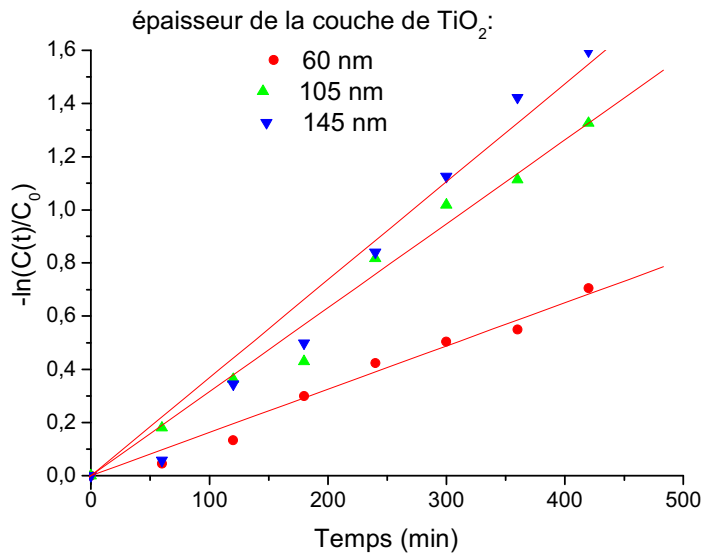
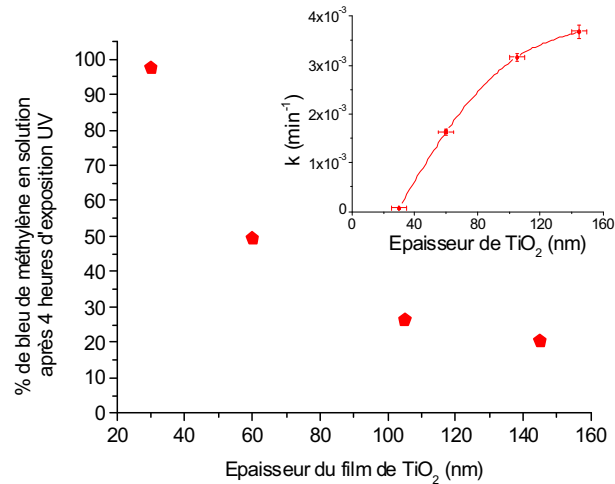


Figure III-1 : Evolution du rapport  $\frac{C(t)}{C_0}$  en fonction de la durée d'exposition UV sur des films de  $\text{TiO}_2$  de différentes épaisseurs (Pi070402, Pi070405, Pi070409)

La couche d'épaisseur 30 nm déposée sur le pilote industriel et celle d'épaisseur 100 nm déposée sur le pilote de laboratoire (Plassys) ne présentent aucune activité photo-catalytique (résultats non présentés). Pour les autres couches,

la linéarité de  $\ln\left(\frac{C(t)}{C_0}\right)$  en fonction du temps indique que la réaction de dégradation photo-catalytique du bleu de méthylène sur des films de  $\text{TiO}_2$  suit une loi cinétique du premier ordre du type  $C(t) = C_0 \exp(-kt)$ , en accord avec les résultats de Zhang et coll. [86].

En ce qui concerne les couches déposées sur le pilote industriel, l'efficacité de la dégradation photo-catalytique est représentée en fonction de l'épaisseur du film sur la Figure III-2, avec en insert l'évolution de la constante cinétique apparente  $k$  extraite de la représentation de la Figure III-1.



*Figure III-2 : Evolution du taux de bleu de méthylène en solution après 4 h d'exposition UV sur des films de TiO<sub>2</sub> de différentes épaisseurs. En insert, l'évolution de la constante cinétique apparente de la dégradation du bleu de méthylène  $k$  en fonction de l'épaisseur de TiO<sub>2</sub>*

La constante cinétique apparente  $k$  augmente avec une épaisseur de TiO<sub>2</sub> croissante (voir Figure III-2) : tout le volume du film est donc impliqué dans la réaction de dégradation du bleu de méthylène. Il est à noter que la couche de TiO<sub>2</sub> la plus fine ne présente pas d'activité photo-catalytique, probablement à cause des oxydes de fer/chrome présents dans la couche et/ou de la trop faible épaisseur de la couche de TiO<sub>2</sub>. En effet, Guillard et coll. ont montré que l'épaisseur du film est le principal paramètre gouvernant la dégradation photo-catalytique d'un polluant sur TiO<sub>2</sub> : pour des films d'épaisseur inférieure à 800 nm, l'efficacité de la dégradation du polluant est quasi proportionnelle à l'épaisseur du film [87], c'est à dire à la masse de catalyseur utilisée. L'évolution du taux de dégradation du bleu de méthylène après 4h d'exposition UV pour les films d'épaisseurs  $\leq 110$  nm est en accord avec cette interprétation (voir Figure III-2). L'effet de « seuil » présenté par le film d'épaisseur 145 nm peut éventuellement s'expliquer par une légère augmentation de la taille des cristallites de TiO<sub>2</sub> et/ou à la présence de rutile en quantité plus importante comme il a été discuté précédemment (voir chapitre II). Il est en effet connu que seule l'anatase présente des propriétés photo-catalytiques contrairement à la forme rutile [32].

Les couches déposées à l'aide de pilote industriel d'épaisseurs supérieures à 30 nm photo-catalysent la dégradation du bleu de méthylène. La couche d'épaisseur 100 nm déposée avec le pilote de laboratoire n'a aucune activité photo-catalytique.

## II. Propriétés bactéricides [88]

Le pouvoir anti-microbien des couches de TiO<sub>2</sub> déposées sur acier inoxydable a été caractérisé par l'étude de la mortalité de cellules biologiques (de type *Staphylococcus Aureus*) sous exposition UV. Ces expériences ont été réalisées au centre de recherche Arcelor-Mittal Stainless à Isbergues. Le protocole expérimental de ces mesures est présenté en annexe A.V. Du fait de la quantité de matière nécessaire à cette étude, les essais n'ont été réalisés que sur un seul type de couche (Pi070402, épaisseur 100 nm, température de dépôt 240°C). Les propriétés bactéricides des couches ont été quantifiées par l'évolution de la mortalité des cellules en fonction de la durée de l'exposition UV, et ce pour l'acier nu et pour l'acier revêtu de TiO<sub>2</sub>.

Un exemple des photos d'épifluorescence obtenues sur les surfaces étudiées (acier inoxydable nu et acier inoxydable revêtu de TiO<sub>2</sub>) est présenté Figure III-3. Les bactéries marquées en rouge représentent les bactéries adhérentes totales (viables + mortes) tandis que les bactéries marquées en vert correspondent uniquement aux cellules mortes.

D'un simple point de vue visuel, il est aisé de conclure que plus la durée d'exposition UV augmente, plus il y a de bactéries mortes à la surface des échantillons revêtus de TiO<sub>2</sub> (représentées en vert sur les photos de la Figure III-4) alors que la quantité de cellules mortes reste quasi-constante sur les échantillons d'acier inoxydable nu.

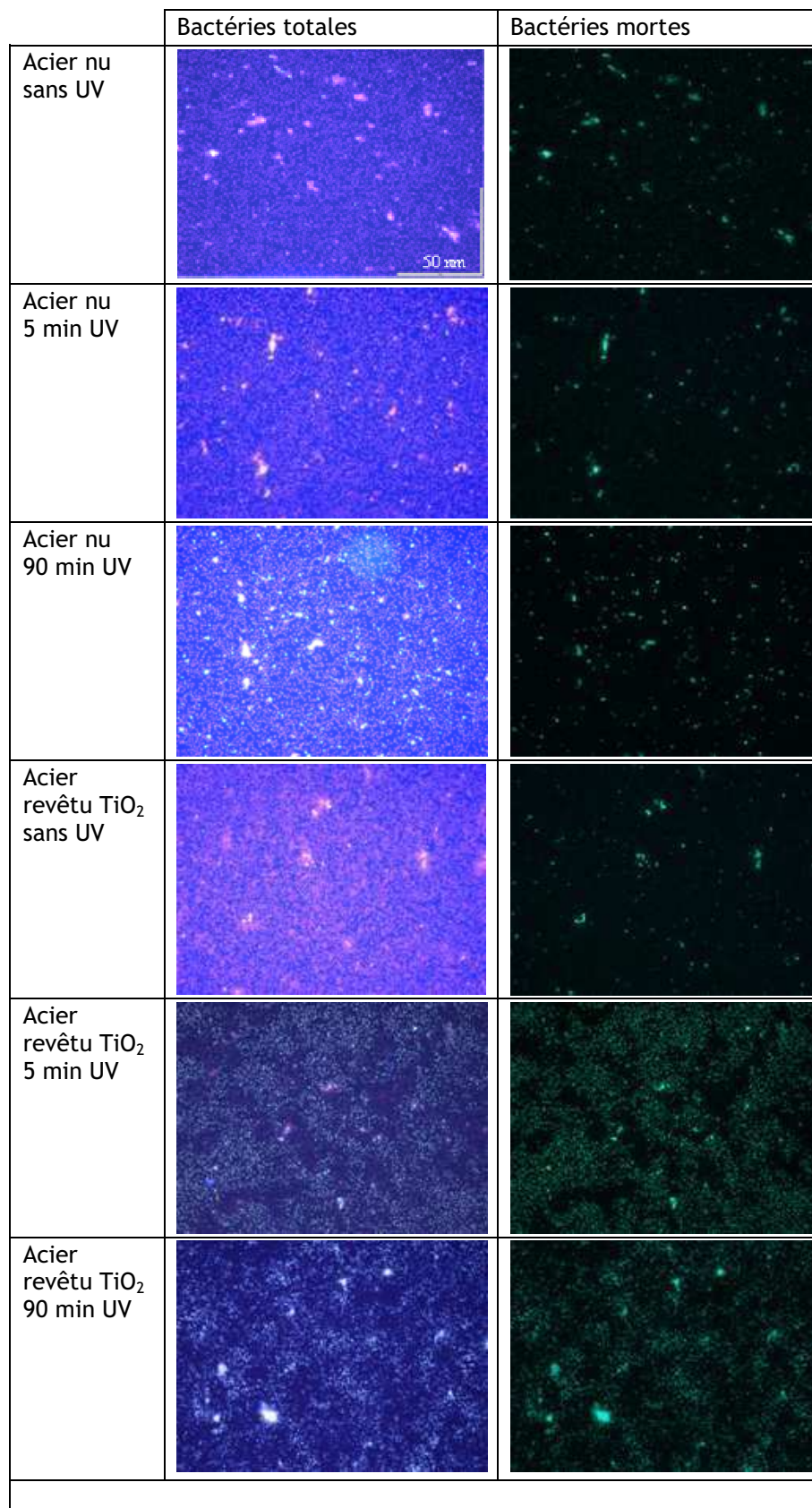


Figure III-3: Photos du recouvrement de *Staphylococcus Aureus* en épifluorescence sur acier nu et acier revêtu de TiO<sub>2</sub> en fonction de la durée d'irradiation UV.



Il est possible de quantifier le nombre de bactéries par analyse d'image. Les résultats des dénombrements des bactéries réalisés à partir des photos de la Figure III-3 sont synthétisés sur la Figure III-4.

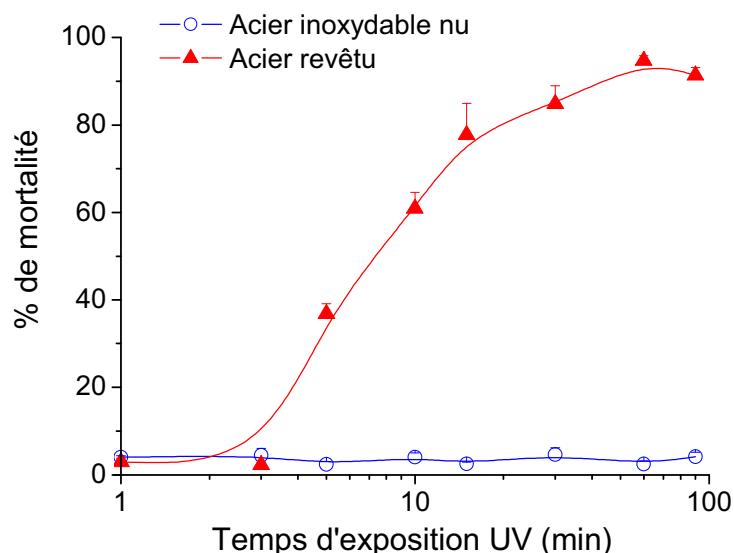


Figure III-4 : Evolution de la mortalité sous exposition UV de *Staphylococcus Aureus* sur une surface d'acier inox nue et une surface d'acier recouverte d'une couche de  $TiO_2$  d'épaisseur 100 nm (Pi070402)

Sur les films revêtus d'une couche de  $TiO_2$  d'épaisseur 100 nm, la mortalité des bactéries augmente en fonction de la durée d'exposition UV et atteint 90% pour des durées d'exposition UV supérieures à 30 minutes. Au contraire, sur les surfaces d'acier nu, la mortalité des bactéries n'évolue pas en fonction de l'exposition UV, et reste inférieure à 5%, ce qui montre que la mortalité observée sur les couches revêtues est due à l'action bactéricide du  $TiO_2$  exposé aux UV et non pas aux UV seul.

Ces propriétés bactéricides de la couche de  $TiO_2$  sous exposition UV sont corrélées aux propriétés de dégradation photo-catalytique des couches présentées dans le paragraphe précédent. En effet, sous l'effet de l'exposition UV, des radicaux hydroxydes sont générés à la surface du  $TiO_2$  et oxydent la membrane des bactéries, ce qui provoque leur mort [5].

Les mêmes analyses réalisées sur le dépôt effectué sur le pilote Plassys (Pl06405) ont montré que ce film n'a aucune activité bactéricide (résultats non présentés).

La photo-activité bactéricide des couches suit leur photo-activité vis-à-vis de la dégradation du bleu de méthylène.

### III. Super-hydrophilie photo-induite

La super-hydrophilie photo-induite des couches a été caractérisée par suivi *in situ* des variations de l'angle de contact d'une goutte d'eau avec la surface de  $\text{TiO}_2$  en fonction de la durée de l'exposition UV. Ces expériences ont été réalisées au laboratoire de Science et Ingénierie des Matériaux et Procédés (SIMAP) à l'INPG à Grenoble. Le montage expérimental ainsi que le protocole sont présentés en annexe A.VI. Afin d'optimiser les conditions expérimentales des dépôts, l'influence de la température de dépôt et de l'épaisseur des couches sur la vitesse d'apparition de la super-hydrophilie photo-induite a été étudiée.

#### III.A. Effet de la température de dépôt sur la vitesse d'apparition de la super-hydrophilie photo-induite des films déposés sur le pilote industriel

La Figure III-5 compare la vitesse d'apparition de la super-hydrophilie photo-induite de couches de  $\text{TiO}_2$ , d'une épaisseur d'environ 100 nm, déposées à des températures différentes : sans chauffage (témoin, température de la tôle  $120^\circ\text{C}$ <sup>a</sup>) et avec chauffage à des températures comprises entre  $180^\circ\text{C}$  et  $260^\circ\text{C}$ . Le chauffage de la tôle est réalisé à l'aide d'une lampe halogène présente dans le bâti (voir chapitre II).

---

<sup>a</sup> Température due au bombardement électronique du substrat

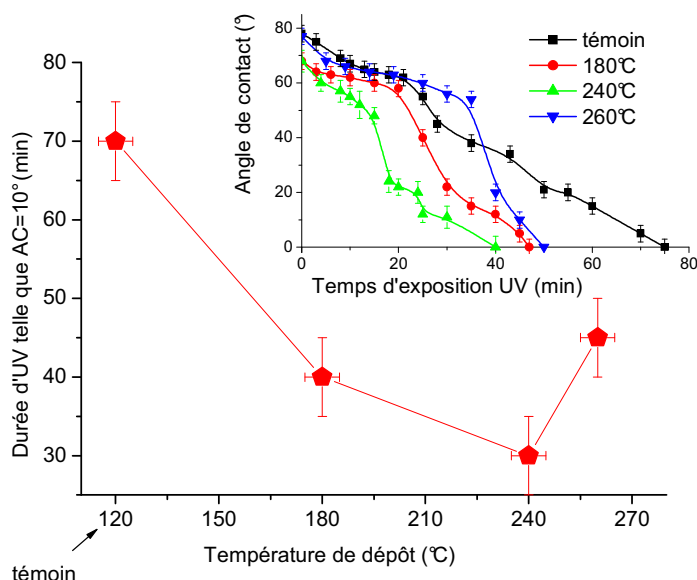


Figure III-5 : Durée d'exposition UV nécessaire pour atteindre un angle de contact (AC) de 10° en fonction de la température de dépôt. En insert le suivi in situ des variations de l'angle de contact de l'eau avec la surface des films de TiO<sub>2</sub> (épaisseur ≈ 100 nm) déposés à différentes températures en fonction de la durée de l'exposition UV (Pi070401 à Pi070404).

Toutes les couches de TiO<sub>2</sub> étudiées présentent un angle de contact initial équivalent : (72° ± 5°). Le chauffage du substrat pendant le dépôt favorise une apparition rapide de la super-hydrophilie photo-induite de couches de TiO<sub>2</sub> : la durée d'exposition UV nécessaire à l'apparition de la super-hydrophilie d'une couche de TiO<sub>2</sub> est de 70 minutes pour un dépôt n'ayant pas été chauffé (témoin, Pi070404) tandis qu'elle est comprise entre 30 et 40 minutes dès que le substrat a été chauffé lors du dépôt. Les analyses par diffraction des rayons X [85] ont montré que le chauffage du substrat pendant le dépôt améliore la cristallinité des couches minces, c'est-à-dire augmente la quantité d'anatase dans la couche ce qui contribue donc à améliorer la super-hydrophilie photo-induite [25, 26, 30]. Jusqu'à une température de 240 °C, le chauffage de la couche lors du dépôt a un effet bénéfique sur la vitesse d'apparition de super-hydrophilie photo-induite en augmentant la quantité d'anatase dans le film [25, 26, 30]. Par contre, pour des températures supérieures à 240 °C, augmenter la température de dépôt a un effet néfaste sur les propriétés super-hydrophiles, sans doute à cause de la quantité plus importante de rutile dans ces couches [30, 32].

### III.B. Effet de l'épaisseur sur la vitesse d'apparition de la super-hydrophilie photo-induite des films déposés sur le pilote industriel

La Figure III-6 compare la vitesse d'apparition de la super-hydrophilie photo-induite de couches de TiO<sub>2</sub> de différentes épaisseurs (30 nm à 150 nm) déposées à la même température (240 °C). Comme précédemment, l'angle de contact avant exposition UV des couches étudiées est le même pour tous les films considérés : (72 ± 5)°.

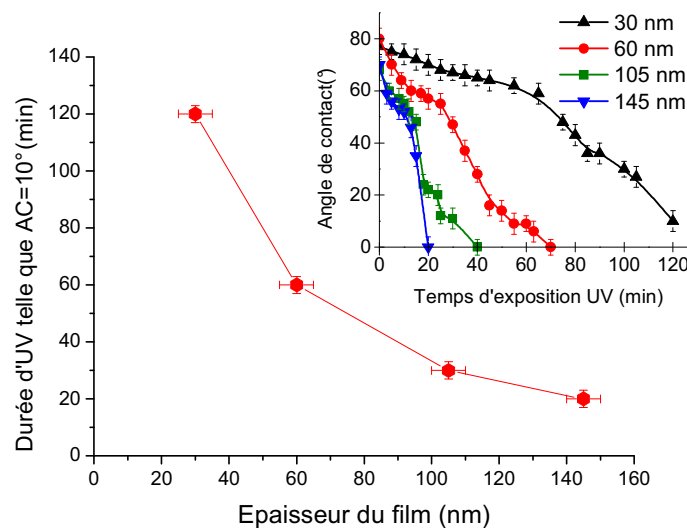


Figure III-6 : Durée d'exposition UV nécessaire pour atteindre un angle de contact de l'eau (AC) de 10° en fonction de l'épaisseur du film de TiO<sub>2</sub> avec en insert le suivi in situ des variations de l'angle de contact avec la surface des films en fonction de la durée de l'exposition UV (Pi070402, Pi070405, Pi070409, Pi070410).

Augmenter l'épaisseur de la couche favorise une apparition rapide de la super-hydrophilie photo-induite (définie ici comme un angle de contact de 10°) : ainsi, il faudra exposer aux UV trois fois plus longtemps une couche de TiO<sub>2</sub> d'une épaisseur de 60 nm qu'une couche d'une épaisseur de 145 nm. De plus, la durée d'exposition UV à fournir pour rendre un film super-hydrophile atteint un palier au-delà d'une certaine épaisseur : pour des épaisseurs de films supérieures à 150 nm, une augmentation de l'épaisseur du film n'induit pas d'amélioration significative de la super-hydrophilie photo-induite (une exposition UV d'une quinzaine de minutes semble être toujours nécessaire). Un phénomène similaire a déjà été constaté dans la littérature [89, 90] mais les épaisseurs « seuil » mises en cause ne sont pas les mêmes (12 nm dans [89] et 25 nm dans [90]). Cette épaisseur « seuil » constatée

dans la littérature est en fait du même ordre de grandeur que la longueur de Debye<sup>a</sup>, ordre de grandeur de la zone de charge d'espace. Pour des épaisseurs inférieures à l'épaisseur seuil, la séparation des porteurs de charge photo-générés n'est pas suffisante et les électrons photo-générés n'atteignent pas la surface [89]. Le calcul de la longueur de Debye des films de TiO<sub>2</sub> étudiés dans ce travail donne des valeurs de 15-20 nm, bien différentes de l'épaisseur « seuil » déterminée ici (150 nm). Le « recuit » ayant lieu lors du dépôt et la part de rutile augmentant avec l'épaisseur sont plus probablement responsables de la valeur seuil constatée ici.

Toutes les couches déposées à l'aide du pilote industriel sont super-hydrophiles sous exposition UV.

Pour une intensité d'éclairement donnée, plus les couches sont épaisses, plus la super-hydrophilie photo-induite apparaît rapidement.

---

<sup>a</sup> La longueur de debye représente l'ordre de grandeur de la distance caractéristique sur laquelle a lieu la courbure de bande, la zone de charge d'espace. Elle peut être calculée

grâce à l'équation suivante :  $\lambda = \sqrt{\frac{\epsilon_r \epsilon_0 kT}{2Ne}}$  [2]

### III.C. Durabilité de l'hydrophilie photo-induite des films déposés sur le pilote industriel lors du stockage à l'obscurité

#### 1. Après l'arrêt de l'exposition UV lorsque $AC=0^\circ$

Comme cela a été signalé dans le chapitre I, la super-hydrophilie photo-induite est un phénomène réversible lors du stockage des couches à l'obscurité. L'évolution de l'angle de contact d'une goutte d'eau sur les couches de  $TiO_2$  lors du stockage à l'obscurité est présentée Figure III-7. Les couches étudiées ont été préalablement exposées aux UV le temps nécessaire pour induire la super-hydrophilie de la surface (voir Figure III-6).

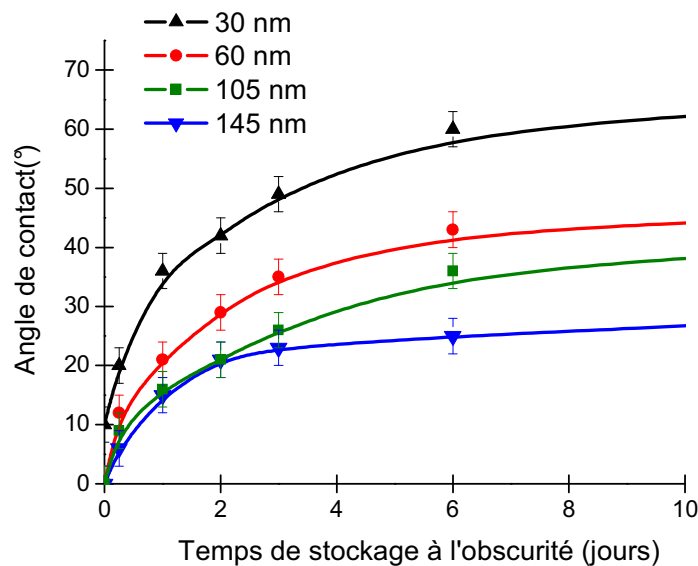


Figure III-7 : Suivi des variations de l'angle de contact d'une goutte d'eau avec la surface de couches minces de  $TiO_2$  super-hydrophile (épaisseurs comprises en 30 nm et 145 nm - Pi070402, Pi070405, Pi070409, Pi070410)

La Figure III-7 montre que l'angle de contact avec l'eau des couches de  $TiO_2$  super-hydrophiles augmente lors du stockage à l'obscurité, ce qui correspond à la disparition de l'hydrophilie photo-induite. La vitesse de disparition de la super-hydrophilie photo-induite dépend de l'épaisseur de la couche : plus l'échantillon est épais, plus la relaxation est lente. Ainsi, après 6 jours de stockage à l'obscurité l'angle de contact de la couche d'épaisseur 60 nm ( $40^\circ$ ) est deux fois plus élevé que celui de la couche d'épaisseur 145 nm ( $20^\circ$ ). Cette meilleure durabilité de l'hydrophilie photo-induite des couches les plus épaisses se vérifie sur une échelle de temps plus longue encore (non présenté ici) : ainsi, au bout de trois semaines de

stockage à l'obscurité l'angle de contact de la couche d'épaisseur 30 nm est revenu à sa valeur initiale ( $\approx 75^\circ$ ) tandis que celui de la couche d'épaisseur 145 nm est toujours beaucoup plus faible ( $\approx 30^\circ$ ). Cet effet de l'épaisseur sur la durabilité de l'hydrophilie peut être dû à l'évolution de la couche avec l'épaisseur croissante (« recuit » modifiant la cristallinité comme montré dans le chapitre II). Une autre hypothèse peut être envisagée : l'exposition UV n'agit pas qu'à la surface des films de  $\text{TiO}_2$  comme proposé dans la littérature, elle provoque aussi des modifications en profondeur des films. L'épaisseur de la couche constitue alors un « réservoir de modifications » responsable de la durabilité de l'hydrophilie photo-induite des couches de  $\text{TiO}_2$  exposées aux UV. Le procédé de dépôt peut être responsable de cet effet de l'épaisseur. En effet, l'épaisseur est déterminée par le nombre de passage de l'échantillon devant la cible, ce qui augmente les interfaces dans la couche.

Plus la couche est épaisse, plus l'hydrophilie photo-induite est durable. Le coeur de la couche agit comme un réservoir.

La même étude conduite sur des films d'épaisseur comparable déposés à différentes températures n'a pas montré d'amélioration significative de la durabilité de l'hydrophilie photo-induite avec des températures de dépôt croissante (exception faite du témoin (Pi070404) qui se relaxe plus rapidement que les autres (Pi070401 à Pi070403) (résultats non présentés).

## 2. Après une exposition UV d'une durée « arbitraire »

Toutes les études de relaxation de la super-hydrophilie photo-induite de la littérature [5, 23] utilisent des échantillons exposés aux UV le temps nécessaire à l'apparition de la super-hydrophilie photo-induite : ils considèrent en quelque sorte que lorsque l'angle de contact a atteint une valeur nulle, les phénomènes photo-induits cessent de modifier les propriétés de surface. Dans ce travail, les échantillons ont été exposés à des durées d'UV supérieures afin d'établir l'influence de la durée de l'exposition UV sur la durabilité de l'hydrophilie photo-induite.

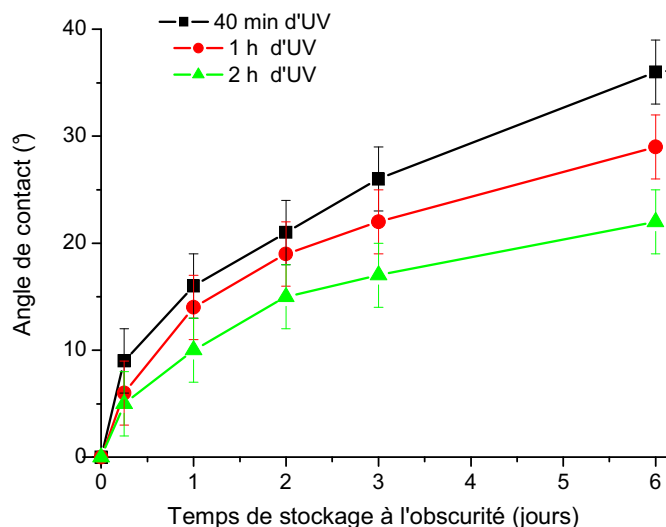


Figure III-8 : Suivi des variations de l'angle de contact d'une goutte d'eau avec la surface de couches minces de  $\text{TiO}_2$  super-hydrophiles (épaisseur 105 nm-Pi070402) exposées à différentes durées d'UV : 40 min (durée nécessaire à la super-hydrophilie voir Figure III-6) 1h et 2h.

La Figure III-8 présente l'effet de la durée d'UV reçue par une couche de  $\text{TiO}_2$  (épaisseur 105 nm) sur la durabilité de l'hydrophilie photo-induite. Plus l'exposition UV préalable est longue, plus l'hydrophilie photo-induite se relaxe lentement : ainsi, après une semaine de stockage à l'obscurité, l'angle de contact de la couche exposée 2 heures aux UV est de  $22^\circ$  alors que celui de la couche exposée 40 minutes aux UV est de  $37^\circ$ . Le comportement lors du stockage à l'obscurité d'une couche d'épaisseur 105 nm exposée 2 heures aux UV est par ailleurs similaire à celui d'une couche de 145 nm exposée 20 minutes aux UV (voir Figure III-7). Cette dernière remarque corrobore l'hypothèse énoncée précédemment que l'effet des UV sur les couches de  $\text{TiO}_2$  ne se limite pas à l'extrême surface mais que ceux-ci induisent des modifications en profondeur de la couche. Ainsi un échantillon exposé longtemps aux UV (>24 h) conserve sa super-hydrophilie photo-induite ( $\text{CA} < 10^\circ$ ) pendant plusieurs jours.

Plus l'exposition UV est longue, plus l'hydrophilie photo-induite est stable : les modifications induites par l'exposition UV sont stockées dans la couche.



### 3. Comparaison entre le pilote industriel et le pilote de laboratoire

La Figure III-9 compare la vitesse d'apparition de la super-hydrophilie photo-induite de couches de  $\text{TiO}_2$  d'épaisseur voisine (100 nm) mais déposées sur deux bâtis différents : le pilote de laboratoire (Plassys) et le pilote industriel (PI).

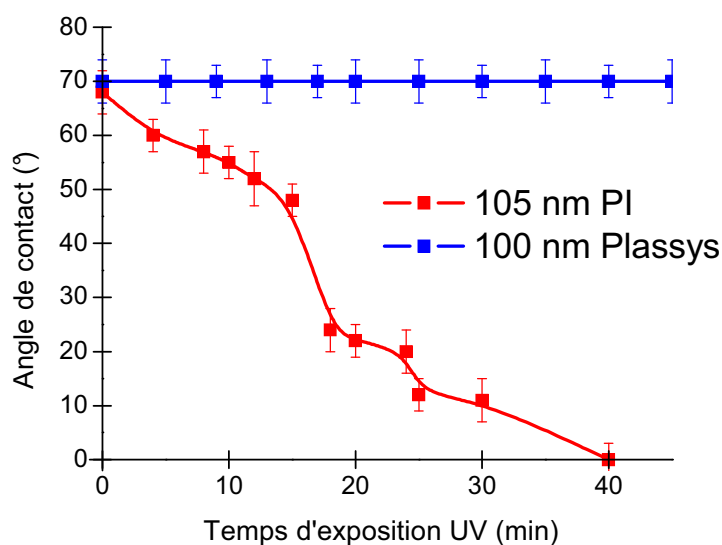


Figure III-9 : Suivi *in situ* des variations de l'angle de contact de l'eau avec la surface de films de  $\text{TiO}_2$  (épaisseur  $\approx 100$  nm) exposés aux UV - Couches déposées à l'aide du pilote industriel (Pi070402) et sur le pilote de laboratoire (Pi06405)

Comme mentionné précédemment, le dépôt effectué dans le pilote industriel (Pi070402) est super-hydrophile sous UV (voir III.A.). Au contraire l'angle de contact d'une goutte d'eau avec le film déposé dans le pilote de laboratoire (Plassys) reste constant sous exposition UV. Cette couche, même si elle possède les mêmes caractéristiques physico-chimiques que celle déposée sur le pilote industriel ne présente aucune super-hydrophilie photo-induite.

Contrairement à la couche déposée sur le pilote industriel, la couche déposée sur le pilote de laboratoire « Plassys » ne présente aucune super-hydrophilie photo-induite alors qu'elles ont les mêmes caractéristiques physico-chimiques.

## IV. Conclusion

La comparaison entre deux dépôts de même épaisseur (100 nm) réalisés dans des bûts différents montre que des caractéristiques physico-chimiques (microstructure, composition chimique, phase cristalline) semblables n'entraînent pas forcément les mêmes propriétés d'hydrophilie puisque l'un devient super-hydrophile sous UV tandis que l'autre ne le devient pas.

Un des échantillons à notre disposition (Pi070410, épaisseur 30 nm) présente une super-hydrophilie photo-induite mais ne présente pas d'activité photo-catalytique pour la dégradation du bleu de méthylène, ce qui confirme que ces deux propriétés sont indépendantes.

Dans le cas des dépôts réalisés à l'aide du pilote industriel, l'évolution de l'angle de contact avec l'eau sous UV montre que quelles que soient l'épaisseur et/ou la température de dépôt, ces films sont super-hydrophiles suite à une exposition UV d'une durée suffisante. Plus les couches sont épaisses, plus la super-hydrophilie apparaît vite. La persistance de l'hydrophilie photo-induite est favorisée par une épaisseur de couche croissante et/ou par une durée d'exposition croissante, ce qui implique donc que les effets de l'exposition UV ne se limitent pas à la surface des films : le volume du film joue un rôle dans la super-hydrophilie photo-induite.

L'exposition UV a pour principal effet de créer des paires électron/trou dans le  $\text{TiO}_2$ , celles-ci sont responsables des modifications induites par l'exposition UV. Les charges photo-générées pouvant affecter les caractéristiques du semi-conducteur, il est justifié de caractériser par des méthodes électrochimiques (mesures d'impédance) ces couches ainsi que les effets de l'exposition UV.



## Chapitre IV : Etude électrochimique de la couche à l'obscurité avant exposition UV

Comme mentionné dans le chapitre II, la super-hydrophilie photo-induite du TiO<sub>2</sub> nécessite une exposition lumineuse d'énergie supérieure à celle du gap. Le mécanisme implique la génération d'une paire électron-trou. Il est donc lié aux propriétés semi-conductrices de la couche. Les courbes de voltampérométrie (I(E)) permettant de détecter d'éventuels états de surface<sup>a</sup> et les représentations de Mott-Schottky donnant accès à la constante diélectrique  $\epsilon_r$ , la densité de donneurs N et le potentiel de bande plate, l'électrochimie apparaît comme une méthode adaptée à la caractérisation d'un semi-conducteur.

Le chapitre qui suit porte sur l'application de méthodes électrochimiques à l'étude de couches de TiO<sub>2</sub> pour comprendre l'origine de la super-hydrophilie photo-induite.

Cette étude a été effectuée sur des couches de mêmes caractéristiques (microstructure, composition, phase cristalline et épaisseur (100 nm)), les unes étant super-hydrophiles sous UV (Pi070402), les autres ne l'étant pas (Pi06405). Afin d'étudier l'éventuelle influence de l'épaisseur, une couche d'épaisseur 145 nm (Pi070405) a aussi été utilisée pour compléter les mesures. Les conditions expérimentales sont présentées en annexe A.VII.

Ce chapitre se divise en deux parties. Dans un premier temps, l'interaction de la couche avec l'oxygène est étudiée, via l'étude de la réduction de l'oxygène dissous. En effet, il est connu que la réduction de l'oxygène dissous sur TiO<sub>2</sub> se fait via des états de surface. L'objectif de l'étude est donc d'une part la localisation en énergie de ces états de surface et d'autre part de déterminer l'influence éventuelle de ces états de surface dans l'apparition de la super-hydrophilie en comparant le comportement des couches déposées à l'aide du pilote industriel (potentiellement super-hydrophiles) à celles déposées à l'aide du pilote de laboratoire (non potentiellement super-hydrophiles).

---

<sup>a</sup> Défini comme des états d'énergie situés dans le gap

## I. Etude de l'influence de l'oxygène sur le comportement à l'obscurité des couches de $\text{TiO}_2$

Afin d'observer au mieux la réduction de l'oxygène, toute cette étude a été effectuée dans une solution de soude (NaOH) de concentration  $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ . Cette solution alcaline permet de déplacer la réduction de l'eau (dont le potentiel thermodynamique est lié au pH via la relation  $E_{th}(V/ECS) = -0,244 - 0,06 \times pH$ ) vers des potentiels plus négatifs afin que cette réaction n'interfère pas avec celle de réduction de l'oxygène. De plus, sur le  $\text{TiO}_2$ , l'observation de la réduction de l'oxygène est favorisée par un milieu basique : le recouvrement entre le potentiel de la bande de conduction (qui dépend du pH) et le potentiel rédox de la première étape ( $\text{O}_2 + e^- \longrightarrow \text{O}_2^-$   $E_0 = -0,57 \text{ V/ECS}$  [91]) est alors meilleur (voir Figure IV-1).

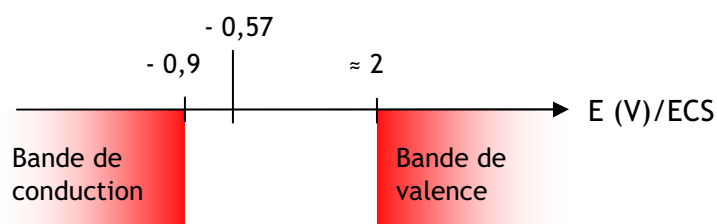


Figure IV-1 : Schéma de bande du  $\text{TiO}_2$  à pH 12 [92]

### 1. Influence de la concentration en oxygène

La Figure IV-2 présente les courbes de voltampérométrie obtenues pour un échantillon de  $\text{TiO}_2$  dans une solution NaOH  $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$  ayant différents teneurs en oxygène :  $<6 \times 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$  (solution saturée en azote),  $2,50 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  (solution saturée en air),  $1,25 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  (solution saturée en oxygène). En présence d'oxygène, un pic cathodique est présent vers  $-0,7 \text{ V/ECS}$ . Pour des potentiels inférieurs à  $-0,7 \text{ V/ECS}$ , le palier de courant est caractéristique d'une réaction limitée par la diffusion d'une espèce électro-réductible. Pour des potentiels inférieurs à  $-1,3 \text{ V/ECS}$ , la réduction du solvant est observée.

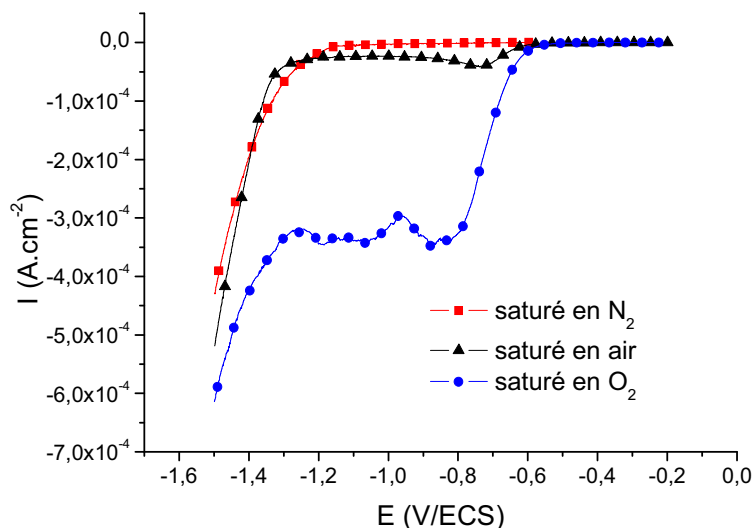


Figure IV-2 : Voltampérométrie d'un échantillon de  $\text{TiO}_2$  (Pi070402 - épaisseur : 105 nm) dans une solution  $\text{NaOH}$   $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$  saturée en  $\text{N}_2$ , en air et en  $\text{O}_2$  -  
 $v_{\text{bal}} = 1 \text{ mV.s}^{-1}$   $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

Le pic détecté vers  $-0,7 \text{ V/ECS}$  étant absent en milieu saturé en azote, il peut être attribué à la réaction de réduction de l'oxygène sur l'électrode de  $\text{TiO}_2$ . Entre la solution saturée en air et la solution saturée en oxygène, une augmentation de la teneur en oxygène dissous d'un facteur 5 se traduit par une augmentation de l'amplitude du pic de réduction du même ordre de grandeur (en milieu saturé en air,  $I_{\text{max}} = 7,5 \times 10^{-5} \text{ A.cm}^{-2}$  et en milieu saturé en oxygène,  $I_{\text{max}} = 3,6 \times 10^{-4} \text{ A.cm}^{-2}$ ). L'intensité de ce pic,  $I_{\text{max}}$  est sans doute proportionnelle à la concentration en oxygène dissous de la solution. Dans les conditions de travail, le potentiel de bande plate du  $\text{TiO}_2$  est situé vers  $-0,9 \text{ V/ECS}$ . Les potentiels impliqués (autour de  $-0,7 \text{ V/ECS}$ ) sont donc situés dans le gap, ce qui implique que le transfert de charge a lieu via les états de surface.

## 2. Influence de la vitesse de balayage en potentiel

La Figure IV-3 présente les courbes de voltampérométrie cyclique d'un échantillon de  $\text{TiO}_2$  dans une solution  $\text{NaOH}$   $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$  saturée en air pour différentes vitesses de balayage. Des vitesses de balayage comprises entre  $1 \text{ mV.s}^{-1}$  et  $100 \text{ mV.s}^{-1}$  ont été étudiées. Par souci de clarté, seules ont été représentées les courbes enregistrées à  $2,5 \text{ mV.s}^{-1}$ ,  $10 \text{ mV.s}^{-1}$  et  $50 \text{ mV.s}^{-1}$ . Le pic de réduction attribué à l'oxygène est présent sur toutes les courbes  $I(E)$ , mais à la fois l'intensité et le potentiel du pic dépendent de la vitesse de balayage.

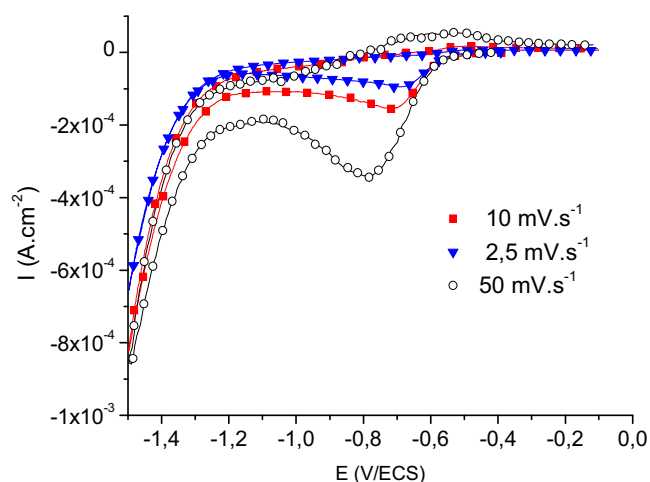


Figure IV-3 : Voltampérométrie cyclique d'un échantillon de  $\text{TiO}_2$  (Pi070402 - épaisseur : 105 nm) dans une solution  $\text{NaOH}$   $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$  saturée en air à différentes vitesses de balayage ( $2,5 \text{ mV.s}^{-1}$ ,  $10 \text{ mV.s}^{-1}$  et  $50 \text{ mV.s}^{-1}$ )

a. Sur l'intensité du pic

La variation de l'intensité du pic cathodique  $I_p$  en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage ( $v_{\text{bal}}$ ) est représentée Figure IV-4. La linéarité de cette représentation indique que la réaction est contrôlée par la diffusion d'une espèce en solution [41].

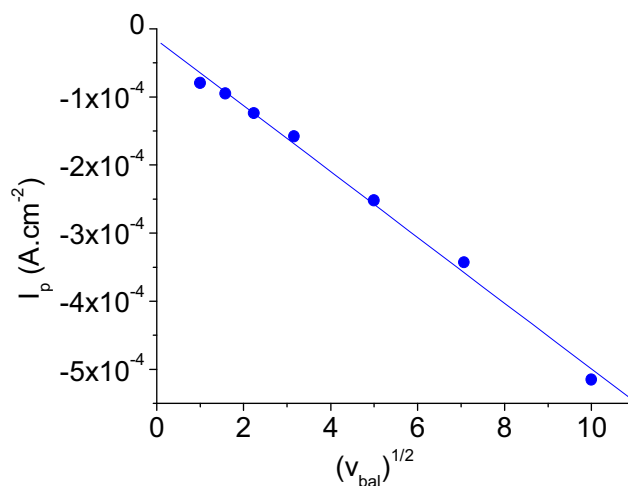


Figure IV-4 : Variation de l'intensité du pic cathodique en fonction de la vitesse de balayage en potentiel - données extraites de la Figure IV-3

*b. Sur le potentiel du pic*

Pour la gamme de potentiels explorée (-0,1 V/ECS ; -1,5 V/ECS), le pic « retour » de la réaction de réduction observée n'est quasiment pas présent (il n'apparaît que pour les vitesses de balayage supérieures à 50 mV.s<sup>-1</sup> et son intensité alors est très faible). Ceci indique une réaction irréversible [93]. Dans ce cas, la variation du potentiel du pic  $E_p$  en fonction de la vitesse de balayage  $v_{bal}$  obéit à l'Équation IV-1 [93].

$$\frac{\partial E_p}{\partial \log(v_{bal})} = -1,15 \times \frac{RT}{\alpha n_\alpha F} \quad \text{Équation IV-1}$$

Avec :

$R$  constante universelle des gaz parfaits (J.K<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup>)

$T$  température (K)

$n_\alpha$  nombre d'électrons et  $\alpha$  coefficient de transfert pour l'étape déterminante

$F$  constante de Faraday (C.mol<sup>-1</sup>)

La variation du potentiel du pic de réduction  $E_p$  en fonction du logarithme de la vitesse de balayage représentée sur la Figure IV-5 est linéaire. Il est donc possible d'utiliser l'Équation IV-1 pour connaître le produit  $\alpha \times n_\alpha$ ,  $n_\alpha$  étant le nombre d'électrons et  $\alpha$  le coefficient de transfert de l'étape déterminante à température ambiante.

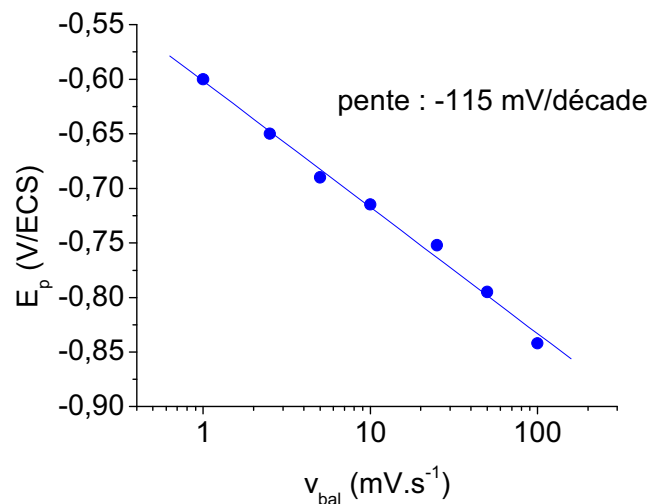


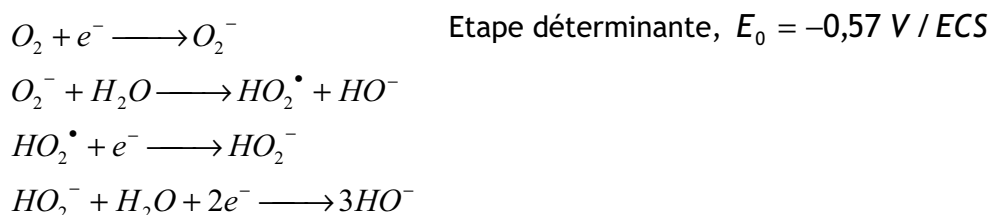
Figure IV-5 : Variation du potentiel du pic cathodique  $E_p$  en fonction de la vitesse de balayage en potentiel - données extraites de la Figure IV-4



A température ambiante ( $T=300^\circ\text{K}$ ), la pente de la représentation  $E_p(\log(v_{\text{bal}}))$  est de  $\frac{-30}{\alpha \times n_\alpha}$  mV/décade. La pente relevée sur la Figure IV-5 étant de -115 mV/décade, la valeur de  $\alpha \times n_\alpha$  vaut 0,26. Si l'étape déterminante met en jeu un électron ( $O_2 + e^- \longrightarrow O_2^-$  [91]), la valeur de  $\alpha$  ainsi calculée vaut 0,26, en accord avec la valeur indiquée par Tafalla et coll. [91].

### 3. Conclusion

Ainsi, la réduction de l'oxygène sur une électrode de  $TiO_2$  potentiellement super-hydrophile sous UV est limitée par la diffusion, et la première étape du transfert de charge a lieu via des états de surface. Selon [91], la réaction de réduction de l'oxygène à la surface du  $TiO_2$  est la suivante :



L'étude de la réduction de l'oxygène sur des échantillons non potentiellement super-hydrophiles a abouti aux mêmes résultats en ce qui concerne la réduction de l'oxygène.

L'étude de la cinétique de réduction de l'oxygène n'a pas permis de différencier des couches potentiellement super-hydrophiles sous UV de couches non potentiellement super-hydrophiles sous UV, la réduction se produisant dans les deux cas via les états de surface.

Il est à noter qu'en milieu voisin de la neutralité (pH 6) ou acide (pH 3), le pic de réduction de l'oxygène se situe toujours au même potentiel (autour de -0,7 V/ECS), alors que le potentiel de bande plate se déplace vers des valeurs plus positives lorsque le pH diminue ( $E_{bp} = f(0,06 \times pH)$ ) et le pic de réduction est cette fois-ci situé dans la bande de conduction.

## II. Etude des propriétés semi-conductrices des électrodes de $\text{TiO}_2$ à l'obscurité

Si le milieu alcalin était mieux adapté à l'étude de la réduction de l'oxygène, l'étude par impédancemétrie a été réalisée à un pH proche de la neutralité ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$  1 mol.L<sup>-1</sup>) afin de retrouver les conditions d'utilisation des revêtements de  $\text{TiO}_2$  super-hydrophiles sous UV. Les représentations de Mott-Schottky permettent de caractériser les propriétés semi-conductrices (densité de donneurs et potentiel de bande plate) et diélectriques (constante diélectrique relative) d'un semi-conducteur. Celles-ci reposent sur la variation de la capacité de la zone de charge d'espace en fonction du potentiel appliqué. Afin d'établir les représentations de Mott-Schottky relatives à ces échantillons de manière fiable, le circuit équivalent relatif à la couche a été choisi avec soin. La capacité équivalente au comportement de la zone de charge d'espace a ensuite été extraite des données d'impédance, ce qui a permis de tracer les représentations de Mott-Schottky et de déterminer les caractéristiques de la couche.

### II.A. Choix du circuit équivalent

La représentation dans le plan de Nyquist de mesures d'impédance réalisées sur une couche de  $\text{TiO}_2$  d'épaisseur 105 nm à des potentiels compris entre +0,2 V/ECS et -0,8 V/ECS est présentée Figure IV-6.

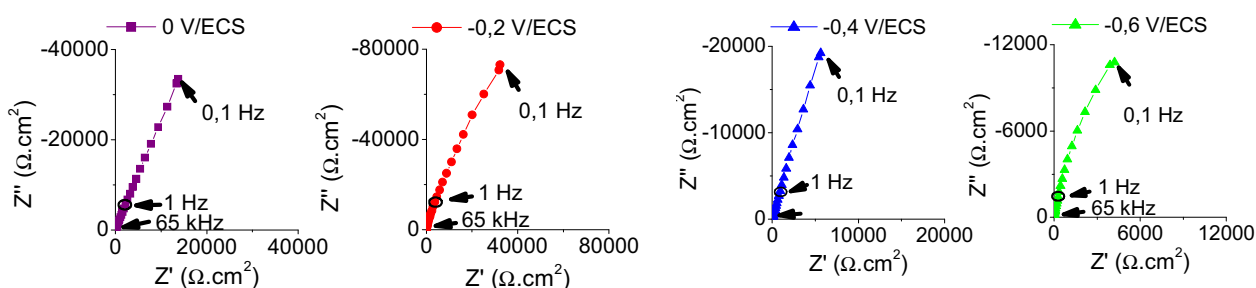


Figure IV-6 : Représentations de Nyquist de mesures d'impédance d'une couche de  $\text{TiO}_2$  (épaisseur 105 nm) à l'obscurité dans  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  1 mol.L<sup>-1</sup> à différents potentiels (0 V/ECS; -0,2 V/ECS ; -0,4 V/ECS ; -0,6 V/ECS)

Quel que soit le potentiel de mesure, les diagrammes d'impédance présentent un arc (voir Figure IV-6) modélisable en première approximation par une résistance  $R_T$  en parallèle avec un élément à phase constante (CPE), en série avec une résistance  $R_S$ . De nombreux auteurs ont utilisé ce même modèle pour décrire le comportement de couches de  $TiO_2$  [57, 58, 94], l'élément à phase constante étant parfois remplacé par une capacité pure.

Dans ce travail, un tel circuit ne décrit que le comportement global de la couche, les simulations étant obtenues avec des erreurs de 8 à 10%. Pour tenir compte des états de surface remarqués précédemment et ajuster au mieux le modèle, une dernière branche  $R_{SS}$ - $W_{SS}$ - $C_{SS}$  a été ajoutée au circuit  $R_S$ -( $R_T$ //CPE) [95] (voir Figure IV-7).

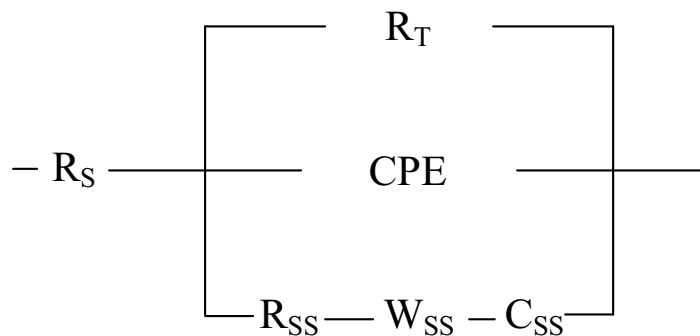


Figure IV-7 : Circuit équivalent utilisé pour les mesures d'impédance des couches de  $TiO_2$

Le circuit présenté Figure IV-7 est composé de plusieurs éléments dont la signification physique est décrite ci-dessous :

- $R_S$  : la résistance d'électrolyte est obtenue au point d'intersection du diagramme d'impédance avec l'axe des réels aux hautes fréquences. Sa valeur est  $R_S \approx 2,5 \Omega \cdot cm^2$ . Des mesures de résistance d'électrolyte réalisées sur une électrode d'or avec le même montage expérimental donnent une valeur semblable pour  $R_S$ . Ces valeurs sont en accord avec la résistivité théorique d'une solution de  $Na_2SO_4$   $1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$  ( $2,3 \Omega \cdot cm^2$  [96] à  $25^\circ C$ ).

- Une branche  $R_T/CPE$  composée d'une résistance au transfert de charge  $R_T$  en parallèle avec un élément à phase constante « CPE ». La présence d'un élément à phase constante est généralement associée à une distribution de courant ou de potentiel à la surface de l'électrode (voir chapitre II). Dans le cas présent, la nano-structure peut être à l'origine d'une dispersion des densités de courant à la surface de la couche et justifie l'utilisation d'un élément à phase constante au lieu d'une capacité pure pour décrire le comportement du  $TiO_2$  [63]. L'impédance  $Z$  de cet élément est définie par l'Équation IV-2 suivante :

$$Z^{-1} = Q_0(j\omega)^n \quad \text{Équation IV-2}$$

Avec :  $Q_0$ , constante représentative de l'élément à phase constante ( $F.s^{n-1}$ )  
 $n$ , exposant de l'élément à phase constante  
 $\omega$ , fréquence angulaire ( $rad.s^{-1}$ )

- Une branche  $R_{SS}-W_{SS}-C_{SS}$  composée d'une résistance  $R_{SS}$ , d'une impédance de Warburg  $W_{SS}$  et d'une capacité  $C_{SS}$ . Cette branche tient compte de l'influence des états de surface sur le comportement électrochimique des couches étudiées dans le domaine de potentiels exploré. L'impédance de Warburg est due à des transferts de charge comportant une contribution diffusionnelle, dans le cas présent via les états de surface [55, 95].

Le modèle décrit précédemment permet de modéliser le comportement à l'obscurité de films de  $TiO_2$  ayant différentes épaisseurs (105 nm et 145 nm) dans toute la gamme de potentiels explorée (de +0,2 V/ECS à -0,8 V/ECS). Les erreurs relatives obtenues sont inférieures à 1%.

L'analyse des diagrammes de Nyquist a permis d'établir un circuit équivalent du comportement de la couche avec une bonne précision. Ce circuit est composé de plusieurs éléments dont notamment un élément à phase constante qui décrit le comportement de la zone de charge d'espace et une capacité qui décrit celui des états de surface.

## II.B. Comportement semi-conducteur de la couche

### 1. Extraction d'une capacité interfaciale de l'élément à phase constante

D'après le modèle présenté Figure IV-7, le comportement semi-conducteur de la couche de TiO<sub>2</sub> à l'obscurité est caractérisé par la présence d'une zone de charge d'espace dans le matériau, représentée par un CPE dans le schéma équivalent de la Figure IV-7. Afin de pouvoir étudier le comportement semi-conducteur des couches de TiO<sub>2</sub> notamment par l'utilisation d'un diagramme de Mott-Schottky (voir chapitre II), il est nécessaire d'extraire une « vraie » capacité du CPE déterminé précédemment. Brug et coll. ont établi la formule suivante permettant d'extraire une capacité des paramètres du CPE ( $Q_0$  et  $n$ ) [63] :

$$C = (RQ_0)^{1/n} / R \quad \text{Équation IV-3}$$

Avec  $R$  tel que  $\frac{1}{R} = \frac{1}{R_s} + \frac{1}{R_T}$

### 2. Diagramme de Mott-Schottky

Le logiciel ZSimpWim™ (Princeton Applied Research) a permis d'extraire à partir des représentations de Nyquist les paramètres correspondant aux éléments du modèle de la Figure IV-7. Dans toute la gamme de potentiel explorée, la zone de charge d'espace du semi-conducteur est représentée par un CPE dont l'exposant  $n$  est compris entre 0,8 et 0,9, ce qui traduit un comportement capacitif. Il est donc possible d'appliquer l'Équation IV-3 aux paramètres du CPE déterminés précédemment pour calculer la valeur de la capacité interfaciale équivalente  $C$  de la couche de TiO<sub>2</sub> étudiée. Les variations de cette capacité à l'obscurité en fonction du potentiel appliqué et le diagramme de Mott-Schottky correspondant sont représentés Figure IV-8.

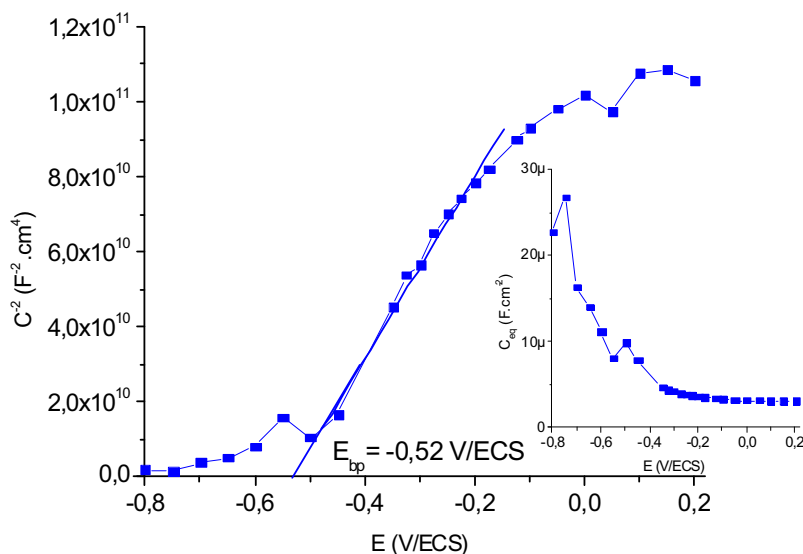


Figure IV-8 : Diagramme de Mott-Schottky avec en insert la variation de la capacité interfaciale de la couche de  $TiO_2$  (épaisseur 105 nm) en fonction du potentiel à l'obscurité dans  $Na_2SO_4$  1 mol.L<sup>-1</sup> désaéré

La courbe peut se décomposer en trois parties :

- le domaine de potentiels compris entre 0 et 0,2 V/ECS où  $C^{-2}$  varie peu en fonction du potentiel appliqué
- une partie linéaire sur un large domaine de potentiels (entre -0,1 V/ECS et -0,5 V/ECS)
- un dernier plateau correspondant à des valeurs de capacité beaucoup plus élevées

La courbe obtenue est caractéristique du comportement d'un semi-conducteur dont la zone de charge d'espace s'appauvrit en charges au fur et à mesure que le potentiel s'éloigne du potentiel de bande plate  $E_{bp}$  vers des valeurs positives. La partie linéaire obéit à la relation de Mott-Schottky et la valeur de la

penche est  $\frac{2}{\epsilon_r \epsilon_0 e N}$  (voir chapitre II). Son extrapolation sur l'axe des abscisses

positionne le potentiel de bande plate  $E_{bp}$  à -0,52 V/ECS, valeur un peu supérieure aux valeurs données dans la littérature par van de Krol et coll. (-0,98 V/ECS à pH 13,7 [56]).

Néanmoins, dans l'équation de la pente de la représentation de Mott-Schottky deux grandeurs corrélées entre elles demeurent inconnues : la densité de porteurs  $N$  et la constante diélectrique relative de la couche  $\epsilon_r$ . Dans la littérature, de nombreux auteurs [58, 65, 66] considèrent que la valeur de la constante diélectrique relative  $\epsilon_r$  de l'anatase est voisine de 55. La densité de porteurs est ensuite calculée

à partir de cette valeur. Dans le cas de films minces d'oxydes, il arrive fréquemment qu'une polarisation suffisamment anodique (cas d'un semi-conducteur de type n) induise un appauvrissement total de la zone de charge d'espace (déplétion totale). Ceci se manifeste sur la courbe  $C^{-2}(E)$  par un domaine d'invariance de  $C^{-2}$  en fonction du potentiel. La capacité mesurée est alors celle du film, assimilable à un condensateur plan [56]. Sa capacité est alors définie par l'Équation I-4.

$$C = \frac{\epsilon_r \epsilon_0}{d} \quad \text{Équation IV-4}$$

Avec C la capacité du film en  $F.cm^{-2}$   
d l'épaisseur du film (en cm)

Dans le cas présent, nous avons utilisé la valeur de C déterminée dans le domaine de potentiels supérieurs à 0 V/ECS ( $C=3,1 \mu F.cm^{-2}$ ). L'épaisseur d du film étant connue (105 nm), il est possible d'accéder à la valeur de la constante diélectrique relative  $\epsilon_r$  du film grâce à l'Équation IV-4. La valeur ainsi calculée est de 360. Les valeurs de constante diélectrique de films d'anatase nanostructurés déterminées dans la littérature sont beaucoup plus faibles ( $\epsilon_r=50$  [65]). Néanmoins, des valeurs plus proches ( $\epsilon_r=160$  [69]) de celles déterminées dans ce travail sont aussi mentionnées. Mo et coll. attribuent les valeurs très élevées de la constante diélectrique à la nanostructure de la couche qui favorise les défauts aux interfaces [70, 71], ce qui est le cas pour les couches étudiées dans ce travail.

La densité de porteurs de charge déterminée grâce à l'équation de Mott Schottky et en prenant  $\epsilon_r=360$  est  $N=1,7 \times 10^{18} cm^{-3}$ . Cette valeur est cohérente avec les valeurs rapportées dans la littérature par Boschloo et coll. [58] (entre  $10^{17} cm^{-3}$  et  $10^{19} cm^{-3}$  pour des films minces compacts d'anatase déposés par MOCVD). Il faut rappeler que dans ce travail ainsi que dans celui de Boschloo et coll. [58], à la fois la densité de donneur et la constante diélectrique du film sont déterminées à partir des représentations de Mott-Schottky. Ceci exclut toute erreur sur la valeur de la densité de donneurs calculée uniquement à partir de la pente de la représentation de Mott-Schottky en utilisant une valeur arbitraire de constante diélectrique.

L'analyse des représentations de Mott-Schottky extraites des mesures d'impédance a permis de déterminer la valeur de la constante diélectrique de la couche ( $\epsilon_r=360$ ), la densité de porteurs ( $N=1,7 \times 10^{18} cm^{-3}$ ) ainsi que le potentiel de bande plate ( $E_{bp}=-0,52$  V/ECS).

### 3. Effet de la capacité de Helmholtz sur les grandeurs déterminées précédemment

D'une manière générale, la capacité interfaciale  $C$  telle qu'elle est définie dans ce travail est une valeur globale qui prend aussi en compte la capacité de Helmholtz  $C_H$ . Ceci n'influence pas la pente du diagramme de Mott-Schottky [97], mais induit une erreur sur le potentiel de bande plate qui est déterminé de manière graphique. En effet, la valeur  $E_0$  extrapolée à partir de la partie linéaire du diagramme de Mott-Schottky doit être corrigée de la valeur de la chute de potentiel  $\Delta E$  qui s'applique dans la double couche afin d'obtenir le potentiel de bande plate  $E_{bp}$ . La valeur de  $\Delta E$  peut être calculée grâce l'Équation IV-5 ci-dessous établie par De Gryse et coll. [97].

$$\Delta E = E_{bp} - E_0 = \frac{\epsilon_r e N}{8\pi C_H^2} \quad \text{Équation IV-5}$$

Le calcul grâce à l'Équation IV-5 de l'effet de  $C_H$  sur le potentiel de bande plate mesuré (avec  $C_H=50 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$  [98]) donne  $E_{bp} - E_0=2 \text{ mV}$  : l'effet de  $C_H$  sur le potentiel de bande plate est donc négligeable.

L'influence de la couche de Helmholtz sur la valeur de la constante diélectrique déterminée à partir de la valeur de la capacité de la couche en déplétion totale peut être estimée. En effet, les deux éléments (couche de  $\text{TiO}_2$  et couche de Helmholtz) étant en série, la capacité globale de ce système telle que  $\frac{1}{C_{tot}} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{sc}}$  est plus faible que la capacité de la couche de  $\text{TiO}_2$ . La valeur de la constante diélectrique calculée en ôtant la contribution de la capacité de Helmholtz donne une valeur de 380 au lieu de 360 (toujours avec  $C_H=50 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ ), soit là encore une variation négligeable. Dans la suite de ce travail, la contribution de la capacité de Helmholtz aux valeurs de potentiel de bande plate et de constante diélectrique sera négligée.

L'influence de la capacité de double couche sur les valeurs déterminées précédemment est négligeable.



4. Densité de porteurs et constante diélectrique de différents échantillons à l'obscurité

Des mesures d'impédance ont été effectuées sur d'autres films minces de TiO<sub>2</sub> afin de mesurer leur constante diélectrique  $\epsilon_r$ , leur densité de porteurs N et leur potentiel de bande plate E<sub>bp</sub> avant de les exposer aux UV. Trois types de films ont été utilisés :

- Un film d'épaisseur 100 nm, nano-colonnaire et NON super-hydrophile sous exposition UV, déposé sur le pilote de laboratoire « Plassys »
  - Un film d'épaisseur 105 nm, nano-colonnaire et super-hydrophile sous exposition UV
  - Un film d'épaisseur 145 nm, nano-colonnaire et super-hydrophile sous exposition UV
- } Déposés à l'aide du pilote industriel

Les valeurs extraites des mesures réalisées sur ces échantillons par le même protocole que précédemment sont présentées dans le Tableau IV-1.

*Tableau IV-1 : Récapitulatif des valeurs de N,  $\epsilon_r$  et E<sub>bp</sub> extraites des représentations de Mott-Schottky pour différents films minces de TiO<sub>2</sub>*

	$\epsilon_r$	N (cm <sup>-3</sup> )	E <sub>bp</sub> (V/ECS)
Ep. 105 nm super-hydrophile sous UV	360	1,7×10 <sup>18</sup>	-0,52
Ep. 100 nm NON super-hydrophile sous UV	140	8,6×10 <sup>17</sup>	-0,56
Ep. 145 nm super-hydrophile sous UV	440	1,4×10 <sup>18</sup>	-0,51
Littérature	50 [65]	10 <sup>16</sup> -10 <sup>19</sup> [56, 58]	

Les films potentiellement super-hydrophiles sous exposition UV ont une constante diélectrique deux fois plus élevée que celle d'un échantillon non super-hydrophile sous UV. De même, la densité de porteurs de charge de couches potentiellement super-hydrophiles est aussi deux fois plus élevée que celle d'une couche non potentiellement super-hydrophile. Pour tous les échantillons, les densités de porteurs extraites des représentations de Mott-Schottky sont du même ordre de grandeur que les valeurs habituellement constatées dans la littérature [56, 58]. Au

contraire, les valeurs de constante diélectrique déterminées ici sont sensiblement plus élevées que celles rapportées par la littérature (voisines de 50 [56, 58, 65-68]). Cette différence est beaucoup plus marquée pour les films super-hydrophiles sous UV, puisque la constante diélectrique est alors voisine de 400. Il faut rappeler ici qu'aucun auteur ne s'est intéressé aux propriétés diélectriques de films super-hydrophiles sous exposition UV et que la plupart des références concernent des films *a priori* non-super-hydrophiles sous exposition UV.

La constante diélectrique des couches étudiées est élevée, et ce phénomène est encore plus marqué pour les couches potentiellement super-hydrophile déposées sur le pilote industriel.

##### 5. Origine de la valeur élevée de la constante diélectrique avant exposition UV

Si les valeurs de constante diélectrique des couches de TiO<sub>2</sub> communément rapportées dans la littérature sont plus proche de 50 [56, 58, 65-68], les valeurs déterminées dans ce travail sont beaucoup plus élevées : la constante diélectrique est voisine de 150 pour un échantillon non potentiellement super-hydrophile, et est plus proche de 400 pour un échantillon potentiellement super-hydrophile. Ces valeurs « anormalement élevées » peuvent être attribuées à la microstructure nano-colonnaire des couches [69-71]. Si la microstructure peut expliquer la valeur de constante diélectrique obtenue sur l'échantillon déposé sur le pilote Plassys, ce n'est pas le cas pour la couche déposée sur le pilote industriel qui a une micro-structure identique mais une constante diélectrique beaucoup plus élevée. Un autre facteur est donc à considérer : la présence d'hydrogène [69] ou d'eau [99] dans la couche.

Afin de vérifier cette hypothèse, l'analyse des couches par SIMS (*Secondary Ion Mass Spectrometry*) a été réalisée. Cette technique d'analyse très sensible permet de connaître la composition des solides analysés, et est une des rares techniques en mesure de détecter l'hydrogène dans un solide. Le principe de la technique ainsi que les conditions d'analyse sont présentées en annexe A.VIII. Les profils de concentrations de plusieurs éléments, dont l'hydrogène, sont présentés Figure IV-9 pour la couche déposée sur le pilote industriel et Figure IV-10 pour l'échantillon déposé sur le pilote Plassys.

Couche déposée sur le pilote industriel

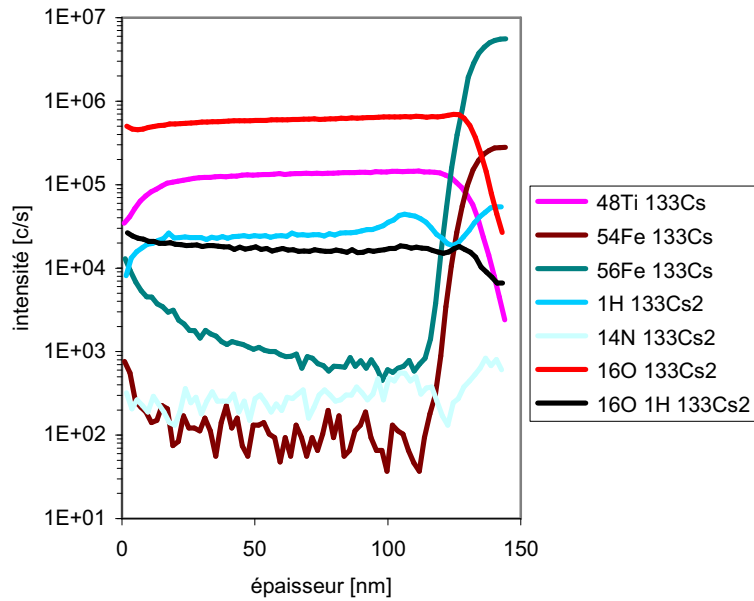


Figure IV-9 : Analyse par SIMS de la teneur en hydrogène d'une couche de  $\text{TiO}_2$  déposée grâce au pilote industriel (Pi070405)

Couche déposée sur le pilote de laboratoire Plassys

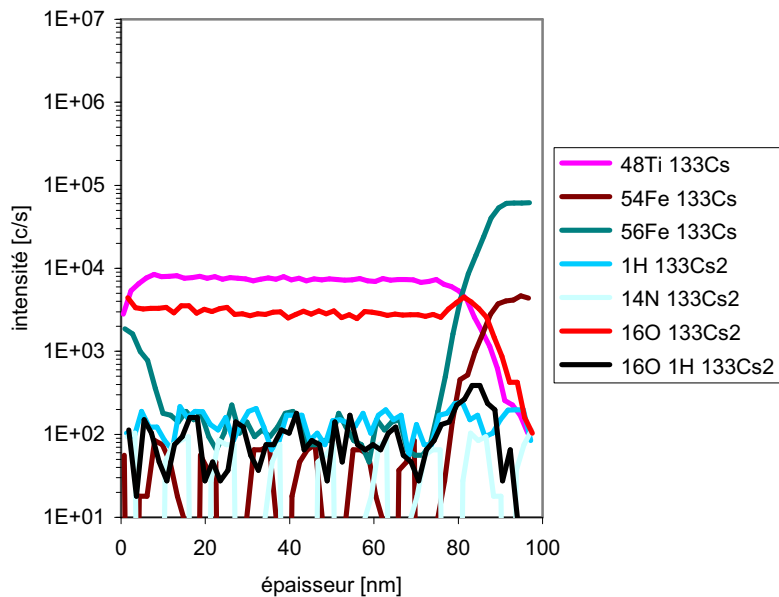


Figure IV-10 : Analyse par SIMS de la teneur en hydrogène d'une couche de  $\text{TiO}_2$  déposée grâce au pilote de laboratoire Plassys (Pl06405)

Le signal relatif à l'hydrogène est relativement élevé sur l'échantillon déposé sur le pilote industriel (voir Figure IV-9) alors que pour l'échantillon déposé sur le pilote Plassys, le signal est très faible (voir Figure IV-10). Cela indique donc que l'échantillon déposé dans le pilote industriel contient de l'hydrogène, ce qui n'est pas le cas de l'échantillon déposé dans le pilote de laboratoire Plassys et explique donc la constante diélectrique plus élevée de la couche déposée sur le pilote industriel. L'analyse SIMS étant une analyse élémentaire, l'hydrogène détecté dans la couche peut être sous la forme d'hydrogène atomique inséré dans la structure, d'hydroxyle ou de molécules d'eau.

En ce qui concerne la provenance de cet hydrogène, il faut rappeler que ces deux types d'échantillons ont tous les deux été déposés par PVD mais en utilisant des bâtis de dépôt différents. Les échantillons potentiellement super-hydrophiles sous UV sont déposés sur le pilote industriel au défilé, tandis que les échantillons non potentiellement super-hydrophiles sont déposés dans un bâti commercial de la marque Plassys (voir Figure IV-11). Le bâti de la marque Plassys comporte un sas permettant d'introduire les substrats dans la chambre de dépôt sans qu'elle n'entre en contact avec l'air extérieur. De plus le système de pompage du pilote Plassys est équipé d'un piège à l'azote liquide afin de pomper la vapeur d'eau éventuellement présente dans l'atmosphère. Le pilote au défilé ne possède pas de tels dispositifs, et la chambre de dépôt est exposée à l'air entre chaque nouveau dépôt.

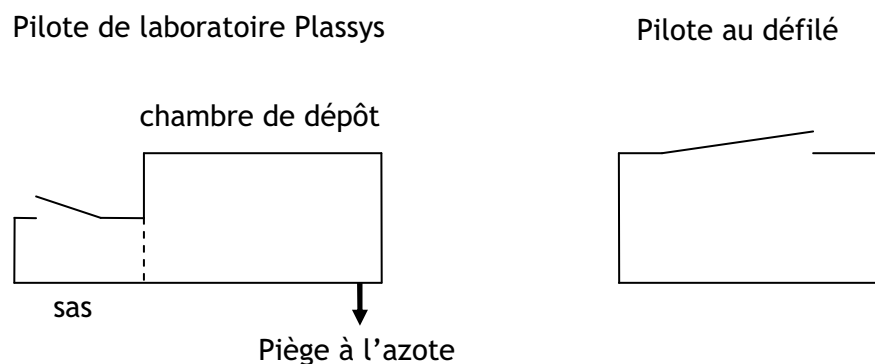


Figure IV-11 : Représentation schématique des bâtis de dépôt utilisés

Ainsi lors des dépôts, il est fort probable que la pression partielle en eau soit supérieure dans le pilote au défilé. Par ionisation de cette vapeur d'eau par le plasma de dépôt, de l'eau, des groupes hydroxyles ou de l'hydrogène est inséré dans les couches déposées dans le bâti au défilé. Du fait du sas d'introduction et du piège

à l'azote, ce phénomène n'a pas lieu lors du dépôt dans le bâti Plassys. Il n'a pas été possible de vérifier cette hypothèse en analysant les atmosphères présentes dans les bâtis (par spectroscopie de masse par exemple). Dans la suite de ce texte, afin de simplifier les dénominations, ces couches seront désignées comme contenant de l'eau, sans que cela préjuge de la nature des espèces induites dans la couche par la présence d'eau dans le plasma.

La valeur élevée de la constante diélectrique des couches étudiées peut être attribuée pour les deux types de couches à la micro-structure, et pour les couches déposées sur le pilote industriel à la présence d'eau, de groupements hydroxyles ou d'hydrogène dans la couche du fait de la présence de vapeur d'eau dans le bâti.

Le circuit équivalent présenté Figure IV-7 comporte deux éléments de type capacitif : un élément à phase constante (CPE), et une capacité qui a été attribuée aux états de surface  $C_{SS}$ . L'évolution en fonction du potentiel de la capacité des états de surface  $C_{SS}$  fait l'objet du paragraphe suivant.

## II.C. Comportement de la capacité des états de surface $C_{SS}$

### 1. Comportement à l'obscurité d'un échantillon potentiellement super-hydrophile

Le tracé de  $\ln(C_{SS})$  en fonction du potentiel appliqué à une couche potentiellement super-hydrophile est présenté Figure IV-12. Cette courbe possède deux caractéristiques majeures (un comportement linéaire de  $\ln(C_{SS})$  en fonction du potentiel appliqué auquel s'ajoute un pic de capacité autour de -0,25 V/ECS) qui sont caractéristiques d'états de surface dont la nature est expliquée ci-dessous.

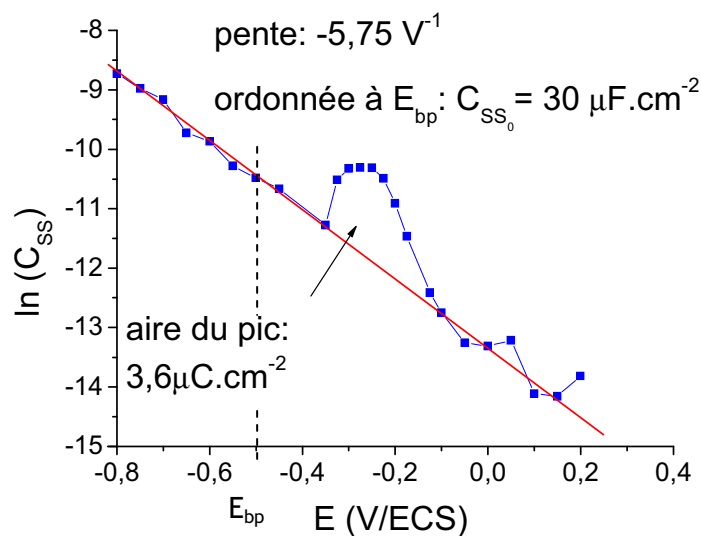


Figure IV-12 : Représentation de  $\ln(C_{SS})$  d'une couche super-hydrophile sous UV en fonction du potentiel appliqué pour des couche de  $TiO_2$  d'épaisseur  $\approx 100$  nm à l'obscurité dans  $Na_2SO_4$  1 mol.L<sup>-1</sup> désaéré

#### a. Etats d'Urbach

La variation de manière exponentielle de la capacité des états de surface avec le potentiel appliqué traduit la distribution exponentielle en énergie des états de surface aussi appelée « distribution d'Urbach » (*Urbach tail*). Ce phénomène est caractéristique des structures nanocristallines [50] ou amorphes, dans lesquelles la micro-structure est à l'origine de nombreux défauts, tel les ions  $Ti^{3+}$  [100].

La variation de la capacité de ces états de surface  $C_{SS}$  en fonction du potentiel appliqué  $E$  suit la loi présentée ci-dessous [47] :

$$C_{SS} = C_{SS_0} \exp\left(-\frac{\alpha e(E_C - E)}{kT}\right) \quad \text{Équation IV-6}$$

Avec :  $\alpha = \frac{kT}{E_0}$

$e$  charge élémentaire (C)

$k$  constante de Boltzmann (eV.K<sup>-1</sup>),  $T$  la température (K)

$E_C$  potentiel du bord de la bande de conduction

$E_0$  étalement en énergie des états de queue d'Urbach

$C_{SS_0}$  la capacité des états de surface en situation de bande plate définie telle que

$$C_{SS_0} = d \frac{\alpha e^2 N_{SS}}{kT}$$

Avec  $d$  l'épaisseur du film (cm) et  $N_{SS}$  la densité d'états de surface (cm<sup>-3</sup>)

Deux informations peuvent être extraites du comportement exponentiel de cette capacité des états de surface : la première liée à la pente de la représentation de  $\ln(C_{SS})=f(E)$ , l'autre à la valeur la capacité des états de surface au potentiel de bande plate,  $C_{SS_0}$ .

#### *i. Pente*

Le paramètre  $\alpha$ , caractéristique de cette distribution exponentielle est inférieur à 1 et prend généralement des valeurs comprises entre 0,3 et 0,5 [47, 51-54]. Ce paramètre est une mesure du degré de désordre du solide étudié : plus  $\alpha$  est faible, plus la distribution d'Urbach des états dans la bande interdite  $E_0$  est étalée et donc plus le solide est désordonné. La Figure IV-12 permet de déterminer une valeur de  $\alpha$  de 0,14. D'après l'Équation IV-6, ceci correspond à un étalement en énergie  $E_0$  de 185 meV. Il est possible d'en déduire que les couches étudiées ici présentent un degré de désordre plus important que celles étudiées dans la littérature.

Néanmoins, le désaccord peut s'expliquer de la manière suivante : pour les potentiels appliqués les plus anodiques (c'est dans cette zone que l'on extrait la valeur de  $\alpha$ ), la capacité des états de surface a des valeurs comparables à la capacité de double couche ( $C_H=50 \mu\text{F.cm}^{-2}$ ). Il n'est donc pas possible de négliger celle-ci. Les deux capacités étant en série, le potentiel appliqué se répartit entre la double couche et la zone de charge d'espace du semi-conducteur. Il y a donc un glissement des bords de bandes, et le potentiel réellement appliqué à la surface de la couche est plus faible que celui imposé. Un ordre de grandeur de la chute de potentiel  $E_{C_H}$  ayant lieu dans la couche de Helmholtz peut être obtenu via la relation suivante :

$$E_{C_H} = \frac{q}{C_H} \quad \text{Équation IV-7}$$

Avec  $q$  la charge apportée à la couche, calculée à chaque potentiel par intégration de la courbe  $C_{SS}(E)$

Il est alors possible de corriger le potentiel à l'interface. Pour les potentiels appliqués les plus élevés la correction est négligeable (quelques millivolts). En revanche ce n'est pas le cas pour les potentiels appliqués les plus faibles (quelques centaines de millivolts pour les potentiels inférieurs à -0,6 V/ECS). Après correction, les variations de  $\ln(C_{SS})$  en fonction du potentiel conservent la même allure, et le coefficient  $\alpha$  qui en est extrait est alors de 0,26, ce qui est toujours plus faible que les valeurs publiées mais dans des ordres de grandeur comparables.

*ii. Capacité des états de surface au potentiel de bande plate,  $C_{SS_0}$*

La valeur de  $C_{SS}$  au potentiel de bande plate donne une densité d'états de surface  $N_{SS}$  de  $2\text{-}3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  (suivant la valeur de  $\alpha$ ) soit une densité surfacique de  $2\text{-}3 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ . Cette valeur est similaire à celle obtenue par Fabregat-Santiago et coll. [47] et Redmond et coll. [42] pour des films de  $\text{TiO}_2$  nano-poreux.

*b. Etats de surface localisés*

La représentation des variations de  $\ln(C_{SS})$  en fonction du potentiel (Figure IV-12) présente un pic situé autour de -0,25 /ECS. Ce pic correspond à des états de surface « mono-énergétiques » situés dans la bande interdite. Ce type d'états est fréquemment remarqué sur le  $\text{TiO}_2$  nano-structuré [101]. Après soustraction de la distribution exponentielle, suivie de l'intégration du pic résiduel, il est possible d'accéder à la capacité liée au remplissage de ces états de surface. L'intégration de cette représentation de  $C(E)$  donne accès à la charge de ces états, ( $3,6 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) ce qui équivaut à une densité surfacique d'états de  $2,3 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ , soit une densité volumique de  $2,3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ . On peut noter que les densités d'état de répartition exponentielle et les densités d'états mono-énergétiques sont du même ordre de grandeur, même si *a priori* la nature chimique des deux types d'états est différente.

Comme cela a été mentionné au paragraphe a.i., la valeur de la capacité d'états de surface (qu'il s'agisse des états distribués ou mono-énergétiques) varie entre 10 et  $100 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$  pour des potentiels inférieurs à -0,2 V/ECS (voir Figure IV-12). Autrement dit, les valeurs de capacité des états de surface deviennent alors comparables à celle de la double couche de Helmholtz, qui n'est alors plus négligeable dans le calcul de la capacité interfaciale. Une polarisation cathodique se



répartit alors entre la zone de charge d'espace et la double couche, ce qui se traduit en général par un glissement de la bande de conduction vers des valeurs plus négatives [102]. Dans le cas présent, un tel glissement ne se manifeste pas dans la zone linéaire des diagrammes de Mott-Schottky (Figure IV-8) et sera rediscuté dans le chapitre VI.

## 2. Couche NON super-hydrophile sous UV

Le tracé de  $\ln(C_{ss})$  en fonction du potentiel appliqué à une couche non-super-hydrophile sous UV est présenté Figure IV-13.

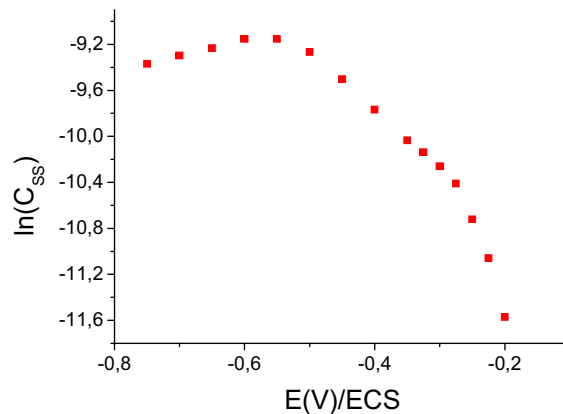


Figure IV-13 : Représentation de  $\ln(C_{ss})$  d'une couche NON super-hydrophile sous UV en fonction du potentiel appliqué pour des couche de  $TiO_2$  d'épaisseur  $\approx 100$  nm à l'obscurité dans  $Na_2SO_4$   $1 \text{ mol.L}^{-1}$  désaéré

La capacité des états de surface d'une couche NON super-hydrophile sous UV ne suit pas les mêmes variations que celle d'une couche super-hydrophile sous UV, puisque les états de surface ne suivent pas une distribution exponentielle bien que la structure présente la même structure nano-colonnaire.

Les états de surface d'une couche super-hydrophile sous UV combinent donc deux types d'états de surface, les états de distributions d'Urbach, qui représentent une distribution exponentielle en énergie et des états mono-énergétiques, situés vers  $-0,25$  /ECS, soit environ  $0,25$  V en dessous du bord de la bande de conduction. Au contraire, la couche non super-hydrophile ne présente pas ces caractéristiques.

### II.D. Effet de l'oxygène sur les états de surface

Des expériences complémentaires (non présentées) montrent que la présence ou non d'oxygène dans la solution n'a pas d'effet sur les grandeurs mesurées.

## II.E. Conclusion

L'étude des propriétés semi-conductrices de couches de  $\text{TiO}_2$  à l'obscurité a permis de distinguer quelques caractéristiques spécifiques aux échantillons super-hydrophiles sous UV. Ceux-ci présentent une constante diélectrique élevée ( $\approx 400$ ). On parle alors de « capacité chimique » par opposition à la capacité diélectrique. En outre il semblerait que la distribution énergétique des états dans le *gap* ne soit pas la même pour les deux échantillons : elle est exponentielle (avec un état mono-énergétique) pour les échantillons potentiellement super-hydrophiles alors qu'elle ne l'est pas pour des échantillons non potentiellement super-hydrophiles. Cette différence de distribution pourrait être à l'origine de la différence de comportement sous UV des couches de  $\text{TiO}_2$  bien qu'elles présentent toutes deux un aspect nano-colonnaire. L'étude des caractéristiques semi-conductrices (à l'obscurité) des couches de  $\text{TiO}_2$  préalablement exposées aux UV permettra de spécifier l'effet de l'exposition UV sur les films minces de  $\text{TiO}_2$  et plus particulièrement ses propriétés électrochimiques.



## Chapitre V : Etude des modifications induites par l'exposition UV

L'étude des propriétés électrochimiques des couches réalisée au chapitre précédent a permis de déterminer les caractéristiques semi-conductrices et diélectriques des couches de  $\text{TiO}_2$ . Dans ce chapitre, l'effet de l'exposition UV sur le comportement électrochimique des couches de  $\text{TiO}_2$  est étudié, avec toujours comme objectif de comprendre le phénomène de la super-hydrophilie photo-induite. A cet effet, l'étude est effectuée sur les deux jeux de couches de  $\text{TiO}_2$  à notre disposition, les unes étant potentiellement super-hydrophiles, les autres non. Dans un premier temps, le comportement électrochimique des couches est déterminé sous exposition UV. Dans un second temps, l'échantillon est d'abord exposé aux UV pendant une durée déterminée puis ce n'est qu'après retour à l'obscurité que la caractérisation électrochimique est réalisée. Ceci permet de mettre en évidence les modifications internes de la couche provoquées de manière durable par l'exposition lumineuse.

### I. Résultats préliminaires

#### I.A. Choix des conditions de travail

##### 1. Electrolyte

Toutes les études qui suivent ont été réalisées dans les mêmes conditions que dans le chapitre précédent, c'est-à-dire à un pH proche de la neutralité dans un électrolyte ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$  1 mol.L<sup>-1</sup>) désaéré afin de s'affranchir de toute interférence avec la réponse électrochimique de l'oxygène dissous, et à la température ambiante.

##### 2. L'exposition lumineuse

Toutes les mesures (sauf celles du photo-courant et du potentiel sous éclairage) ont été effectuées à l'obscurité afin d'étudier les modifications durables induites par l'exposition UV. Les expositions UV ont été réalisées *in situ*, c'est-à-dire dans l'électrolyte désaéré. L'intensité lumineuse n'a pas été quantifiée mais toutes les mesures ont été faites en utilisant la même intensité et les mêmes réglages de la lampe UV (lampe HPR 125 W (Philips), domaine spectral : 300 nm-400nm ).

### **I.B. Résultat préliminaire : hydrophilie et présence d'oxygène**

Des résultats contradictoires existent dans la littérature concernant le rôle de l'oxygène dissous dans la possibilité de générer une surface super-hydrophile [23, 31]. Nous avons vérifié préalablement qu'un échantillon de  $\text{TiO}_2$  super-hydrophile sous UV à l'air le devient aussi lorsque l'exposition lumineuse est réalisée en milieu désaéré. Il est donc légitime d'étudier les modifications induites par l'exposition UV en milieu désaéré pour comprendre la super-hydrophilie photo-induite.

### **I.C. Démarche**

Des essais comparatifs ont été menés systématiquement sur deux types de couches de  $\text{TiO}_2$ . Le premier type d'échantillon est potentiellement super-hydrophile sous UV (couches déposées sur le pilote industriel) et est désigné dans la suite de ce travail par échantillon super-hydrophile. Le deuxième type d'échantillon ne devient pas super-hydrophile sous UV (couches déposées sur le pilote de laboratoire Plassys), et est désigné dans la suite comme non super-hydrophile.

Différentes mesures de nature électrochimique ont été effectuées sur ces électrodes de  $\text{TiO}_2$  afin de comprendre le rôle de l'exposition UV sur leurs caractéristiques. Tout d'abord, le comportement des couches sous exposition UV a été étudié via deux grandeurs : le photo-courant et le potentiel sous éclairage. Nous nous sommes ensuite intéressés au comportement des couches à l'obscurité après exposition UV, via des courbes  $I(E)$ , des mesures de potentiel libre et des représentations de type Mott-Schottky afin de quantifier les effets durables induits par l'exposition UV.

## II. Comportement électrochimique sous exposition lumineuse

### II.A. Le potentiel sous éclairage

#### 1. Valeur du potentiel sous éclairage

Comme présenté au chapitre II, l'exposition d'un semi-conducteur de type n à une source lumineuse telle que  $h\nu \geq E_g$  entraîne le déplacement du niveau de Fermi vers des valeurs plus négatives. En conséquence, le potentiel mesuré à la surface d'une électrode exposée à une source lumineuse d'énergie supérieure au gap  $\text{TiO}_2$  diminue.

La Figure V-1 présente l'évolution du potentiel à la surface d'échantillons de  $\text{TiO}_2$  d'épaisseur 100 nm, l'un super-hydrophile, l'autre non super-hydrophile. Pour ces deux échantillons, le potentiel libre à l'obscurité est voisin de -0,1 V/ECS. Sous l'effet d'une exposition lumineuse adéquate et de même intensité, leur potentiel décroît en accord avec le comportement théorique décrit ci-dessus. Le potentiel sous exposition lumineuse est de -0,7 V/ECS pour l'échantillon super-hydrophile et -0,4 V/ECS pour l'échantillon non super-hydrophile. Sur le graphe est aussi représenté le potentiel de bande plate des films (les valeurs déterminées dans le chapitre précédent sont toutes deux voisines de -0,5 V/ECS).

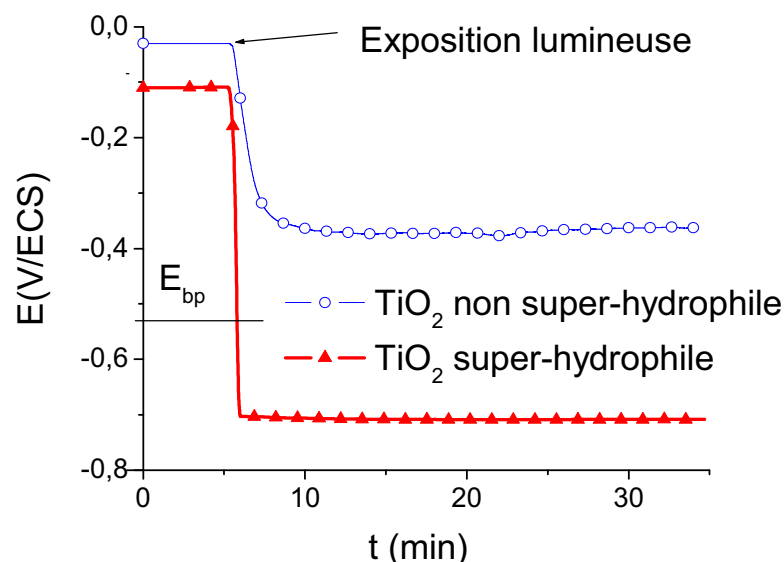


Figure V-1 : Evolution du potentiel libre sous exposition UV de deux couches de  $\text{TiO}_2$  d'épaisseur 100 nm (Pi070402 et PI06405) dans  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  1 mol.L<sup>-1</sup> désaéré

Le potentiel libre sous exposition lumineuse d'un échantillon non super-hydrophile est situé dans le gap. En revanche, dans le cas d'un échantillon super-hydrophile, celui-ci est plus négatif et est alors situé dans la bande de conduction. Comme il a été rappelé précédemment, le niveau de Fermi est lié à la quantité d'électrons dans la bande de conduction (voir chapitre II). Un déplacement du niveau de Fermi vers des valeurs plus négatives dans le cas de l'échantillon super-hydrophile traduit la présence d'une quantité d'électrons plus élevée (soit dans la bande de conduction, soit dans les états de surface), en comparaison avec l'échantillon non super-hydrophile. Ceci peut être attribué à une vitesse de recombinaison des porteurs de charge plus importante dans une couche non super-hydrophile que dans une couche super-hydrophile.

Si l'on compare la valeur du potentiel sous éclaircissement ( $-0,7 \text{ V/ECS}$ ) à celle du potentiel de bande plate déterminée précédemment ( $-0,52 \text{ V/ECS}$ ), une contradiction apparaît, le potentiel sous éclaircissement ne pouvant pas en théorie être inférieur au potentiel de bande plate. Néanmoins, pour des potentiels inférieurs à  $-0,2 \text{ V/ECS}$ , la capacité des états de surface prend des valeurs comprises entre 10 et  $100 \mu\text{F.cm}^{-2}$  (voir chapitre IV), c'est-à-dire des valeurs comparables à celle de la capacité de double couche. Le potentiel se répartit alors entre la couche de  $\text{TiO}_2$  et la double couche, provoquant un ancrage du niveau de Fermi au niveau des états de surface et un glissement du bord de la bande de conduction vers des potentiels plus négatifs [102].

Sous éclaircissement, le potentiel de la couche potentiellement super-hydrophile est ancré sur des états de surface

### 2. Relaxation du potentiel après arrêt de l'éclaircissement

La relaxation à l'obscurité du potentiel de repos des couches de  $\text{TiO}_2$  suite à une exposition lumineuse est présentée Figure V-2. La durée de vie d'une paire électron trou étant courte ( $\ll 1 \text{ s}$ , [1]), on s'attend à ce que le potentiel libre des couches de  $\text{TiO}_2$  retrouve rapidement son niveau initial après arrêt de l'exposition lumineuse.

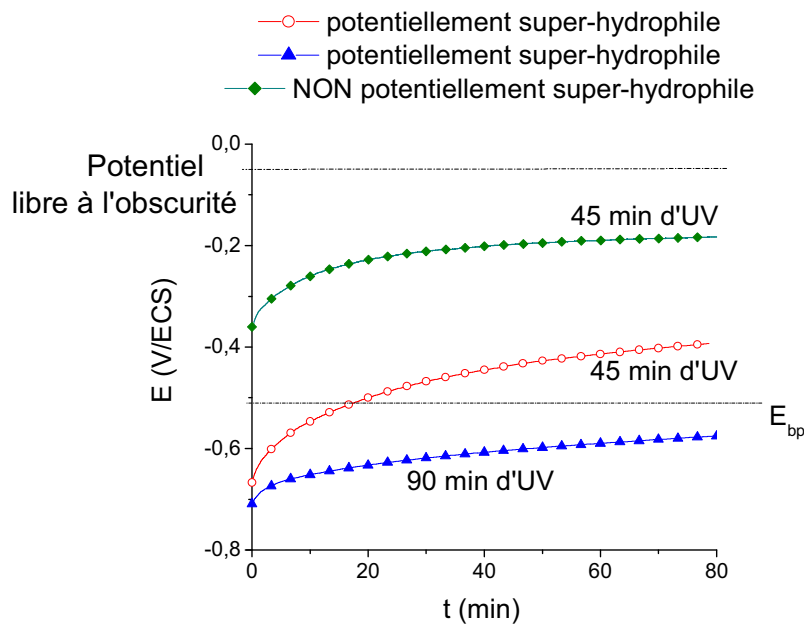


Figure V-2 : Relaxation à l'obscurité après exposition UV du potentiel libre de couches de  $\text{TiO}_2$  (Pi070402 et Pi06405) dans  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $1 \text{ mol.L}^{-1}$  désaéré

Lors de l'arrêt de l'exposition UV, le potentiel libre de la couche non super-hydrophile retrouve une valeur voisine de sa valeur initiale : après 80 minutes de stockage à l'obscurité, le potentiel atteint par cette couche est de l'ordre de  $-0,2 \text{ V/ECS}$ , valeur peu éloignée du potentiel libre de cette couche avant exposition UV ( $-0,1 \text{ V/ECS}$ ). Le comportement d'une couche super-hydrophile sous UV est tout autre. Ainsi, après plus d'une heure de repos à l'obscurité, le potentiel libre d'une couche super-hydrophile sous UV est de  $-0,4 \text{ V/ECS}$  si la couche a été exposée 45 minutes aux UV, et  $-0,6 \text{ V/ECS}$  si la couche a été exposée 90 minutes aux UV. Plus l'exposition UV est longue, plus les modifications induites par l'exposition UV sont importantes et durables. Le comportement est donc similaire à celui observé pour la super-hydrophilie photo-induite dans le chapitre III. En effet, plus l'exposition UV est longue, plus l'hydrophilie photo-induite des couches est durable, ce qui semble suggérer un lien entre les modifications internes de la couche caractérisée par électrochimie et les propriétés de surface telles la super-hydrophilie photo-induite.

L'évolution du potentiel libre à l'obscurité après exposition UV suggère un lien entre les modifications internes détectées par l'électrochimie et les propriétés de surface des couches.



## II.B. Le photo-courant

Le  $\text{TiO}_2$  est un semi-conducteur de type n. D'après l'étude électrochimique menée au chapitre IV, le potentiel de bande plate des couches étudiées dans  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  1 M est voisin de -0,5 V/ECS. Conformément à ce qui a été expliqué dans le chapitre I, si l'électrode est polarisée sous exposition lumineuse (telle que  $\frac{hc}{\lambda} \geq E_g$ ) à des potentiels supérieurs au potentiel de bande plate (par exemple +0,4 V/ECS), un courant anodique, le photo-courant, apparaît à la surface de l'électrode. Il est possible de le mesurer sur les courbes de voltampérométrie  $I(E)$  ou en appliquant un échelon de potentiel.

### 1. Variation du photo-courant en fonction du potentiel

La Figure V-3 présente les courbes  $I(E)$  de couches de  $\text{TiO}_2$  (l'une super-hydrophile, l'autre non) de même épaisseur (environ 100 nm) obtenues sous exposition lumineuse dans un milieu désaéré. La valeur du photo-courant est proportionnelle à la vitesse de la réaction anodique c'est-à-dire à la vitesse de consommation des trous à la surface du semi-conducteur par une réaction d'oxydation (du solvant ou de la surface du semi-conducteur) [102].

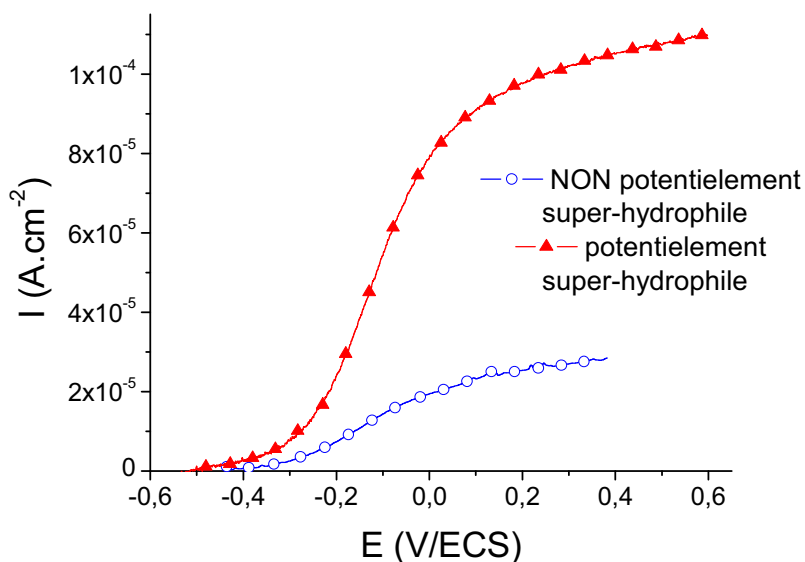


Figure V-3 : Courbes  $I(E)$  de couches de  $\text{TiO}_2$  (Pi070402 et PI06405) dans  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  1 mol.L<sup>-1</sup> désaéré,  $v_{bal} = 5 \text{ mV.s}^{-1}$

Ces courbes peuvent être décomposées en trois zones de potentiels :

- Pour des valeurs de potentiels inférieures à  $-0,3$  V/ECS, quasiment aucun courant n'est détecté.
- Dans le domaine de potentiels compris entre  $-0,3$  V/ECS et  $0,1$  V/ECS, le courant augmente. Cette zone correspond à l'augmentation progressive de la largeur de la zone de charge d'espace, qui, comme on l'a vu au chapitre IV, devient égale à l'épaisseur de la couche pour un potentiel voisin de  $0,1$  V/ECS.
- Pour des potentiels supérieurs à  $0,1$  V/ECS, la courbe comporte un quasi plateau avec une pente faible correspondant à une résistance de  $40 \text{ k}\Omega.\text{cm}^2$  et ce pour les deux couches étudiées. Ce plateau est en général attribué à la limitation du photo-courant par l'intensité de l'éclairement. Mais dans le cas présent, il peut aussi être attribué à l'égalité entre épaisseur de zone de charge d'espace et épaisseur de la couche dans ce domaine de potentiel. On constate que les valeurs de courants caractéristiques du plateau sont plus élevées pour une couche potentiellement super-hydrophile que pour une couche non potentiellement super-hydrophile, ce qui confirme l'hypothèse énoncée précédemment selon laquelle il y a moins de recombinaison dans une couche potentiellement super-hydrophile que dans une couche non potentiellement super-hydrophile.

## 2. Courbes transitoires sous exposition UV

Pour des potentiels de polarisation supérieurs à 0,1 V/ECS, le photo-courant atteint donc une valeur quasi-constante. La Figure V-4 présente les courbes transitoires  $I(t)$  sous exposition lumineuse de ces couches polarisées à 0,4 V/ECS, l'une étant potentiellement super-hydrophile sous UV, l'autre non.

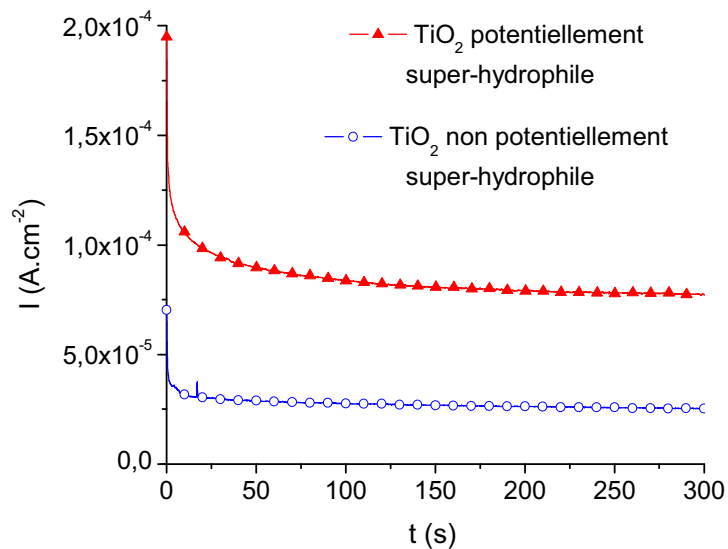


Figure V-4 : Courbes  $I(t)$  des couches de  $\text{TiO}_2$  (Pi070402 et Pi06405) polarisée à 0,4V/ECS

Ces deux courbes présentent une décroissance de type exponentielle du photo-courant, attribuée à des recombinaisons entre les trous photo-générés et les électrons de la bande de conduction [103]. Après environ 100 secondes, un régime stationnaire est atteint, le photo-courant est alors d'environ  $80 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  pour un échantillon super-hydrophile,  $30 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  pour un échantillon non potentiellement super-hydrophile sous UV, ce qui confirme les valeurs obtenues au paragraphe précédent. L'activité photo-catalytique et bactéricide étant liée aux paires électrons trous créés, la valeur plus élevée du photo-courant pour les couches déposées sur le pilote industriel est cohérente avec les meilleurs résultats photo-catalytiques et bactéricides de ces couches comparées à celles déposée à l'aide du pilote de laboratoire Plassys.

L'étude du photo-courant confirme les meilleures propriétés photo-catalytiques des couches potentiellement super-hydrophiles.

### II.C. Effet de la durée de l'exposition UV sur le photo-courant

Une étude de l'évolution du photo-courant avec le temps d'exposition UV a été réalisée sur une couche super-hydrophile. A cet effet, des mesures de courant transitoire ont été effectuées après des expositions UV de différentes durées (entre 5 minutes et 20 heures). Entre chaque mesure de photo-courant, l'échantillon est laissé au repos sous exposition lumineuse. A titre d'exemple, trois de ces courbes sont présentées sur la Figure V-5 (à l'état « initial » (après 5 min d'exposition UV), après 4h d'exposition UV et après 20h d'exposition UV).

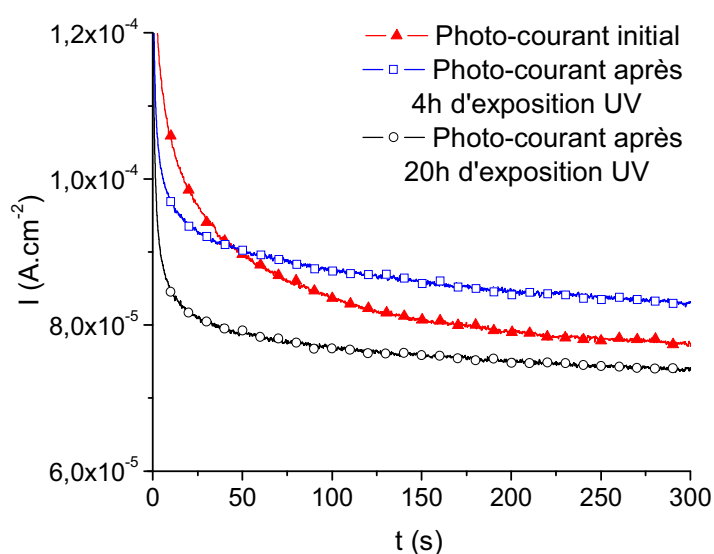


Figure V-5 : Photo-courants à 0,4V/ECS dans Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 mol.L<sup>-1</sup> désaéré de couches de TiO<sub>2</sub> (Pi070402) - le photo-courant initial est mesuré après 5 min d'exposition UV au potentiel libre

Ces courbes présentent une décroissance exponentielle pendant une cinquantaine de secondes, suivi d'un palier stationnaire similaire à celui présenté au paragraphe précédent. Néanmoins, la valeur du photo-courant « stationnaire » dépend de la durée d'exposition UV préalable : après 4 h d'exposition UV, le photo-courant (84 μA.cm<sup>-2</sup>) est plus élevé qu'à l'état initial (78 μA.cm<sup>-2</sup>), tandis qu'après 20 h d'exposition lumineuse, la valeur atteinte est plus faible (74 μA.cm<sup>-2</sup>) (voir Figure V-5).

L'évolution du photo-courant « stationnaire » en fonction de la durée d'exposition UV pour l'ensemble des essais est présentée Figure V-6. Cette courbe peut être divisée en trois domaines :

- pour des durées d'exposition UV inférieures à 3 h, une durée d'exposition UV croissante augmente le photo-courant (+8% pour 3 h d'exposition UV).
- pour des durées d'exposition comprises entre 3 h et 7 h d'exposition UV, la courbe atteint un plateau, et une durée d'exposition UV croissante ne change pas la valeur du photo-courant.
- pour des durées d'exposition UV supérieures à 7 h, le photo-courant diminue avec une durée d'exposition UV croissante, allant même jusqu'à atteindre des valeurs inférieures à la valeur initiale après 15 h d'exposition UV. Ainsi, au terme de l'expérience représentée sur la Figure V-6 (20 h d'exposition UV), le photo-courant a diminué de 5% par rapport à sa valeur initiale.

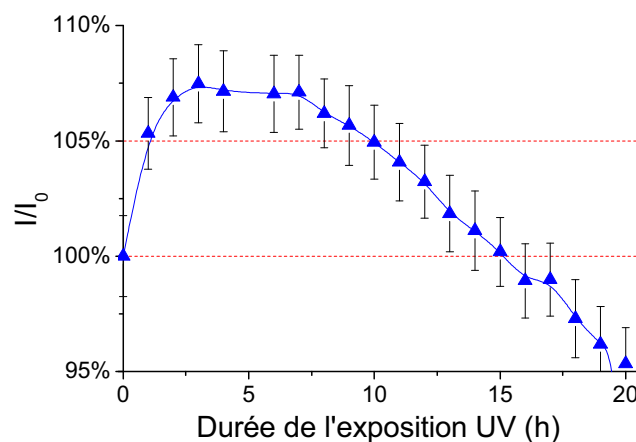


Figure V-6 : Evolution du photo-courant  $I$  en fonction de la durée d'exposition UV.  
 $I_0$  : photo-courant « initial ». Les valeurs de photo-courant utilisées sont les moyennes du photo-courant durant les 30 dernières secondes des courbes représentées Figure V-5.

Cette évolution du photo-courant avec une durée d'exposition UV croissante peut dans un premier temps être vue comme une « activation » de la couche étudiée sous l'effet des UV (<4 h), suivie d'une désactivation progressive pour des durées supérieures. Ce comportement est différent de celui de la super-hydrophilie photo-induite puisqu'une exposition UV prolongée ancre dans la couche les modifications responsables de la super-hydrophilie photo-induite (voir chapitre III). Les deux phénomènes ne sont donc pas directement corrélés même si le photo-courant le plus élevé est mesuré pour la couche potentiellement super-hydrophile.

On observe une activation suivie d'une désactivation de la couche sous l'effet de l'exposition UV.

### III. Effet des UV sur les caractéristiques diélectriques et semi-conductrices des couches de $TiO_2$

#### III.A. Représentations de Mott-Schottky

Les représentations de Mott-Schottky ont été tracées à partir des diagrammes de Nyquist réalisés à l'obscurité sur des couches préalablement exposées aux UV suivant les deux protocoles évoqués dans le chapitre précédent (voir Figure V-7).

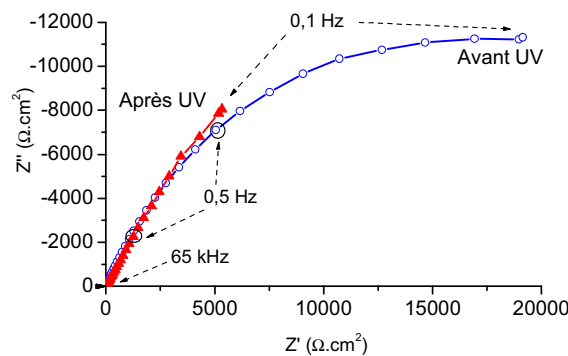


Figure V-7 : Diagrammes de Nyquist obtenus à l'obscurité sur une couche de  $TiO_2$  super-hydrophile (Pi070402) avant et après exposition UV  $Na_2SO_4$  1 mol.L<sup>-1</sup> désaéré,  $E = -0,2$  V/ECS

Le circuit équivalent utilisé pour décrire le comportement électrochimique de la couche est le même que celui utilisé avant exposition UV, rappelé dans la Figure V-8 .

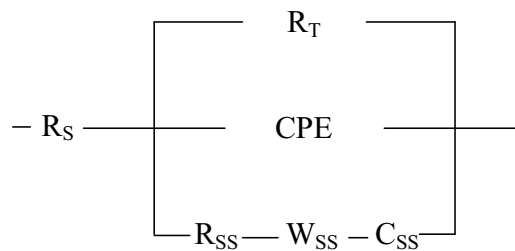


Figure V-8 : Circuit équivalent utilisé pour les mesures d'impédance des couches de  $TiO_2$

Le comportement de la couche étant décrit par un élément à phase constante, la même approche que celle décrite dans le chapitre précédent est utilisée : une capacité équivalente au CPE est calculée grâce à la formule établie par Brug et coll. [63] (voir équation IV-3).

### III.B. Caractéristiques des couches de $\text{TiO}_2$ après exposition UV déterminées par la méthode à fréquence variable

#### 1. Couche super-hydrophile sous UV

La Figure V-9 présente les diagrammes de Mott-Schottky tracés à l'obscurité avant et après exposition lumineuse (d'une durée de 3 heures) d'une couche de  $\text{TiO}_2$  d'épaisseur 145 nm.

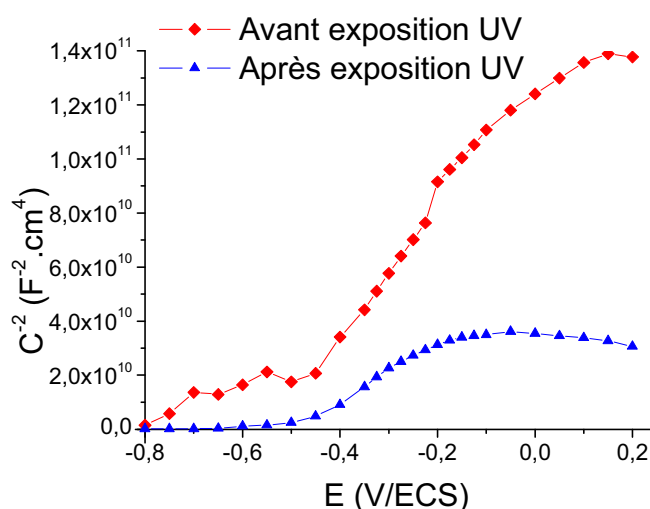


Figure V-9 : Représentations de Mott-Schottky d'une couche de  $\text{TiO}_2$  super-hydrophile sous UV (Pi070405, épaisseur 145 nm) à l'obscurité avant et après exposition UV (3h) dans  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  1 mol.L<sup>-1</sup> désaéré

Après exposition lumineuse, la représentation de Mott-Schottky présente un domaine linéaire (entre -0,15 V/ECS et -0,5 V/ECS) correspondant à l'appauvrissement en charge de la zone de charge d'espace du semi-conducteur sous l'effet d'une polarisation de plus en plus cathodique. Les valeurs de la constante diélectrique  $\epsilon_r$  et de la densité de donneurs  $N$  sont présentées dans le Tableau V-1 pour des couches d'épaisseur 105 nm et 145 nm. Ces valeurs ont été calculées en utilisant l'approche développée au chapitre IV.

Tableau V-1 : Récapitulatif des valeurs de  $N$ ,  $\epsilon_r$  et  $E_{bp}$  avant et après exposition UV pour des échantillons d'épaisseurs 145 nm et 105 nm

Epaisseur	Conditions de mesure	$\epsilon_r$	$N$ (cm <sup>-3</sup> )	$E_{bp}$ (V/ECS)
105 nm Pi070402	Avant exposition UV	360	$1,7 \times 10^{18}$	-0,52
	Après exposition UV	620	$4,7 \times 10^{18}$	-0,56
145 nm Pi070405	Avant exposition UV	440	$1,4 \times 10^{18}$	-0,51
	Après exposition UV	870	$1,6 \times 10^{18}$	-0,50

Le potentiel de bande plate varie peu suite à l'exposition UV, restant voisin de -0,5 V/ECS. Sous l'effet de l'exposition UV, la densité de donneurs des deux échantillons garde un ordre de grandeur constant (les évolutions observées sont comparables à l'incertitude sur la valeur de la densité de porteurs). Le résultat le plus marquant est l'augmentation suite à l'exposition UV de la constante diélectrique, quasiment multipliée par deux pour les deux échantillons.

Suite à l'exposition UV, la constante diélectrique des couches potentiellement super-hydrophiles augmente.



## 2. Couches non super-hydrophiles sous UV

La Figure V-10 présente les représentations de Mott-Schottky d'une couche de  $\text{TiO}_2$  non super-hydrophile sous UV, avant et après exposition UV.

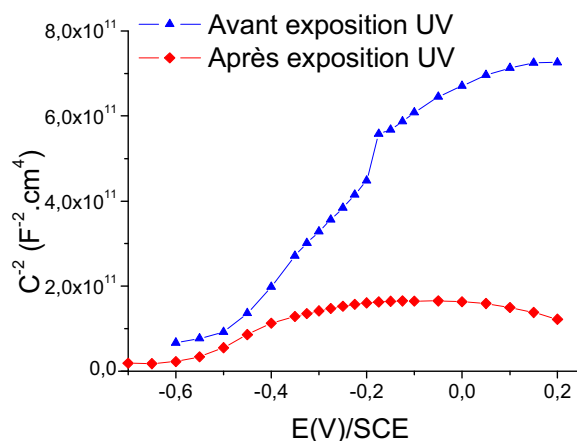


Figure V-10 : Représentations de Mott-Schottky d'une couche de  $\text{TiO}_2$  non super-hydrophile sous UV (PI06405, épaisseur 105 nm) à l'obscurité avant et après exposition UV (3h) dans  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  1 mol.L<sup>-1</sup> désaéré

En suivant l'approche développée au chapitre précédent, l'utilisation du schéma équivalent de la Figure V-8 permet de déterminer les valeurs de  $\epsilon_r$ , N et  $E_{bp}$  (voir Tableau V-2).

Tableau V-2 : Récapitulatif des valeurs de N,  $\epsilon_r$  et  $E_{bp}$  avant et après exposition UV - Données extraites des représentations de Mott-Schottky présentées Figure V-9

	$\epsilon_r$	N (cm <sup>-3</sup> )	$E_{bp}$ (V/ECS)
Avant exposition UV	140	$8,6 \times 10^{17}$	-0,56
Après exposition UV	280	$1,1 \times 10^{18}$	-0,60

Le comportement observé pour les couches de  $\text{TiO}_2$  non super-hydrophiles sous UV est semblable à celui observé pour les couches super-hydrophiles sous exposition UV : suite à l'exposition UV, la constante diélectrique est multipliée par deux alors que la densité de porteurs garde le même ordre de grandeur.

Suite à l'exposition UV, la constante diélectrique des couches potentiellement super-hydrophiles augmente. Mais les valeurs absolues de  $\epsilon_r$  mesurées dans le cas des couches non super-hydrophiles sont toujours de l'ordre de 2 fois plus faibles que dans le cas des couches super-hydrophiles.

### III.C. Etude de l'évolution de la constante diélectrique en fonction de divers paramètres

#### 1. Comparaison des méthodes à fréquence unique et à fréquence variable

La procédure utilisée précédemment (tracés de diagramme de Nyquist à différents potentiels) n'est pas la méthode la plus communément utilisée pour réaliser des diagrammes de type Mott-Schottky. En effet, la plupart des auteurs [3, 55-58] réalisent des mesures d'impédance à une fréquence donnée en balayant un domaine de potentiel. Ces mesures sont en général effectuées à haute fréquence (ex. :  $f = 10$  kHz) afin de pouvoir négliger la capacité de double couche. Le circuit équivalent représentant le comportement de la zone de charge d'espace est alors un circuit R-C série simple. Ce type de mesure présente l'avantage d'être plus simple et plus court à mettre en œuvre que la méthode développée précédemment. Dans notre cas, cette dernière méthode est aussi moins rigoureuse car le circuit équivalent de la couche est beaucoup plus complexe qu'un simple circuit R-C série. Le but de ce paragraphe est de comparer ces deux méthodes afin de déterminer si la méthode à une fréquence peut être utilisée en première approximation pour caractériser les couches de  $\text{TiO}_2$ .

Un diagramme de Mott-Schottky ( $f = 10$  kHz,  $v_{\text{bal}} = 5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ) a été réalisé dans les mêmes conditions expérimentales que précédemment (à l'obscurité dans  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) sur deux couches de  $\text{TiO}_2$  d'épaisseur voisine de 100 nm, l'une potentiellement super-hydrophile l'autre non (voir Figure V-11).

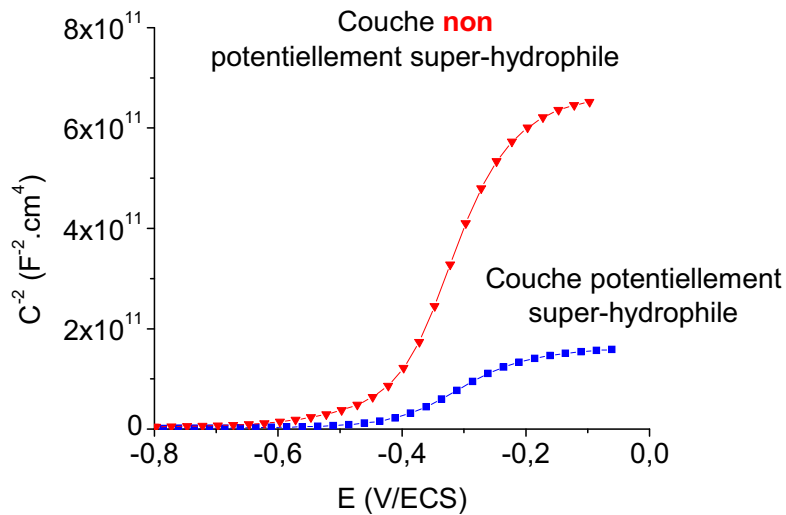


Figure V-11 : Représentations de Mott-Schottky ( $f = 10 \text{ kHz}$ ,  $v_{bal} = 5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ) de couches de  $\text{TiO}_2$  d'épaisseur  $\approx 100 \text{ nm}$  (Pi070402) à l'obscurité dans  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  interface assimilée à un circuit R-C série

Pour les deux couches étudiées la relation de Mott-Schottky est vérifiée dans un domaine de potentiels compris entre -0,2 et -0,4 V/ECS. Les valeurs extraites de cette représentation sont résumées dans le Tableau V-3 ci-dessous et sont à comparer avec les résultats obtenus à fréquence variable.

Tableau V-3 : Récapitulatif des valeurs de  $N$ ,  $\epsilon_r$  et  $E_{bp}$  déterminées par la méthode à fréquence variable et par la méthode à fréquence constante (le comportement de la couche étant approximé par un circuit RC)

Nature de la couche		Méthode à fréquence constante ( $f=10 \text{ kHz}$ )			Méthode à fréquence variable, point par point		
		$\epsilon_r$	$N \text{ (cm}^{-3}\text{)}$	$E_{bp} \text{ (V/ECS)}$	$\epsilon_r$	$N \text{ (cm}^{-3}\text{)}$	$E_{bp} \text{ (V/ECS)}$
super-hydrophile sous UV (ep. 105 nm) Pi070402	Avant UV	310	$7,7 \times 10^{17}$	-0,45	360	$1,7 \times 10^{18}$	-0,52
	Après UV	720	$4,1 \times 10^{18}$	-0,48	620	$4,7 \times 10^{18}$	-0,56
NON super-hydrophile sous UV (ep. 100 nm) PI06405	Avant UV	140	$3,5 \times 10^{17}$	-0,42	140	$8,6 \times 10^{17}$	-0,56
	Après UV	390	$6,5 \times 10^{17}$	-0,45	280	$1,1 \times 10^{18}$	-0,60

Pour les deux échantillons, les deux méthodes détectent une évolution de la densité de porteurs après exposition UV. D'une manière générale, la méthode à une fréquence donne des valeurs plus faibles que la mesure point par point. Les valeurs de potentiels de bande plate  $E_{dp}$  obtenues par la méthode à une fréquence sont plus élevées d'environ 100 mV que celles obtenues par la méthode point par point. Ces différences entre les résultats obtenus par les deux méthodes mentionnées sont dues à la diversité des modèles utilisés comme montré par Radecka et coll. [60]. Néanmoins, ici, les valeurs de la constante diélectrique ne sont que peu sensibles à la méthode de mesure employée. Ainsi, la constante diélectrique d'un échantillon non potentiellement super-hydrophile sous UV est de 140 quelle que soit la méthode de mesure utilisée tandis qu'elle est supérieure à 300 pour des mesures réalisées sur un échantillon potentiellement super-hydrophile ( $\epsilon_r = 310$  ou  $\epsilon_r = 360$  suivant la méthode). Après exposition UV, l'évolution des valeurs de constante diélectrique est comparable, puisqu'elle est multipliée par deux dans l'étude menée à fréquence variable et multipliée par 2,5 par la méthode à fréquence fixe.

L'augmentation de la constante diélectrique suite à l'exposition UV étant la manifestation la plus frappante des modifications générées par l'exposition UV, nous nous intéresserons en premier lieu à cette valeur. La méthode à fréquence constante étant plus rapide et donnant des résultats satisfaisants en ce qui concerne la constante diélectrique, c'est cette méthode qui est choisie pour comparer le comportement de couches d'épaisseurs variables ou faire un suivi dans le temps de la constante diélectrique.

En ce qui concerne la valeur de la constante diélectrique, les deux méthodes (mesure à fréquence variable et mesure à fréquence constante) donnent des résultats comparables.
---

## 2. Effet de l'épaisseur du film sur la variation de la constante diélectrique

Les valeurs de constante diélectrique ont été déterminées par analyse de Mott-Schottky (méthode à une fréquence) avant et après exposition UV pour des couches d'épaisseurs comprises entre 30 nm et 145 nm (voir Tableau V-4). Dans ce tableau sont également rappelées les caractéristiques de la couche non super-hydrophile sous UV (Plassys).

*Tableau V-4 : Récapitulatif des évolutions de la constante diélectrique du TiO<sub>2</sub> d'épaisseurs variables déterminée par la méthode à une fréquence (10 kHz) - Couches déposées sur le pilote au défilé et sur le pilote de laboratoire*

Couche	Epaisseur (nm)	$\epsilon_r$ avant exposition UV	$\epsilon_r$ après exposition UV
Pi070410	30 nm	100	170
Pi070409	60 nm	240	400
Pi070402	105 nm Pi	310	720
Pi070405	145 nm	380	860
PI06405	100 nm Plassys	140	390

Plusieurs observations peuvent être tirées du tableau précédent :

- A épaisseur comparable, la couche super-hydrophile a une constante diélectrique plus élevée que la couche non super-hydrophile.
- Plus la couche est épaisse, plus la constante diélectrique est élevée. Suite à l'exposition UV, la valeur de la constante diélectrique de toutes les couches double.

## 3. Evolution à l'obscurité de la constante diélectrique après exposition UV (d'une durée de 45 min)

La Figure V-12 présente l'évolution à l'obscurité de la constante diélectrique d'une couche de TiO<sub>2</sub> potentiellement super-hydrophile sous UV après une exposition lumineuse de 45 minutes. La valeur de la constante diélectrique a été mesurée à partir de représentations de Mott-Schottky réalisées à fréquence constante ( $f = 10 \text{ kHz}$ ,  $v_{\text{bal}} = 5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ). Cette mesure, rapide (5 min), est adaptée au suivi de l'évolution de la constante diélectrique sur plusieurs heures. De plus, la fréquence de mesure est telle que seul le comportement de la zone de charge d'espace est caractérisé, et non pas celui des états de surface.

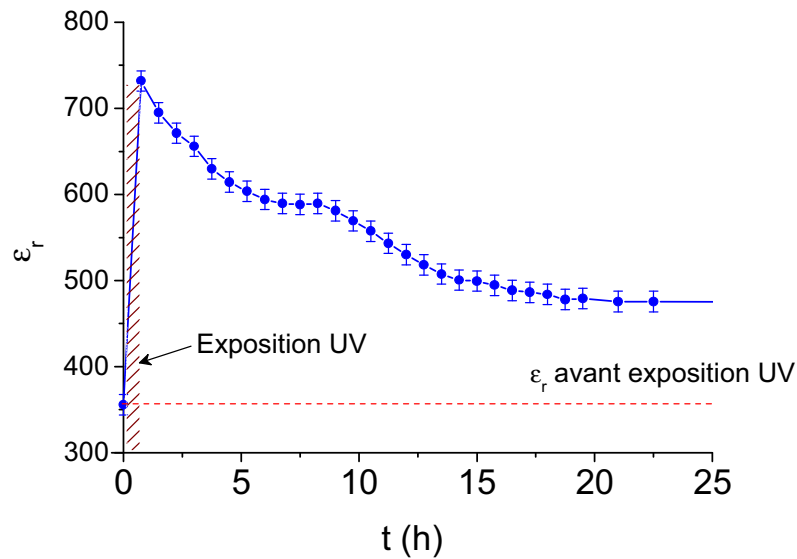


Figure V-12 : Evolution à l'obscurité de la constante diélectrique d'une couche de  $\text{TiO}_2$  (Pi070402, épaisseur 105 nm) après exposition UV

Avant toute exposition UV, la constante diélectrique de la couche est de 360. Suite à une exposition UV de 45 minutes, la constante diélectrique augmente et la valeur atteinte est de 730. Lors de la relaxation à l'obscurité des modifications photo-induites, la constante diélectrique diminue de manière significative durant les cinq premières heures, puis l'évolution constatée est plus lente, et la valeur atteinte au bout de 23 heures est de 480. Cette valeur correspond à un palier, et même après une vingtaine d'heures supplémentaires de vieillissement à l'obscurité la constante diélectrique de l'échantillon est toujours de 480 (non présenté sur le graphe). Pendant tout ce temps,  $E_{bp}$  varie peu et reste voisin de -0,5 V/ECS, tandis que N suit le même type d'évolution que la constante diélectrique mais semble revenir à la valeur initiale (résultats non présentés). La courbe de la variation de la constante diélectrique en fonction du temps montre donc qu'une partie des modifications photo-induites est irréversible.

Une partie des modifications photo-induites est irréversible.

### III.D. Influence de l'exposition UV sur les états de surface

La Figure V-13 présente l'évolution de la capacité des états de surface en fonction du potentiel d'une couche de TiO<sub>2</sub> super-hydrophile sous UV, et ce avant et immédiatement après exposition UV. Ces données sont extraites des diagrammes de Nyquist tracés à différents potentiels.

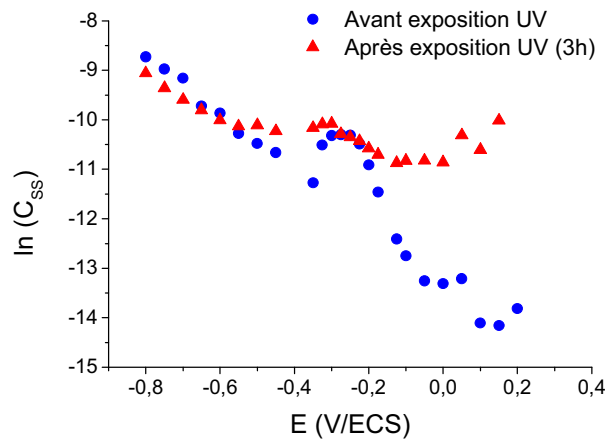


Figure V-13 : Représentation des variations de  $C_{ss}$  en fonction du potentiel appliqué avant et après exposition UV - Couche Pi070402

Avant exposition UV, la capacité des états de surface varie de manière exponentielle avec le potentiel appliqué, traduisant une distribution des états de surface en énergie exponentielle (distribution d'Urbach), combinée avec un état localisé en énergie vers -0,25 V/ECS (voir chapitre IV). Après exposition UV, de nouveaux états photo-générés masquent ce comportement. L'influence est particulièrement sensible pour des potentiels supérieurs à -0,4 V/ECS. Ceci montre que l'exposition UV a considérablement modifié la répartition énergétique des états de surface dans le gap du TiO<sub>2</sub> en générant de nouveaux états entre -0,4 et 0,2V/ECS. La même analyse réalisée sur la couche non super-hydrophile ne montre guère de différence dans l'allure des courbes avant (Figure IV-13) et après exposition UV (non présenté) : la distribution ne montre ni la distribution exponentielle en énergie caractéristique des états d'Urbach, ni de pics mono-énergétique.

Suite à l'exposition UV, de nouveaux états de surface apparaissent à la surface de la couche potentiellement super-hydrophile.

L'étude impédancemétrique a permis de mettre en évidence des modifications de longue durée provoquée par l'exposition UV. Quelle est l'influence de ces modifications sur le comportement des couches de TiO<sub>2</sub> en voltampérométrie ?

### III.E. Caractéristiques I(E)

Afin d'étudier les modifications internes de la couche provoquées par l'exposition lumineuse, toutes les courbes sont tracées à l'obscurité immédiatement après l'arrêt de l'exposition lumineuse. Ceci explique par exemple que les courbes I(E) commencent à des potentiels très négatifs par rapport au potentiel libre mesuré avant exposition UV.

#### 1. Comportement d'un échantillon super-hydrophile sous UV

Sur la Figure V-14 sont présentées les courbes de voltampérométrie cyclique d'une couche de TiO<sub>2</sub> super-hydrophile tracées à l'obscurité dans un électrolyte désaéré. Cette figure présente l'effet d'une exposition UV longue (3 heures) et d'une relaxation sur le comportement électrochimique des couches de TiO<sub>2</sub> à l'obscurité. Avant toute exposition UV, aucun courant n'est mesuré sur toute la gamme de potentiel explorée ([-0,5 ; 0,6] V/ECS) en milieu désaéré. Ces potentiels étant situés dans le gap ( $E_{bp} \approx -0,5$  V/ECS, voir chapitre IV), le comportement observé est en accord avec le comportement théorique d'un semi-conducteur à l'obscurité présenté au chapitre II. Les états de surface caractérisés par impédancemétrie dans le chapitre précédent (vers -0,3 V/ECS) ne sont donc pas réductibles à l'obscurité.

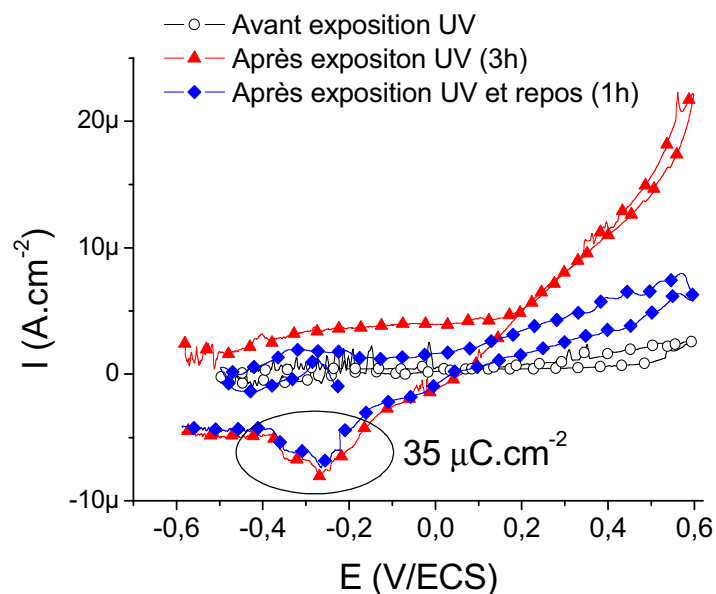


Figure V-14 : Courbe I(E) d'un échantillon potentiellement super-hydrophile (Pi070402) dans Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 mol.L<sup>-1</sup> désaéré,  $v_{bat}=5$  mV.s<sup>-1</sup> - Courbes tracées à l'obscurité avant exposition UV, après exposition UV (3h) et après un repos supplémentaire (1h)



Après exposition UV, le nouveau potentiel libre mesuré après exposition UV étant de  $-0,6 \text{ V/ECS}$ , le sens de balayage des potentiels se fait d'abord vers les potentiels anodiques jusqu'à  $0,6 \text{ V/ECS}$  puis dans le sens cathodique jusqu'à  $-0,6 \text{ V/ECS}$  lors du tracé de la courbe retour. Des courants anodiques et cathodiques élevés apparaissent dans la zone de potentiels située dans le gap (voir Figure V-14). Après exposition aux UV, la couche ne présente plus le comportement caractéristique d'un semi-conducteur à l'obscurité. De plus, comparée à la courbe avant exposition, un pic cathodique apparaît vers  $-0,3 \text{ V/ECS}$  dont l'intégration donne une quantité de charge de  $35 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ , qui est inférieure à la quantité de charge déterminée par intégration de la courbe anodique ( $2,4 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$ ). Deux hypothèses peuvent être envisagées concernant l'origine de ces charges :

- Soit des espèces en solution générées au cours de l'exposition UV sont oxydées puis réduites au cours du tracé de voltampérométrie cyclique.
- Soit l'éclairement a induit des modifications dans la couche elle-même [38, 39, 48], se traduisant par un stockage de charges négatives qui sont (partiellement) neutralisées au cours du balayage anodique puis reformées au cours du cycle cathodique, à la manière d'un condensateur que l'on décharge puis que l'on recharge.

Le remplacement de l'électrolyte par une solution fraîchement préparée ne montre pas de différences de comportement, la première hypothèse peut donc être écartée. Les forts courants anodiques et cathodiques ( $\approx 20 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) observés après exposition UV sont plutôt dus à une modification de la couche elle-même. Le fait que le potentiel libre après éclaircissement puis retour à l'obscurité reste fixé à une valeur très négative par rapport au potentiel libre initial montre que cette modification est durable. Il faut noter aussi que le pic cathodique observé à  $-0,3 \text{ V/ECS}$  est situé dans le même domaine de potentiel que celui caractérisant les états localisés en énergie déterminés avant exposition UV (voir Figure IV-12). Mais *a priori*, les deux réponses concernent des états de surface différents, les uns étant inhérents à la couche et les autres étant créés par l'exposition UV. Dans l'hypothèse où les courants anodiques et cathodiques sont liés à des états de surface créés par l'exposition UV dans le gap, la charge associée à ces états photo-générés est de  $35 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ , soit une densité d'états de surface de  $2,2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ .

Après stockage à l'obscurité, les modifications induites par l'exposition UV dans le domaine anodique se relaxent, le comportement se rapprochant alors à nouveau de celui d'un semi-conducteur. On peut constater que la charge anodique diminue après une heure de vieillissement de la couche à l'obscurité, mais que le pic de courant cathodique garde la même amplitude.

L'exposition UV génère des états de surface durables dans le temps et caractérisé par un potentiel voisin de  $-0,3$  V/ECS.

## 2. Comportement d'un échantillon non super-hydrophile sous exposition UV

La Figure V-15 présente les courbes  $I(E)$  obtenues à l'obscurité sur un échantillon non potentiellement super-hydrophile sous UV, et ce avant et après exposition UV. Avant exposition UV et à l'obscurité, la couche de  $\text{TiO}_2$  ne présente aucun courant conformément au comportement théorique attendu (voir chapitre II). Après exposition UV, le comportement anodique est similaire à celui de la couche super-hydrophile. Au contraire, le pic observé dans le domaine cathodique sur l'échantillon super-hydrophile n'est pas présent sur un échantillon non super-hydrophile. Les mêmes conclusions s'appliquent au comportement de la couche après une relaxation d'une heure.

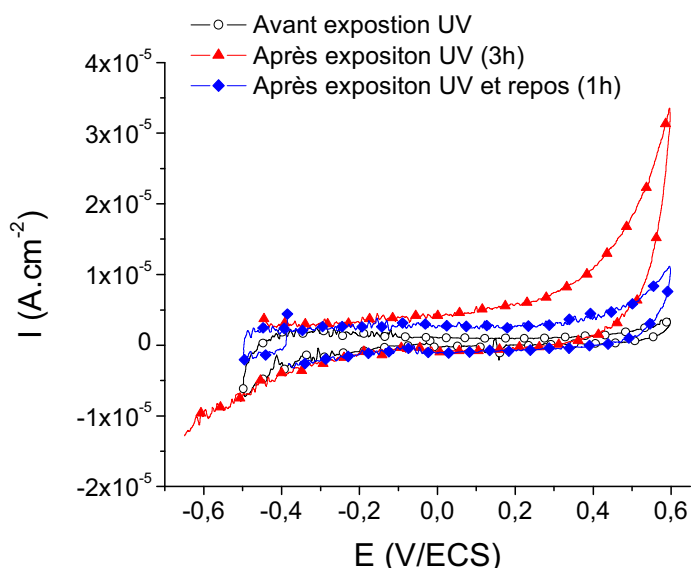


Figure V-15 : Courbes  $I(E)$  d'un échantillon NON potentiellement super-hydrophile (PI06405) dans  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $1 \text{ mol.L}^{-1}$  désaéré,  $v_{bal}=5 \text{ mV.s}^{-1}$  - Courbes tracées à l'obscurité avant exposition UV, après exposition UV (3 h) et après un repos supplémentaire (1h)

A la différence de la couche super-hydrophile, aucun pic caractéristique d'états de surface photo-générés n'apparaît sur les courbes I(E) tracées après exposition lumineuse.

Les états de surface photo-générés sont spécifiques à la couche super-hydrophile.

### 3. Comparaison entre le comportement des couches super-hydrophiles et celui des couches non super-hydrophiles

En conclusion, l'exposition UV génère des modifications profondes des couches de TiO<sub>2</sub>, puisque celles-ci acquièrent un comportement de type métallique après l'exposition UV (voir les forts courants anodiques) qui tend à disparaître avec le stockage des échantillons à l'obscurité. L'exposition UV génère des états de surface durables sur l'échantillon super-hydrophile, ce qui n'est pas le cas pour l'échantillon non super-hydrophile. Le pic de courant détecté dans le domaine cathodique sur les courbes relatives à une couche super-hydrophile est donc une « signature » de cet échantillon.

## IV. Conclusion

Afin d'établir la carte d'identité d'un dépôt super-hydrophile, nous nous sommes intéressés aux modifications photo-induites du comportement électrochimique et semi-conducteur du  $\text{TiO}_2$ , en comparant la réponse de couches super-hydrophiles à celle de couches non super-hydrophiles. Celui-ci est caractérisé

- **par une constante diélectrique élevée (300 à 400) à l'état initial.**

A la fois la nano-structure et la présence d'eau ou l'insertion d'hydrogène dans les couches sont à l'origine d'une telle valeur. La nano-structure n'est cependant pas suffisante pour l'apparition de la super-hydrophilie. En effet, comme il a été souligné au chapitre III, tous les échantillons étudiés dans ce travail sont caractérisés par une structure en nano-colonnes, mais ils ne deviennent pas tous super-hydrophiles sous UV. Par conséquent, la constante diélectrique élevée des couches potentiellement super-hydrophile n'est probablement que la manifestation de la présence d'eau dans les couches.

- **par une distribution particulière des états de surface.**

L'étude électrochimique a mis en évidence la présence d'états de surface spécifiques à la couche potentiellement super-hydrophile. On peut se demander quel est le rôle joué par la structure, et en particulier par les bords des nano-colonnes qui se comportent comme une multitude de joints de grains parallèles pouvant constituer des sièges potentiels d'états de surface. La similitude apparente entre les structures des deux types d'échantillons (super-hydrophiles et non super-hydrophiles) ne nous permet cependant pas de conclure quant à la répartition géométrique des états de surface dans la structure.



## Chapitre VI : Discussion générale

### I. Discussion générale

#### I.A. Origine des modifications des caractéristiques semi-conductrices et diélectriques suite à l'exposition UV

##### 1. Origine de la valeur de la constante diélectrique

Comme il a été souligné au chapitre I, la difficulté de la compréhension du phénomène de super-hydrophilie photo-induite est liée à la difficulté de prouver par des méthodes analytiques que des modifications chimiques sont induites par une exposition prolongée aux UV. Afin de mettre ces modifications en évidence, nous avons fait le choix d'utiliser les méthodes électrochimiques, qui ont révélé des différences de comportement entre des échantillons potentiellement super-hydrophiles et des échantillons non potentiellement super-hydrophiles.

Une première différence concerne les valeurs élevées de la constante diélectrique des couches potentiellement super-hydrophiles. Celles-ci sont dues à la présence d'eau dans les couches sous la forme de molécules d'eau, d'hydroxydes ou d'hydrogène, aucune espèce ne pouvant être privilégiée. Ceci s'explique aisément par le mode d'élaboration utilisée (présence d'eau de vapeur dans le bâti de dépôt).

Les résultats de ce travail montrent aussi qu'une modification significative de la couche de TiO<sub>2</sub> suite à l'exposition UV est l'augmentation de la constante diélectrique, aussi bien dans le cas des couches potentiellement super-hydrophiles que dans celui des couches non potentiellement super-hydrophiles. Plusieurs causes peuvent être à l'origine de cette augmentation de la constante diélectrique. Parmi elles, l'insertion d'hydrogène [58, 69] dans la structure du TiO<sub>2</sub> suite à l'exposition UV [75] a été proposée. L'augmentation de la constante diélectrique d'un semi-conducteur suite à l'insertion d'hydrogène (ou de lithium) est alors attribuée au piégeage du cation (H<sup>+</sup> ou Li<sup>+</sup>) sur des liaisons pendantes, ce qui augmente la polarisabilité des liaisons Ti-O et donc la constante diélectrique, un phénomène similaire étant observé sur le silicium amorphe [65]. Dans le cas de TiO<sub>2</sub> nanostructuré exposé à une source lumineuse d'énergie supérieure au *gap*, Lemon et Hupp proposent la réaction suivante:  $Ti^{IV}O_2 + H^+ + e^- \longrightarrow Ti^{III}(O)(OH^+)$  [75] : les

charges photo-générées sont piégées dans la structure de  $\text{TiO}_2$  et s'accompagnent de l'insertion de protons.

Dans ce travail, l'augmentation de la constante diélectrique des couches après exposition UV est certainement attribuable au piégeage d'hydrogène dans les couches, en accord avec la réaction proposée par Lemon et Hupp [75]. Un tel phénomène se produisant à la fois dans les couches potentiellement super-hydrophiles et dans les couches non potentiellement super-hydrophiles, l'augmentation de la constante diélectrique pendant l'éclairement ne peut donc pas être à l'origine de l'apparition et de la persistance de la super-hydrophilie de la couche.

## 2. Evolution du photo-courant avec la durée d'exposition UV

Une première constatation est la valeur plus élevée du photo-courant des couches potentiellement super-hydrophiles. Cela traduit un taux de recombinaison entre les porteurs de charge moins élevé dans les couches potentiellement super-hydrophiles et détermine également les propriétés photo-catalytiques. Ici, les couches potentiellement super-hydrophiles sont aussi celles qui ont les meilleures propriétés photo-catalytiques, ce qui fait d'elles un choix privilégié pour la conception de surfaces auto-nettoyantes.

L'étude de l'évolution du photo-courant avec la durée d'exposition UV a mis en évidence une augmentation de cette valeur dans un premier temps, suivie d'une diminution. La croissance du photo-courant au cours du temps pendant les trois premières heures peut s'expliquer en considérant que l'insertion d'hydrogène accompagne le piégeage d'électrons. En effet, il a été montré [5] que l'insertion d'hydrogène permet d'augmenter la séparation de charges au sein du film et donc le rendement quantique, ce qui explique l'augmentation du photo-courant. Pour des durées d'exposition supérieures à cinq heures, le taux d'insertion élevé confère à la couche de  $\text{TiO}_2$  des propriétés semi-conductrices modifiées par rapport à celles de l'état initial. La diminution du photo-courant alors que la durée d'exposition augmente encore peut alors être attribuée au fait que les états photo-induits servent eux-mêmes de centres de recombinaison.

## 3. Evolution du potentiel interfacial

Les mesures électrochimiques appliquées dans ce travail ont clairement mis en évidence que les photo-électrons générés par l'exposition lumineuse restent piégés de manière durable dans la couche de  $\text{TiO}_2$  potentiellement super-hydrophile.

Ceci entraîne lors du retour à l'obscurité le blocage du potentiel libre à des valeurs plus cathodiques. La manière dont les charges négatives piégées sont compensées par des charges positives est le point clé de cette discussion. En effet, d'après les mécanismes de la super-hydrophilie photo-induite présentés dans la littérature [10], le piégeage des photo-trous à la surface de  $\text{TiO}_2$  dans les lacunes d'oxygène est à l'origine du phénomène. La stabilité du potentiel photo-induit est donc une manifestation du piégeage à la fois des électrons dans la couche et des trous à la surface.

## I.B. Les états de surface

### 1. Caractéristiques des états de surface

Le rôle des états de surface dans l'apparition de la super-hydrophilie est le point le plus délicat à interpréter, car la nature chimique des états de surface n'est pas connue, même si les auteurs les attribuent de manière générale à des défauts du réseau (lacunes d'oxygène, distorsions,  $\text{Ti(III)}$  dans le réseau etc....). D'autre part le terme « états de surface » désigne souvent des états énergétiques qui ne sont pas strictement localisés à la surface de la couche mais qui peuvent être « enterrés » dans la couche. Dans la suite de cette discussion, afin d'éviter toute confusion, nous utiliserons le terme « états piège » pour désigner ce type d'état.

Dans le chapitre IV, il a été montré qu'avant toute exposition UV une couche de  $\text{TiO}_2$  potentiellement super-hydrophile présente une distribution exponentielle d'états piège (états d'Urbach) ainsi qu'un état localisé autour de  $-0,25 \text{ V/ECS}$ . L'exposition UV entraîne l'apparition d'états supplémentaires dans le domaine de potentiel compris entre  $-0,4$  et  $0,2 \text{ V/ECS}$ . De plus, les courbes  $I = f(E)$  caractérisant les échantillons super-hydrophiles montrent que certaines des modifications induites par l'éclairement sont électro-réductibles, comme l'atteste la présence d'un pic de réduction situé vers  $-0,3 \text{ V/ECS}$ . Ces états photo-générés, bien que situés au même potentiel que les états présents avant exposition UV (détectés par la variation de  $C_{SS}$ ), n'ont pas la même nature. Conformément au mécanisme admis pour la super-hydrophilie photo-induite, les états piège photo-générés s'accompagnent de la création de lacunes d'oxygène à la surface.

Dans le cas de la couche non potentiellement super-hydrophile, aucun état piège photo-généré n'est détecté<sup>a</sup> dans la zone de potentiel étudiée (d'après les

---

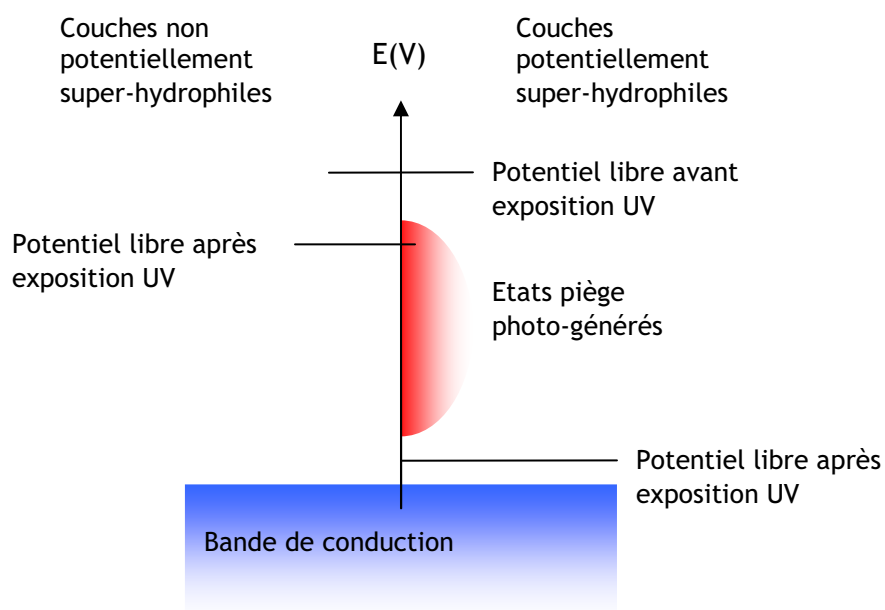
<sup>a</sup> S'il est créé sous exposition UV, il se recombine immédiatement après retour à l'obscurité



courbes  $I(E)$  et l'étude des variations de  $C_{SS}$ ). Les états piège détectés sont donc caractéristiques des couches potentiellement super-hydrophiles.

## 2. Ancrage du potentiel libre

Dans le cas des couches potentiellement super-hydrophiles, le potentiel libre après exposition UV est inférieur au potentiel caractéristique des états piège photo-générés, détectés à la fois par  $C_{SS}(E)$  et  $I(E)$  (voir Figure VI-1). Le potentiel libre d'une couche super-hydrophile reste donc bloqué en dessous du niveau d'énergie caractéristique des états piège photo-générés. On peut donc en déduire que les électrons et les trous photo-générés sont piégés de manière durable dans les états piège de la couche potentiellement super-hydrophile. Au contraire, en ce qui concerne la couche non super-hydrophile, l'exposition lumineuse ne générant pas d'état piège, le potentiel libre n'est pas bloqué et retrouve progressivement sa valeur initiale après retour à l'obscurité.



*Figure VI-1 : Représentation schématique des structures de bande des couches potentiellement et non potentiellement super-hydrophiles, ainsi que les états piège photo-générés*

Il faut aussi souligner qu'une simple polarisation cathodique à  $-0,7$  V/ECS (valeur du potentiel sous éclairage) n'est pas capable de générer la super-hydrophilie, preuve que les trous jouent un rôle clé dans les phénomènes observés.

## II. Rôle du cœur du matériau sur la super-hydrophilie photo-induite

Lorsqu'une différence de potentiel s'applique à l'interface, elle se répartit de manière générale entre la zone de charge d'espace et la double couche, le taux de répartition étant alors déterminé par les valeurs respectives des capacités des deux couches. En effet, le potentiel s'applique en majorité dans la couche de plus faible capacité. Quelles que soient les valeurs des capacités évoquées, un potentiel appliqué à l'interface peut être à l'origine d'un phénomène d'électro-mouillage [13]. Dans une première partie, l'aspect théorique de l'électro-mouillage est rappelé. Dans une seconde partie, les équations caractérisant l'électro-mouillage sont appliquées aux deux types de couches étudiées.

### II.A. Approche théorique

D'après la littérature [13], dans le cas d'un diélectrique, l'équation qui régit l'électro-mouillage est la suivante :

$$\cos \theta = \cos \theta_Y + \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{2d\gamma_L} U^2 \quad \text{Équation VI-1}$$

Avec  $\theta_Y$  l'angle de contact de la goutte d'eau avec la surface, défini par l'équation d'Young  
 $\epsilon_r$  constante diélectrique de la couche  
 $d$  épaisseur du diélectrique  
 $\gamma_L$  l'énergie libre superficielle du liquide en équilibre avec le gaz ( $\text{J.m}^{-2}$ )  
 $U$  chute de potentiel dans le diélectrique (V)

Mais cette approche n'est valable que si la capacité de la double couche est plus grande que celle du diélectrique. Or dans notre cas, la capacité des états piège présents dans la couche de  $\text{TiO}_2$  après exposition UV est voisine de  $50 \mu\text{F.cm}^{-2}$ , soit du même ordre de grandeur que celle de la couche de Helmholtz (voir chapitre V). La variation de potentiel interfacial s'applique donc essentiellement dans la double couche et l'Équation VI-1 doit être remplacée par l'Équation VI-2 [13].

$$\cos \theta = \cos \theta_Y + \frac{C_H}{2\gamma_L} U^2 \quad \text{Équation VI-2}$$

Avec :  
 $\theta$  l'angle de contact du liquide sur le solide  
 $\theta_Y$  l'angle de contact du liquide sur le solide défini par l'équation d'Young  
 $C_H$  capacité de la double couche ( $\text{F.m}^{-2}$ )  
 $U$  chute de potentiel dans la double couche (V)  
 $C_{\text{TiO}_2}$  capacité du  $\text{TiO}_2$  ( $\text{F.m}^{-2}$ )

## II.B. Quantification des modifications d'angle de contact par électro-mouillage

### 1. Cas de la couche potentiellement super-hydrophile

Sous éclairage, le potentiel interfacial d'une couche de  $\text{TiO}_2$  super-hydrophile passe de  $-0,1 \text{ V/ECS}$  à  $-0,7 \text{ V/ECS}$ . Le potentiel de bande plate de cette couche déterminé au chapitre IV est de  $-0,5 \text{ V/ECS}$ . Ainsi, d'après la théorie [102], il est impossible que le potentiel sous éclairage soit inférieur au potentiel de bande plate. Le potentiel mesuré sous éclairage est certainement la manifestation de l'ancrage du niveau de Fermi sur les états piège situés à  $-0,25 \text{ V/ECS}$ , accompagné d'un glissement des bords de bandes vers les valeurs plus négatives. En première approximation, une partie de la chute de potentiel mesurée s'établit alors dans la double couche. Celle-ci est estimée à  $0,45 \text{ V}$  en considérant la différence de potentiel entre le potentiel interfacial et le potentiel caractéristique des états piège (voir Figure VI-2).

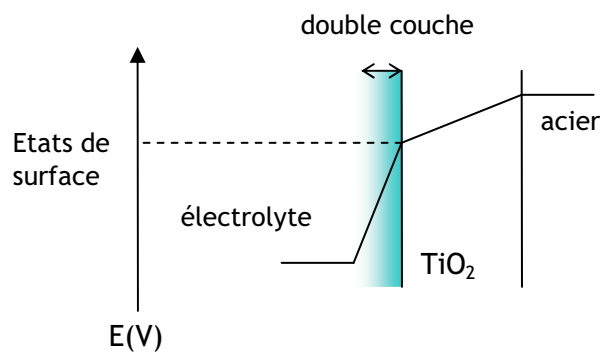


Figure VI-2 : Schéma de la chute de potentiel dans la couche de  $\text{TiO}_2$  et la double couche

En prenant en compte la contribution électrostatique à l'énergie de surface, le calcul de l'angle de contact d'une surface de  $\text{TiO}_2$  potentiellement super-hydrophile d'après l'Équation VI-2 (avec  $C_H = 50 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$ ,  $\theta_Y = 72^\circ$  et  $\gamma_L = 72 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$ ) donne un  $\cos(\theta)$  voisin de 1 et donc une valeur nulle pour l'angle de contact.

## 2. Cas de la couche non potentiellement super-hydrophile

Pour la couche non potentiellement super-hydrophile, la capacité de la couche de  $\text{TiO}_2$  est voisine de la capacité de double couche. Néanmoins, le potentiel sous éclairnement revient rapidement à sa valeur initiale lors du retour à l'obscurité. On peut donc penser que le niveau de Fermi n'est pas ancré de manière stable. La totalité du potentiel s'applique donc dans le  $\text{TiO}_2$ , et la différence de potentiel dans la double couche est donc négligeable. La valeur de l'angle de contact calculée grâce à l'Équation VI-1 (avec  $U = 0,35\text{V}$ ,  $\theta_Y = 75^\circ$ ,  $\gamma_L = 72 \text{ mJ.m}^{-2}$ ,  $d = 100 \text{ nm}$  et  $\epsilon_r = 390$ ) est de  $(73 \pm 3)^\circ$ , soit la même que celle avant exposition UV.

## 3. Conclusion

L'approche théorique prenant en compte les contributions de nature électrostatique de la double couche et du diélectrique dans l'énergie de surface rend donc bien compte des évolutions observées sous l'effet de l'exposition UV. Le rôle clé est joué ici par les états piège photo-générés dans la couche potentiellement super-hydrophile. Ce sont eux qui permettent l'ancrage du niveau de Fermi, et qui sont à l'origine d'une importante différence de potentiel dans la double couche. Au contraire, de tels états n'existent pas dans les couches non potentiellement super-hydrophiles et la totalité de la différence de potentiel s'applique dans le diélectrique. Celle-ci n'est pas assez élevée pour générer une diminution notable de l'angle de contact (il faudrait une différence de potentiel de 1,8 V pour générer un angle de contact nul !).

Finalement, il s'avère que l'apparition de la super-hydrophilie photo-induite est soumise à la génération dans la double couche d'une différence de potentiel suffisante pour entraîner la diminution de l'angle de contact selon l'Équation VI-2. Cette différence de potentiel dans la double couche n'est que l'expression d'un déplacement du potentiel de charge nulle  $U_{\text{pzc}}$  par rapport à une référence. En effet, dans l'Équation VI-2, la différence de potentiel  $U$  à considérer est en fait  $U = U_{\text{interfacial}} - U_{\text{pzc}}$ . Une augmentation de  $U$  traduit alors une diminution de  $U_{\text{pzc}}$  et donc une augmentation de l'adsorption de groupes anioniques, en l'occurrence  $\text{HO}^-$ , ce qui est en accord avec la théorie d'apparition de la super-hydrophilie photo-induite présentée dans la littérature. Une conséquence pratique est que la mesure du potentiel libre et de son évolution dans le temps est une mesure de l'aptitude de la couche à conserver son caractère super-hydrophile à l'obscurité.

### III. Conclusion générale

En résumé, l'utilisation de méthodes électrochimiques a permis de mettre en évidence l'influence des phénomènes de transfert de charge dans les couches de  $\text{TiO}_2$  sur l'apparition et la persistance de la super-hydrophilie photo-induite. Si la constante diélectrique n'est qu'une manifestation des spécificités de l'échantillon et en particulier de la présence d'eau dans le dépôt, la cause réelle de son aptitude à conserver le caractère super-hydrophile sous exposition UV est la présence d'états piège dans la couche. En piégeant une partie des électrons photo-générés, les états piège sont responsables de l'ancrage du niveau de Fermi dans le *gap*. Sous exposition UV, la différence de potentiel s'applique donc dans la double couche et non pas dans la couche de  $\text{TiO}_2$ . La génération par l'exposition UV d'une différence de potentiel dans la double couche (ou dans la couche de  $\text{TiO}_2$ ) est à l'origine d'une contribution de nature électrostatique significative à l'énergie de surface. Dans notre cas, l'angle de contact devient nul, ce qui est caractéristique de la super-hydrophilie.

La majorité des auteurs ne considèrent que la surface du  $\text{TiO}_2$  dans le phénomène de super-hydrophilie photo-induite et en particulier le rôle joué par les photo-trous. La caractérisation électrochimique réalisée ici met en évidence le rôle du coeur du matériau sur la durée dans le temps et à l'obscurité de la super-hydrophilie photo-induite et plus particulièrement celui des états piège. Même si leur nature chimique est encore indéterminée, ils jouent un rôle primordial dans le stockage des électrons photo-générés et sont déterminants pour la durabilité de l'hydrophilie photo-induite. La présence d'eau, observée en quantité importante dans les couches potentiellement super-hydrophiles par rapport aux couches non potentiellement super-hydrophiles laisse supposer que ces molécules d'eau sont un élément clé dans la génération d'états piège ayant la distribution en énergie adéquate pour un piégeage durable des photo-électrons.

## Conclusion

Ce travail a porté sur la compréhension des mécanismes de la super-hydrophilie photo-induite de couches de  $\text{TiO}_2$ . Les films étudiés ont été déposés sur acier inoxydable par PVD (*Physical Vapor Deposition*). L'utilisation de deux pilotes de dépôt a permis d'élaborer des films de mêmes caractéristiques physico-chimiques (phase cristalline, micro-structure) mais présentant des propriétés photo-induites différentes. En effet, les uns sont super-hydrophiles sous exposition UV et présentent une activité photo-catalytique, tandis que les autres n'ont aucune de ces propriétés. Il s'ensuit que la super-hydrophilie ne dépend pas que de la structure du matériau et il a donc fallu s'intéresser aux propriétés semi-conductrices des couches de  $\text{TiO}_2$ .

Au-delà des propriétés photo-induites de ces couches, nous nous sommes intéressés à leurs caractéristiques électrochimiques. La comparaison des propriétés électrochimiques de ces deux couches *a priori* identiques sur le plan structural a mis en évidence deux caractéristiques des couches potentiellement super-hydrophiles :

- une constante diélectrique élevée, due à la présence d'eau (ou hydroxyde  $\text{HO}^-$  ou hydrogène  $\text{H}^+$ ) dans les couches de  $\text{TiO}_2$ , provenant de la présence de vapeur d'eau au cours du dépôt.
- des états de surface, c'est-à-dire des états d'énergie situés dans la bande interdite, spécifiques aux couches potentiellement super-hydrophiles, responsables de l'ancrage du niveau de Fermi.

Si la constante diélectrique élevée n'est qu'une manifestation des spécificités de la couche, les états de surface sont eux une signature de l'aptitude des couches à devenir super-hydrophile. La synthèse de ces différents résultats a permis d'élaborer un mécanisme de la super-hydrophilie photo-induite du  $\text{TiO}_2$  fondé sur l'apparition d'une contribution de nature électrostatique dans l'énergie de surface (connu sous le nom d'électro-mouillage ou *electro-wetting*). Ce principe appliqué à l'acier inoxydable recouvert de  $\text{TiO}_2$  a permis de modéliser l'évolution de l'angle de contact sous l'effet de l'exposition UV et fait apparaître le rôle primordial joué par les états de surface spécifiques de la couche potentiellement super-hydrophile.

---

D'autres phénomènes, non spécifiques à la couche potentiellement super-hydrophile ont été mis en évidence, notamment l'insertion d'hydrogène dans les couches de TiO<sub>2</sub> induite par l'exposition UV.

De nombreuses questions restent ouvertes à la suite de ce travail :

- En ce qui concerne l'insertion photo-induite d'hydrogène, quels sont les sites d'insertion mis en cause ?
- Sous quelle forme est présente l'eau insérée dans les couches d'eau au cours du dépôt ? Sous forme d'hydrogène, d'hydroxydes ou de molécule d'eau ? L'introduction volontaire dans les bâtis de dépôt d'eau contenant des isotopes non prédominants de l'oxygène ou de l'hydrogène (tels l'O<sup>18</sup> et le deutérium) permettrait de répondre à cette question.
- Quel est le rôle des « interfaces » créées par les nombreux passages des échantillons devant la cible ? Sont-elles responsables de la constante diélectrique élevée ? La réalisation de dépôt ayant la même épaisseur mais ayant nécessité un nombre de passages devant la cible différent permettrait de répondre à cette question.
- Quelle est la nature chimique des états de surface spécifiques aux couches potentiellement super-hydrophiles, que ce soit ceux présents avant exposition UV ou ceux créés suite à l'exposition UV ? Quelle est leur origine dans le procédé de dépôt ? Sont-ils directement dus à la présence de vapeur d'eau dans le bâti ? La mise en évidence de leur nature chimique ou de leur origine permettrait ensuite d'améliorer les propriétés des couches et de maîtriser le procédé de dépôt menant aux caractéristiques souhaitées.
- Les états de surface mis en évidence dans ce travail sont-ils présents dans d'autres couches de TiO<sub>2</sub> déposées par d'autres procédés, notamment sol-gel ? L'analyse de ces couches d'un point de vue électrochimique, suivant la démarche présentée dans ce travail, fournirait des informations précieuses sur la nature et/ou l'origine des états de surface.

## Références

- [1] O. Carp, C. L. Huisman, and A. Reller, "Photoinduced reactivity of titanium dioxide," *Prog. Solid State Chem.*, vol. 32, no. 1-2, pp. 33--177, 2004.
- [2] B. Sapoval, and C. Hermann, *Physique des semi-conducteurs*: Ellipses, 1991.
- [3] H. O. Finklea, "The Preparation of TiO<sub>2</sub> Electrodes with Minimum Mott-Schottky Frequency Dispersion," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 129, no. 9, pp. 2003--2008, 1982.
- [4] S. Ahmed, S. M. Fonseca, T. J. Kemp *et al.*, "Kinetics of O<sub>2</sub> Reduction at Illuminated TiO<sub>2</sub> Films," *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, no. 24, pp. 5892--5900, 2003.
- [5] J. C. Yu, W. Ho, J. Lin *et al.*, "Photocatalytic Activity, Antibacterial Effect, and Photoinduced Hydrophilicity of TiO<sub>2</sub> Films Coated on a Stainless Steel Substrate," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 37, no. 10, pp. 2296-2301, 2003.
- [6] R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima *et al.*, "Light-induced amphiphilic surfaces," *Nature*, vol. 388, no. 6641, pp. 431--432, 1997.
- [7] R. D. Sun, A. Nakajima, A. Fujishima *et al.*, "Photoinduced Surface Wettability Conversion of ZnO and TiO<sub>2</sub> Thin Films," *J. Phys. Chem. B*, vol. 105, no. 10, pp. 1984--1990, 2001.
- [8] M. Miyauchi, A. Nakajima, A. Fujishima *et al.*, "Photoinduced Surface Reactions on TiO<sub>2</sub> and SrTiO<sub>3</sub> Films: Photocatalytic Oxidation and Photoinduced Hydrophilicity," *Chem. Mater.*, vol. 12, no. 1, pp. 3--5, 2000.
- [9] M. Miyauchi, A. Nakajima, T. Watanabe *et al.*, "Photocatalysis and Photoinduced Hydrophilicity of Various Metal Oxide Thin Films," *Chem. Mater.*, vol. 14, no. 6, pp. 2812--2816, 2002.
- [10] A. Fujishima, T. N. Rao, and D. A. Tryk, "Titanium dioxide photocatalysis," *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.*, vol. 1, no. 1, pp. 1--21, June, 2000.
- [11] L. Lavielle, "La mouillabilité," *Ann. Phys. Fr.*, vol. 14, no. 1, pp. 1-48, 1989.
- [12] K. Tadanaga, J. Morinaga, A. Matsuda *et al.*, "Superhydrophobic-Superhydrophilic Micropatterning on Flowerlike Alumina Coating Film by the Sol-Gel Method," *Chem. Mater.*, vol. 12, no. 3, pp. 590--592, 2000.
- [13] F. Mugele, and J.-C. Baret, "Electrowetting: from basics to applications," *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 17, pp. R705-R774, 2005.
- [14] Varioptic. "<http://www.varioptic.com/en/products/products-introduction.php>," 27 août, 2008.
- [15] R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima *et al.*, "Photogeneration of Highly Amphiphilic TiO<sub>2</sub> Surfaces," *Adv. Mater.*, vol. 10, no. 2, pp. 135--138, 1998.
- [16] H. Irie, S. Washizuka, and K. Hashimoto, "Hydrophilicity on carbon-doped TiO<sub>2</sub> thin films under visible light," *Thin Solid Films*, vol. 510, no. 1-2, pp. 21--25, 2006.
- [17] N. Sakai, A. Fujishima, T. Watanabe *et al.*, "Quantitative Evaluation of the Photoinduced Hydrophilic Conversion Properties of TiO<sub>2</sub> Thin Film Surfaces by the Reciprocal of Contact Angle," *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, no. 4, pp. 1028--1035, 2003.
- [18] A. Nakajima, S. Koizumi, T. Watanabe *et al.*, "Photoinduced Amphiphilic Surface on Polycrystalline Anatase TiO<sub>2</sub> Thin Films," *Langmuir*, vol. 16, no. 17, pp. 7048--7050, 2000.
- [19] C. y. Wang, H. Groenzin, and M. J. Shultz, "Molecular Species on Nanoparticulate Anatase TiO<sub>2</sub> Film Detected by Sum Frequency Generation: Trace Hydrocarbons and Hydroxyl Groups," *Langmuir*, vol. 19, no. 18, pp. 7330--7334, 2003.



- 
- [20] N. Stevens, C. I. Priest, R. Sedev *et al.*, "Wettability of Photoresponsive Titanium Dioxide Surfaces," *Langmuir*, vol. 19, no. 8, pp. 3272--3275, 2003.
- [21] M. Takeuchi, K. Sakamoto, G. Martra *et al.*, "Mechanism of Photoinduced Superhydrophilicity on the TiO<sub>2</sub> Photocatalyst Surface," *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, no. 32, pp. 15422--15428, 2005.
- [22] Y. Gao, Y. Masuda, and K. Koumoto, "Light-Excited Superhydrophilicity of Amorphous TiO<sub>2</sub> Thin Films Deposited in an Aqueous Peroxotitanate Solution," *Langmuir*, vol. 20, no. 8, pp. 3188--3194, 2004.
- [23] R. Wang, N. Sakai, A. Fujishima *et al.*, "Studies of Surface Wettability Conversion on TiO<sub>2</sub> Single-Crystal Surfaces," *J. Phys. Chem. B*, vol. 103, no. 12, pp. 2188--2194, 1999.
- [24] N. Sakai, R. Wang, A. Fujishima *et al.*, "Effect of Ultrasonic Treatment on Highly Hydrophilic TiO<sub>2</sub> Surfaces," *Langmuir*, vol. 14, no. 20, pp. 5918--5920, 1998.
- [25] S. Karuppuchamy, J. M. Jeong, D. P. Amalnerkar *et al.*, "Photoinduced hydrophilicity of titanium dioxide thin films prepared by cathodic electrodeposition," *Vacuum*, vol. 80, no. 5, pp. 494--498, 2006.
- [26] S. Permpoon, M. Fallet, G. Berthomé *et al.*, "Photo-Induced Hydrophilicity of TiO<sub>2</sub> Films Deposited on Stainless Steel via Sol-Gel Technique," *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 35, no. 2, pp. 127--136, 2005.
- [27] L. Sirghi, T. Aoki, and Y. Hatanaka, "Hydrophilicity of TiO<sub>2</sub> thin films obtained by radio frequency magnetron sputtering deposition," *Thin Solid Films*, vol. 422, no. 1-2, pp. 55--61, 2002.
- [28] M. Nakamura, T. Aoki, and Y. Hatanaka, "Hydrophilic characteristics of RF-sputtered amorphous TiO<sub>2</sub> film," *Vacuum*, vol. 59, no. 2-3, pp. 506--513, 2000.
- [29] L. Sirghi, M. Nakamura, Y. Hatanaka *et al.*, "Atomic Force Microscopy Study of the Hydrophilicity of TiO<sub>2</sub> Thin Films Obtained by Radio Frequency Magnetron Sputtering and Plasma Enhanced Chemical Vapor Depositions," *Langmuir*, vol. 17, no. 26, pp. 8199--8203, 2001.
- [30] M. Maeda, and T. Watanabe, "Evaluation of photocatalytic properties of titanium oxide films prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition," *Thin Solid Films*, vol. 489, no. 1-2, pp. 320--324, 2005.
- [31] T. Zubkov, D. Stahl, T. L. Thompson *et al.*, "Ultraviolet Light-Induced Hydrophilicity Effect on TiO<sub>2</sub>(110)(1\*1). Dominant Role of the Photooxidation of Adsorbed Hydrocarbons Causing Wetting by Water Droplets," *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, no. 32, pp. 15454--15462, 2005.
- [32] J. C. Yu, J. Yu, W. Ho *et al.*, "Light-induced super-hydrophilicity and photocatalytic activity of mesoporous TiO<sub>2</sub> thin films," *J. Photochem. Photobiol., A*, vol. 148, no. 1-3, pp. 331--339, May, 2002.
- [33] K.-R. Wu, C.-H. Ting, W.-C. Liu *et al.*, "Successive deposition of layered titanium oxide/indium tin oxide films on unheated substrates by twin direct current magnetron sputtering," *Thin Solid Films*, vol. 500, no. 1-2, pp. 110--116, 2006.
- [34] M. Anpo, T. Shima, S. Kodama *et al.*, "Photocatalytic hydrogenation of propyne with water on small-particle titania: size quantization effects and reaction intermediates," *J. Phys. Chem.*, vol. 91, no. 16, pp. 4305--4310, 1987.
- [35] M. Miyauchi, N. Kieda, S. Hishita *et al.*, "Reversible wettability control of TiO<sub>2</sub> surface by light irradiation," *Surf. Sci.*, vol. 511, no. 1-3, pp. 401--407, 2002.
- [36] A. Feng, B. J. McCoy, Z. A. Munir *et al.*, "Wettability of transition metal oxide surfaces," *Mater. Sci. Eng., A*, vol. 242, no. 1-2, pp. 50--56, 1998.
- [37] N. Sato, "Electric double layer at electrode interfaces," *Electrochemistry at Metal and Semiconductor Electrodes*, pp. 119--199, Amsterdam: Elsevier Science, 1998.

- [38] P. Salvador, and C. Gutierrez, "The nature of surface states involved in the photo- and electroluminescence spectra of n-titanium dioxide electrodes," *J. Phys. Chem.*, vol. 88, no. 16, pp. 3696--3698, 1984.
- [39] M. Ulmann, N. R. De Tacconi, and J. Augustynski, "Behavior of surface peroxo species in the photoreactions at titanium dioxide," *J. Phys. Chem.*, vol. 90, no. 24, pp. 6523--6530, 1986.
- [40] S. N. Frank, and A. J. Bard, "Semiconductor electrodes. II. Electrochemistry at n-type titanium dioxide electrodes in acetonitrile solutions," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 97, no. 26, pp. 7427--7433, 1975.
- [41] B. Parkinson, F. Decker, J. F. Juliao *et al.*, "The reduction of molecular oxygen at single crystal rutile electrodes," *Electrochim. Acta*, vol. 25, no. 5, pp. 521--525, 1980.
- [42] G. Redmond, D. Fitzmaurice, and M. Graetzel, "Effect of surface chelation on the energy of an intraband surface state of a nanocrystalline titania film," *J. Phys. Chem.*, vol. 97, no. 27, pp. 6951--6954, 1993.
- [43] H. Wang, J. He, G. Boschloo *et al.*, "Electrochemical Investigation of Traps in a Nanostructured TiO<sub>2</sub> Film," *J. Phys. Chem. B*, vol. 105, no. 13, pp. 2529--2533, 2001.
- [44] G. Boschloo, and D. Fitzmaurice, "Electron accumulation in nanostructured TiO<sub>2</sub> (anatase) electrodes," *J. Phys. Chem. B*, vol. 103, no. 37, pp. 7860--7868, 1999.
- [45] W. Siripala, and M. Tomkiewicz, "Interactions Between Photoinduced and Dark Charge Transfer across n-TiO<sub>2</sub>-Aqueous Electrolyte Interface," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 129, no. 6, pp. 1240--1245, 1982.
- [46] G. Boschloo, and D. Fitzmaurice, "Spectroelectrochemical Investigation of Surface States in Nanostructured TiO<sub>2</sub> Electrodes," *J. Phys. Chem. B*, vol. 103, no. 12, pp. 2228--2231, 1999.
- [47] F. Fabregat-Santiago, I. Mora-Sero, G. Garcia-Belmonte *et al.*, "Cyclic Voltammetry Studies of Nanoporous Semiconductors. Capacitive and Reactive Properties of Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> Electrodes in Aqueous Electrolyte," *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, no. 3, pp. 758--768, 2003.
- [48] X. Cui, and Z. Jiang, "Cyclic voltammetric and AC impedance behavior of TiO<sub>2</sub> electrodes under UV illumination," *J. Chin. Chem. Soc. (Taipei, Taiwan)*, vol. 50, pp. 1003--1008, 2003.
- [49] Y. Nakato, H. Akanuma, Y. Magari *et al.*, "Photoluminescence from a Bulk Defect near the Surface of an n-TiO<sub>2</sub> (Rutile) Electrode in Relation to an Intermediate of Photooxidation Reaction of Water," *J. Phys. Chem.*, vol. 101, no. 25, pp. 4934--4939, 1997.
- [50] J. Bisquert, F. Fabregat-Santiago, I. Mora-Seró *et al.*, "A review of recent results on electrochemical determination of the density of electronic states of nanostructured metal-oxide semiconductors and organic hole conductors," *Inorg Chim Acta*, vol. 361, no. 3, pp. 684--698, February, 2008.
- [51] J. Nelson, "Continuous-time random-walk model of electron transport in nanocrystalline TiO<sub>2</sub> electrodes," *Phys. Rev. B*, vol. 59, no. 23, pp. 15374--15380, 1999.
- [52] R. Könenkamp, "Carrier transport in nanoporous TiO<sub>2</sub> films," *Phys. Rev. B*, vol. 61, no. 16, pp. 11057--11064, 2000.
- [53] J. van de Lagemaat, and A. J. Frank, "Effect of the Surface-State Distribution on Electron Transport in Dye-Sensitized TiO<sub>2</sub> Solar Cells: Nonlinear Electron-Transport Kinetics," *J. Phys. Chem. B*, vol. 104, no. 18, pp. 4292-4294, 2000.
- [54] A. C. Fisher, L. M. Peter, E. A. Ponomarev *et al.*, "Intensity Dependence of the Back Reaction and Transport of Electrons in Dye-Sensitized Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> Solar Cells," *J. Phys. Chem. B*, vol. 104, no. 5, pp. 949-958, 2000.

- 
- [55] G. Nogami, "Some Aspects of Large Frequency Dispersion of Mott-Schottky Plots in TiO<sub>2</sub> Electrodes," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 132, no. 1, pp. 76--81, 1985.
- [56] R. van de Krol, A. Goossens, and J. Schoonman, "Mott-Schottky Analysis of Nanometer-Scale Thin-Film Anatase TiO<sub>2</sub>," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 144, no. 5, pp. 1723--1727, 1997.
- [57] F. Y. Oliva, L. B. Avale, E. Santos *et al.*, "Photoelectrochemical characterization of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> films on titanium substrates," *J. Photochem. Photobiol., A*, vol. 146, no. 3, pp. 175--188, 2002.
- [58] G. K. Boschloo, A. Goossens, and J. Schoonman, "Photoelectrochemical Study of Thin Anatase TiO<sub>2</sub> Films Prepared by Metallorganic Chemical Vapor Deposition," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 144, no. 4, pp. 1311--1317, 1997.
- [59] M. Tomkiewicz, "Relaxation Spectrum Analysis of Semiconductor-Electrolyte Interface-TiO<sub>2</sub>," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 126, no. 12, pp. 2220--2225, 1979.
- [60] M. Radecka, M. Wierzbicka, and M. Rekas, "Photoelectrochemical cell studied by impedance spectroscopy," *Physica B*, vol. 351, no. 1-2, pp. 121--128, 2004.
- [61] M. Dolata, P. Kedzierzawski, and J. Augustynski, "Comparative impedance spectroscopy study of rutile and anatase TiO<sub>2</sub> film electrodes," *Electrochim. Acta*, vol. 41, no. 7-8, pp. 1287--1293, 1996.
- [62] F. Fabregat-Santiago, G. Garcia-Belmonte, J. Bisquert *et al.*, "Decoupling of Transport, Charge Storage, and Interfacial Charge Transfer in the Nanocrystalline TiO<sub>2</sub>/Electrolyte System by Impedance Methods," *J. Phys. Chem. B*, vol. 106, no. 2, pp. 334--339, 2002.
- [63] G. J. Brug, A. L. G. van den Eeden, M. Sluyters-Rehbach *et al.*, "The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 176, no. 1-2, pp. 275--295, 1984.
- [64] S. P. Harrington, and T. M. Devine, "Analysis of Electrodes Displaying Frequency Dispersion in Mott-Schottky Tests," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 155, no. 8, pp. C381-C386, 2008.
- [65] R. van de Krol, A. Goossens, and J. Schoonman, "Spatial Extent of Lithium Intercalation in Anatase TiO<sub>2</sub>," *J. Phys. Chem. B*, vol. 103, no. 34, pp. 7151--7159, 1999.
- [66] M. P. Cantao, J. I. Cisneros, and R. M. Torresi, "Kinetic Study of Lithium Electroinsertion in Titanium Oxide Thin Films," *J. Phys. Chem.*, vol. 98, no. 18, pp. 4865--4869, 1994.
- [67] Y. Hoon Lee, "A role of energetic ions in RF-biased PECVD of TiO<sub>2</sub>," *Vacuum*, vol. 51, no. 4, pp. 503--509, 1998.
- [68] K. Azumi, and M. Seo, "Changes in electrochemical properties of the anodic oxide film formed on titanium during potential sweep," *Corros. Sci.*, vol. 43, no. 3, pp. 533--546, 2001.
- [69] M. F. Weber, L. C. Schumacher, and M. J. Dignam, "Effect of Hydrogen on the Dielectric and Photoelectrochemical Properties of Sputtered TiO<sub>2</sub> Films," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 129, no. 9, pp. 2022--2028, 1982.
- [70] L. D. Zhang, H. F. Zhang, G. Z. Wang *et al.*, "Dielectric behaviour of nano-TiO<sub>2</sub> bulks," *Phys. Status Solidi A*, vol. 157, no. 2, pp. 483--491, 1996.
- [71] C.-m. Mo, L. Zhang, and G. Wang, "Characteristics of dielectric behavior in nanostructured materials," *Nanostruct. Mater.*, vol. 6, no. 5-8, pp. 823--826, 1995.
- [72] N. N. Dinh, N. T. T. Oanh, P. D. Long *et al.*, "Electrochromic properties of TiO<sub>2</sub> anatase thin films prepared by a dipping sol-gel method," *Thin Solid Films*, vol. 423, no. 1, pp. 70--76, 2003.
- [73] L. J. Hardwick, M. Holzapfel, P. Novak *et al.*, "Electrochemical lithium insertion into anatase-type TiO<sub>2</sub>: An in situ Raman microscopy investigation," *Electrochim. Acta*, vol. 52, no. 17, pp. 5357--5367, 2007.

- [74] G. Boschloo, and D. Fitzmaurice, "Electron accumulation in nanostructured TiO<sub>2</sub> (anatase) electrodes," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 147, no. 3, pp. 1117--1123, 2000.
- [75] B. I. Lemon, and J. T. Hupp, "Photochemical Quartz Crystal Microbalance Study of the Nanocrystalline Titanium Dioxide Semiconductor Electrode/Water Interface: Simultaneous Photoaccumulation of Electrons and Protons," *J. Phys. Chem.*, vol. 100, no. 35, pp. 14578--14580, 1996.
- [76] L. Miao, P. Jin, K. Kaneko *et al.*, "Preparation and characterization of polycrystalline anatase and rutile TiO<sub>2</sub> thin films by rf magnetron sputtering," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 212-213, pp. 255--263, May, 2003.
- [77] J. A. Thornton, "The microstructure of sputter-deposited coatings," *J. Vac. Sci. Technol., A*, vol. 4, no. 6, pp. 3059--3065, 1986.
- [78] M.-H. Berger, "Communication interne," juillet 2007.
- [79] U. Balachandran, and N. G. Eror, "Raman spectra of titanium dioxide," *J. Solid State Chem.*, vol. 42, no. 3, pp. 276--282, 1982.
- [80] M. C. Barnes, S. Kumar, L. Green *et al.*, "The mechanism of low temperature deposition of crystalline anatase by reactive DC magnetron sputtering," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 190, no. 2-3, pp. 321--330, January, 2005.
- [81] H. Zhang, and J. F. Banfield, "Understanding Polymorphic Phase Transformation Behavior during Growth of Nanocrystalline Aggregates: Insights from TiO<sub>2</sub>," *J. Phys. Chem. B*, vol. 104, no. 15, pp. 3481--3487, 2000.
- [82] O. N. Shebanova, and P. Lazor, "Raman spectroscopic study of magnetite (FeFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>): a new assignment for the vibrational spectrum," *J. Solid State Chem.*, vol. 174, no. 2, pp. 424--430, September, 2003.
- [83] K. F. McCarty, and D. R. Boehme, "A Raman study of the systems Fe<sub>3-x</sub>Cr<sub>x</sub>O<sub>4</sub> and Fe<sub>2-x</sub>Cr<sub>x</sub>O<sub>3</sub>," *J. Solid State Chem.*, vol. 79, no. 1, pp. 19--27, March, 1989.
- [84] L. Aries, M. El Bakkouri, J. Roy *et al.*, "Thermal oxidation study of thin magnetite-based coatings from iron-chromium alloys," *Thin Solid Films*, vol. 197, no. 1-2, pp. 143--155, March, 1991.
- [85] D. Wicky, "Développement de revêtements minces de dioxyde de titane aux propriétés photocatalytiques sur substrats acier par pulvérisation sous vide. Un domaine d'application : la purification d'air intérieur," Université de Liège, 2008.
- [86] T. Zhang, T. Oyama, A. Aoshima *et al.*, "Photooxidative N-demethylation of methylene blue in aqueous TiO<sub>2</sub> dispersions under UV irradiation," *J. Photochem. Photobiol., A*, vol. 140, no. 2, pp. 163--172, May, 2001.
- [87] C. Guillard, D. Debayle, A. Gagnaire *et al.*, "Physical properties and photocatalytic efficiencies of TiO<sub>2</sub> films prepared by PECVD and sol-gel methods," *Mater. Res. Bull.*, vol. 39, no. 10, pp. 1445--1458, 2004.
- [88] M. Bomba, and C. Oillic-Tissier, "Evaluation de l'activité bactéricide des échantillons 304 2R revêtus de TiO<sub>2</sub>," *Note interne AMSE/2008/NI*, 2008.
- [89] L. Sirghi, and Y. Hatanaka, "Hydrophilicity of amorphous TiO<sub>2</sub> ultra-thin films," *Surf. Sci.*, vol. 530, no. 3, pp. L323--L327, 2003.
- [90] S. Permpoon, "Propriétés superhydrophiles de couches minces sol-gel à base de TiO<sub>2</sub> pour applications autonettoyantes - extrapolation à des aciers inoxydables," INPG, 2006.
- [91] D. Tafalla, and P. Salvador, "Mechanisms of charge transfer at the semiconductor-electrolyte interface: oxygen electroreduction at naked and platinized n-type titania electrodes," *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, vol. 91, pp. 475--9, 1987.
- [92] R. Memming, "Solar energy conversion by photoelectrochemical processes," *Electrochimica Acta*, vol. 25, no. 1, pp. 77--88, January, 1980.
- [93] A. J. Bard, and L. R. Faulkner, *Electrochimie - Principes, méthodes et applications*: Masson, 1983.

- 
- [94] J. Marsh, and D. Gorse, "A photoelectrochemical and ac impedance study of anodic titanium oxide films," *Electrochim. Acta*, vol. 43, no. 7, pp. 659--670, 1998.
- [95] J. van de Lagemaat, D. Vanmaekelbergh, and J. J. Kelly, "Electrochemistry of homoepitaxial CVD diamond: energetics and electrode kinetics in aqueous electrolytes," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 475, no. 2, pp. 139--151, 1999.
- [96] R. C. e. Weast, *Handbook of Chemistry and Physics, 52nd edition*: The Chemical Rubber Co. Cleveland, Ohio, 1972-1972.
- [97] R. De Gryse, W. P. Gomes, F. Cardon *et al.*, "On the Interpretation of Mott-Schottky Plots Determined at Semiconductor/Electrolyte Systems," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 122, no. 5, pp. 711--712, 1975.
- [98] G. Cooper, J. A. Turner, and A. J. Nozik, "Mott-Schottky Plots and Flatband Potentials for Single Crystal Rutile Electrodes," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 129, no. 9, pp. 1973--1977, 1982.
- [99] L. Beluze, J. C. Badot, R. Weil *et al.*, "Broadband Dielectric and Resistivity Spectroscopy of  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  in the Range of  $10^3$ - $10^{10}$  Hz: Particle Size Effect," *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, no. 14, pp. 7304-7308, 2006.
- [100] S. A. Haque, Y. Tachibana, R. L. Willis *et al.*, "Parameters Influencing Charge Recombination Kinetics in Dye-Sensitized Nanocrystalline Titanium Dioxide Films," *J. Phys. Chem. B*, vol. 104, no. 3, pp. 538-547, 2000.
- [101] J. Bisquert, "Physical electrochemistry of nanostructured devices," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 10, no. 1, pp. 49-72, 2008.
- [102] N. Sato, "Semiconductor photoelectrodes," *Electrochemistry at Metal and Semiconductor Electrodes*, pp. 325--371, Amsterdam: Elsevier Science, 1998.
- [103] A. Hagfeldt, H. Lindström, S. Södergren *et al.*, "Photoelectrochemical studies of colloidal  $\text{TiO}_2$  films: The effect of oxygen studied by photocurrent transients," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 381, no. 1-2, pp. 39--46, January, 1995.
- [104] M. A. Hasnat, I. A. Siddiquey, and N. A., "Comparative photocatalytic studies of degradation of a cationic and an anionic dye," *Dyes Pigm.*, vol. 66, no. 3, pp. 185--188, September, 2005.
- [105] D. H. Kaelble, and K. C. Uy, "Reinterpretation of organic liquid-polytetrafluoroethylene surface interactions," *Journal of Adhesion*, vol. 2, no. Jan, pp. 50-60, 1970.
- [106] D. H. Kaelble, "Dispersion-polar surface tension properties of organic solid," *Journal of Adhesion*, vol. 2, no. April, pp. 66-81, 1970.
- [107] D. K. Owens, and R. C. Wendt, "Estimation of the surface free energy of polymers," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 13, no. 8, pp. 1741-1747, 1969.

## Annexes

A.I. ANALYSE DE SURFACE PAR SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRONS INDUITS PAR RAYONS X (XPS)	I
A.II. ANALYSE DE LA PHASE CRISTALLINE PAR SPECTROSCOPIE RAMAN	III
A.III. DIFFRACTION DES RAYONS X	IV
A.IV. DEGRADATION PHOTO-CATALYTIQUE	V
A.V. PROPRIETES BACTERICIDES	VIII
A.VI. SUIVI DE LA SUPER-HYDROPHILIE PHOTO-INDUITE	X
A.VII. MESURES ELECTROCHIMIQUES	XI
A.VIII. ANALYSES SIMS	XIII
A.IX. MESURES D'ENERGIE DE SURFACE	XV



## A.I. Analyse de surface par spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS)

### i. Méthode

La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X est appelée en anglais XPS (X-ray Photoelectrons Spectroscopy) ou ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis). Elle résulte d'une interaction entre un photon d'énergie  $h\nu$  et un électron occupant un niveau d'énergie donné d'un système atomique. La profondeur analysée par XPS est inférieure à 10 nm. Cette méthode permet une analyse chimique de l'extrême surface des matériaux.

La surface de l'échantillon étudié est bombardée par un faisceau de rayons X d'énergie  $h\nu$  suffisante pour éjecter les électrons du niveau de coeur des atomes. Ces photo-électrons ont alors une énergie cinétique  $E_C$ . Leur énergie est liée à l'énergie de liaison  $E_L$  des électrons émis par effet photoélectrique sous irradiation d'un rayonnement X par la relation suivante :

$$h\nu = E_C + E_L$$

Les énergies de liaison dépendent de l'élément analysé et varient en fonction de l'environnement chimique des atomes photoionisés. La valeur de  $E_L$  permet de déterminer l'état chimique des éléments (degré d'oxydation et état de valence).. En plus de ses aspects qualitatifs (nature et environnement chimique de l'atome émetteur), l'XPS permet une analyse quantitative de la surface.



---

## ii. Paramètres

Dans le cadre de cette étude, l'énergie de liaison du C1s est fixée à 285,0 eV. Les paramètres utilisés pour l'analyse après soustraction du fond continu par la méthode de Shirley sont résumés dans le tableau ci-dessous.

Elément	Orbitale	Attribution	Energie de liaison (eV)	Largeur du pic à mi-hauteur (eV)	Facteur de Scofield
Ti	2p <sub>3/2</sub>	Ti <sup>IV</sup> dans TiO <sub>2</sub>	458,8	1,4	7,91
O	1s	O <sup>-II</sup> « oxyde »	530,1	1,7	2,93

Les analyses ont été effectuées sur un Escalab Mark II (ThermoElectron) en utilisant la raie K<sub>α</sub> de l'aluminium ( $h\nu = 1486,6 \text{ eV}$ ) comme source de photoélectrons. L'angle d'analyse est de 90°. La profondeur analysée par XPS est alors inférieure à 10 nm. Les couches étudiées étant plus épaisses (quelques centaines de nanomètres), des spectres ont été effectués après abrasion ionique. Cette procédure a aussi permis de vérifier l'homogénéité de la composition chimique. L'énergie du canon à ions est de 2 kV, l'intensité de 80 μA.

---

## A.II. Analyse de la phase cristalline par spectroscopie Raman

Le principe de la spectroscopie Raman est fondé sur la diffusion inélastique d'un photon par une substance donnée. Il donne lieu à l'émission d'un rayonnement Stokes (création d'un phonon) et d'un rayonnement anti-Stokes (absorption d'un phonon). Le spectre obtenu représente l'intensité de la diffusion Raman en fonction de la différence de fréquence entre la raie excitatrice et les raies de diffusion. Ce décalage est exprimé en  $\text{cm}^{-1}$ . Le nombre d'onde des raies observées est caractéristique du mode de vibration de la molécule mis en jeu et donc du composé et de sa phase cristalline.

Les analyses Raman ont été effectuées avec un LABRAM de la société Jobin-Yvon Horiba conçu pour la microscopie Raman confocale équipé d'un détecteur multicanaux photoélectrique refroidi par de l'air et par effet Peltier (1024×256 pixels). La source lumineuse monochromatique est fournie par un laser Hélium Néon rouge ( $\lambda = 632 \text{ nm}$ ). La puissance du faisceau incident est de  $1 \text{ mW.cm}^{-2}$ . L'excitation ainsi que la collection ont été réalisées via un microscope optique Olympus BX40 permettant un grossissement de  $\times 100$ . La surface de la zone analysée est d'environ  $1 \mu\text{m}^2$ . L'analyse Raman permet d'analyser la totalité de l'épaisseur des couches étudiées.

---

### **A.III. Diffraction des rayons X**

Les analyses de diffraction des rayons X rasants ont été effectuées au Laboratoire de Chimie Inorganique Structurale de l'Université de Liège dans le cadre de la thèse de David Wicky [85]. La source des rayons X est une anode en Cuivre (40 kV, 40 mA) couplée à un détecteur SOL-X à dispersion d'énergie. L'épaisseur analysée en diffraction des rayons est de l'ordre du  $\mu\text{m}$ . Les couches étudiées ayant une épaisseur d'une centaine de nanomètre, les analyses sont effectuées en incidence rasante ( $2^\circ$ ) afin de maximiser le signal de la surface. La diffraction des rayons X permet de déterminer la phase cristalline des matériaux étudiés.

## A.IV. Dégradation photo-catalytique

Les propriétés photo-catalytiques des couches de TiO<sub>2</sub> étudiées ont été mesurées par étude de la dégradation du bleu de méthylène catalysée par le TiO<sub>2</sub> exposé aux UV.

### i. Le polluant

Le choix du polluant utilisé pour étudier les propriétés photocatalytiques du TiO<sub>2</sub> a été conditionné par la méthode d'analyse choisie : la spectroscopie d'absorption UV-visible. Il est donc nécessaire de choisir un colorant soluble dans l'eau. Le bleu de méthylène, ou chlorhydrate de tétraméthylthionine, respecte ces conditions. C'est un colorant anionique fréquemment utilisé dans l'industrie textile de formule brute C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>ClN<sub>3</sub>S. Sa formule développée est présentée Figure A- 1.

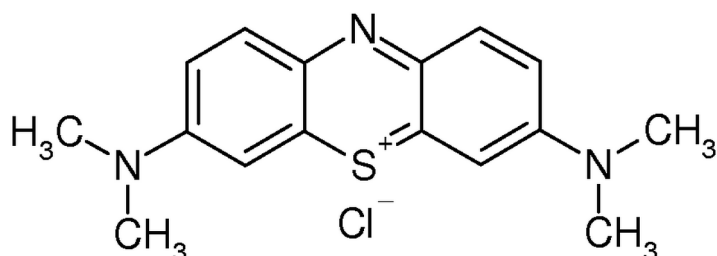


Figure A- 1 : Formule développée du bleu de méthylène

Le bleu de méthylène présente un maximum d'absorption dans le visible à  $\lambda = 663$  nm. La concentration du bleu de méthylène est déterminée par la loi de Beer-Lambert :

$$A = \epsilon l C$$

avec:

- l : la largeur de la cuve (cm)
- C : concentration en bleu de méthylène (mol.L<sup>-1</sup>)
- $\epsilon$  : coefficient d'absorption molaire (L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>), tel que  $\epsilon = 66\,345$  - déterminé expérimentalement
- A : absorbance

La mesure de l'évolution de l'absorbance au cours du temps permet par application de la loi de Beer-Lambert de connaître l'évolution de la concentration en bleu de méthylène de la solution.

Les mesures d'absorbance ont été effectuées sur un spectrophotomètre UV-Mini 1240 (Shimadzu). La relation de Beer-Lambert est vérifiée pour des

concentrations de bleu de méthylène comprise entre  $2 \times 10^{-7}$  mol.L<sup>-1</sup> et  $2 \times 10^{-5}$  mol.L<sup>-1</sup>. La courbe d'étalonnage est présentée sur Figure A- 2.

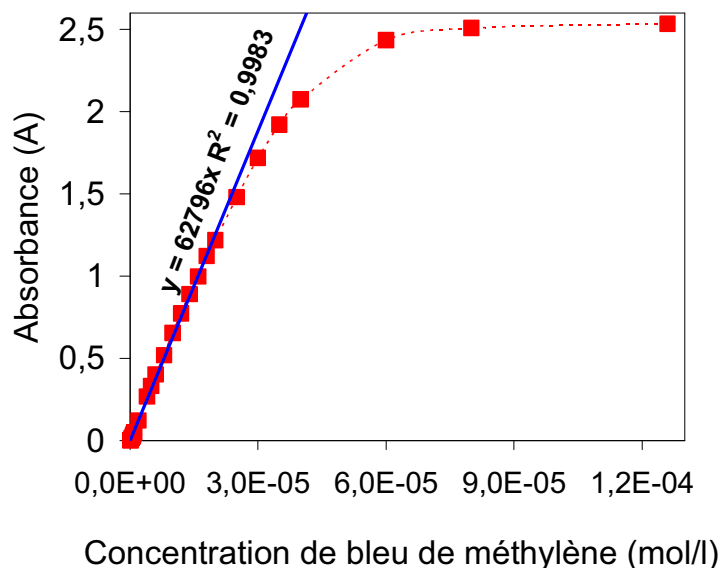


Figure A- 2 : Courbe d'étalonnage de la loi de Beer-Lambert du bleu de méthylène à pH 12 sur un spectrophotomètre UV-Mini 1240 (Shimadzu),  $\lambda = 630$  nm

## ii. Conditions et dispositifs expérimentaux

La dégradation photocatalytique du bleu de méthylène sur TiO<sub>2</sub> étant favorisée par un milieu basique [104], le pH de la solution de polluant à dégrader a été fixé à 12. La concentration initiale du bleu de méthylène est de  $5 \times 10^{-6}$  mol.L<sup>-1</sup> dans le domaine d'application de la loi de Beer-Lambert. Le volume de la solution à dégrader est de 1 L, et la surface géométrique de catalyseur est de 24 cm<sup>2</sup>.

Un schéma du dispositif expérimental utilisé est présenté Figure A- 3. Le système utilisé est un réacteur à lit fixe en circuit fermé. La recirculation et l'homogénéisation de la solution de polluant sur la couche de TiO<sub>2</sub> est assurée grâce à une micro-pompe à engrenage (MICROPUMP, modèle 122). Le TiO<sub>2</sub> est ainsi arrosé d'un flux continu d'eau et de polluant. Le débit de la pompe est fixé à 0,9mL/tour. L'exposition UV est fournie par une lampe à vapeur de mercure (Phillips HPR 125W) dont l'émission principale se situe entre 300 nm et 400 nm. La dégradation du bleu de méthylène est effectuée à température ambiante (T≈25°C).

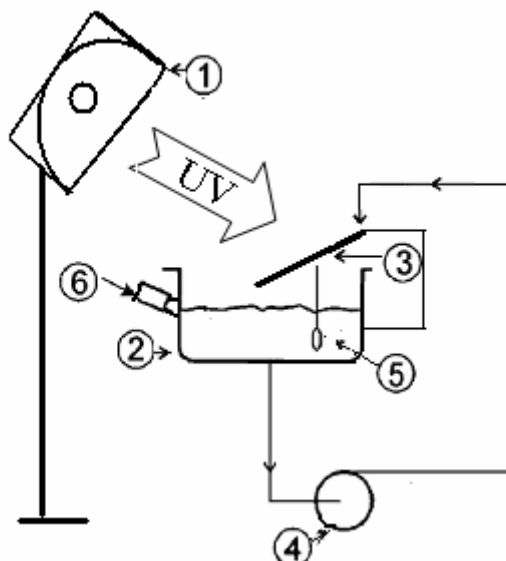


Figure A- 3 : Schéma du dispositif expérimental : 1) Lampe UV ; 2) Réservoir ; 3) L'échantillon de  $\text{TiO}_2$  déposé sur acier inox ; 4) Pompe ; 5) Thermomètre ; 6) Prélèvement d'échantillons

Avant chaque essai de dégradation photocatalytique du bleu de méthylène, la solution est mise en recirculation à l'obscurité (1h) afin de permettre l'établissement des équilibres d'adsorption du bleu de méthylène sur le  $\text{TiO}_2$ .

---

## A.V. Propriétés bactéricides

La caractérisation des propriétés bactéricides des couches a été effectuée au centre de Recherche Arcelor-Mittal Stainless d'Isbergues par Mélanie Bomba.

### i. Nettoyage des échantillons

Les échantillons placés dans l'éthanol à température ambiante sont soumis aux ultrasons pendant 10 minutes. La même procédure est ensuite répétée immédiatement avec de l'eau distillée. Les échantillons sont ensuite placés dans une boîte de Pétri.

### ii. Souches bactériennes

L'étude a été menée avec le micro-organisme *Staphylococcus aureus* CIP 53.154 provenant de l'Institut Pasteur. Un stock de bactéries est obtenu à partir de 1 mL de cultures bactériennes stockées à  $-196^{\circ}\text{C}$  et régénérées dans 9 mL de bouillon nutritif. La culture bactérienne obtenue est mélangée à une solution de glycérol à 60% (p/p) dans les proportions 50/50 (v/v) pour protéger les membranes bactériennes des cristaux formés par l'eau pendant la phase de congélation. Ce mélange est ensuite conservé dans des cryotubes de 1mL chacun à  $-20^{\circ}\text{C}$  pendant 1 mois. A partir d'un cryotube conservé à  $-20^{\circ}\text{C}$ , deux pré-cultures sont réalisées et incubées à  $37^{\circ}\text{C}$  pour inoculer la culture de travail en bouillon nutritif (1 mL de la seconde pré-culture transféré dans 100 mL de TSB (*Trypcase Soy Broth*, Biomérieux). La culture de travail est également incubée à  $37^{\circ}\text{C}$  en conditions statiques jusqu'à atteindre la phase de croissance stationnaire. Les micro-organismes sont ensuite récupérés et lavés par une succession de trois centrifugations (7000 tr/min, 10 min) et remis en suspension dans une solution de NaCl 0,15 M pour obtenir des suspensions bactériennes à la concentration finale de  $10^8$  ufc<sup>12</sup>/mL.

---

<sup>12</sup> ou Unité Formant Colonie, unité de dénombrement utilisée en microbiologie

### iii. Adhésion des micro-organismes aux surfaces et dénombrements

Les échantillons sont immergés dans une solution bactérienne ( $10^8$  ufc/mL) en conditions statiques à 20°C pendant 1h dans le noir. Après l'adhésion, le liquide surnageant est éliminé. Pour chaque rinçage, les échantillons sont immergés dans 10 ml d'une solution de NaCl à  $0,15 \text{ mol.L}^{-1}$  et agités manuellement pendant 10 secondes dans les deux sens de façon circulaire. Les bactéries non adhérentes sont éliminées de cette manière par cinq rinçages successifs.

Les échantillons subissent ensuite différents temps d'exposition aux UV (0, 1, 3, 5, 10, 15, 30, 60, 90 minutes). Après chaque durée d'exposition, un rinçage identique au précédent est réalisé afin d'éliminer les bactéries non adhérentes. Les bactéries adhérentes sont marquées grâce à une solution de deux fluorochromes (SYTO61, rouge et SYTOX GREEN, vert, Molecular Probes, USA). Les bactéries adhérentes totales (viables et non-viables) fluorescent en rouge tandis que les bactéries mortes sont marquées en vert. Les surfaces contaminées sont observées à l'aide d'un microscope à épifluorescence (Olympus, objectif x 40). Une analyse d'image (Analysis, USA) de plusieurs champs observés (cinq champs par surface), permet de déterminer le nombre total de bactéries ( $N_{\text{tot}}$ ) et le nombre de bactéries mortes ( $N_{\text{mortes}}$ ) (exprimés en bactéries/cm<sup>2</sup>). Le pourcentage de mortalité est alors

donné par la relation : 
$$\text{Mortalité (\%)} = \frac{N_{\text{mortes}}}{N_{\text{tot}}} \times 100$$



## A.VI. Suivi de la super-hydrophilie photo-induite

Le suivi *in situ* des variations de l'angle de contact d'une goutte d'eau avec la surface de  $\text{TiO}_2$  en fonction de la durée de l'exposition UV a été effectué au laboratoire de Science et Ingénierie des MATériaux et Procédés (SIMAP) à Grenoble. Le montage expérimental utilisé est présenté Figure A- 4.

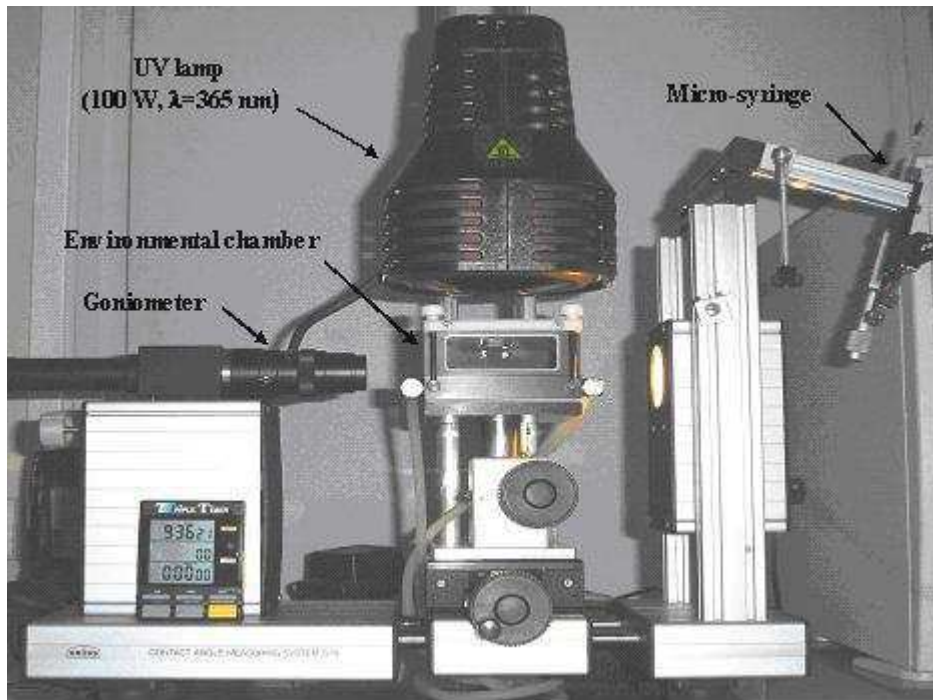


Figure A- 4 : Montage expérimental [90]

La source UV est une lampe à mercure (Sylvania, mercury lamp 100 W spot R) couplée avec un filtre. La longueur d'onde de la lumière émise par ce système est  $\lambda=365$  nm. La distance entre la lampe et le film est fixée à 5 cm, l'intensité lumineuse reçue par le film étant alors de  $15 \text{ mW.cm}^{-2}$ . Le suivi *in situ* des variations de l'angle de contact a été effectué dans une chambre climatique couplée avec un goniomètre KRUS G 10 connecté à une camera vidéo. Pour éviter tout phénomène d'évaporation de la goutte d'eau au cours de la mesure, l'appareil est équipé d'une chambre saturée en vapeur d'eau dont la température est contrôlée ( $T=20^\circ\text{C}$ ). Le volume de la goutte d'eau (desionisée) est de  $0,5 \mu\text{L}$ . Les mesures d'angles de contact ont été effectuées en utilisant le logiciel « Drop Shape Analysis ». Les valeurs reportées dans ce travail sont la moyenne des angles de contact de quatre gouttes déposées sur la couche étudiée.

## A.VII. Mesures électrochimiques

### i. Electrode de travail

Comme précisé dans le chapitre III, les couches de  $\text{TiO}_2$  sont déposées sur des bobines d'inox. La dimension typique des échantillons de tôles revêtues est de 20 cm×100 cm. Afin d'effectuer des mesures électrochimiques, des échantillons de 1 cm<sup>2</sup> sont découpés dans la partie centrale (large de 12 cm) de la tôle afin d'éviter tout effet de bord. Les échantillons sont ensuite nettoyés (bain aux ultrasons dans un mélange équivolumique alcool-acétone, puis dans de l'eau desionisée (Millipore, 18,2 M $\Omega$ .cm). Avant enrobage (Araldite®), un contact électrique est soudé à l'étain au dos de l'échantillon, i.e. sur l'acier inoxydable après dissolution de la couche passive par une solution d'acide. Les échantillons sont ensuite à nouveau nettoyés comme décrit précédemment.

### ii. Cellule électrochimique

Un montage électrochimique conventionnel à trois électrodes est utilisé. L'échantillon de  $\text{TiO}_2$  constitue l'électrode de travail. L'électrode de référence est une électrode au calomel saturé (ECS) (Radiometer Analytical, XR100, +0,245 V/ESH à 298 K ). La contre-électrode est constituée d'une grille de platine pour les mesures d'impédance et d'une électrode à plaque de platine (Radiometer analytical, XM140) pour les autres mesures électrochimiques.

### iii. Appareillages

Le potentiostat utilisé est le modèle SI 1287 de Solartron, couplé avec un analyseur de fonction de transfert Solartron 1250.

### iv. Modes de mesure des représentations de Mott-Schottky

#### a. Mesure à fréquence unique

Les mesures sont effectuées à une fréquence de 10 kHz. Le balayage en potentiel est effectué de 0,2 V/ECS à -0,8 V/ECS puis de -0,8 V/ECS à 0,2 V/ECS à une vitesse de 5 mV.s<sup>-1</sup>. L'amplitude du signal alternatif est de 10 mV. Aucune hystérésis de ces tracés n'a été constatée. Toutes les représentations de Mott-Schottky présentées dans ce travail sont les trajets « aller », c'est-à-dire extraites des balayages effectués dans le sens des potentiels décroissants. Les données obtenues de ces balayages ( $Z'$ ,  $Z''$ ) sont ensuite traitées afin d'en extraire la

---

capacité de la zone de charge d'espace du film. Le comportement de la zone de charge d'espace est approximé par un circuit R-C série.

b. Mesure à fréquence variable

Les diagrammes d'impédance sont enregistrés en mode potentiostatique après une minute de maintien au potentiel de mesure, et ce tous les 25 ou 50 mV. L'amplitude du signal alternatif est de 10 mV. La gamme de fréquence explorée s'étend de 0,1Hz à 65 kHz. Les diagrammes de Nyquist ainsi obtenus sont analysés en terme de circuit électrique équivalent à l'aide du logiciel ZSimpWim™ (Princeton Applied Research).

**v. Solutions**

Avant chaque expérience en milieu saturé en oxygène ou azote, l'électrolyte est désaéré par bullage du gaz correspondant (azote de qualité U, pureté 99,995 %, et oxygène, Air Liquide) pendant une heure.

**vi. Protocoles**

Les échantillons sont immergés dans l'électrolyte saturée avec le gaz souhaité une heure avant le début des mesures.

**vii. Dispositif d'exposition UV**

Une lampe à vapeur de mercure (HPR 125 W (Philips)) est utilisée comme source d'UV (domaine spectral 300-400 nm). La lampe est préchauffée une heure avant chaque mesure.

## A.VIII. Analyses SIMS

### i. Principe d'analyse

Lors d'une analyse, le matériau étudié est bombardé par un faisceau d'ions accélérés et focalisés. Ce faisceau et les ions (en général  $\text{Cs}^+$ ) qui le composent sont dits "primaires". L'impact des ions sur l'échantillon provoque l'éjection des atomes présents en surface. Une fraction des atomes éjectés est ionisée et forme les ions dits "secondaires". Ce sont ces derniers qui sont analysés par spectroscopie de masse pour déterminer la nature et les concentrations des éléments présents dans l'échantillon.

### ii. Conditions expérimentales

Les analyses ont été réalisées sur l'IMS-LAM (Cameca IMS6f modifié) au Centre de Recherche Public Gabriel Lippmann, Département Science et Analyse des Matériaux au Luxembourg.

#### a. Ions primaires : $\text{Cs}^+$

H.T. :	8 kV
Intensité :	20 nA
Balayage :	(250 x 250) $\mu\text{m}^2$

#### b. Ions secondaires :

H. T échantillon:	+ 4,5 kV
Energie d'impact :	3,5 keV
optique de transfert :	150 $\mu\text{m}$
diaphragme de champ :	750 $\mu\text{m}$
diaphragme de contraste :	400 $\mu\text{m}$
zone analysée :	60 $\mu\text{m}$ de diamètre
résolution en masse :	300
bande passante :	130 eV

---

c. Masses analysées :

Les éléments ont été analysés sous forme d'ions  $MCs^+$  et  $MCs_2^+$ .

Les éléments étudiés sont  $^{48}Ti$ ,  $^{54}Fe$ ,  $^{56}Fe$ ,  $^1H$ ,  $^{14}N$ ,  $^{16}O$ ,  $^{16}O^1H$ .

d. Epaisseur analysée

A la fin des analyses, les profondeurs des cratères ont été mesurées par profilométrie (Profilomètre TENCOR P10).

## A.IX. Mesures d'énergie de surface

### i. Définition

L'énergie libre de surface  $\gamma$  d'un solide est définie comme le travail réversible  $\partial W$  nécessaire pour accroître l'aire d'une surface solide de  $\partial S$  [11] :

$$\partial W = \gamma \partial S \quad \text{Equation A- 1}$$

L'énergie libre d'un solide ou d'un liquide résulte d'interactions de différentes natures, les interactions majeures étant des interactions de nature dispersive (interactions de London) et de type polaire (interactions dipôle-dipôle ou de van der Waals). L'énergie libre peut ainsi être décomposée en deux composantes, l'une polaire et l'autre dispersive (Equation A- 2 d'après [11]).

$$\gamma = \gamma^p + \gamma^d \quad \text{Equation A- 2}$$

Avec :

$\gamma^p$  : composante polaire

$\gamma^d$  : composante dispersive

Dans le cas des solides, aucune méthode directe de mesure de l'énergie de surface  $\gamma_s$  n'existe. Elle doit donc être déterminée par des méthodes indirectes comme par exemple à l'aide de mesures d'angles de contact de différents solvants.

### ii. Rappel théorique sur le calcul de l'énergie de surface

L'angle de contact observé lors des mesures du même nom n'est qu'une manifestation de l'énergie libre interfaciale des solides. De nombreuses méthodes existent pour quantifier les composantes polaires et dispersives d'un solide. Certaines d'entre elles reposent sur la mesure de l'angle de contact du solide avec différents liquides, comme la méthode de Owens, Wendt, Rabel et Kaelble [105-107]. Elle postule que seules les composantes de même nature (c'est-à-dire polaire ou dispersive) du liquide et du solide interagissent ensemble ; l'énergie libre interfaciale solide/liquide  $\gamma_{SL}$  est alors définie par l'Equation A- 3 [107].

$$\gamma_{SL} = \gamma_s + \gamma_L - 2\sqrt{\gamma_s^D \gamma_L^D} - 2\sqrt{\gamma_s^P \gamma_L^P} \quad \text{Equation A- 3}$$

En appliquant l'Equation A- 2 à l'interaction solide/vapeur  $\gamma_s$  et l'interaction liquide/vapeur  $\gamma_L$  et en combinant les équations ainsi obtenues à l'équation d'Young et l'Equation A- 3, l'Equation A- 4 est obtenue [107].

$$\frac{\gamma_L(1 + \cos \theta)}{2\sqrt{\gamma_L^D}} = \sqrt{\gamma_s^P} \sqrt{\frac{\gamma_L^P}{\gamma_L^D}} + \sqrt{\gamma_s^D} \quad \text{Equation A- 4}$$

Avec :

$\gamma_L$ ,  $\gamma_L^D$  et  $\gamma_L^P$  : énergie libre du liquide et ses composantes dispersives et polaires

$\gamma_s^D$  et  $\gamma_s^P$  : composantes dispersives et polaires de l'énergie superficielle du solide

Ainsi, en mesurant l'angle de contact du solide avec différents solvants judicieusement choisis, l'énergie de surface du solide peut se déduire de la

représentation de  $\frac{\gamma_L(1 + \cos \theta)}{2\sqrt{\gamma_L^D}}$  en fonction de  $\sqrt{\frac{\gamma_L^P}{\gamma_L^D}}$ . La courbe obtenue sera une

droite de pente  $\sqrt{\gamma_s^P}$  et d'ordonnée à l'origine  $\sqrt{\gamma_s^D}$  (voir Figure A- 5).

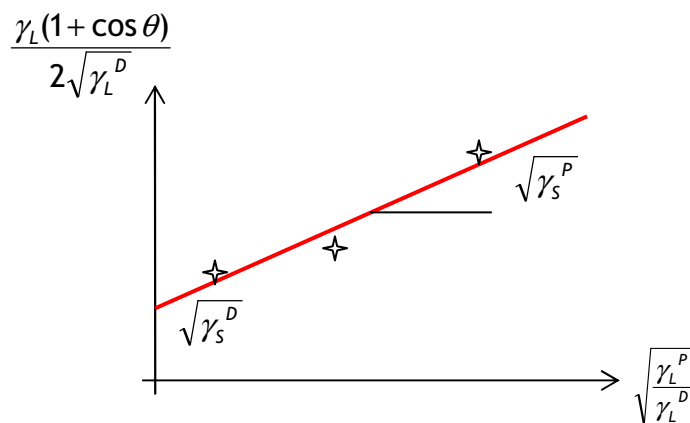


Figure A- 5: Principe de détermination de l'énergie de surface par la méthode d'Owens, Wendt, Rabel et Kaelble

Les composantes dispersives et polaires de l'énergie de surface des liquides utilisés étant connues, il est alors possible de connaître l'énergie de surface du solide, ainsi que les composantes polaire et dispersive de cette grandeur. Ces valeurs sont des valeurs relatives qui dépendent à la fois de la méthode choisie et des solvants utilisés.

### iii. Solvants et paramètres utilisés pour la méthode d'Owens, Wendt, Rabel et Kaelble

Le Tableau A-2 rassemble les valeurs des énergies interfaciales  $\gamma_L$ , ainsi que de leurs composantes polaires  $\gamma_L^P$  et dispersives  $\gamma_L^D$  des solvants utilisés (eau, éthylène glycol, alcool benzylique et diiodométhane) tandis que leur provenance est rappelée dans le Tableau A- 3.

Tableau A-1 : Paramètres utilisés pour l'application de la méthode d'Owens, Wendt, Rabel et Kaelble,  $T= 25\text{ }^\circ\text{C}$

	$\gamma_L^P$ (mJ.m <sup>-2</sup> )	$\gamma_L^D$ (mJ.m <sup>-2</sup> )	$\gamma_L$ (mJ.m <sup>-2</sup> )
eau	46,4	26,4	72,8
éthylène glycol	21,3	26,4	47,7
alcool benzylique	8,7	30,3	39,0
diiodométhane	0	50,8	50,8

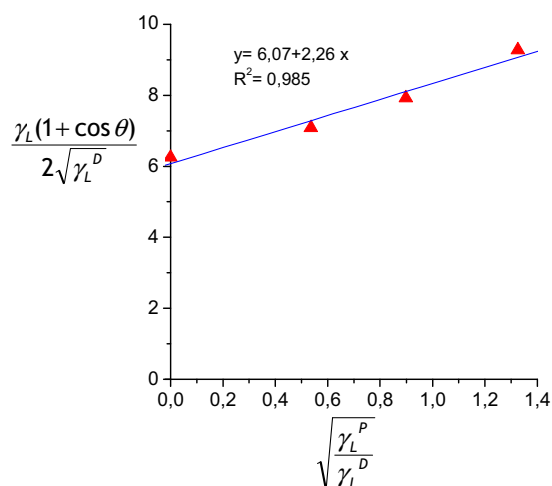
Tableau A-2 : Provenance et pureté des solvants utilisés

Solvant	Fournisseur	Pureté
eau	Deionisée millipore	18,2 M $\Omega$ .cm
éthylène glycol	AlfaAesar	99%
alcool benzylique	AlfaAesar	99%
diiodométhane	AlfaAesar	99%

### iv. Calcul de l'énergie de surface

La Figure A- 6 présente l'évolution de  $\frac{\gamma_L(1 + \cos \theta)}{2\sqrt{\gamma_L^D}}$  en fonction de  $\sqrt{\frac{\gamma_L^P}{\gamma_L^D}}$  pour une couche de TiO<sub>2</sub> avant exposition UV.





Solvant	Angle de contact
Eau	72°
Alcool benzylique	3°
Ethylène glycol	46°
Diiodométhane	40°

Figure A- 6: Méthode d'Owens, Wendt, Rabel et Kaelble appliquée à du TiO<sub>2</sub> (Pi070402, épaisseur 100 nm)

En accord avec la théorie, la variation de  $\frac{\gamma_L(1+\cos\theta)}{2\sqrt{\gamma_L^D}}$  en fonction de  $\sqrt{\frac{\gamma_L^P}{\gamma_L^D}}$  est linéaire et il est donc possible de déduire de l'ordonnée à l'origine et de la pente les valeurs des composantes dispersive  $\sqrt{\gamma_S^D}$  et polaire  $\sqrt{\gamma_S^P}$  de l'énergie de surface du TiO<sub>2</sub> (voir Tableau A- 3).

Tableau A- 3: Composantes dispersives et polaires de l'énergie de surface d'une couche de TiO<sub>2</sub> avant exposition UV

	$\gamma_S^P$ (mJ.m <sup>-2</sup> )	$\gamma_S^D$ (mJ.m <sup>-2</sup> )	$\gamma_S$ (mJ.m <sup>-2</sup> )
Avant exposition UV	5	37	42

L'énergie libre superficielle du solide en équilibre avec le gaz  $\gamma_S$  est donc de 42 mJ.m<sup>-2</sup>. L'angle de contact avec l'eau étant de 75° et l'énergie libre superficielle  $\gamma_L$  de l'eau étant connue (72,8 mJ.m<sup>-2</sup>), le calcul par l'équation d'Young de l'énergie libre interfaciale solide/liquide donne une valeur de  $\gamma_{SL}$  de 23 mJ.m<sup>-2</sup>.

## **Résumé en français :**

Les couches d'oxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) sont largement utilisées pour la préparation de matériaux auto-nettoyants. En effet, ce semi-conducteur présente deux propriétés photo-induites : la catalyse et la super-hydrophilie. Cette dernière propriété est définie comme la diminution sous exposition UV de l'angle de contact d'une goutte d'eau déposée à la surface du  $\text{TiO}_2$ . Ce travail a fait le lien entre l'apparition de la super-hydrophilie photo-induite et les propriétés semi-conductrices des couches de  $\text{TiO}_2$ . La caractérisation par impédancemétrie de deux couches ayant des propriétés physico-chimiques identiques mais l'une étant super-hydrophile sous exposition UV et l'autre non, a mis en évidence la présence d'états de surface (c'est-à-dire des états d'énergie situés dans le *gap*) spécifiques aux couches super-hydrophiles. Ceux-ci sont responsables de l'ancrage du niveau de Fermi suite à l'exposition UV. Une différence de potentiel apparaît alors dans la double couche, et la diminution d'angle de contact observée sous exposition UV peut être modélisée par la théorie de l'électro-mouillage. Une contribution de nature électro-statique est apportée à l'énergie de surface du fait de l'ancrage du niveau de Fermi dans les états de surface. La nature de ces états de surface n'a pu être déterminée d'un point de vue chimique, mais elle est cohérente avec le mécanisme de la super-hydrophilie photo-induite impliquant des lacunes d'oxygène photo-générées.

**Mots-clés :** Super-hydrophilie photo-induite,  $\text{TiO}_2$ , nanocristallin, Mott-schottky, impédance, états de surface

## **Abstract:**

Titanium oxide ( $\text{TiO}_2$ ) thin films are widely used as self-cleaning materials. Indeed, two phenomenons can be induced by UV exposure of such layers: catalysis and super-hydrophilicity. This latter is defined by the decrease of the contact angle of a water droplet under UV exposure. This work connects the photo-induced super-hydrophilicity and the semi-conducting behaviour of  $\text{TiO}_2$  layers. The impedance study of two layers having the same physico-chemical characteristics but one being super-hydrophilic under UV exposure and the other not, highlighted some surface states (i.e. states of energy located in the *gap*) specific to super-hydrophilic layers. Due to Fermi level pinning on the surface states, a potential difference appears in the double layer after UV exposure. The decrease of the contact angle observed under UV exposure can now be explained by the electro-wetting theory. The Fermi level pinning on the surface states adds an electrostatic contribution to the surface free energy of the  $\text{TiO}_2$  film. The chemical nature of the surface states is still a matter of discussion, but they are consistent with the mechanism of the photo-induced super-hydrophilicity implying the creation under UV exposure of oxygen vacancies.

**Key-words:** Photo-induced super-hydrophilicity,  $\text{TiO}_2$ , nano-crystalline, Mott-schottky, impedance, surface states