Développement par procédé plasma de couches minces de type TiO2 dopé à l'azote pour la production d 'hydrogène par photo-électrolyse de l 'eau sous lumière solaire

Laurène Youssef

▶ **To cite this version:**

Laurène Youssef. Développement par procédé plasma de couches minces de type TiO2 dopé à l'azote pour la production d 'hydrogène par photo-électrolyse de l 'eau sous lumière solaire. Matériaux. Université de Montpellier; Université Libanaise - Liban, 2018. Français. NNT : . tel-02268896

HAL Id: tel-02268896
https://hal.science/tel-02268896

Submitted on 21 Aug 2019

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 POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

En Chimie et Physico-Chimie des Matériaux

École doctorale Sciences Chimiques Balard (ED459)

Unité de recherche Institut Européen des Membranes (IEM, CNRS-UMR 5635)

En partenariat international avec l'Université Libanaise, LIBAN

Développement par procédé plasma de couches minces de type TiO_2 dopé à l'azote pour la production d'hydrogène par photo-électrolyse de l'eau sous lumière solaire

Présentée par Laurène YOUSSEF
Le 19 novembre 2018, à Beyrouth

Sous la direction de Stéphanie ROUALDÈS et de Mirvat ZAKHOUR
et le co-encadrement de Joëlle BASSIL

Devant le jury composé de

M. Samir MATAR, Pr., Université Libano-Allemande	Président du jury
Mme Stéphanie ROUALDÈS, MC, Université de Montpellier	Directeur de thèse
Mme Mirvat ZAKHOUR, Pr., Université Libanaise	Directeur de thèse
Mlle Joëlle BASSIL, Dr., Université Libanaise	Co-encadrant de thèse
Mme Valérie KELLER, DR2, Université de Strasbourg	Rapporteur
M. Malek TABBAL, Pr., Université Américaine de Beyrouth	Rapporteur
M. Olivier DEBIEU, MC, Université de Toulouse	Examinateur
Mme Sophie TINGRY, DR2, Université de Montpellier	Examinateur

UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

Table des Matières

Glossaire 5
Listes des Figures 7
Listes des Tableaux 13
Dédicaces 15
Remerciements 19
Introduction générale 23
Chapitre I : Contexte et revue bibliographique 31
I.1. Généralités sur la photo-électrolyse de l'eau pour la production d'hydrogène 33
I.1.1. L'hydrogène : état des lieux, rendement et stockage 33
I.1.2. Principe de la photo-électrolyse de l'eau 38
I.1.3. Architecture des cellules photo-électrochimiques 42
I.2. Spécificités du TiO_2 en tant que photo-anode 46
I.2.1. Physique d'un semi-conducteur : le dioxyde de titane (TiO_2) 46
1.2.1.a. Théorie des bandes d'énergie du TiO_2 47
1.2.1.b. Nature du gap énergétique du TiO_2 48
1.2.1.c. Contrôle de la conductivité et du transport de charges au sein du TiO_2 49
I.2.2. Applications d'un semi-conducteur : le dioxyde de titane (TiO_2) 50
I.2.2.a. TiO_2 : une activité influencée par le polymorphisme cristallin 50
I.2.2.b. TiO_2 supporté : microstructure influencée par la nature du substrat 54
I.2.3.Techniques d'élaboration du TiO_2 synthétique 56
I.2.4. Activité du TiO_2 : modification et dopage 60
I.2.4.a. Modification du TiO_2 (éléments métalliques) 61
I.2.4.b. Dopage chimique du TiO_2 (éléments non métalliques) 63
I.3. Procédé PECVD pour la synthèse de couches minces de TiO_2 64
I.3.1. Généralités sur les plasmas : De l'Univers au laboratoire 65
I.3.1.a. Les plasmas naturels : plasmas spatiaux 66
I.3.1.b. Les plasmas créés au laboratoire 66
I.3.2. Cas de la PECVD : Influence des paramètres plasmas sur les propriétés des dépôts 69
I.3.3. Etat de l'art sur les films de TiO_2 déposés par PECVD 72

Chapitre II : Matériel et procédures de synthèse et de caractérisation 79
II.1. Description du matériel et de la procédure PECVD 81
II.1.1. Matériel de synthèse des films minces 81
II.1.1.a. Précurseur du TiO_2 : choix et propriétés physico-chimiques 81
II.1.1.b. Les gaz additionnels : porteur (Ar), oxydant (O_2) et dopant (NH_3) 83
II.1.1.c. Description des supports du TiO_2 et du N-TiO_2 85
II.1.2. Procédure d'élaboration des films minces 89
II.1.2.a. Description du dispositif PECVD-Basse Fréquence 89
II.1.2.b. Protocole expérimental de dépôt des couches de TiO_2 91
II.1.2.c. Conditions expérimentales de dépôt 92
II.2. Techniques de caractérisation des films minces de TiO_2 93
II.2.1. Caractérisations structurales des films minces de TiO_2 93
II.2.1.a. Diffraction des Rayons X (DRX) 93
II.2.1.b. Diffraction des Électrons Rétrodiffusés (EBSD) 94
II.2.1.c. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourrier (IRTF) 94
II.2.1.d. Microscopie Électronique à Balayage (MEB) couplée à l'Énergie Dispersive des Rayons X (EDX) 96
II.2.1.e. Ellipsométrie 98
II.2.1.f. Porosimétrie Ellipsométrique à l'éthanol 100
II.2.1.g. Réflectométrie des Rayons X (RRX) 102
II.2.1.h. Spectroscopie de Photoélectrons X (XPS) 103
II.2.1.i. Spectroscopie RAMAN 104
II.2.1.j. Microscopie à Force Atomique (AFM et C-AFM) 105
II.2.2. Caractérisations optiques des films minces de TiO_2 107
II.2.2.a. Spectroscopie UV-Visible-NIR 107
II.2.2.b. Les Tracés de Tauc 108
II.2.3. Caractérisations fonctionnelles des films minces de TiO_2 108
II.2.3.a. Test de Pilkington en mode statique 109
II.2.3.b. Cellule de caractérisations photo-électrochimiques des films 109
II.2.3.c. Spectroscopie d'Impédance Électrochimique (SIE) 111
II.2.3.d. Potentiel en Circuit Ouvert (OCV) 112
II.2.3.e. Voltammétries Linéaire et Cycliques (LV et CV) 113
Chapitre III : Optimisation des conditions de dépôts par PECVD basse fréquence des films minces de TiO_2 non dopés 115
III.1. Cristallinité des films de TiO_2 non dopés 117

III.2. Investigation de l'orientation des grains par EBSD 121
III.3. Morphologie des films de TiO_2 non dopés 123
III.4. Composition chimique et microstructure des couches de TiO_2 non dopées 126
III.5. Évolution des propriétés optiques des couches de TiO_2 non dopées 134
III.6. Évaluation de l'activité photo-catalytique des couches de TiO_2 non dopées dans la région UV. 137
III.7. Stabilité chimique des couches cristallines en milieu aqueux acide 144
Chapitre IV: Films de TiO_2 dopés à l'azote : propriétés structurales, physico-chimiques et fonctionnelles 147
IV.1. Effet du dopage sur la structure des films de TiO_2 149
IV.1.1. Effet du dopage sur la morphologie des couches de TiO_2 149
IV.1.2. Effet du dopage sur la cristallinité des couches de TiO_2 155
IV.1.3. Effet du dopage sur la topographie des couches de TiO_2 156
IV.1.4. Mesures locales de conduction électronique des films de TiO_2 159
IV.2. Effet du dopage sur la structure chimique des couches 163
IV.2.1. Effet du dopage sur la structure chimique des couches de TiO_2 par Raman et par IRTF 163
IV.2.2. Effet du dopage sur les profils XPS en profondeur des films 165
IV.3. Effet du dopage sur l'optique des films de TiO_2 171
IV.3.1. Effet du dopage sur les spectres UV-Vis des couches de TiO_2 171
IV.3.2. Indice optique de TiO_2 par ellipsométrie 173
IV.4. Effet du dopage sur les propriétés fonctionnelles des films de TiO_2 177
IV.4.1. Activités dans le visible des couches de TiO_2 dopées à l'azote 177
IV.4.2. Propriétés photo-électrochimiques des couches de TiO_2 en cellule mono-compartiment anodiques à base de TiO_2 180
IV.4.2.a. Identification du caractère semi-conducteur de type n du TiO_2 180
IV.4.2.b. Effet du dopage sur les résistances des systèmes électrochimiques 184
IV.4.2.c. Réactions électrochimiques à l'interface électrode-électrolyte 188
IV.4.2.d. Suivi, par Voltammétrie Linéaire (LV), des courants photo-générés 195
Chapitre V : Transfert de la technologie des procédés plasmas de l'Université de Montpellier à l'Université Libanaise 203
V.1. La configuration générale du réacteur PECVD 205
V.2. Conception des électrodes et des installations électriques 206
V.3. Mise en place des canalisations à précurseur chimique 209
V.4. Contrôle de pressions et tests de fuite 211
Conclusions et perspectives 213

Annexe 1 221
Annexe 2 241
Références bibliographiques 255
Liste des contributions scientifiques 283
Thesis summary et Résumé de la thèse 286

Glossaire

Liste des abréviations

AC : Alternative Current

AFM : Microscopie à Force Atomique

AFHyPAC : Association Française de l'Hydrogène et des Piles à CombustibleALD : Atomic Layer Deposition

AME : Assemblage Membrane Électrodes

APCVD : Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition

C-AFM : Microscopie à Force Atomique avec mesures de courant

CV : Voltammétrie Cyclique

CVD : Chemical Vapor Deposition

DN : Diamètre Nominal

DRX : Diffraction des Rayons X

EBSD : Electron Back Scattered Diffraction

EDX : Énergie Dispersive des Rayons X

E-Tek® : tissu en carbone poreux

FTO : Fluorine doped Tin Oxide

IEM : Institut Européen des Membranes

IFP : Inversed Figure Pole

IRTF : Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourrier

ITO : Indium doped Tin Oxide

LCPM : Laboratoire Chimie-Physique des Matériaux

LPCVD : Low Pressure Chemical Vapor Deposition

LV : Voltammétrie Linéaire

MAD : Mean Angle Deviation

MEB : Microscopie Électronique à Balayage

MOCVD : Metal Organic Chemical Vapor Deposition

OCV : Open Circuit Voltage (Potentiel en Circuit Ouvert)

PECVD : Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition

PLD : Pulsed Laser Deposition

PTFE : Poly-Tétra-Fluoro-Éthylène

PVC : Polychlorure de Vinyle

PVD : Physical Vapor Deposition

RHE : Reversible Hydrogen Electrode

RRX : Réflectométrie des Rayons X

SIE : Spectroscopie d'Impédance Électrochimique

SPR : Surface Plasmon Resonance

TTIP : Tétra-isopropoxyde de Titane

UV-Vis : Spectroscopie Ultraviolet-Visible

XPS : Spectroscopie de Photo-électrons X

Liste des symboles

Å : Angström

Ar : Argon

λ : longueur d'onde

°C : degrés Celsius

C : carbone

c : célérité de la lumière dans le vide

ΔH^0 : enthalpie standard de formation

ΔG^0 : enthalpie libre standard de formation

ΔS^0 : entropie standard de formation

eV : electron-Volts

E : Énergie

f : fréquence d'excitation

ν : fréquence

F : flux

H_2 : hydrogène

Hz : Hertz

h : constante de Planck

Im (Z) : Imaginaire de Z

K : Kelvin

k : quantité de mouvement

$kg.m^{-3}$: Kilogrammes par unité de volume

M : Masse molaire

$mA.cm^{-2}$: milliampères par unité de surface

$MJ.kg^{-1}$: Mégajoules par kilogramme

$mol.L^{-1}$: moles par litre de solution

$mV.s^{-1}$: millivolts par seconde

η : efficacité

N_A : nombre d'Avogadro

n : nombre de moles

nm : nanomètres

n : indice optique

NH_3 : ammoniac

P : pression

Pa : Pascal

Pt : platine

O_2 : oxygène

θ : angle theta

Re (Z) : Réel de Z

RH_2 : rendement en hydrogène

Rtc : Résistance de Transfert de Charge

ρm : densité massique

ρe : densité électronique

rad : radian

r_0 : rayon électronique

s : seconde

Si : silicium

Ts : température du substrat

μm^2 : micromètre carré

V : Volts

V : Volume

Y : paramètre de Yasuda

W : Watts

Z : Impédance

Listes des Figures

Liste des Figures du Chapitre I

Figure I. 1 : Diagramme de la chaîne hydrogène : production et applications [24]. 34
Figure I. 2 : Stockage de l'hydrogène à l'état solide par (a) adsorption sous forme moléculaire et (b) absorption dans les solides [5, 15]. 36
Figure I. 3 : Répartition des stations d'hydrogène dans le monde en (1) gris pour installées, (2) vert pour en cours d'installation et (3) jaune pour en cours de planification [16]. 37
Figure I. 4 : Représentation schématique d'une voiture à hydrogène par P. Wellemen de Wikimedia [43]. 37
Figure I. 5 : Représentation schématique du cycle 'Solar-to-Hydrogen'..... 38
Figure I. 6 : Représentation schématique de (a) la cellule d'électrolyse de l'eau et (b) schéma du principe de fonctionnement de la cellule de photo-électrolyse [34]. 39
Figure I. 7 : Diagramme représentatif des trois mécanismes possibles à la surface d'un photo-matériau. 40
Figure I. 8 : Configurations possibles des cellules électrochimiques (a) à électrodes métalliques, (b) à photo-anode, (c) à photo-cathode et (d) à photo-électrodes..... 42
Figure I. 9 : Positions des niveaux énergétiques de treize semi-conducteurs courants par rapport au couple redox oxydation/réduction de l'eau [84]..... 44
Figure I. 10 : Représentation schématique des bandes d'énergie du TiO_2. 47
Figure I. 11 : (a) Semi-conducteur à gap direct et (b) Semi-conducteur à gap indirect..... 48
Figure I. 12 : Mécanisme d'influence sur la mobilité des charges dans un semi-conducteur par (a) collisions coulombiennes, (b) collisions avec le réseau et (c) collisions avec la rugosité surfacique..... 50
Figure I. 13 : Les trois polymorphes naturels du TiO_2 (a) Anatase, (b) Rutile et (c) Brookite (les atomes d'oxygène sont représentés par des sphères rouges et ceux du titane par des sphères grises) [94, 95]. 50
Figure I. 14 : Domaines d'application du dioxyde de titane. 52
Figure I. 15 : Types de supports utilisés dans l'immobilisation des couches minces de TiO_2..... 54
Figure I. 16 : Techniques de synthèse en voies humide, sèche et électrochimique du TiO_2 à l'échelle du laboratoire. 56
Figure I. 17 : Techniques de dépôt de TiO_2 en voie sèche par (a) PVD, (b) ALD, (c) PLD et (d) CVD. . 58
Figure I. 18 : Distribution des domaines de longueurs d'onde du spectre solaire [181]. 60
Figure I. 19 : Différence entre les spectres UV-Vis du (a) TiO_2 et (b) TiO_2 modifié par un métal..... 61
Figure I. 20 : Représentation schématique du mécanisme de piégeage électronique par le métal à la surface du TiO_2..... 61
Figure I. 21 : Gap énergétique du (a) TiO_2 non dopé, (b) TiO_2 dopé à l'azote par insertion et TiO_2 dopé à l'azote par substitution..... 64
Figure I. 22 : Types de décharges de plasmas froids au sein du laboratoire..... 67
Figure I. 23 : Photos de plasmas froids générés dans des réacteurs (a) Radiofréquence (RF) et (b) Basse fréquence (BF). 68
Figure I. 24 : Représentation schématique d'un plasma (a) à couplage capacitif et (b) à couplage inductif. 69

Figure I. 25 : Représentation schématique du principe de dépôt de TiO_2 par PECVD. 72
Figure I. 26 : Morphologies surfaciques des couches de TiO_2 par PECVD en fonction de l'énergie des ions (a) 15 eV, (b) 45 eV, (c) 75 eV, (d) 100 eV, (e) 125 eV et (d) 175 eV dans les travaux de Li et al. [226]. 75
Figure I. 27 : Transition du TiO_2 de l'état amorphe à l'état cristallisé l'anatase après post-traitement (Zhou et al.) [16]. 76

Liste des Figures du Chapitre II

Figure II. 1 : Formule moléculaire tridimensionnelle du TTIP. 82
Figure II. 2 : Photographies d'un plasma (a) d'argon et (b) d'oxygène. 84
Figure II. 3: Supports plans non poreux des couches minces (a) silicium (100), (b) lamelle de verre, (c) disque de quartz et (d) feuille de nickel. 86
Figure II. 4: Porosité et caractéristique optique du SCHOTT CoralPor® révélées par MEB à émission de champ froid et spectroscopie UV-Vis. 88
Figure II. 5 : Tissu en carbone poreux conducteur E-Tek®. 88
Figure II. 6 : Représentation schématique du réacteur PECVD-Basse Fréquence. 90
Figure II. 7 : Introduction des substrats de TiO_2 dans la chambre de dépôt. 91
Figure II. 8 : Fiches références (JCPDS) spécifiques au TiO_2 (a) anatase (JCPDS 21-1272), (b) rutile (JCPDS 21-1276) et (c) brookite (JCPDS 29-1360). 93
Figure II. 9 : Représentation schématique des modes de vibration des molécules en infrarouge. 95
Figure II. 10: Modes d'observation MEB des couches supportées en (a) section et (b) en surface. 96
Figure II. 11 : Représentation des modes d'interaction lumière-matière en ellipsométrie sur (a) support réfléchissant et (b) support diffus. 98
Figure II. 12 : Schématisation du modèle sur lequel est basée l'analyse ellipsométrique des couches minces sur support réfléchissant. 99
Figure II. 13 : Représentation des trois phases du matériau en porosimétrie (1) le squelette, (2) le vide et (3) les molécules d'éthanol adsorbé. 101
Figure II. 14 : Schématisation des données fournies par la RRX (a) la courbe de réflectivité et (b) la courbe de la dérivée première. 102
Figure II. 15 : Schématisation de l'analyse XPS en (a) surface et en (b) profondeur. 103
Figure II. 16 : Représentation schématique des raies Raman. 104
Figure II. 17 : Mouvements du microlevier en fonction de la détection du spot laser. 106
Figure II. 18 : Représentation schématique du système UV-Visible d'analyse de couches minces. 107
Figure II. 19 : Représentation schématique du test du Pilkington sur les couches de TiO_2 déposées sur silicium. 109
Figure II. 20 : Représentation schématique du montage photo-électrochimique à trois électrodes. 110
Figure II. 21 : Représentation schématique du modèle de circuit équivalent de Randles. 111
Figure II. 22 : Schématisation d'une courbe de SEI obtenue en mode balayage de fréquences (diagramme de Nyquist). 112

Liste des Figures du Chapitre III

Figure III. 1 : Diffractogrammes DRX et sections MEB des couches de TiO_2 sur Si déposées à 64 W et 150 °C, 250 °C, 300 °C et 350 °C. 118
Figure III. 2 : Diffractogrammes DRX et sections MEB des couches de TiO_2 sur Si déposées à 100 W et 150 °C, 250 °C, 300 °C et 350 °C. 119
Figure III. 3 : Diffractogrammes DRX représentant le pic (101) des films de TiO_2 non recuits et recuits déposés sur un substrat de Si à 64 W (a) 300 °C, (b) 350 °C et à 100 W (c) 300 °C et (d) 350 °C. 120
Figure III. 4 : Images de contraste de bandes des couches de TiO_2 déposés à 350 °C et (a) 64 W ou (b) 100 W. 121
Figure III. 5 : Figures d'inversion de pôle (IFP-Z) des couches déposées à 350 °C et (a) 64 W ou (b) 100 W. 122
Figure III. 6 : Clichés MEB en section des couches de TiO_2 déposées à 64 W sur silicium à (a) 150 °C, (b) 250 °C, (c) 300 °C et (d) 350 °C. 123
Figure III. 7 : Clichés MEB en section des couches de TiO_2 déposées à 100 W sur silicium à (a) 150 °C, (b) 250 °C, (c) 300 °C et (d) 350 °C. 123
Figure III. 8 : Photographie d'une couche PECVD de TiO_2 sur support en silicium. 124
Figure III. 9 : Évolution de la vitesse de croissance en fonction de la température du substrat pour les échantillons déposés sur Si à 64 W et à 100 W. 125
Figure III. 10 : Spectres IRTF des couches déposées sur silicium à 64 W et à 100 W aux deux températures extrêmes 150 °C et 350 °C, comparés à celui du précurseur TTIP. 127
Figure III. 11 : Spectres IRTF des couches de TiO_2 déposées sur silicium aux différentes températures de substrat à (a) 64 W et (b) 100 W. 129
Figure III. 12 : Déplacement des pics XPS au point de transition de phase entre 300 °C et 350 °C pour les éléments (a) Ti à 64 W, (b) Ti à 100 W, (c) O à 64 W et (d) O à 100 W. 132
Figure III. 13 : Représentation des (a) spectres UV-Visible des couches de TiO_2 déposées sur Si à 64 W et 150 °C, 250 °C, 300 °C, 350 °C accompagnés (b) des spectres IRTF de la zone concernée. 134
Figure III. 14 : Représentation des (a) spectres UV-Visible des couches de TiO_2 déposées sur Si à 100 W et 150 °C, 250 °C, 300 °C, 350 °C accompagnées (b) des spectres IRTF de la zone concernée. 136
Figure III. 15 : Évolution des pics C-H de l'acide stéarique sur substrat vierge Si suite à l'irradiation UV pendant des intervalles de 20 minutes. 138
Figure III. 16 : Évolution des pics C-H de l'acide stéarique sur les couches PECVD de TiO_2 déposées sur Si à 64 W (a) 150 °C, (b) 250 °C, (c) 300 °C et 350 °C suite à l'irradiation UV pendant des intervalles de 20 minutes. 139
Figure III. 17 : Évolution des pics C-H de l'acide stéarique sur les couches PECVD de TiO_2 déposées sur Si à 100 W (a) 150 °C, (b) 250 °C, (c) 300 °C et 350 °C suite à l'irradiation UV pendant des intervalles de 20 minutes. 140
Figure III. 18 : Courbes de la cinétique de photo-dégradation de l'acide stéarique sous UV à la surface des revêtements PECVD de TiO_2 déposés à (a) 64 W et (b) à 100 W. 141
Figure III. 19 : Intégration des pics stretching de C-H adsorbés initialement sur le silicium, et sur les couches préparées à 64 W et celles synthétisées à 100 W aux différentes températures. 143
Figure III. 20 : Spectres IRTF des couches de TiO_2 déposées sur Si à 350 °C, (a) 64 W et (b) 100 W immergées pendant 48h dans de l'acide sulfurique (H_2SO_4 0,5 $mol.L^{-1}$). 144

Liste des Figures du Chapitre IV

Figure IV. 21 : Photo-dégradation de l'acide sous lumière visible sur (a) Si et (b) une couche dopée à l'azote (64 W, 15 Pa) à des intervalles de temps de 20 min. 177
Figure IV. 22 : Photo-dégradation de l'acide stéarique sous lumière visible pour les couches de TiO_2 pures et dopées préparées à (a) 64 W et (b) 100 W. 178
Figure IV. 23 : Représentations schématiques de la jonction surface-électrolyte (a) réelle et (b) simulée au potentiel de circuit ouvert pour un semi-conducteur de type n. 180
Figure IV. 24 : Suivi du Potentiel en Circuit Ouvert effectué avec une alternance lumière/obscurité sur le tissu de carbone sans dépôt de TiO_2 181
Figure IV. 25 : Mesures OCV sous UV et sous visible des couches (a) 64 W, (b) 64 W-5Pa, (c) 100 W et (d) 100 W-5Pa. 182
Figure IV. 26 : Schématisation du phénomène à l'OCV (en termes de potentiels de Fermi et Redox de l'électrolyte) sous UV et sous visible de l'échantillon préparé à 100 W. 183
Figure IV. 27 : Spectres SIE des couches de TiO_2 préparées à 64 W et à 100 W dans le noir, sous UV et sous visible (a) non dopées et (b) dopées à 5 Pa. 185
Figure IV. 28 : Spectres SIE dans le noir, sous UV et sous visible des couches de TiO_2 dopées à 10 Pa et 15 Pa préparées (a) à 64 W et (b) à 100 W. 186
Figure IV. 29 : Voltamogrammes cycliques à 5 $mV.s^{-1}$ des couches de TiO_2 non dopées dans le noir, sous UV et sous visible à (a) 64 W et (b) 100 W. 188
Figure IV. 30 : Voltamogrammes cycliques à 5 $mV.s^{-1}$ des couches de TiO_2 déposées à 64 W et dopées à 5, 10 et 15 Pa (a) dans le noir et (b) sous UV. 190
Figure IV. 31 : Voltamogrammes cycliques à 5 $mV.s^{-1}$ des couches de TiO_2 déposées à 64 W et dopées à 5, 10 et 15 Pa (a) dans le noir et (b) sous visible. 191
Figure IV. 32 : Voltammogrammes cycliques à 5 $mV.s^{-1}$ dans le noir et sous UV des couches de TiO_2 déposées à 100 W (a) non dopée, (b) dopée à 5 Pa, (c) dopée à 10 Pa et (d) dopée à 15 Pa. 192
Figure IV. 33 : Voltammogrammes cycliques à 5 $mV.s^{-1}$ dans le noir et sous visible des couches de TiO_2 préparées à 100 W (a) non dopée, (b) dopée à 5 Pa, (c) dopée à 10 Pa et (d) dopée à 15 Pa. 194
Figure IV. 34 : Voltamogrammes linéaires des couches de TiO_2 pures et dopées à 5, 10 et 15 Pa, déposées à (a) 64 W et (b) 100 W, sans irradiation. 196
Figure IV. 35 : Voltamogrammes linéaires des couches de TiO_2 déposées à 64 W non dopées, dopées à 5, 10 et 15 Pa NH_3 sous lumière (a) UV et (b) visible. 197
Figure IV. 36 : Voltamogrammes linéaires des couches de TiO_2 préparées à 100 W non dopées, dopées à 5, 10 et 15 Pa NH_3 sous lumière (a) UV et (b) visible. 198

Liste des Figures du Chapitre V

Figure V. 1 : Configuration générale du réacteur PECVD mis en place à l'Université Libanaise. 205
Figure V. 2 : Schématisation de la conception des électrodes dans la chambre de dépôt PECVD. 206
Figure V. 3 : Schématisation du système d'installation électrique connecté à l'électrode RF. 207
Figure V. 4 : Photographies de décharges plasma dans le réacteur installé à l'Université Libanaise avec les gaz plasmagènes (a) atmosphère, (b) argon et (c) oxygène. 208
Figure V. 5 : Isolations électriques entre les électrodes et les parois de la chambre. 209
Figure V. 6 : Conception du système de canalisations du précurseur chimique dans le réacteur PECVD installé à l'Université Libanaise. 209
Figure V. 7 : Système d'introduction du précurseur dans la chambre de dépôt. 210
Figure V. 8 : Système de pompage primaire équipant le réacteur PECVD. 211

Liste des Figures de l'Annexe 1

Figure A1. 1 : Représentation schématique du réacteur de pulvérisation cathodique Scancoat Six. 225
Figure A1. 2 : Variation des valeurs de tension et du courant de la décharge plasma en fonction de la pression d'argon. 226
Figure A1. 3 : Diffractogrammes des Rayons X des couches de platine sur Si à 10 Pa, 20 Pa, 30 Pa, 40 Pa d'argon et durant (a) 15 min, (b) 30 min et (c) 45 min. 227
Figure A1. 4 : Clichés MEB en surface et en section des couches de platine sur Si à (a) 10 Pa et (b) 20 Pa déposées à 45 min. 229
Figure A1. 5 : Morphologies surfaciques de couches de Pt sur Si pour un même temps de dépôt de 45 min à (a) 20 Pa et (b) 30 Pa. 229
Figure A1. 6 : Variation de l'épaisseur des couches de Pt sur Si à 10 Pa, 20 Pa, 30 Pa et à 40 Pa en fonction du temps de dépôt. 230
Figure A1. 7 : Épaisseurs des couches de platine à 20 Pa sur silicium et sur carbone E-Tek® en fonction du temps de dépôt. 231
Figure A1. 8 : Exemple de clichés MEB en section de platine déposé à 20 Pa, 15 min sur (a) silicium et (b) carbone. 232
Figure A1. 9 : Diffractogrammes de RX des couches de platine sur carbone E-Tek®à 20 Pa et aux différents temps de dépôt (platine en symbole cercle). 233
Figure A1. 10 : Variation des résistances des couches de Pt-Si à 20 Pa pour différents temps de dépôt. 236
Figure A1. 11 : Schématisation de la cellule d'analyse des propriétés électrochimiques des couches de Pt-carbone. 237
Figure A1. 12 : Courbes de voltammétrie cyclique à 5 $mV.s^{-1}$ des couches de Pt-C à 20 Pa et à différents temps de dépôt. 237

Liste des Figures de l'Annexe 2

Figure A2. 1 : Représentation de la formule brute du motif monomère Nafion® [339]…….....241

Figure A2. 2 : Représentation schématique de la cellule de conductivité à deux électrodes pour les mesures de résistances. 244

Figure A2. 3 : Courbes d'impédance (0,02 Hz-10^5 Hz) du Nafion® 212 brut ou acidifié entre deux carbones vierges ou deux carbones platinés.....245

Figure A2. 4 : Cellule à deux électrodes pour les mesures électrochimiques des assemblages multicouches. 246

Figure A2. 5 : Variation de la résistance globale des AME en fonction de la teneur en platine dans les contre-électrodes et pour les anodes de TiO_2 non dopées à 64 W et à 100 W. 247

Figure A2. 6 : Représentations schématiques des AME dans la cellule à (a) faible teneur en platine et (b) teneur élevée en platine.....248

Figure A2. 7 : Variation de la résistance globale des AME en fonction de la teneur en platine dans les contre-électrodes et pour les anodes de TiO_2 dopées à l'azote à 5 Pa. 249

Figure A2. 8 : Clichés MEB des sections de couches de TiO_2 dopées à 5 Pa à l'azote et déposées à (a) 64 W et (b) 100 W. 250

Figure A2. 9 : Valeurs des résistances globales des AME contenant le Nafion 212® pré-acidifié et des couches de TiO_2 déposées à (a) 64 W et (b) 100 W.....251

Figure A2. 10 : Valeurs des résistances globales des AME contenant le Nafion 212® pré-acidifié et des couches de TiO_2 dopées 5 Pa et déposées à 64 W ou à 100 W. 252

Listes des Tableaux

Liste des Tableaux du Chapitre I

Tableau I. 1 : Propriétés physiques de l'hydrogène [5]. 35
Tableau I. 2 : Propriétés physiques et thermodynamiques des trois polymorphes du TiO_2. 51

Liste des Tableaux du Chapitre II

Tableau II. 1 : Valeur des énergies d'ionisation des gaz inertes argon et hélium. 83
Tableau II. 2 : Caractéristiques des disques de verre poreux SCHOTT CoralPor®. 87
Tableau II. 3 : Conditions expérimentales de dépôt de couches de TiO_2 par PECVD-BF. 92
Tableau II. 4 : Valeurs des énergies EDX des raies Kα des éléments Ti, Si, N, O et C [35]. 98
Tableau II. 5 : Énergies de liaisons des photo-électrons dans les éléments Ti2p, O1s, N1s et C1s. 104

Liste des Tableaux du Chapitre III

Tableau III. 1 : Pourcentages atomiques de titane et d'oxygène obtenus par EDX lors de la transition de phase entre 300 °C et 350 °C pour les couches déposées à 64 W et 100 W sur Si. 130
Tableau III. 2 : Pourcentages atomiques de titane, d'oxygène et de carbone au point de transition de phase (300-350 °C) pour les couches déposées à 64 W et à 100 W. 131
Tableau III. 3 : Variation des énergies de liaisons Ti2p et O1s et des pourcentages atomiques du titane et d'oxygène entre 300 °C et 350 °C à 64 W et à 100 W. 133

Liste des Tableaux du Chapitre IV

Tableau IV. 1 : Valeurs des pressions totales et partielles d'argon + TTIP, d'oxygène et d'azote dans la chambre de dépôt. 150
Tableau IV. 2 : Tailles des cristallites pour les films de TiO_2 non dopés, dopés 5 Pa NH_3, 10 Pa NH_3, 15 Pa NH_3 et déposés à 350 °C à la fois à 64 W et 100 W sur borosilicate. 156
Tableau IV. 3 : Valeurs de l'épaisseur et de l'indice de réfraction pour la couche de diffusion (« rugosité ») et la couche en volume pour les différentes couches TiO_2 dopées. 175
Tableau IV. 4 : Valeurs des densités massiques par RRX des couches pures et dopées déposées à 64 W et à 100 W sur Si. 176

Liste des Tableaux de l'Annexe 1

Tableau A1. 1 : Conditions expérimentales variables (temps et pressions) pour les dépôts de platine par PVD……226

Tableau A1. 2 : La taille des cristallites de platine déposé à 20 Pa sur silicium et sur carbone E-Tek®.234
Tableau A1. 3 : Densités massiques, épaisseurs et taux d'incorporation du platine dans les couches déposées à 20 Pa.....235
Tableau A1. 4 : Valeurs des aires des pics d'adsorption des couches à 20 Pa aux différents temps de dépôt. 238

Liste des Tableaux de l'Annexe 2

Tableau A2. 1 : Valeurs des résistances et conductivités à température ambiante et 100 % humidité relative par mesure directe, par voltammétrie linéaire et par spectroscopie d'impédance……...244

Dédicaces

A ceux qui m'ont tout offert

À mes parents, à ma sœur

Le succès, c’est passer d’un échec à un autre sans perdre l’enthousiasme

Winston Churchill

Remerciements

Les travaux de recherche présentés dans cette thèse ont été réalisés en cotutelle internationale entre l'Institut Européen des Membranes (IEM) de l'Université de Montpellier (France) dirigé par Pr. Philippe MIELE et le Laboratoire Chimie-Physique des Matériaux (LCPM) en collaboration avec la Plateforme de Recherche en Nanosciences (PR2N) de l'Université Libanaise à Fanar (Liban) dirigés par Pr. Michel NAKHL. Je tiens à remercier les Directeurs de ces structures et à leur exprimer ma reconnaissance pour m'avoir accueillie au sein de leurs laboratoires de recherche.

Je souhaite exprimer ma gratitude envers l'Association AZM et SAADÉ en collaboration avec l'Université Libanaise (AZM-UL) pour m'avoir financée durant ces trois années de thèse, et accordé leur confiance dans ce projet. Je remercie également le Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) et le Collège Doctoral du Languedoc-Roussillon pour avoir financé toutes les missions et les conférences complémentaires à ce travail de thèse.

Mes plus grands remerciements vont à mes directrices de thèse Pr. Mirvat ZAKHOUR au Liban et Dr. Stéphanie ROUALDÈS en France pour avoir intelligemment encadré ce travail de trois années. Je pense qu'il aurait été difficile de rêver d'un meilleur duo : toutes les deux sont dynamiques et jamais à court d'idées. Grâce à elles, j'ai toujours été dans de bonnes conditions pour travailler. Elles étaient complémentaires et j'ai énormément appris de toutes les deux. Je commence par remercier Dr. Stéphanie ROUALDÈS pour sa capacité à toujours trouver une solution à tout et sa petite dose de fantaisie qui permet de travailler en s'amusant. Merci aussi pour m'avoir donné la chance de participer à des congrès et des conférences très constructives pour développer ma personnalité de chercheur scientifique. Merci aussi pour le réseau scientifique large qu'elle m'a aidée à construire à travers les contacts, les participations à divers évènements dédiés aux jeunes chercheurs et surtout à travers l'adhésion à la Société Chimique de France. Je remercie également Pr. Mirvat ZAKHOUR pour sa rigueur scientifique, son esprit administratif, et son besoin de toujours développer les idées existantes afin de montrer la qualité de la recherche scientifique qu'elle dirige. Merci à elle d'avoir toujours trouvé le temps pour consulter, examiner et corriger minutieusement mes résultats et mes interprétations.

Un grand merci également à ma co-encadrante de thèse Dr. Joëlle BASSIL, pour son esprit jeune, son enthousiasme, sa capacité de compréhension et ses larges connaissances dans le domaine de la physico-chimie des matériaux plasmas. Merci d'avoir su m'expliquer de manière simple les

concepts compliqués surtout au cours du transfert de la technologie plasma à l'Unviversité Libanaise, un procédé de synthèse qu'elle maîtrise bien suite à ses travaux de recherche. Merci aussi d'avoir mené un travail sérieux et organisé dans une bonne ambiance.

Mes sincères remerciements vont aussi à M^{me} Valérie KELLER, à M. Malek TABBAL, à M. Olivier DEBIEU, à M. Samir MATAR et à M^{me} Sophie TINGRY, qui m'ont fait un grand honneur en évaluant ce travail.

J'adresse mes remerciements à la direction et au personnel de la Plateforme de Recherche et d'Analyses en Sciences de l'Environnement (PRASE) à Hadath (Liban) pour m'avoir accordé des créneaux pour les diverses caractérisations physico-chimiques des couches minces.

Mes remerciements vont également à toute l'équipe 'Design de matériaux membranaires et systèmes multifonctionnels (DM3)', spécialement à Pr. André AYRAL pour le partage de ses connaissances dans le domaine de la photocatalyse, ses mots d'encouragement et sa disponibilité. Merci beaucoup à Dr. Vincent ROUESSAC pour sa présence régulière à toutes les réunions d'équipe et pour la clarification de mes idées parfois embrouillées, sans oublier les connaissances enrichissantes qu'il m'a apportées en ellipsométrie. Il a toujours fait preuve d'un enthousiasme communicatif à l'égard de toutes mes hypothèses de travail.

Un très grand merci est dédié à Pr. Claude LAMY, professeur émérite à l'IEM. J'ai eu de la chance de profiter de toutes ses connaissances et conseils dans le domaine de l'électrochimie. Merci d'avoir accordé du temps à l'optimisation des paramètres de mesure, à l'examen et à la rectification des résultats présentés dans le chapitre d'électrochimie de ce travail de thèse.

Je n'oublie pas de remercier également toute l'équipe 'Chimie-Physique des Matériaux' au Liban et tout le personnel de la PR2N. J'adresse mes remerciements à Didier COT (IEM) et à Bertrand REBIÈRE (IEM) pour les analyses de microscopies MEB et EDX. Merci aussi à Arie VAN DER LEE (IEM) pour les analyses DRX/RRX, à Valérie FLAUD (ICG) pour la profilométrie XPS à Montpellier, à Fabrice BAROU pour l'EBSD et à Roland HABCHI (PR2N) pour les caractérisations AFM et Raman à Beyrouth. Et enfin un grand merci à Benoît GUENOT pour son esprit enthousiaste dans les analyses électrochimiques!

Je n'oublie pas de remercier nos collaborateurs Toulousains du CIRIMAT et du LAPLACE à savoir DR Constantin VAHLAS, Dr. Christina VILLENEUVE-FAURE (pour les mesures AFM couplées aux mesures de courant) et Adeline MIQUELOT pour toutes les caractérisations et les informations qu'ils ont ajoutées à ce travail. Merci aussi à Dr. Nathalie PRUD'HOMME de

l'ICMMO (Université Paris-Sud) pour la richesse des informations relatives à l'électronique dans les semi-conducteurs. Je tiens à remercier chaleureusement Dr. Amr Ahmed NADA de l'EPRI (Egyptian Petroleum Research Institute) pour m'avoir associée en tant que jeune chercheur à son projet IMHOTEP et pour le séjour scientifique enrichissant passé avec l'équipe au sein de l'Université du Caire sous la direction de Pr. Amal HAMDY.

J'adresse aussi un grand merci à Madame Florence LEROY (agent comptable de l'IEM), à Mesdames Fabienne BIONDI et Dominique DIAMANTE (secrétariat de l'IEM) et à Madame Christelle FLOUTIER (accueil de l'IEM) pour leur enthousiasme et leur effort dans la finalisation des procédures administratives à Montpellier.

Ce travail n'aurait pas pu être mené à bien sans l'aide des personnes avec qui j'ai partagé mon quotidien au LCPM/ PR2N et à l'IEM : secrétaires, techniciens, ingénieurs, thésards (surtout mes très proches collègues libanais et étrangers), post-docs et permanents pour leur contribution à une ambiance de travail agréable. Merci aux stagiaires Alexandre PIERRAT, Mohamed ZAGHOUANI, Julien DRAUSSIN et Emmanouil SOULOS avec qui j'ai pu travailler durant cette thèse. Je vous souhaite tous une très bonne continuation dans vos futurs projets.

Pour clore ce préambule, je tiens à remercier toute ma famille, en particulier mes parents et ma sœur. Je ne serai pas devenue la personne que je suis aujourd'hui sans leur soutien permanent. Merci à Dieu de m'avoir donné l'endurance pour continuer ce travail jusqu'à la dernière minute. Merci d'avoir guidé mes pas jusqu'au bout.

Introduction générale

Presque toutes les bonnes rédactions commencent par de terribles premiers efforts ;
Vous devez commencer quelque part.
Anne Lamott

Contexte général de la thèse

L'expansion démographique des dernières décennies impose une croissance des besoins énergétiques primaires et secondaires. Des solutions rapides, efficaces et économiquement viables à ces besoins croissants sont proposées mais bien souvent aux dépends des considérations environnementales et sanitaires. Ainsi, les solutions le plus souvent envisagées sont dépendantes des ressources fossiles, à savoir le charbon, le gaz naturel et le pétrole. En effet, la combustion hautement énergétique de tels composés satisfait un maximum de besoins en un temps court. Pourtant, les produits secondaires qui sont issus d'une telle combustion, notamment ceux de type carboné, s'avèrent nocifs pour l'homme et l'environnement. Ainsi, le composé carboné majoritairement émis est le dioxyde de carbone (CO_2), connu comme gaz à effet de serre qui engendre le réchauffement du globe terrestre et l'amincissement de la couche d'ozone, écran des rayonnements ultraviolets cancérigènes. Un autre gaz à effets nocifs, le méthane (CH_4), est un dérivé carboné émis par la combustion du gaz naturel et par la décomposition de la biomasse. Ce gaz réagit au niveau de la basse couche d'ozone proche de la Terre pour générer des fonds excédentaires d'ozone troposphérique polluante [1]. D'autres composés toxiques non carbonés, notamment les oxydes d'azote et de soufre (NO_x et SO_x), proviennent eux aussi de la combustion de sources d'énergie fossiles.

Les considérations environnementales et sanitaires poussent aujourd'hui à la transition énergétique des ressources fossiles au renouvelable. Ceci constitue un des enjeux majeurs de notre société. Dans cette optique, des systèmes énergétiques non carbonés doivent être développés [2]. ''L'hydrogène est un gaz léger, sans odeur qui, en lui donnant suffisamment de temps, se transforme en êtres humains'', affirme Edward Robert Harrison. Il s'agit d'une expression métaphorique pour mettre en avant le rôle de ce vecteur énergétique, à zéro émission toxique, dans la protection de la vie des effets nocifs des produits carbonés. En effet, la combustion de l'hydrogène produit de l'électricité et de la vapeur d'eau comme unique sous-produit chimique de la réaction [3].

Pourtant, l'hydrogène ne se retrouve que très rarement à l'état moléculaire (H_2); il est en effet souvent lié à l'état naturel à d'autres composés métalliques ou non métalliques. De là, la nécessité de développement d'un procédé de production de ce gaz qui soit le plus économique et le plus respectueux de l'environnement à long terme.

Parmi les procédés de production de l'hydrogène, l'électrolyse de l'eau, qui ne contribue à cette production qu'à hauteur de quelques pourcents, est certainement le procédé le moins nocif. Cette technique de production d'hydrogène a émergé en 1800 avec Nicholson et Carlisle [4] et est, depuis lors, un procédé très prisé dans le domaine de l'énergie [5], [6]. Environ un siècle après, *Fujishima et Honda* ont découvert une variante de l'électrolyse de l'eau qui est la photo-électrolyse [7]. La photo-électrolyse se fait à la surface d'une électrode activée par la lumière. Cette activation génère un photo-courant qui permet de diminuer l'alimentation électrique extérieure nécessaire pour atteindre le potentiel de dissociation de l'eau.

Cependant, ce procédé photo-électrochimique fait actuellement face à plusieurs obstacles, dont celui a trait au développement de photo-électrodes conductrices, actives, peu onéreuses et présentant des taux de recombinaison électron-trou faibles. Idéalement, l'énergie de la bande interdite du semi-conducteur constitutif de la photo-anode doit être relativement élevée, de part et d'autre du couple d'oxydation (O_2/H_2O) et de réduction (H^+/H_2) de l'eau. Cette caractéristique est au détriment de son absorption dans le visible, domaine majoritaire du spectre solaire. Le dioxyde de titane (TiO_2) est le semi-conducteur qui présente le plus grand nombre d'avantages pour l'application visée, à savoir l'inertie chimique, l'abondance, la transparence, le bas coût et la valeur de la bande interdite la plus convenable. Pourtant, son énergie de gap reste restreinte aux basses longueurs d'onde, plus précisément au domaine des UV-A-, ce qui limite l'efficacité de ce matériau sous lumière solaire. *Etacheri et al.* présentent dans leur revue de 2015 les différentes théories et expériences d'amélioration des propriétés du TiO_2 synthétisé par différentes techniques dans le domaine du visible [8]. Parmi ces procédés d'amélioration, nous pouvons citer la modification du TiO_2 par un mélange bimétallique Au-Pd jouant le rôle de co-catalyseur, qui a permis l'amélioration de la production d'hydrogène à partir de l'éthanol. Dans la revue d'*Etacheri et al.*, un dopage non métallique au bore de l'ordre de 5% a contribué à la formation d'une liaison de type B-O-Ti dans le matériau ; ceci a amélioré de 70% l'activité photo-catalytique du catalyseur sous lumière solaire. Dans cette même revue, nous découvrons aussi que *Xiang et al.* ont montré très récemment l'intérêt de développer par polycondensation [9] des hétérojonctions polymères dans une maille inorganique de TiO_2. Le matériau ainsi élaboré a permis la production de H_2 jusqu'à un rendement de 16,7 % sous lumière visible sans l'addition de co-catalyseur à base de platine. Nous y découvrons également que *Liu et al.* ont synthétisé par anodisation des nanotubes de TiO_2 à jonction inorganique en nitrure de carbone ($g\text{-}C_3N_4$) pour améliorer la séparation des

charges [10]. L'absorption optique du matériau a été déplacée vers le visible et l'hétérojonction créée entre les nanotubes et le nitrure de carbone a accéléré la migration des charges en surface et a limité leur taux de recombinaison.

Parmi les procédures d'amélioration de l'activité du TiO_2 dans le domaine du visible, le dopage non métallique à l'azote est une solution intéressante. En effet, sa stabilité, sa faible énergie d'ionisation et sa taille font de l'azote un candidat adéquat pour l'incorporation dans la maille du TiO_2. De plus, les niveaux créés par l'introduction de cet élément dans la bande interdite du semi-conducteur limite le taux de recombinaison des paires électron-trou, facilite le transfert de charges en surface et déplace l'absorption du matériau dans le visible [11]. Plusieurs techniques classiques de synthèse de TiO_2 dopé à l'azote, sont citées dans la littérature. Parmi ces techniques, l'approche par sol-gel s'est révélée probante pour élaborer du TiO_2 dopé à l'azote permettant d'améliorer la dégradation du bleu de méthylène sous lumière visible par rapport au TiO_2 non dopé [12]. La synthèse hydrothermale présentée dans les travaux d'*Isaev et al.* permet un dopage à l'azote qui améliore d'un facteur dix la photo-dégradation du méthyl orange par rapport au TiO_2 non dopé [13]. Le spin coating [14] et l'anodisation qui consiste à former un oxyde à la surface d'une feuille de titane [15] apparaissent comme des approches tout aussi compétitives.

Dans le domaine des dépôts par PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition), des travaux ont commencé en 2012 au sein de l'équipe plasma du département DM3 de l'Institut Européen des Membranes (IEM) sur des couches minces de TiO_2 pour le traitement photo-catalytique des eaux usées [16], [17]. Pourtant, l'application de ces films reste limitée à la plage spectrale minoritaire (8 %) du spectre solaire, les UV. Dans des perspectives d'application de ces couches minces dans des systèmes de production d'hydrogène par photo-électrolyse de l'eau sous lumière solaire, le déplacement de l'absorbance du TiO_2 vers les hautes longueurs d'onde s'avère indispensable. Des synthèses de films minces par PECVD présentant une certaine activité dans le visible ont été menées récemment dans une autre équipe de recherche. Ainsi, *Baba et al.* ont développé des couches PECVD de TiO_2 modifiées par des métaux nobles déposés par pulvérisation pour activation par résonance plasmonique [18]. Néanmoins, aucune synthèse PECVD mono-étape de couches cristallisées et dopées, actives dans le domaine du visible, n'a encore été mentionnée dans la littérature. Une telle approche est l'objet de ces travaux de thèse.

Objectifs des travaux de thèse

Ce sujet de thèse constitue une continuité des travaux précédents de l'équipe plasma du département DM3 de l'IEM, notamment les travaux de *Zhou et al.* [16], sur le développement par PECVD d'un photo-matériau, le dioxyde de titane (TiO_2). Les avantages apportés dans ce travail par rapport aux travaux précédents est l'homogénéité des couches PECVD, la cristallinité au cours du dépôt et le déplacement de l'activité des films dans le visible, domaine majoritaire du spectre solaire. Ce sujet s'inscrit aussi dans le cadre d'un projet financé par l'Université Libanaise en 2015 à la base d'une collaboration entre le Laboratoire Chimie-Physique des Matériaux (LCPM) et l'Institut Européen des Membranes (IEM).

Les travaux effectués au cours de la thèse concernent en premier lieu l'élaboration, par PECVD, de couches minces semi-conductrices à base de TiO_2 dopé chimiquement à l'azote à partir du tétra-isopropoxyde de titane (TTIP) comme précurseur et d'ammoniac comme agent dopant. Les différents enjeux afin d'aboutir au matériau final optimisé sont décrits ci-dessous :

- Le premier défi est l'obtention d'un film cristallisé en une seule étape de dépôt, réalisée à température modérée. En effet, la cristallisation du TiO_2 est nécessaire dans le but d'améliorer sa photo-activité par rapport au TiO_2 amorphe [19]. De plus, la préparation d'un film de TiO_2 cristallisé nécessite généralement au moins deux étapes [17], à savoir l'étape de dépôt (à des températures plus ou moins élevées selon la technique de dépôt) et une étape de post-recuit de longue durée à haute température, ce qui, outre la consommation excessive d'énergie et de temps, peut occasionner une dégradation de la couche et/ou de son support. Dans cette étude, bien que le support de la couche semi-conductrice dans l'application finale soit un verre poreux relativement résistant thermiquement, il est préférable pour maintenir l'intégrité de ce support et pour des raisons d'économie d'énergie et de temps de pouvoir obtenir une couche cristallisée en une seule étape de préparation réalisée à température modérée.
- Le deuxième défi est le dopage à l'azote de la couche de TiO_2 au cours de l'étape de dépôt, avec conservation de la structure cristalline anatase. En effet, l'azote est difficilement soluble dans la maille de TiO_2. De plus, son incorporation engendre souvent une amorphisation ou une formation de composés nitrurés dans le matériau [20]. En outre, les études sur des couches minces dopées citées dans la littérature [21], [22] nécessitent

généralement une étape spécifique de dopage, qui se rajoute à l'étape de préparation du matériau, ce dont nous souhaitons s'affranchir dans cette étude.

- Le troisième défi est l'optimisation des conditions de dépôt des films de TiO_2 dopés à l'azote avec pour objectifs l'activation du matériau sous lumière visible, la conservation de son activité dans les UV et la limitation de la recombinaison des paires électron-trou dans le but de tendre vers une photo-réponse optimale des films de TiO_2 synthétisés dans des systèmes de photo-électrolyse de l'eau.

Dans un second temps, l'installation d'un réacteur PECVD au LCPM de l'Université Libanaise a été envisagée dans une optique de transfert technologique de l'IEM vers le LCPM. Les principaux défis à relever sur ce volet de mes travaux ont été la conception d'une configuration de réacteur optimale ainsi que la bonne mise en fonctionnement de la totalité du système (déclenchement et stabilisation effective de la décharge plasma) dans le contexte d'un dépôt de TiO_2.

Plan du manuscrit de thèse

Sur la base des enjeux et objectifs précédemment cités, le présent manuscrit est divisé en cinq chapitres. Le **premier chapitre** porte sur une étude bibliographique qui comprend trois parties. Dans une première partie, des généralités sur l'hydrogène et sur son application dans le domaine de l'énergie sont présentées. Dans cette même partie, un état de l'art sur la production de ce gaz par photo-électrolyse de l'eau est rapporté. Dans une deuxième partie, les propriétés physico-chimiques et les applications du TiO_2 sont présentées. Les différentes techniques de synthèse de TiO_2 par voies humide, électrochimique et sèche, rapportées dans la littérature, sont listées. Enfin, la troisième partie de ce chapitre présente des généralités sur les procédés plasmas plus spécifiquement sur le Dépôt Chimique en Phase Vapeur assisté par Plasma (PECVD), technique d'élaboration des couches de TiO_2 dans ces travaux.

Le **second chapitre** regroupe en première partie le réacteur de dépôt plasma avec toutes ses parties constitutives (système de vide, précurseur, canalisations de gaz et système électrique) et en deuxième partie les techniques de caractérisation microstructurales, physico-chimiques, optiques et fonctionnelles des couches de TiO_2.

Le **troisième chapitre** consiste en une étude de faisabilité de couches non dopées cristallisées de TiO_2 non dopé dans un réacteur PECVD en basse fréquence (les précédentes études dans l'équipe

ayant concerné les décharges de type radio-fréquence). Le paramètre température du substrat est optimisé dans ce chapitre qui se décline en une succession de corrélations des résultats de différentes techniques de caractérisation pour aboutir aux conditions optimales.

Le **quatrième chapitre** se focalise sur l'étude des propriétés microstructurales, physico-chimiques, optiques et fonctionnelles (test de Pilkington en mode statique) des couches de TiO_2 dopées à l'azote. Une comparaison entre les couches pures et dopées est menée tout au long de ce chapitre sur la base de corrélations entre les différents résultats d'analyse afin de mettre en évidence le lien entre la teneur en dopant et la photo-activité des couches dans le visible. Après l'étude de leurs propriétés structurales et fonctionnelles, nous nous intéressons aux propriétés photo-électrochimiques des couches en mode dynamique. Les résultats d'analyse par impédance, voltammétries et potentiel en circuit ouvert (dans le noir, les UV et le visible) sont présentés pour les différentes couches afin de pouvoir conclure sur la couche la plus adaptée pour une intégration en cellule de production d'hydrogène par photo-électrolyse de l'eau.

Le **dernier chapitre** de ce manuscrit présente un bilan du transfert de la technologie PECVD à l'Université Libanaise. Ce chapitre présente d'abord la configuration générale du réacteur installé puis la description du système électrique et des électrodes. Ensuite, la mise en place des canalisations d'introduction du précurseur chimique est détaillée. Enfin, le dernier point de ce chapitre concerne le pompage primaire et les tests de fuites éventuelles.

Pour clore le manuscrit, les conclusions sur les différentes parties sont présentées accompagnées de perspectives en vue de travaux ultérieurs.

Chapitre I : Contexte et revue bibliographique

Le progrès, du meilleur type, est relativement lent.
De grands résultats ne peuvent être atteints à la fois.
Et nous devons être satisfaits d'avancer dans la vie en marchant, pas à pas.
Samuel Smiles

Introduction

L'objectif de ce premier chapitre est de situer, dans le contexte général, les travaux réalisés dans ce projet de thèse. Une première partie porte sur des généralités sur la production d'hydrogène par le mécanisme de photo-électrolyse de l'eau. Une deuxième partie s'intéresse en détail au matériau TiO_2 du fait de son aptitude à constituer une photo-anode de choix. Une troisième et dernière partie aborde quelques notions sur les procédés plasmas en général et la technique PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) en particulier et dresse un état de l'art succinct sur l'utilisation de cette technique de dépôt pour l'élaboration de couches minces de dioxyde de titane.

I.1. Généralités sur la photo-électrolyse de l'eau pour la production d'hydrogène

Cette partie de la revue bibliographique comprend trois sous-parties. La première traite des généralités sur l'hydrogène, ses propriétés physico-chimiques, sa production, son stockage et ses applications dans le domaine de l'énergie. Le cycle de production d'hydrogène par des systèmes utilisant l'énergie solaire est aussi présenté dans cette sous-partie. La deuxième sous-partie traite de la faisabilité de la réaction de photo-électrolyse de l'eau. Un bref aperçu sur la cinétique et sur la thermodynamique de ce processus est présenté. Enfin, la troisième sous-partie présente les architectures possibles des cellules de photo-électrolyse, et détaille en particulier le rôle et la constitution de la photo-anode.

I.1.1. L'hydrogène : état des lieux, rendement et stockage

'L'hydrogène fait partie des solutions clés pour la transition énergétique, tant dans le secteur du transport que dans l'apport en énergie destiné aux secteurs industriel et résidentiel. Cela nécessite l'élaboration de nouvelles stratégies à la hauteur de cet enjeu', affirme Benoît POTIER, président-directeur général chez Air Liquide™ au cours du Conseil d'Hydrogène (Hydrogen Council) en novembre 2017. Ces mots placent au premier plan le rôle de l'hydrogène dans la lutte contre le réchauffement climatique ainsi que dans ce que les spécialistes du domaine appellent 'transition énergétique' du fossile au renouvelable dans divers secteurs de consommation.

Malgré l'abondance de son isotope ^{1}H (99,98%), l'hydrogène existe sur Terre en majorité sous forme moléculaire étant donné qu'il forme directement des liaisons covalentes stables avec les

éléments non-métalliques existants [23]. Ceci justifie l'intérêt porté en premier lieu à la production d'hydrogène durable, à bas coût et avec un impact environnemental réduit, en second lieu au rendement de chaque technique de production et enfin au stockage et au transport de ce gaz explosif très léger.

La **Figure I. 1** présente le diagramme de production et d'applications de l'hydrogène [24].

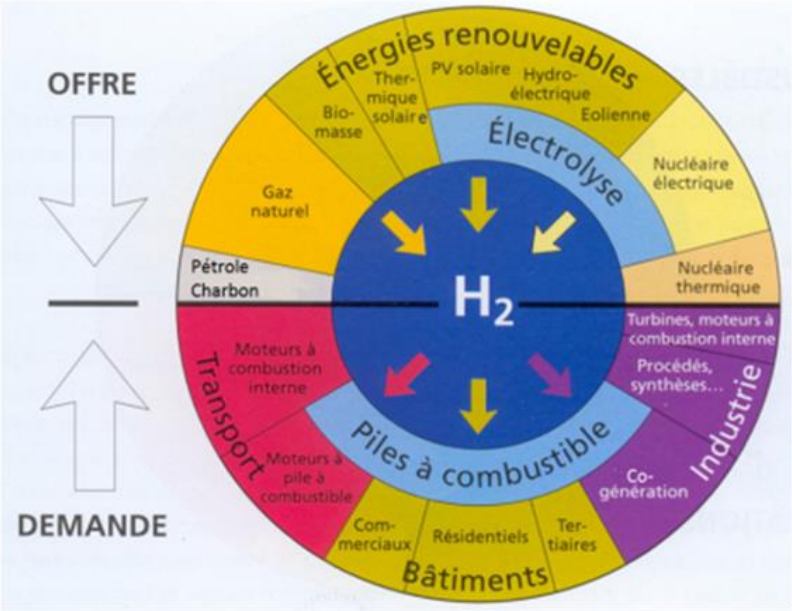

Figure I. 1 : Diagramme de la chaîne hydrogène : production et applications [24].

La partie supérieure du diagramme représente les procédés de production d'hydrogène. Nous remarquons sur cette partie que les énergies fossiles (pétrole, charbon, gaz naturel) contribuent bien à l'apport de ce gaz. En particulier, le vaporéformage du méthane (composant majeur du gaz naturel) est le procédé le plus courant pour la production d'hydrogène à partir d'énergies fossiles [25], [26]. Un rendement d'hydrogène de 65% à 80% est obtenu avec une pureté pouvant atteindre 95% à 98% après décarbonatation du mélange CO-H_2 (issu du vaporéformage) à la soude concentrée, et même 99,99% par adsorption sélective à température ambiante de l'hydrogène sur des zéolites de type Al_2O_3-SiO_2 [27].

Néanmoins, sur ce diagramme, la contribution des énergies renouvelables dans la production de H_2 n'est pas négligeable. La place du renouvelable constitue, depuis plusieurs décennies, un avancement positif dans le domaine de la génération d'hydrogène de haute pureté, avec le minimum de (où même sans) sous-produits toxiques et à partir de ressources propres. Ainsi, le fractionnement thermique de l'eau à 2100 °C produit de l'hydrogène avec une efficacité de 50%, mais les premiers réacteurs industriels ne sont pas prévus avant 2040 [27]. Quant à la biomasse et

la production biologique de l'hydrogène (enzymes et photosynthèse), les procédés sont étudiés, modélisés et mis en place, mais leur faisabilité économique n'est pas encore démontrée et leurs rendements restent encore limités à quelques pourcents [28], [29]. Considérant l'impact environnemental de la production d'hydrogène par le biais du nucléaire, une centrale nucléaire rejette continuellement et de manière contrôlée des effluents radioactifs et chimiques liquides et gazeux [30].

Dans les différents modes de production d'hydrogène évoqués, c'est souvent soit le mode d'alimentation soit les sous-produits soit les deux ensemble qui présentent des inconvénients pour l'environnement, la santé et l'économie, sans oublier les problèmes techniques de faisabilité, de pureté et de rendement. Sur ces différents aspects, l'électrolyse fait figure de candidat intéressant. En tant que méthode illustrée dans ce travail de thèse, elle sera présentée en détail dans le paragraphe (I.1.2).

Une fois l'hydrogène produit, il convient de le stocker et de le distribuer. La densité massique de l'hydrogène à l'état liquide (71 $kg.m^{-3}$) est 777 fois supérieure à sa densité massique à l'état gazeux et à température ambiante (0,090 $kg.m^{-3}$). C'est la raison pour laquelle l'hydrogène ne peut pas être stocké sans compression ou liquéfaction afin de réduire le volume et le poids du réservoir requis pour conserver une quantité suffisante à l'autonomie des systèmes alimentés par l'hydrogène. Les propriétés physiques de l'hydrogène sont listées dans le **Tableau I. 1** [27].

Tableau I. 1 : Propriétés physiques de l'hydrogène [5].

Point d'ébullition	-253 °C (20,3 K)
Point de liquéfaction	-259 °C (14 K)
Densité à l'état liquide (20 K)	71 $kg.m^{-3}$
Densité à l'état gazeux (20 K)	1,34 $kg.m^{-3}$
Densité à l'état gazeux (273 K)	0,090 $kg.m^{-3}$
Énergie de liquéfaction	14 $MJ.Kg^{-1}$

Une autre alternative au stockage conventionnel de l'hydrogène comprimé ou liquéfié est le stockage à l'état solide soit par adsorption surfacique [31], [32] soit par absorption et diffusion des atomes d'H_2 dans des matériaux solides [33]–[36].

La **Figure I. 2** schématise les modes de stockage de l'hydrogène à l'état solide [27], [37].

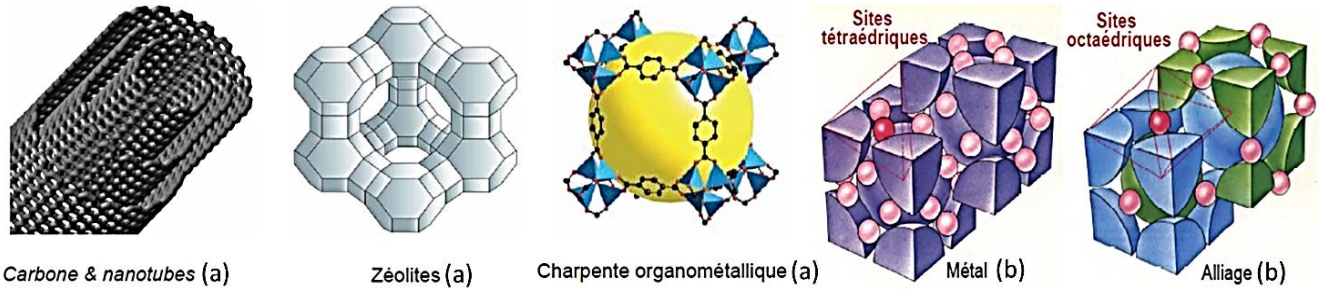

Figure I. 2 : Stockage de l'hydrogène à l'état solide par (a) adsorption sous forme moléculaire et (b) absorption dans les solides [5, 15].

Dans le cas (a) relatif à l'usage de matériaux de type carbone, zéolithe ou organométallique, l'hydrogène reste à l'état moléculaire H_2 et s'adsorbe en surface des solides par le biais de liaisons physiques faibles. Une surface spécifique importante est requise afin de pouvoir stocker le maximum d'hydrogène dans le moindre volume. Dans le cas de l'absorption dans des matériaux solides de type métal ou alliage (cas (b)), la capacité de stockage de l'H_2 dépend fortement de la densité des sites interstitiels octaédriques et tétraédriques dans le métal ou l'alliage.
Concernant la distribution et le transport de l'hydrogène, la **Figure I. 3** expose la répartition des stations d'hydrogène dans le monde (gris : installées, vert : en installation, jaune : planifiées) [38].

Les stations d'hydrogène existent remarquablement en Europe et en Amérique du Nord surtout sur le pourtour du Golfe du Mexique. La distribution de ce gaz est presque absente en Asie à l'exception de quelques stations installées ou en cours d'installation à l'est de ce continent. Selon l'Association Française pour l'Hydrogène et les Piles à Combustibles (AFHyPAC) [39], le transport mondial de l'hydrogène peut s'effectuer soit par canalisation, soit par voie ferroviaire ou routière, soit par bateaux.

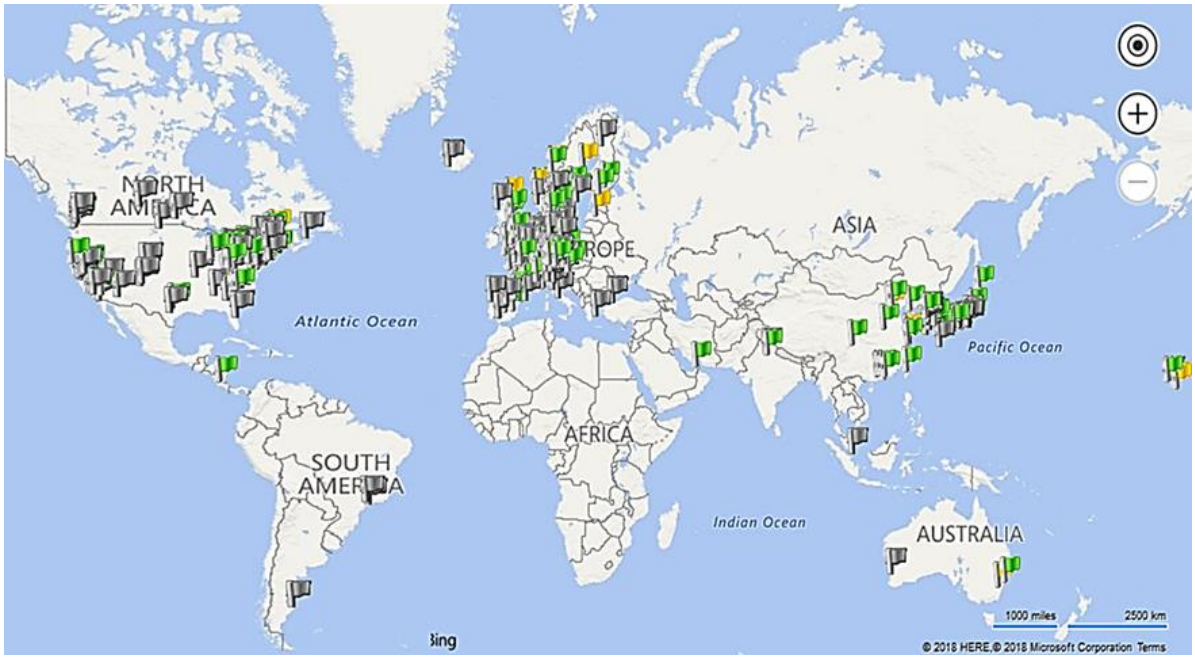

Figure I. 3 : Répartition des stations d'hydrogène dans le monde en (1) gris pour installées, (2) vert pour en cours d'installation et (3) jaune pour en cours de planification [16].

Livré par les stations spécialisées, l'hydrogène sert de 'combustible vert' pour les Piles à Combustibles (PAC). Le mécanisme de fonctionnement de la PAC (illustré par *Peter Wellemen* sur la **Figure I. 4)** est l'inverse de celui de l'électrolyse de l'eau. L'hydrogène est consommé, en présence d'un comburant (l'oxygène), pour générer de l'énergie et de la vapeur d'eau comme sous-produit non nocif [40]–[42]. De ce point de vue, l'hydrogène est bien un combustible vert avec 'zéro' émission toxique (vapeur d'eau).

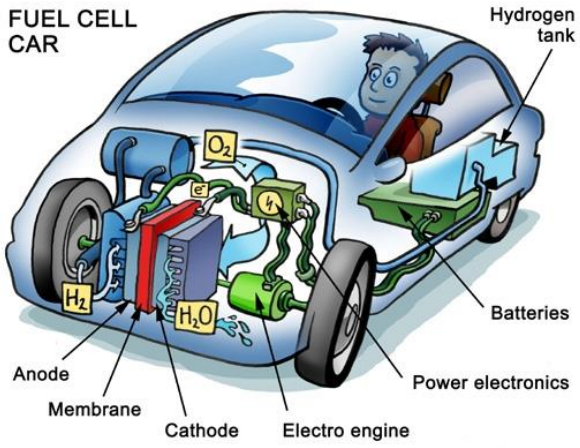

Figure I. 4 : Représentation schématique d'une voiture à hydrogène par P. Wellemen de Wikimedia [43].

La photo-électrolyse de l'eau est une variante de l'électrolyse classique. Dans cette technique, l'hydrogène est produit dans des systèmes, appelés photo-électrolyseurs, fonctionnant sur le principe de la division de l'eau en oxygène et en hydrogène à la surface d'un matériau activé par la lumière [44], [45]. La **Figure I. 5** schématise un cycle 'Solar-to-Hydrogen'.

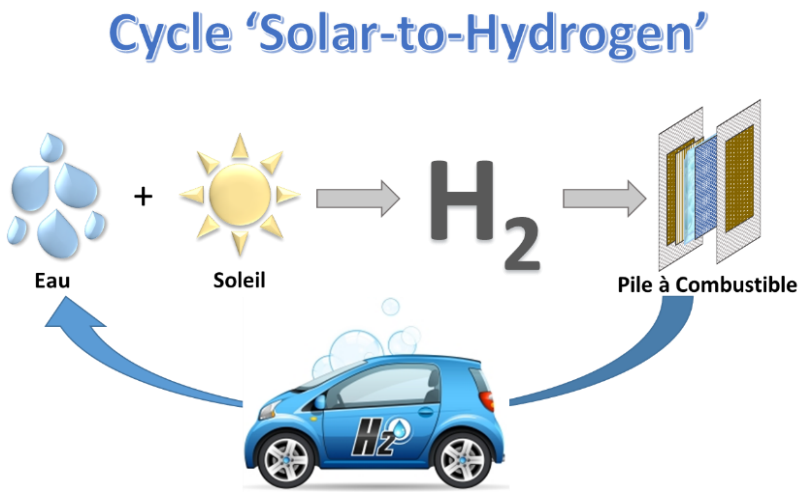

Figure I. 5 : Représentation schématique du cycle 'Solar-to-Hydrogen'.

Au cours de ce cycle, l'anode du photo-électrolyseur absorbe l'énergie du soleil ce qui provoque son activation. L'eau est alors dissociée avec génération d'oxygène à l'anode et de l'hydrogène à la cathode. L'hydrogène généré par le biais de l'énergie solaire alimente les piles à combustible dans les moteurs de voiture à hydrogène. Les produits de la réaction sont l'énergie et la vapeur d'eau. Le cycle 'Solar-to-Hydrogen' est ainsi bouclé. La transformation de l'énergie solaire en hydrogène n'est donc pas directe mais elle s'effectue par le biais de réactions électrochimiques (oxydation-réduction) se produisant à la surface des électrodes dans le photo-électrolyseur.

I.1.2. Principe de la photo-électrolyse de l'eau

L'électrolyse de l'eau est un procédé électrochimique permettant, grâce à un apport énergétique extérieur, la dissociation de l'eau (H_2O) en ses éléments constitutifs : l'oxygène (O_2) et l'hydrogène (H_2) selon les deux réactions chimiques ci-dessous ((équations **(I.1)** et **(I.2)**) ayant lieu séparément à l'anode et à la cathode [46] :

- A l'anode : $H_2O_{(l)}$ + énergie électrique $\rightarrow 2\ H^+ + \frac{1}{2}\ O_{2\,(g)} + 2\ e^-$ **(I.1)**
- A la cathode : $2\ H^+ + 2\ e^- \rightarrow H_{2\,(g)}$ **(I.2)**
- La réaction globale d'électrolyse est donc :

$$H_2O_{(l)} + \text{énergie électrique} \rightarrow \frac{1}{2}\, O_{2(g)} + H_{2(g)} \qquad \textbf{(I.3)}$$

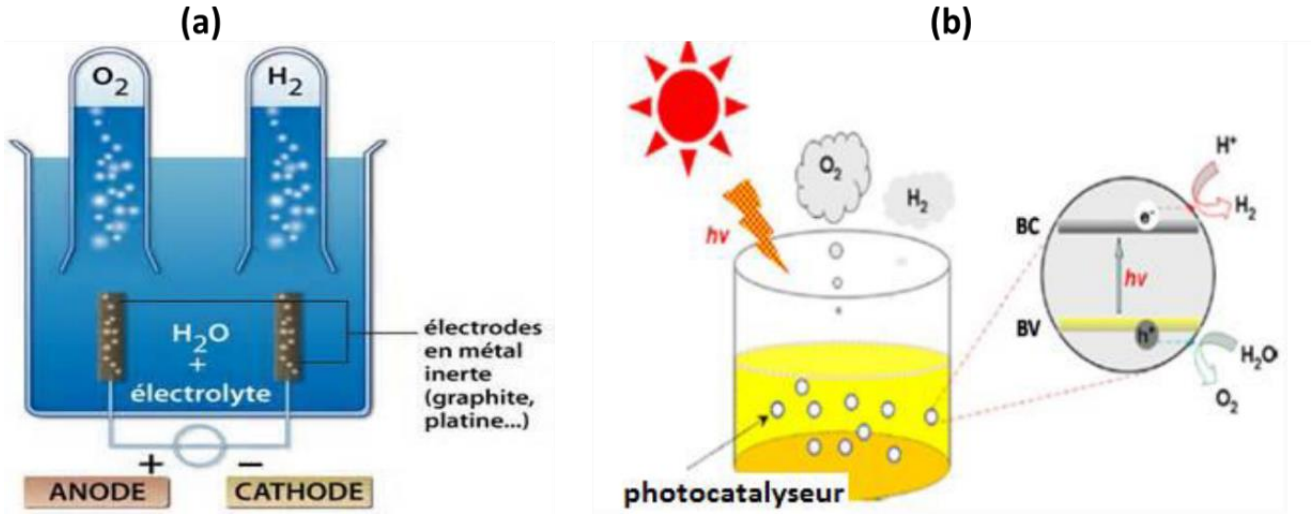

Figure I. 6 : Représentation schématique de (a) la cellule d'électrolyse de l'eau et (b) schéma du principe de fonctionnement de la cellule de photo-électrolyse [34].

Une cellule d'électrolyse (**Figure I. 6 (a)**) est constituée de deux électrodes conductrices, anode et cathode, reliées par un générateur de courant. Elles baignent dans un électrolyte constitué d'un milieu conducteur ionique. L'électrolyte est généralement une solution aqueuse acide [47], neutre [48] ou basique [49] ou une membrane polymère échangeuse de protons ou d'anions [50]–[52].

Cette technique est intéressante par le fait que l'alimentation (l'eau) et le procédé de conversion (courant) sont tous les deux 'verts'.

Selon le diagramme de la **Figure I. 1**, l'apport énergétique, qui est le courant électrique, est susceptible d'être assuré par des sources renouvelables comme le photovoltaïque, l'hydraulique ou le vent. L'électrolyse est alors qualifiée de 'biaisée'. Ce terme signifie que la réaction est forcée par un courant électrique extérieur. Sur la base du mécanisme schématisé sur la **Figure I. 6 (b)**, le concept de 'photo-électrolyse de l'eau' ou 'électrolyse de l'eau assistée par la lumière' est né au Japon avec *Fujishima* et *Honda* au début des années 1970 [7].

Le mécanisme s'effectue à la surface d'un 'photo-matériau', en d'autres termes d'un matériau activé par la lumière. Derrière le concept de 'photo-matériaux', se cachent en réalité trois mécanismes impliquant des photons, qu'il convient de distinguer (**Figure I. 7**).

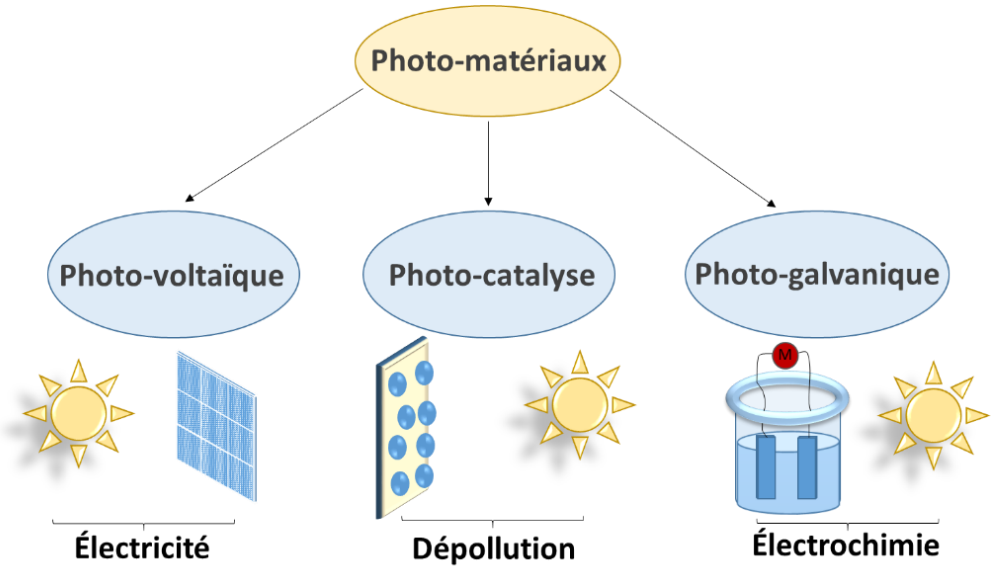

Figure I. 7 : Diagramme représentatif des trois mécanismes possibles à la surface d'un photo-matériau.

Le mécanisme 'photovoltaïque' est l'un d'entre eux ; il désigne le champ de production d'électricité à partir de l'absorption des radiations du spectre solaire par un semi-conducteur convenable [53], [54]. Les matériaux les plus connus dans ce domaine sont les cellules solaires de *Grätzel* [55], [56]. Des recherches sont actuellement menées afin d'améliorer l'efficacité de ces cellules (pérovskites, colorants organiques) [57]–[60].

La 'photo-catalyse', second mécanisme impliquant un photo-matériau, est l'accélération de la dégradation de molécules organiques par la lumière à la surface d'un photo-catalyseur. L'application de la photo-catalyse s'est essentiellement étendue dans les dernières décennies vers la filtration et la purification de l'eau [61]–[64].

Le mécanisme 'photo-galvanique' ou 'photo-électrochimique' repose sur l'étude de réactions chimiques complexes se produisant à l'interface électrode-électrolyte. Les études sont effectuées dans des cellules électrochimiques conçues pour collecter le courant généré [65].

La 'photo-électrolyse' de l'eau fait partie du domaine 'photo-galvanique' et les pionniers de ce procédé de photodissociation de l'eau en hydrogène et en oxygène sont *Fujishima* et *Honda* [7].

La réaction de photo-électrolyse de l'eau (équation **(I.3)**) n'est pas spontanée mais induite par l'absorption d'un rayonnement lumineux par une photo-anode semi-conductrice. Le matériau est alors activé et les électrons passent de la bande de valence à la bande de conduction créant les paires électron-trou et engendrant un déséquilibre à l'interface électrode-électrolyte. Selon le pH

de la solution, deux réactions d'oxydation peuvent se produire à l'interface anode-électrolyte (équations **(I.4)** ou **(I.5)**) [66]:

$$\text{Milieu acide ou neutre : } H_2O_{(l)} \rightarrow \frac{1}{2}\, O_{2(g)} + 2\, H^+_{(aq)} + 2\, e^- \quad \textbf{(I.4)}$$

$$\text{Milieu basique : } 2\, OH^-_{(aq)} \rightarrow \frac{1}{2}\, O_{2(g)} + H_2O_{(l)} + 2\, e^- \quad \textbf{(I.5)}$$

Les électrons générés dans les équations **(I.4)** ou **(I.5)** sont transportés dans le circuit extérieur et les ions aqueux diffusent à travers l'électrolyte qui doit être un très bon conducteur ionique mais un très mauvais conducteur électronique afin d'éviter un court-circuit interne au dispositif de photo-électrolyse. La réduction protonique en H_2 à la surface de la cathode est présentée dans les équations **(I.6)** ou **(I.7)** selon le pH acide/neutre ou basique de la solution d'électrolyte :

$$\text{Milieu acide ou neutre : } 2\, H^+_{(aq)} + 2\, e^- \rightarrow H_{2(g)} \quad \textbf{(I.6)}$$

$$\text{Milieu basique: } H_2O_{(l)} + 2\, e^- \rightarrow H_{2(g)} + 2\, OH^- \quad \textbf{(I.7)}$$

Par opposition à un système d'électrolyse conventionnelle où la polarité des électrodes est contrôlée par un générateur, la photo-électrolyse est un procédé dynamique dans lequel la polarité des électrodes est une fonction de l'intensité lumineuse de la source d'irradiation [66].

La photo-électrolyse de l'eau étant un procédé de conversion d'énergie lumineuse en énergie chimique, les performances des systèmes photo-électrochimiques sont exprimées en termes d'efficacité η donnée par la formule **(I.8)** [66]:

$$\eta = (\Delta G^0 \times R_{H_2})/(A \times P_I) \quad \textbf{(I.8)}$$

où $\Delta G^0 = 237{,}2\ \text{Kj.mol}^{-1}$ représente l'augmentation de l'énergie libre standard des composés dans la réaction de conversion de l'eau en hydrogène, R_{H_2} est le rendement en hydrogène (mol.s^{-1}), A est la surface de la photo-électrode (m^2) et P_I la puissance de la source irradiante (W.m^{-2}).

Le photo-voltage minimal requis entre les potentiels standards des couples redox H_2O/O_2 et H^+/H_2 est théoriquement 1,23 V (ou eV) pour que la réaction de dissociation de l'eau en ses éléments simples soit thermodynamiquement possible.

Pourtant, puisque la réaction doit être forcée de la manière la plus irréversible possible (pour empêcher la recombinaison des gaz produits en eau), une énergie supérieure à 1,23 V est nécessaire (idéalement supérieure à 1,5-1,7 V).

Il est ici nécessaire de noter que plusieurs limitations sont susceptibles de réduire l'efficacité et le rendement de la réaction photo-électrolytique. Les principaux facteurs limitatifs sont la résistance de l'électrolyte, la résistance des contacts ohmiques (connexions électrode-métal au circuit

extérieur), les différentes interfaces, les pertes internes de courant dans le système et la microstructure des électrodes.

I.1.3. Architecture des cellules photo-électrochimiques

Classiquement, il existe quatre architectures de cellules électrochimiques pour l'électrolyse de l'eau. Des représentations schématiques sont rapportées sur la **Figure I. 8**. Si au moins une des électrodes est composée d'un photo-matériau, la cellule est dite photo-électrochimique au sein de laquelle le processus d'électrolyse est favorisé par la lumière (**Figure I. 8 (b), (c) et (d)**).

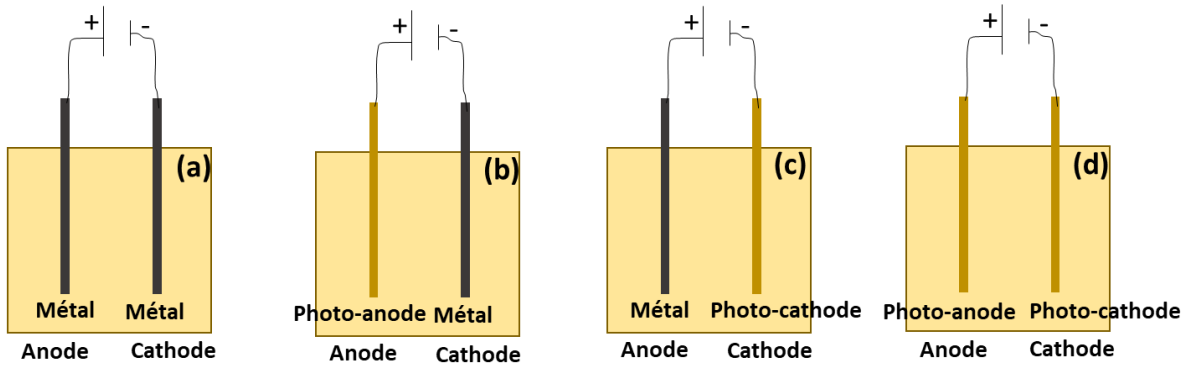

Figure I. 8 : Configurations possibles des cellules électrochimiques (a) à électrodes métalliques, (b) à photo-anode, (c) à photo-cathode et (d) à photo-électrodes.

La configuration (a) repose sur l'utilisation d'électrodes métalliques pour l'électrolyse de l'eau. Les cathodes métalliques sont souvent choisies en platine, un métal noble à bonnes propriétés réductrices de protons en hydrogène [67], [68]. *Lu* et *Zhao* ont développé des anodes en mousses de nickel délivrant des densités de courant élevées à de faibles potentiels dans la réaction d'évolution d'oxygène [69]. *Martindale* et *Reisner* ont travaillé sur des électrodes à base de fer capables à la fois de dissocier l'eau en oxygène et en hydrogène dans un milieu alcalin [70]. D'autres études se sont concentrées sur le cobalt, le manganèse ou le cuivre [71]–[73].

Les réactions d'oxydation et de réduction sont complètes à la surface d'électrodes métalliques. Pourtant, pour des raisons de stabilité dans l'électrolyte, de coût et de toxicité, les études récentes ont tendance à diminuer la teneur métallique dans les électrodes. C'est la raison sous-jacente à l'émergence des électrodes oxydes et composites.

Les configurations (b), (c) et (d) présentent des systèmes de photo-électrolyse impliquant des photo-cathodes et des photo-anodes.

Photo-cathode

Une photo-cathode est un semi-conducteur de type p qui, par absorption photonique, est capable d'accélérer la réaction de réduction des espèces réactives présentes dans l'électrolyte en hydrogène [74]. Dans les configurations (c) et (d), les meilleures photo-cathodes rapportées dans la littérature sont le silicium [75], [76], le phosphate de gallium GaP [77], l'oxyde de cuivre Cu_2O [78], [79] et le nitrure de gallium et d'indium InGaN [80]. En outre, *Diez-Garcia et al.* ont récemment travaillé sur l'oxyde de fer et d'yttrium $YFeO_3$ [81]. Dans leur travail, la photo-cathode, synthétisée par deux techniques différentes : milieu liquide ionique à haute température et spin coating, exprime une photo-réponse sous irradiation en termes de photo-courant correspondant à l'évolution de l'hydrogène en milieu alcalin. Pourtant, plusieurs paramètres restent à optimiser comme le taux de recombinaison des paires électron-trou, le transport des charges au sein du matériau et les positions des bandes énergétiques du semi-conducteur au contact de l'électrolyte. Cependant, malgré la diversité des photocathodes étudiées dans la littérature avec les approches d'amélioration de leurs activités, la préférence reste sans conteste pour les cathodes métalliques en platine comme meilleures électrodes réductrices pour la génération d'hydrogène [82], [83].

Photo-anode

Une photo-anode est un semi-conducteur de type n qui, par absorption d'une radiation lumineuse correspondant à son énergie de gap, présente l'avantage de diminuer le potentiel requis pour initier la réaction d'évolution de l'oxygène.

L'application finale des photo-anodes synthétisées au cours de ce travail de thèse se base sur la configuration (b) de la **Figure I. 8**. Les critères de sélection d'un semi-conducteur de photo-anode sont la valeur de l'énergie de gap (qui détermine le domaine d'absorbance du matériau) et la position des niveaux inférieurs (HOMO) et supérieurs (LUMO), qui seront décrits plus loin dans le cas du TiO_2.

La **Figure I. 9** illustre les valeurs du gap et la position des niveaux par rapport aux couples d'oxydation et de réduction de l'eau pour treize semi-conducteurs couramment utilisés en électrochimie [84].

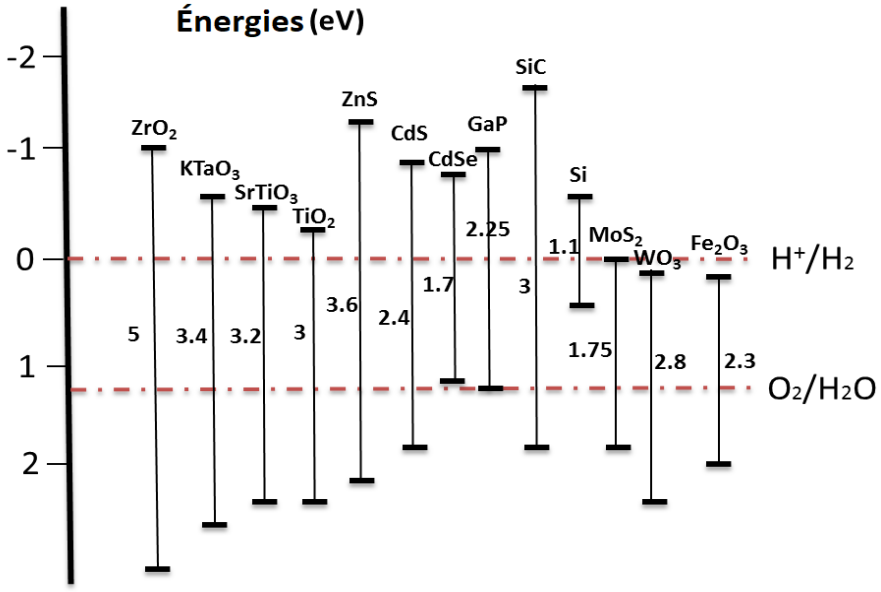

Figure I. 9 : Positions des niveaux énergétiques de treize semi-conducteurs courants par rapport au couple redox oxydation/réduction de l'eau [84].

A titre d'exemple, le silicium présente un gap de 1,1 eV (**Figure I. 9**). En utilisant la relation qui lie l'énergie à la longueur d'onde ($E = h\nu = hc/\lambda$, E étant l'énergie en eV, h la constante de Planck $6{,}62.10^{-34}$ J.s, c la célérité de la lumière dans le vide 3.10^{8} m.s^{-1}, ν la fréquence en Hz et λ la longueur d'onde en nm), le silicium est capable d'absorber les longueurs d'onde allant jusqu'à 1128 nm (infrarouge). En d'autres termes, le silicium présente une très bonne capacité d'absorption de la majorité des radiations du spectre solaire. Pourtant, ce matériau ne peut pas constituer une photo-anode pour l'oxydation de l'eau puisque les positions des niveaux HOMO et LUMO ne permettent de combler que le couple de réduction H^+/H_2.

L'oxyde de fer (α-Fe_2O_3) possède une bande interdite de 2,2 - 2,3 eV qui le rend susceptible d'absorber les photons de la plage spectrale constituant environ 40% du spectre solaire (jusqu'à 550 nm-600 nm) [85]. De plus, les niveaux de son gap permettent de combler largement le couple d'oxydation de l'eau (O_2/H_2O) mais pas le couple de réduction protonique (H^+/H_2). En outre, plusieurs problèmes ont été rapportés dans la littérature pour l'utilisation de l'hématite comme anode. En effet, le taux de recombinaison des paires électrons-trous est élevé au sein de ce matériau ; il présente de surcroit de faibles densités de photo-courant et une très faible mobilité de porteurs de charges (trous notamment) [86]–[88]. Plusieurs solutions ont été proposées afin d'améliorer les propriétés de stabilité et de conductivité du α-Fe_2O_3. Parmi ces propositions, le dopage au silicium [89], [90], au titane [91], [92] ou à l'oxyde de niobium Nb_2O_5 [93] a été

envisagé pour augmenter la densité de courant et diminuer le taux de recombinaison de charges par phénomène de piégeage dans les impuretés ajoutées. Une électrode composite à base de films minces de phosphate de cobalt (noté Co-Pi) déposés sur de l'hématite a été préparée par l'équipe de *Zhong* et *Gamelin* [94], [95]. L'association des deux matériaux a amélioré la densité de courant et la diminution du taux de recombinaison par transfert des porteurs de charges vers le Co-Pi en surface. Pourtant, les pertes engendrées par la structure du matériau et par des problèmes d'absorption lumineuse constituent la principale problématique des recherches effectuées actuellement dans le domaine. Les investigations se sont étendues aussi vers d'autres oxydes binaires comme l'oxyde de tungstène WO_3 absorbant dans le visible [96]–[98] et l'oxyde de zinc ZnO présentant une vitesse élevée de transfert de charges [99], [100]. Le dopage à l'azote du ZnO (ZnO:N) permet d'améliorer sa stabilité sous irradiation et augmente le taux de conversion photonique jusqu'à 80% entre 360 nm et 370 nm avec stabilité du photo-courant [101]. En 2008, *Sun et al.* se sont intéressés à l'étude de l'oxyde d'indium In_2O_3 dopé au carbone [102]. Un recuit à l'air de l'oxyde en présence d'un précurseur carboné induit la formation des espèces CO_3^{2-} qui permettent de déplacer le gap énergétique de ce matériau vers 2,6-2,7 eV. Cependant, dans les précédents cas cités, les densités de courant restent faibles (ne dépassant pas 1 $mA.cm^{-2}$) à des potentiels inférieurs à 1 V vs. Ag/AgCl.

Plus récemment, les oxydes métalliques mixtes constituent une classe intéressante de photo-anodes. Deux exemples très connus sont le vanadate de bismuth $BiVO_4$ et la ferrite de zinc $ZnFe_2O_4$. En effet, la combinaison du vanadate V_2O_5 et du bismuth permet l'introduction d'états légers 6s dans la bande interdite ce qui diminue le gap jusqu'à 2,4 eV et 44% de conversion photonique sont atteints à 420 nm [103]–[106]. Parallèlement, la nano-structuration de la ferrite de zinc en 'nano-fleurs' a permis pour la première fois d'atteindre une densité de courant de 1 $mA.cm^{-2}$ sous simulation solaire à un potentiel de 0,7 V vs. Ag/AgCl alors que cette valeur n'était atteinte qu'à partir de 1,5 V voire 1,6 V vs. Ag/AgCl [107].

Ce recensement n'est pas exhaustif et d'autres types de photo-anodes plus complexes ont été développés dans la littérature et peuvent être consultés dans la référence [74].

Dans le présent travail de thèse, des photo-anodes à base de dioxyde de titane ont été préparées et optimisées par Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD) basse fréquence. Le TiO_2 a été choisi pour sa structure simple, son bas coût, son abondance, son inertie chimique, sa stabilité sur une large gamme de pH ($3 < pH < 12$) et sa bande d'énergie interdite qui permet de combler

les couples d'oxydoréduction de l'eau. Un dopage chimique à l'azote a été effectué afin d'améliorer les performances du matériau dans le visible.

La partie suivante (I.2) présente le TiO_2, sa structure, ses propriétés optiques et fonctionnelles, son aptitude à jouer le rôle de photo-anode en cellule de photo-électrolyse de l'eau ainsi que les possibilités d'amélioration de son efficacité sous irradiation solaire.

I.2. Spécificités du TiO_2 en tant que photo-anode

Cette partie bibliographique comprend quatre sous-parties. La première de ces sous-parties est un aperçu général sur la physique des semi-conducteurs, et celle relative à TiO_2 en particulier. La deuxième sous-partie s'intéresse aux propriétés structurales, physico-chimiques et fonctionnelles du TiO_2 ainsi qu'à la diversité de ses applications. La troisième sous-partie expose les techniques d'élaboration du TiO_2 par voies humide, électrochimique et sèche. Enfin, la dernière sous-partie détaille les techniques de modification et de dopage du TiO_2 afin de moduler les propriétés fonctionnelles de ce matériau.

I.2.1. Physique d'un semi-conducteur : le dioxyde de titane (TiO_2)

La qualification d'un matériau d'isolant, de semi-conducteur ou de conducteur repose principalement sur l'évaluation de sa résistivité. Ce paramètre physique traduit l'aptitude du matériau à s'opposer à la conduction du courant [108]. Les matériaux ayant la plus faible résistivité à température ambiante ($<10^{-5}$ Ω.cm) sont les conducteurs à travers lesquels le courant circule grâce aux électrons libres [109], [110]. Une élévation de la température provoque la vibration des électrons sur place plutôt que leur déplacement, ce qui engendre une légère augmentation de la résistivité du matériau. Le comportement opposé est observé pour les isolants dont la résistivité est généralement supérieure à 10^8 Ω.cm [111]. L'augmentation de la température favorise la libération d'électrons ce qui provoque une baisse de la résistivité de ce type de matériaux.

Enfin les semi-conducteurs constituent une classe intermédiaire entre les deux types cités précédemment. Leur résistivité varie entre 10^{-3} et 10^4 Ω.cm (ou plus) et la conduction électrique au sein de ces matériaux est assurée par des paires électrons/trous ou parfois préférentiellement par l'un des deux types de charges. Un semi-conducteur est dit intrinsèque dans le cas où il est pur et extrinsèque dans le cas où il est dopé par des impuretés (qui permettent de contrôler sa résistivité) [112].

Dans le cadre des travaux présentés dans cette thèse, le matériau déposé par PECVD est le TiO_2 qui est un semi-conducteur dont l'activité dépend directement de l'absorption d'une énergie lumineuse. Un bref aperçu sur la physique de ce semi-conducteur est présenté dans le paragraphe qui suit (I.2.1.a).

1.2.1.a. Théorie des bandes d'énergie du TiO_2

La **Figure I. 10** illustre clairement la théorie de la distribution des bandes d'énergie du TiO_2.

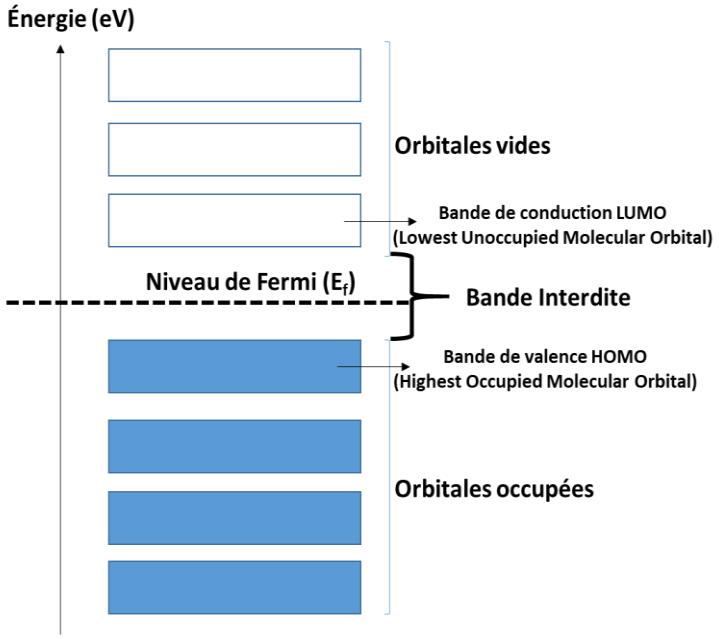

Figure I. 10 : Représentation schématique des bandes d'énergie du TiO_2.

Dans le cas du TiO_2, la plus basse bande non occupée (LUMO: *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*), incluse dans la BC (Bande de Conduction), ne contient pas d'électrons à 0 K. La plus haute bande remplie (HOMO: *Highest Occupied Molecular Orbital*), incluse dans la BV (Bande de Valence), contient les électrons périphériques [108], [112].

Entre ces deux bandes se trouve une zone interdite aux électrons ayant un gap d'énergie noté E_g (en J ou en eV), appelée 'bande interdite' ou 'gap énergétique'.

Suite au fait que ces deux bandes (conduction et valence) sont entièrement pleines ou vides, la conduction électrique ne peut pas exister au sein du TiO_2. Pour une température différente de 0 K, un électron de la BV reçoit suffisamment d'énergie pour passer dans la BC, laissant un trou et rendant ainsi la conduction électrique possible. Le TiO_2 n'est alors plus isolant mais sa conductivité est gouvernée par le déplacement des paires électron-trou. Le passage de cet électron

à travers la zone interdite peut se faire directement ou indirectement suivant le type du gap énergétique du TiO_2 qui est détaillé dans le paragraphe suivant (I.2.1.b).

1.2.1.b. Nature du gap énergétique du TiO_2

Le dioxyde de titane peut présenter deux types de gap énergétiques : direct et indirect. La nature de la bande interdite est directement liée au polymorphe cristallin (TiO_2 présente trois phases cristallines différentes, anatase, rutile et brookite, décrites plus en détail par la suite). La phase anatase est à gap indirect, le brookite est à gap direct alors que le rutile est qualifié de quasi-direct parce qu'il présente un mélange des deux types : un gap direct de 3,06 eV et un gap indirect de 3,10 eV [113], [114]. Un semi-conducteur est dit à 'gap direct' dans le cas où le minimum de E_c (Énergie de la bande de Conduction) vient sur la même verticale que le maximum de E_v (Énergie de la bande de Valence) tandis qu'il est désigné à 'gap indirect' dans le cas où les optima de E_c et de E_v sont décalés (**Figure I. 11**).

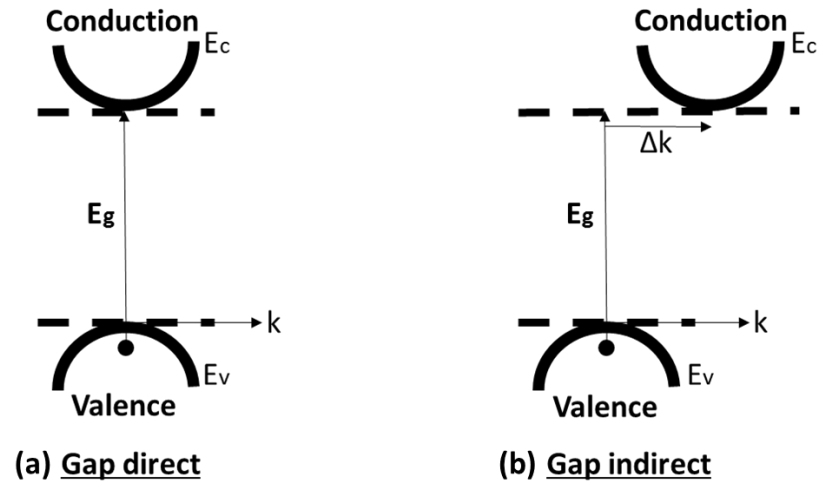

Figure I. 11 : (a) Semi-conducteur à gap direct et (b) Semi-conducteur à gap indirect.

La probabilité des recombinaisons électron-trou est plus faible pour une transition électronique s'effectuant à travers un gap indirect. Ceci est dû au fait que, pour retourner à l'état fondamental, l'électron photo-excité doit perdre une certaine quantité de mouvement alors qu'à travers un gap direct, il migre sans variation de cette quantité. Puisque l'anatase est le seul polymorphe à gap exclusivement indirect, la perte d'activité par recombinaison électron-trou y est beaucoup plus difficile qu'au sein du rutile ou du brookite.

Dans le paragraphe suivant (I.2.1.c), la conductivité et le transport des charges au sein du TiO_2 activé sont présentés. Ces deux concepts sont très importants dans le cadre de ces travaux de thèse puisqu'ils contrôlent la photo-activité du matériau synthétisé.

1.2.1.c. Contrôle de la conductivité et du transport de charges au sein du TiO_2

Le TiO_2 pur et stœchiométrique est qualifié de semi-conducteur de type intrinsèque parce qu'il n'est pas pollué par des impuretés pouvant modifier la concentration en porteurs libres. Par contre, en le dopant à l'azote comme c'est le cas des travaux présentés dans cette thèse, le TiO_2 devient un semi-conducteur extrinsèque de type n. Plus précisément, l'azote présente trois électrons périphériques alors que le titane en présente deux. L'ajout d'un certain pourcentage d'azote provoquerait la conduction par excès d'électrons dans le réseau [11]. Cependant, il faudrait être vigilant que le pourcentage d'azote ajouté ainsi que la nature hydrocarbonée du précurseur titane de départ pourraient apporter différentes modifications à la maille (à signaler le développement éventuel d'oxynitrures TiN_xO_y [115] ou l'incorporation d'autres éléments comme le carbone) affectant par suite le mode de conduction au sein du matériau résultant.

Selon la pureté du matériau, le mécanisme de création de porteurs au sein du TiO_2 se modélise par trois modes de transitions au sein du matériau :

- Transition bande de valence - bande de conduction (création de paires électron-trou)
- Transition niveau dans la bande interdite - bande de conduction (espèce ionisée positive)
- Transition bande de valence - niveau dans la bande interdite (espèce ionisée négative)

De plus, l'activité du TiO_2 est aussi liée à la durée de vie des espèces mobiles créées au sein du réseau. En effet, la mobilité des porteurs de charge est aussi influencée par les trois mécanismes suivants (**Figure I. 12**) [108] :

- Collisions coulombiennes
- Collisions avec le réseau (lacunes, dislocations, joints de grain, défauts de champs cristallins, impuretés,…)
- Collisions avec la rugosité surfacique

Au cours des collisions coulombiennes (**Figure I. 12 (a)**), les porteurs de charges sont freinés par les impuretés ionisées ou les autres espèces éventuellement chargées et présentes au sein du réseau. La vibration des atomes de la maille autour de leur position d'équilibre ou collisions au sein du réseau (phonons, **Figure I. 12 (b)**) peut aussi ralentir le déplacement des porteurs de charge. Pour

le freinage par collisions avec les aspérités de surface (**Figure I. 12 (c)**), ce type concerne surtout les charges créées dans le volume du TiO_2 et qui transitent vers la surface, lieu des réactions électrochimiques. Une rugosité accentuée de la surface engendre une augmentation de la résistivité du milieu qui ralentit les porteurs de charge.

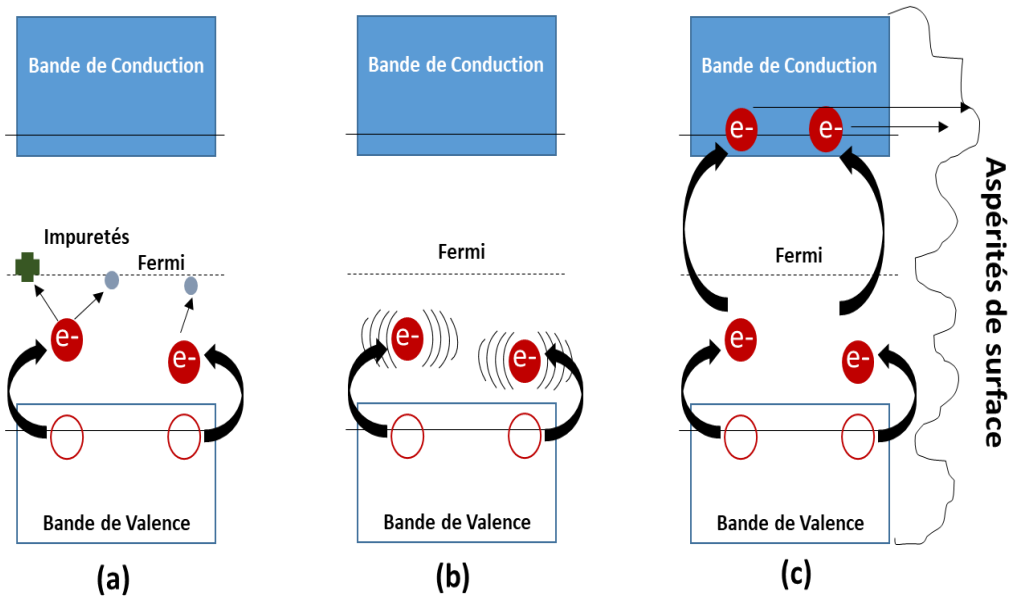

Figure I. 12 : Mécanisme d'influence sur la mobilité des charges dans un semi-conducteur par (a) collisions coulombiennes, (b) collisions avec le réseau et (c) collisions avec la rugosité surfacique.

I.2.2. Applications d'un semi-conducteur : le dioxyde de titane (TiO_2)

I.2.2.a. TiO_2 : une activité influencée par le polymorphisme cristallin

Le dioxyde de titane (TiO_2) est un semi-conducteur possédant trois polymorphes : l'anatase (quadratique), le rutile (quadratique) et le brookite (orthorhombique) (**Figure I. 13**) [116], [117].

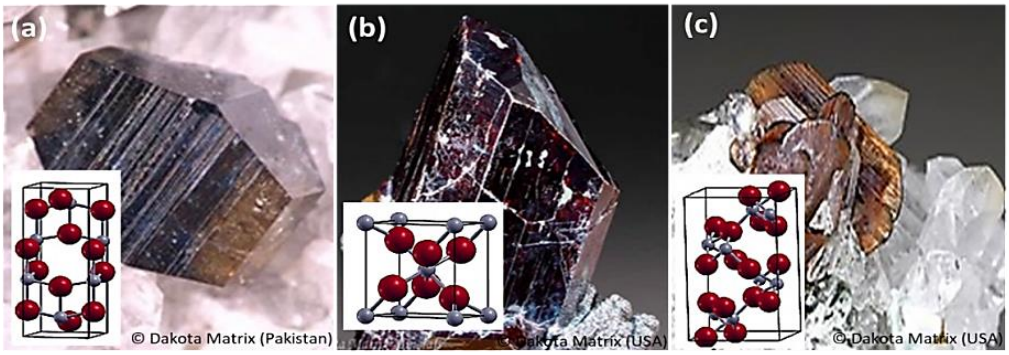

Figure I. 13 : Les trois polymorphes naturels du TiO_2 (a) Anatase, (b) Rutile et (c) Brookite (les atomes d'oxygène sont représentés par des sphères rouges et ceux du titane par des sphères grises) [94, 95].

Dans les trois cas, le réseau cristallin est formé d'octaèdres d'oxygène occupés par un atome de titane formant une maille de formule TiO_2. Néanmoins, les atomes d'oxygène de l'octaèdre peuvent s'arranger différemment autour de l'atome de titane (**Figure I. 13**) ce qui confère à chacune de ces trois formes ses propres propriétés physico-chimiques.

Le **Tableau I. 2** résume les densités massiques, la dureté à l'échelle de Mohs (par rapport au diamant) et la valeur du gap énergétique de l'anatase, du rutile et du brookite [113], [118]–[120].

Tableau I. 2 : Propriétés physiques et thermodynamiques des trois polymorphes du TiO_2.

Forme cristalline	**Anatase**	**Rutile**	**Brookite**
Densité ($g.cm^{-3}$)	3,79 - 3,97	4,23	4,08 - 4,18
Dureté (Mohs)	5,5 - 6	6-6,5	5,5 - 6
Énergie de gap (eV)	3,23	3,06-3,10	3,40 - 3,80
Enthalpie de formation $\Delta H°$ (298 K) ($kJ.mol^{-1}.K^{-1}$)	-939,27	-944	-941
Énergie de Gibbs $\Delta G°$ (298 K) ($kJ.mol^{-1}.K^{-1}$)	-884,80	-889,90	-885,57

La forme la plus abondante du TiO_2 est le rutile. C'est le polymorphe thermodynamiquement le plus stable. Cependant, quand la taille des grains diminue suffisamment, l'énergie libre de formation du rutile (ΔG^0) devient moins négative que celle de l'anatase qui devient la phase la plus stable à l'échelle nanométrique. Ce phénomène est dû au fait que l'anatase présente une énergie de surface 15% inférieure à celle du rutile et par suite, à petite échelle, les grains de l'anatase sont thermodynamiquement plus stables que ceux du rutile [121], [122]. La transition de phase commence au niveau des joints de grains puis se propage vers le cœur du matériau. De plus, la température de transition anatase-rutile est d'autant plus petite que la taille des cristallites est faible. La vitesse de conversion anatase-rutile est de même d'autant plus grande que la taille des grains est faible (à l'échelle nanométrique) [121], [123]. En comparant les trois polymorphes, le rutile est la phase la plus abondante, la plus stable thermodynamiquement et présentant l'énergie de la bande interdite la plus faible. Les phases anatase et brookite sont métastables et se transforment irréversiblement en rutile à partir de 600 °C [124]–[126]. D'après la littérature, l'anatase est reconnue comme étant la phase la plus photo-catalytiquement active grâce à la mobilité des paires électron/trou au sein du matériau et la facilité de leur transfert en surface [127].

L'activité photo-catalytique de la phase brookite reste la moins remarquable parmi les trois polymorphes malgré certaines références qui confirment une bonne activité observée sur des nanoparticules de TiO_2 brookite [113], [128], [129].

Commercialement, un mélange anatase-rutile a été développé sur le marché. Ce mélange (dans un rapport anatase : rutile idéalement de 70 : 30 ou de 80 : 20) est appelé Degussa P25 (Evonik). Le P25 est souvent utilisé comme référence photo-catalytique et son activité a été rapportée dans un grand nombre de travaux scientifiques [130]–[133]. Jusqu'à présent, rares sont les composés à base de TiO_2 qui présentent une activité photo-catalytique supérieure à la Degussa P25 dans le domaine des UV. Enfin, il est nécessaire de mentionner que le TiO_2, sous ses trois polymorphes, est principalement un semi-conducteur intrinsèque de type n parce qu'il renferme souvent des lacunes d'oxygène [134]. De plus, la cristallisation confère au TiO_2 un ordre suffisant pour limiter les recombinaisons des paires électron-trou ce qui n'est pas le cas du TiO_2 amorphe. Cette cristallisation améliore donc l'activité photo-catalytique du matériau.

Du point de vue des propriétés fonctionnelles, le TiO_2 est choisi pour son activité même à l'état pur, non dopé [135]. De plus, pour les applications en électrochimie et en génération d'hydrogène, le TiO_2 présente un gap suffisamment large pour provoquer la dissociation de l'eau.

La **Figure I. 14** représente les applications du TiO_2 en lien avec ses propriétés fonctionnelles.

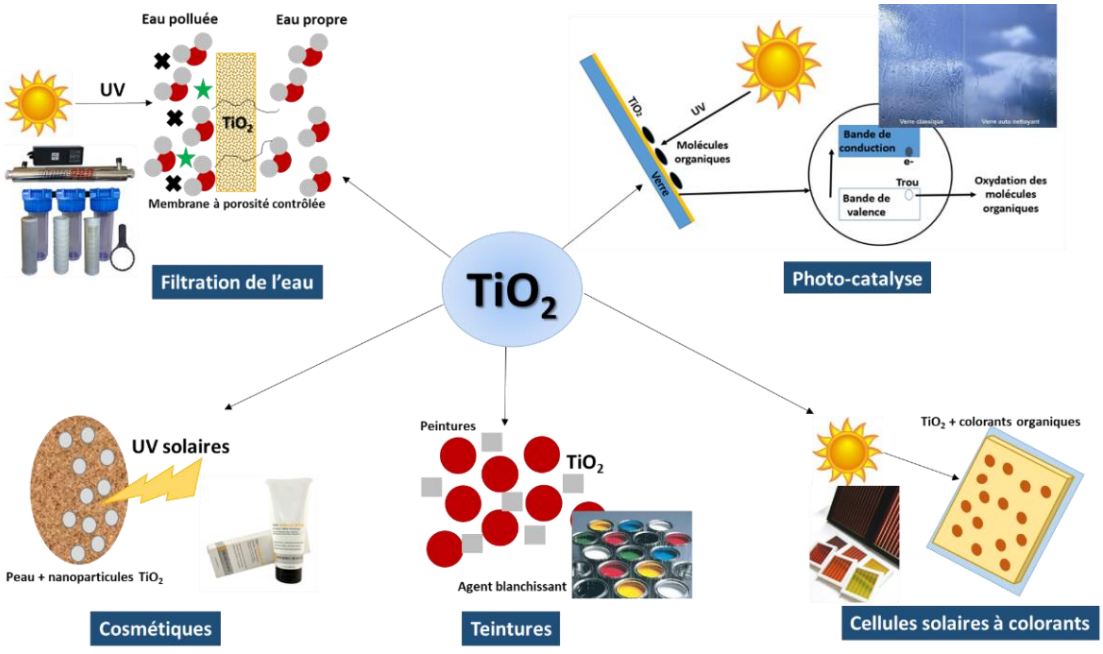

Figure I. 14 : Domaines d'application du dioxyde de titane.

Du fait de ses propriétés fonctionnelles remarquables, la gamme des applications du TiO_2 est très large. A titre d'exemple, pour l'application des verres autonettoyants [136], une fine couche de TiO_2 revêt le verre ordinaire pour dégrader les polluants organiques adhérents en surface.
Une application plus récente du TiO_2 est la filtration des eaux usées en eau consommable voire potable. Plusieurs exemples de synthèse, d'optimisation et de test de membranes de TiO_2 à porosité contrôlée pour la filtration de l'eau sont cités dans les références [137]–[141].
Les propriétés électroniques exceptionnelles de la phase anatase du TiO_2, surtout les faibles taux de recombinaisons électro-trou, font de ce polymorphe un candidat adéquat pour l'application dans les cellules solaires. Des systèmes, appelés cellules solaires à colorants (Dye Sensitized Solar Cells, DSSC), intégrant du TiO_2 anatase pur ou modifié et basés sur le principe photo-catalytique, ont été développés [142], [143].
Enfin, du fait des propriétés protectrices du TiO_2 contre les UV-A-(315 nm-400 nm), des nanoparticules de TiO_2 sont intégrées aux produits cosmétiques, notamment les écrans solaires, afin d'absorber la gamme des UV-A- pouvant engendrer des espèces oxydantes au sein des cellules cutanées et par suite provoquer le cancer de la peau [144], [145]. Tandis qu'en teinturerie, malgré ses bonnes capacités de blanchissement (transparence dans le domaine du visible), il est conseillé de limiter l'usage du TiO_2 dans les peintures. En effet, étant un matériau photo-actif dans le domaine des UV, le TiO_2 cause la dégradation des molécules organiques contenues dans les colorants [146].

Dans ces travaux de thèse, le TiO_2 présente un intérêt comme photo-anode dans la photo-électrolyse de l'eau pour la génération d'hydrogène (comme déjà évoqué dans la partie I.1). Cette application connaît actuellement une révolution dans le domaine de l'énergie. Le TiO_2 présente l'énergie de bande interdite la plus convenable pour la génération d'hydrogène à partir de la photodissociation de l'eau. Les travaux les plus récents ont été menés par *Liu et al.* dans des systèmes à base de photo-anodes en nanotubes de TiO_2 décorés par du nitrure de carbone (g-C_3N_4) [10]. La jonction entre le nitrure de carbone et le TiO_2 a diminué le taux de recombinaison des paires électron-trou photo-générées et a accéléré leur migration vers la surface. Il faut également citer les travaux de *Chai et al*. [147] et ceux de *Han et al.* [148] sur les photo-anodes 3D à base d'hématite-TiO_2 dans lesquelles les trous générés sont facilement transférés à l'interface électrode-électrolyte par le biais de α-Fe_2O_3.

I.2.2.b. TiO_2 supporté : microstructure influencée par la nature du substrat

Les premières expériences de photo-catalyse et de photo-électrolyse ont été effectuées à la surface du TiO_2 dit 'en suspension' [7]. Il s'agit d'une masse précise de poudres nanométriques de TiO_2 dispersées dans la solution à traiter, pouvant être une eau dite usée, polluée par des colorants organiques ou l'eau destinée à la production d'hydrogène par photo-électrolyse [149]–[152]. Pourtant, le TiO_2 en suspension présente un premier inconvénient qui est le coût élevé de la récupération du catalyseur, les particules nanométriques nécessitant des systèmes spécifiques de filtration. Ainsi, l'économie réalisée par l'utilisation de l'énergie lumineuse est compensée par le coût élevé des procédures de séparation catalyseur-solution. Le deuxième inconvénient réside dans le recyclage du TiO_2 qui s'avère être une opération compliquée surtout si les particules sont fortement contaminées. La solution proposée à ce problème est le recours à un TiO_2 supporté sur un solide sous forme d'un film mince. Cette approche présente plusieurs avantages parmi lesquels la facilité du transport du photo-catalyseur, la simplicité de la procédure de séparation catalyseur-réactifs et la possibilité d'application même à moyenne échelle dans des systèmes de ventilation ou des véhicules. Le choix du support est une étape essentielle dans la synthèse des catalyseurs immobilisés. Principalement, le support doit présenter les caractéristiques de transparence au domaine d'irradiation (UV-visible), de résistance vis-à-vis des contraintes liées aux caractérisations (bonnes tenues mécanique, chimique et thermique), d'un état surfacique assurant une bonne adhérence (dépôt-support) et d'une surface spécifique suffisante.

Dans le domaine de préparation des couches minces supportées, les matériaux sont souvent déposés sur différents types de supports allant des substrats denses et opaques aux substrats transparents et poreux. Le choix dépend soit de la technique de caractérisation soit de l'application fonctionnelle de la couche. La **Figure I. 15** résume les différents types de support qui peuvent être utilisés pour immobiliser les couches minces de TiO_2.

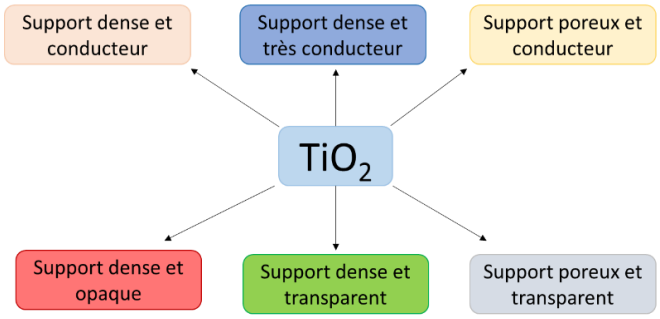

Figure I. 15 : Types de supports utilisés dans l'immobilisation des couches minces de TiO_2.

Les supports denses et opaques (comme le silicium) sont utilisés pour les caractérisations microstructurales et physico-chimiques (rayons X, réflectométrie, infrarouge, analyse thermogravimétrique, énergie dispersive, MEB, XPS, etc.). Ces mêmes types de support peuvent être rendus fortement conducteurs par dopage métallique (exemple du silicium dopé à l'arsenic) pour les caractérisations électroniques (effet Hall, conductivité, etc.). Cependant, dans le cas d'élaboration de couches très minces, le substrat en Si devient moins adapté aux mesures électriques suite à la forte probabilité de sonder le silicium, majoritaire par rapport à la couche.

Les supports denses et transparents (sous forme de lamelles ou de disques) sont utilisés pour des caractérisations optiques (UV-visible). Des supports de ce type sont parfois revêtus d'une fine couche d'oxyde transparent, notamment l'oxyde d'étain SnO_2, et dopés soit au fluor soit à l'indium. Ils sont utilisés pour le test dans les cellules solaires et les cellules photo-électrochimiques puisqu'ils n'absorbent pas la lumière de la source d'irradiation et qu'ils ont des gaps convenables pour empêcher la recombinaison électron-trou et transporter les électrons dans le circuit extérieur [153].

Quant au substrat poreux et transparent, il est indispensable dans les dispositifs de photo-électrolyse tout solide, de perméation aux gaz et de filtration de l'eau afin de faciliter la diffusion des réactifs au sein du système. Le substrat poreux et conducteur est l'idéal pour une cellule de photo-électrolyse. En effet, ce type de support facilite la diffusion des espèces au sein du système et peut être directement lié au circuit extérieur sans risque de pertes électriques au niveau des contacts électrode-système électrique.

Un critère important relatif au choix du substrat est le phénomène de 'mémoire du substrat' [154]. Ce facteur est très peu étudié dans la littérature. En effet, la couche mince prend la forme du substrat sur lequel elle est déposée avec plus ou moins de conformité. Ainsi, une couche mince relativement homogène et non fracturée se dépose à la surface d'un substrat bien poli et dense (silicium). Alors que pour d'autres supports fracturés et poreux (tissus de carbone, verre poreux, alumine, etc.), le film peut pénétrer dans les aspérités surfaciques. Ceci engendre une hétérogénéité de surface et une rugosité élevée. Les dépôts peuvent être rendus plus homogènes par augmentation de l'épaisseur qui peut parfois, au-delà d'une valeur seuil, combler complètement les fractures ou pores du substrat, perdant alors sa « mémoire ». Notons aussi que certains supports métalliques (nickel, titane, aluminium, etc.) présentent des sites surfaciques de nucléation qui favorisent la croissance cristalline et colonnaire de la couche.

Le paragraphe I.2.3 qui suit détaille les différentes techniques de synthèse du TiO_2 au laboratoire par voies humide, électrochimique et sèche, à l'exception de la technique PECVD qui sera détaillée plus loin.

I.2.3.Techniques d'élaboration du TiO_2 synthétique

Nombreuses sont les techniques de synthèse du dioxyde de titane au laboratoire. La **Figure I. 16** résume les procédés de synthèse du TiO_2 en voies humide, électrochimique et sèche.

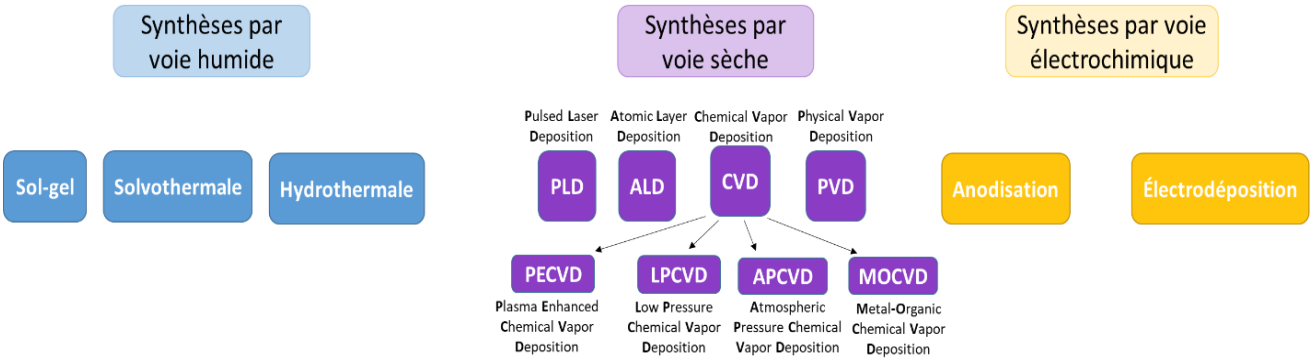

Figure I. 16 : Techniques de synthèse en voies humide, sèche et électrochimique du TiO_2 à l'échelle du laboratoire.

Synthèse par voie humide

La voie humide englobe les techniques de synthèse en phase liquide. Le sol-gel est la méthode la plus courante. Elle est caractérisée par deux étapes : l'hydrolyse puis la condensation d'un précurseur moléculaire, souvent un alkoxyde de titane comme l'isopropoxyde de titane ou un sel inorganique comme le tétrachlorure de titane $TiCl_4$ [155]–[157]. Le polymorphe obtenu est le plus souvent l'anatase. Comme évoqué par *Macwan et al.* [158], la morphologie et la taille des particules peuvent être modulées en contrôlant certains paramètres de la synthèse. Les avantages de la technique sont l'opération à basse température, la simplicité du mode opératoire et la bonne surface spécifique des matériaux. Pourtant, les matériaux sol-gel présentent souvent des problèmes de résistance mécanique limitée de par la fragilité de leur matrice.

La synthèse hydrothermale est un autre procédé en voie liquide, fréquemment utilisé dans l'industrie des céramiques afin d'obtenir de petites particules de TiO_2. Le milieu de synthèse est un autoclave contrôlé en température et/ou en pression [159]. Plusieurs exemples de synthèse hydrothermale, notamment les travaux de *Zhang et al.*, *Li et al.* et *Xu et al.* [160]–[162], sont cités dans la littérature pour l'obtention de différentes formes de TiO_2 comme les nanoparticules, les

nano-bandes ou les nano-fils. Des nanotubes de TiO_2 ont de même été obtenus par cette voie, dès 1998 [163], [164]. La méthode solvothermale est une variante de la synthèse hydrothermale. La différence est que la réaction entre l'eau et le précurseur à base de titane se déroule dans un milieu non-aqueux. Des températures plus élevées peuvent être obtenues si les solvants utilisés dans cette voie de synthèse ont des températures d'ébullition supérieures à celle de l'eau [165]–[167]. Un meilleur contrôle de la taille, de la forme et de la cristallinité du TiO_2 est obtenu par cette voie de synthèse.

Synthèse par voie électrochimique

La voie électrochimique est une technique de croissance des films de TiO_2 par le biais de l'électricité. Au cours de l'élaboration du TiO_2 par anodisation, une différence de potentiel est appliquée entre une feuille de titane connectée à l'électrode du travail et un fil de platine connecté à la contre-électrode. L'anode et la cathode plongent dans un électrolyte convenable. Le suivi de l'évolution de la croissance de l'oxyde est observé sur les courbes courant-potentiel. *Momeni et al.* [168] ont préparé des nanotubes de TiO_2 dopés à l'oxyde de tungstène WO_3 par anodisation. La longueur des tubes, de l'ordre de 7 à 8 µm, a amélioré la séparation des charges en addition de la structure hiérarchisée obtenue par cette technique qui favorise le transfert de charges entre le TiO_2 et le WO_3. Dans des recherches plus récentes, *Mohamed et al.* [169] ont de même évoqué la possibilité de modulation de la longueur des nanotubes de TiO_2 modifiés au carbone et à l'azote par une procédure simple d'anodisation. Un maximum d'efficacité de photo-conversion de 6,38% a été atteint pour des nanotubes de 55 µm de long. La possibilité de modulation de la longueur des nanotubes joue un rôle important dans la bonne séparation de charges et dans l'augmentation de la surface exposée à la lumière.

Une deuxième technique de synthèse par voie électrochimique est l'électrodéposition. Le principe de la méthode est similaire à celui de l'anodisation sauf que l'anodisation est juste une oxydation surfacique de la feuille de titane pour former le TiO_2 alors que l'électrodéposition est une croissance d'une couche mince sur un support à partir d'espèces réactives dans l'électrolyte. Une étude récente et intéressante a été publiée par *Endrodi et al*. [170]. Ils ont réussi à déposer, par oxydation électrochimique de $TiCl_3$, du TiO_2 nano-cristallisé par électrodéposition sur un support

carboné. Les résultats se sont avérés prometteurs surtout que les couches présentent des surfaces spécifiques élevées et des capacités de charge remarquables.

Synthèse par voie sèche

La voie sèche englobe les techniques de synthèse du TiO_2 en phase gazeuse. Il est vrai que les précurseurs de départ peuvent être à l'état liquide mais le mécanisme réactionnel se produit exclusivement par collisions particulaires gazeuses. Il existe deux techniques de dépôt physique du TiO_2 en phase gazeuse qui sont la pulvérisation cathodique par PVD (Physical Vapor Deposition: Sputtering) et l'ablation par laser pulsé PLD (Pulsed Laser Deposition). En parallèle deux techniques chimiques existent qui sont le dépôt chimique en phase vapeur CVD (Chemical Vapor Deposition) et le dépôt de couches atomiques ALD (Atomic Layer Deposition). Le mécanisme simplifié de chacune de ces méthodes est représenté dans la **Figure I. 17.**

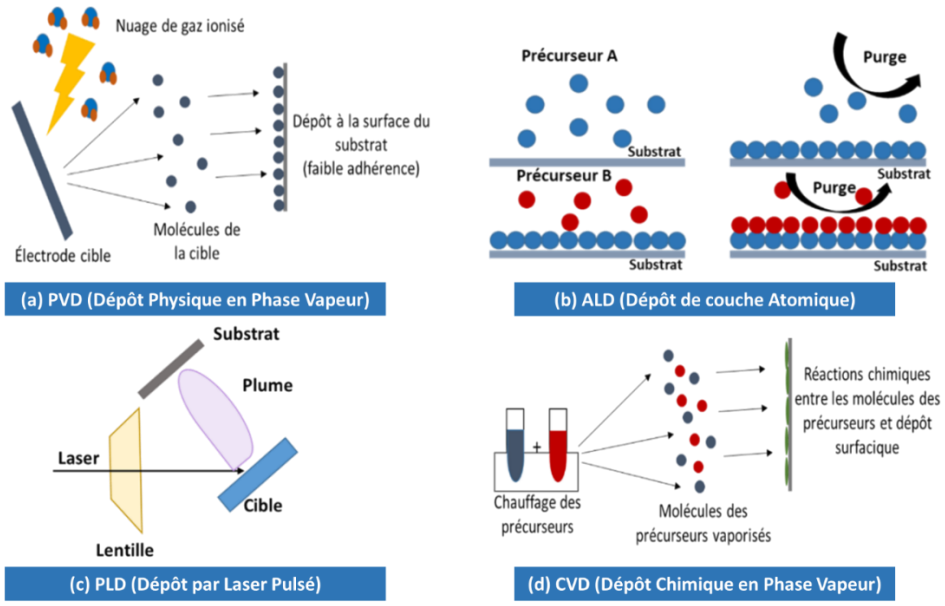

Figure I. 17 : Techniques de dépôt de TiO_2 en voie sèche par (a) PVD, (b) ALD, (c) PLD et (d) CVD.

Dans la technique PVD (**Figure I. 17 (a)**), l'électrode cible est souvent un disque de titane polarisé négativement pour attirer les ions positifs Ar+ générés en phase plasma pour déposer du TiO_2 à la surface du substrat. L'adhésion substrat-couche mince est contrôlée par des liaisons physiques faibles de type Van Der Waals (physisorption). Parmi les travaux cités dans la littérature, *Hadis et al.* [171] ont établi une comparaison entre des films de TiO_2 synthétisés par PVD et des films élaborés par sol-gel. Ils ont trouvé que le TiO_2 préparé par sol-gel est plus sensible à la détection

d'une molécule organique que le TiO_2 déposé par PVD malgré la haute qualité des couches préparées par cette technique. Plus tard, *Manova et al.* [172] ont réussi à préparer des films de TiO_2 dopés à l'azote par PVD à température proche de l'ambiante. Pourtant, les films obtenus étaient désordonnés et ces auteurs n'ont pu rapporter un film exempt de défauts qu'en chauffant le substrat à 200 °C, ce qui est contraire à une approche de synthèse basse température. De plus, à partir d'un pourcentage de 3% atomique d'azote, le film acquiert des propriétés semi-métalliques et perd le caractère semi-conducteur.

L'ALD (**Figure I. 17 (b)**) est la technique qui permet d'obtenir les couches de TiO_2 les plus fines et les plus homogènes. Dans la mesure où plusieurs cycles sont nécessaires pour déposer une centaine de nanomètres de TiO_2, le temps de dépôt peut s'étendre jusqu'à quelques jours. *Hu et al.* [173] ont optimisé des couches compactes stables de TiO_2 de 181 nm pour 2000 cycles (soit 0,9 Å/cycle) avec une efficacité de conversion de 7,82%. *Wilson et al.* [174] rapportent récemment des vitesses de croissance de TiO_2 par ALD plus faibles (0,4 Å/cycle) avec une sensibilité sélective au CH_4 et NH_3 et qui est directement liée à l'épaisseur du film, un paramètre crucial en ALD.

Pour la synthèse des couches de TiO_2 par PLD (**Figure I. 17 (c)**), un laser pulsé (de l'ordre de la nanoseconde) est focalisé sur la cible de titane. Cette focalisation engendre une éjection locale d'atomes au point de contact laser-cible formant la couche de Knudsen. Les exemples de synthèse de TiO_2 par PLD, dans un mélange contrôlé Ar/O_2, sont nombreux et les couches présentent une surface spécifique suffisante pour leur application en photo-catalyse [175]–[177].

Dans la technique CVD (**Figure I. 17 (d)**), un ou plusieurs précurseurs sont chauffés jusqu'à vaporisation. La différence avec le dépôt physique en phase vapeur réside dans l'occurrence d'une réaction chimique entre les espèces créées en phase gazeuse. Ceci conduit à la formation de nouveaux matériaux qui se déposent en surface. De l'énergie thermique chauffe les gaz dans la chambre de dépôt et contrôle ainsi la réaction chimique à la surface du substrat. Pour de faibles températures de dépôt, le TiO_2 obtenu est amorphe puis il cristallise après recuit à des températures d'au moins 400°C. L'avantage de la CVD est la possibilité d'obtention d'une épaisseur suffisante de matériau en peu de temps. Un tableau comparatif des vitesses de croissance typiques du TiO_2 par les différentes techniques CVD à partir de l'isopropoxyde de titane (TTIP) est rapporté dans les travaux de *Maury et al.* [178]. Des vitesses de croissance de 40 $nm.min^{-1}$ ont été obtenues par LPCVD (Low-pressure CVD) avec *Sarantopoulos et al.* [179] jusqu'à 600°C sous atmosphère N_2

alors que la vitesse atteint 1000 $nm.min^{-1}$ par APCVD (Atmospheric-pressure CVD) par Duminica et al. [180] aussi sous N_2 et jusqu'à 700 °C.

Parmi les variantes de la CVD citées sur la **Figure I. 16**, la PECVD nous intéresse dans ces travaux de thèse; les détails de cette technique seront présentés dans la partie I.3.3.

I.2.4. Activité du TiO_2 : modification et dopage

Comme déjà cité précédemment, les avantages du dioxyde de titane comme photo-anode sont nombreux. Pourtant, l'inconvénient majeur de cet oxyde semi-conducteur est sa photo-activité limitée uniquement au domaine minoritaire des radiations du spectre solaire, les UV. La **Figure I. 18** présente la distribution des trois domaines (UV, visible et IR) du spectre solaire [181].

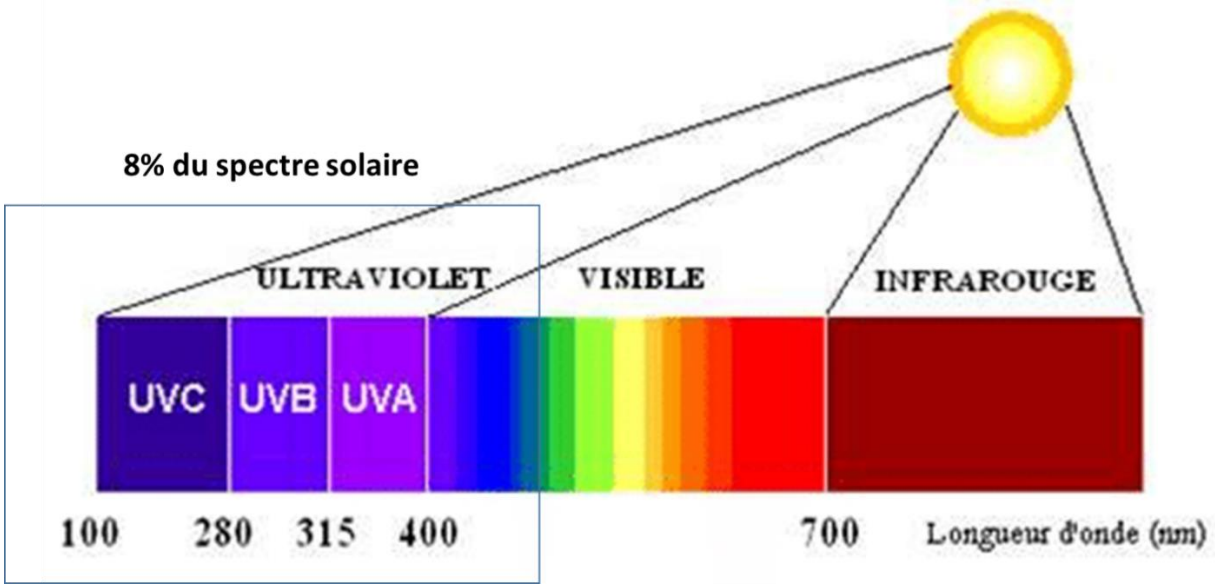

Figure I. 18 : Distribution des domaines de longueurs d'onde du spectre solaire [181].

A la base des concepts théoriques, un semi-conducteur est activé lorsqu'il absorbe un photon d'énergie $E \geq E_g$. En appliquant la relation de l'effet photo-électrique, $E \geq h\nu \geq hc/\lambda$, l'absorbance du TiO_2 s'étend au maximum à 388 nm pour l'anatase et 414 nm pour le rutile.

Le domaine des UV ne constitue que 8% du spectre solaire. Par suite, l'efficacité du dioxyde de titane reste limitée à la minorité de la lumière ambiante reçue. Afin de remédier à ce problème, certaines approches de modulation des propriétés du TiO_2 sont développées.

Il est nécessaire de bien différencier deux concepts de modulation des propriétés du TiO_2 : la modification et le dopage. La modification concerne la simple décoration des particules de TiO_2

par un faible pourcentage d'un métal noble. Par contre, le dopage est une modification chimique, par un non-métal, de la maille cristalline elle-même soit par insertion soit par substitution.

I.2.4.a. Modification du TiO_2 (éléments métalliques)

L'approche de modification du TiO_2 par des métaux ne joue pas sur la largeur du gap énergétique du matériau mais sur l'amélioration de son absorbance par le phénomène de résonance plasmonique en surface (SPR : Surface Plasmon Resonance).

La **Figure I. 19** est une représentation schématique (dessinée juste comme exemple et les valeurs ne sont pas réelles) de l'effet de la modification métallique sur le spectre UV-visible du TiO_2.

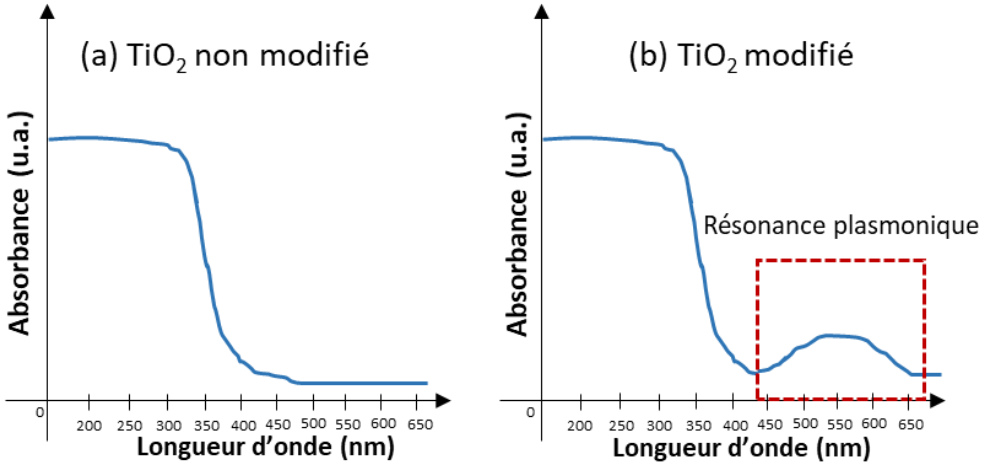

Figure I. 19 : Différence entre les spectres UV-Vis du (a) TiO_2 et (b) TiO_2 modifié par un métal.

Comme il est présenté sur la **Figure I. 19**, la modification métallique n'affecte généralement pas la valeur du gap énergétique. Le pic d'absorbance qui apparaît vers les hautes longueurs d'onde est dû à la résonance par effet plasmon dont le mécanisme est représenté sur la **Figure I. 20**.

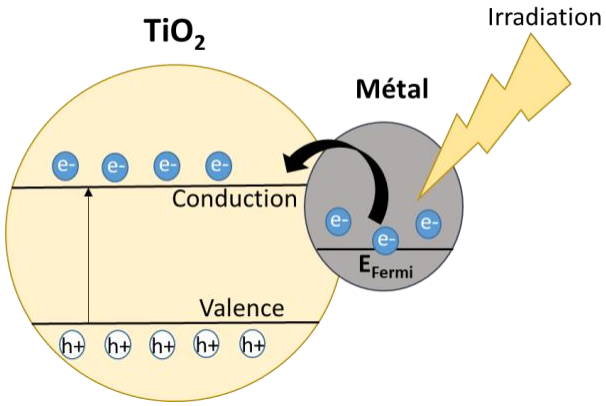

Figure I. 20 : Représentation schématique du mécanisme de piégeage électronique par le métal à la surface du TiO_2.

Les nanoparticules métalliques renferment des charges libres, les électrons. Suite à l'irradiation, des ondes électromagnétiques surfaciques sont susceptibles de se propager à travers l'interface conducteur (métal)-diélectrique (TiO_2) [182]. Dans le cas de certains métaux et à certaines fréquences de l'onde incidente, les électrons libres de la particule métallique peuvent osciller en résonance. Ce phénomène donne lieu aux résonances plasmons de surface localisées, caractérisées par une forte excitation optique de la nanoparticule que ce soit en termes d'absorption ou de diffusion de l'énergie électromagnétique fournie par l'onde incidente [183]. Pour le plomb, l'indium, le mercure et le cadmium, cette fréquence de résonance se situe dans le domaine des UV. Pour cette raison, ces métaux ne manifestent pas de forts effets de couleur. Par contre, le cuivre, l'or, l'argent, le platine et le palladium qui sont normalement des métaux à effets colorés ou brillants, présentent une fréquence de résonance qui s'étend vers le visible et peuvent être utilisés pour l'amélioration de l'activité du TiO_2 dans ce domaine par effet de résonance plasmon en surface. Les particules métalliques ajoutées jouent un double rôle : d'une part, elles constituent des pièges aux électrons qui préfèrent se désexciter vers le niveau de Fermi du métal que vers le niveau de valence ; elles limitent alors la recombinaison des paires électron-trou. D'autre part, elles provoquent une activité dans le domaine du visible grâce à l'excitation surfacique du plasmon, ce qui favorise l'éjection d'électrons du métal vers la bande de conduction du semi-conducteur.

Nombreuses sont les recherches développées dans le domaine de la modification du TiO_2 par des éléments métalliques. Une des études les plus intéressantes a été effectuée par *Grabowska et al.* en 2016 [184]. Du TiO_2 poreux a été synthétisé par voie hydrothermale et modifié à l'or (Au), à l'argent (Ag), au palladium (Pd) et au platine (Pt). Les meilleurs rendements de photo-dégradation du phénol en solution aqueuse ont été obtenus pour la concentration la plus élevée en métal (1,5% en masse) sous UV alors que les meilleurs résultats ont été obtenus pour la concentration moyenne (0,5% en masse) sous visible. De plus, les activités avec le Pd et l'Ag ont été démontrées comme les plus importantes. D'autres recherches ont été menées sur la modification par le cuivre [185], par le fer [186], [187] ou par le nickel [188]. L'effet synergique de deux ou plusieurs métaux comme le cobalt, le manganèse et d'autres métaux de transition (vanadium, bismuth,…) ou du groupe des lanthanides sur la photo-activité du TiO_2 a été aussi étudié [189]–[192].

Malgré les impacts positifs apportés par la modification métallique du TiO_2 sur la photo-activité de cet oxyde, les études dédiées à cette approche se sont heurtées à de nombreux verrous liés à l'épaisseur de la couche métallique, à la taille des nanoparticules et à des problèmes de

recombinaisons électron-trou. Pour remédier à ces limitations, l'idée de la 'manipulation du gap énergétique' ou en anglais 'band gap narrowing' ou 'tailoring' a alors émergé.

I.2.4.b. Dopage chimique du TiO_2 (éléments non métalliques)

Le dopage chimique consiste à ajouter des éléments non métalliques légers, notamment le bore (B), le carbone (C), le soufre (S), l'azote (N), le phosphore (P), le fluor (F) ou l'iode (I), dans le but d'engendrer des modifications au sein de la bande interdite (gap énergétique) [193].

Pour le dopage au bore, *Chen et al.* ont élaboré par sol-gel du B-TiO_2 dans lequel le bore s'intègre par insertion dans la maille cristalline (Ti-O-B) [194]. Par la même technique, *Wang et al.* ont rapporté la synthèse du TiO_2 dopé au bore pour intégration en tant qu'anode dans les batteries sodium-ion [195]. Le bore diminue la taille des cristallites et favorise l'expansion de la maille ce qui permet une plus grande capacité de charge et de décharge de l'électrode. Le dopage du TiO_2 au bore améliore son activité photo-catalytique sous UV pour un rapport B/Ti de 5%. Plusieurs autres synthèses de B-TiO_2 sont rapportées dans la littérature mais rares sont les exemples d'application de ces matériaux dans le domaine du visible [196]–[198].

Quant au dopage au carbone, il favorise l'adsorption des molécules organiques à la surface du photo-catalyseur. En effet, le carbone ajoute des niveaux C2p proches de la bande de valence du TiO_2 [199]. Ceci diminue le parcours moyen des électrons qui transitent alors de la bande de valence vers ces nouveaux niveaux créés. L'absorbance dans le visible est alors améliorée et les espèces en surface sont rapidement oxydées par les trous formés [200]. Le C-TiO_2 présente de bonnes propriétés fonctionnelles sous lumière visible que ce soit dans le domaine de la photo-dégradation de polluants, de la production d'hydrogène ou dans les cellules solaires [201]–[203].

Rockafellow et al. ont travaillé en 2009 sur l'influence du dopage au soufre sur l'activité photo-catalytique du TiO_2 dans le visible [204]. Ils ont démontré que l'activité photo-catalytique du S-TiO_2 est sélective et dépend de la nature de la molécule traitée ; en effet le phénol est bien dégradé dans le visible alors que les autres composés utilisés restent intacts. De plus, les rendements obtenus par ce type de dopage restent faibles et insuffisants. Par contre, le phosphore s'est avéré un bon agent dopant du TiO_2 avec des photo-courants pouvant atteindre 0,85 $mA.cm^{-2}$ à 2V vs. RHE (Électrode Réversible à Hydrogène) sous lumière visible et une photo-dégradation améliorée du bleu de méthylène [205], [206].

Asahi et al. ont évalué, sur la base de calculs de densités d'états, l'effet de tous les dopants non métalliques déjà cités [207]. Ils ont conclu de ces calculs que le dopage à l'azote est le plus efficace parmi tous les autres dopants non métalliques. En effet, l'azote peut s'incorporer dans la maille du TiO_2 soit par insertion soit par substitution (remplacement de O par N). La manipulation du gap énergétique se fait par le mélange entre les niveaux N2p et O2p.

La **Figure I. 21** illustre l'influence des deux types de dopage sur le gap énergétique du TiO_2.

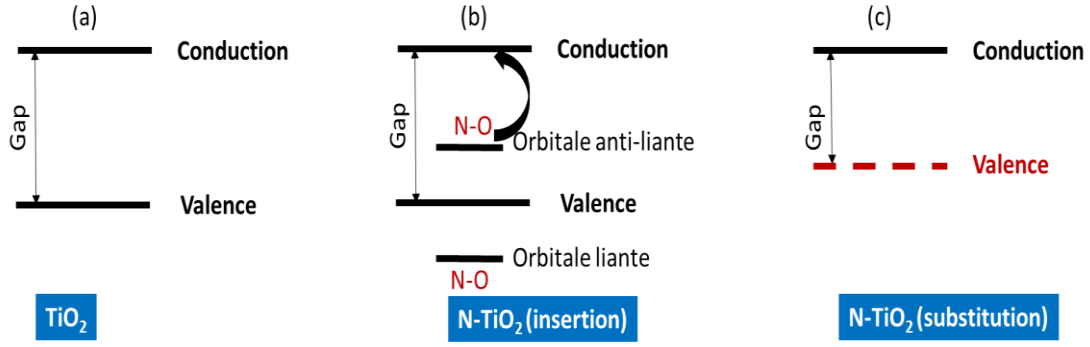

Figure I. 21 : Gap énergétique du (a) TiO_2 non dopé, (b) TiO_2 dopé à l'azote par insertion et TiO_2 dopé à l'azote par substitution.

Au cours du dopage par insertion, un atome d'azote est lié à l'oxygène dans la maille du TiO_2. Il introduit deux orbitales liante et anti-liante de part et d'autre de la bande de valence. C'est l'orbitale anti-liante, incluse dans la bande interdite, qui est responsable de l'amélioration de l'absorbance du TiO_2 dans le visible parce qu'elle raccourcit le chemin qu'ont à parcourir les électrons pour passer à la bande de conduction [208]. Le dopage par substitution consiste à remplacer les atomes d'oxygène par ceux de l'azote [11]. Ce dernier ayant un électron en moins que l'oxygène, il relève la bande de valence vers la bande de conduction et le gap énergétique est réduit. Les références de la littérature rapportent que le dopage par substitution est responsable de la majorité de l'activité du TiO_2 sous la lumière visible [209].

I.3. Procédé PECVD pour la synthèse de couches minces de TiO_2

Cette dernière partie de la revue bibliographique est divisée en trois sous-parties. La première est consacrée aux généralités sur les plasmas et les procédés plasmas. La deuxième sous-partie traite de la PECVD en particulier et de l'influence des paramètres de ce procédé sur les propriétés des couches synthétisées. La troisième sous-partie présente les travaux antérieurs sur les dépôts de

TiO_2 par PECVD. Parmi ces travaux antérieurs, ceux de l'équipe plasma du département DM3 de l'IEM menés sur la période 2012-2015 sont rapportés, de manière à mettre en évidence leurs apports constructifs et leurs limitations, qui ont conditionné les approches envisagées dans ces travaux de thèse.

I.3.1. Généralités sur les plasmas : De l'Univers au laboratoire

La majorité de la matière constituant l'Univers est au quatrième état physique appelé 'plasma' dont les paramètres et les comportements varient considérablement d'un objet à l'autre que ce soit le milieu interstellaire, le cœur des étoiles ou les atmosphères planétaires [210]. En effet, l'Univers est d'une densité électronique extrêmement élevée et son comportement est contrôlé par des champs magnétiques très intenses de sorte que les courants électriques jouent un rôle essentiel dans le contrôle de sa dynamique. De ce fait, il se trouve constamment dans un état transitoire instable. Les systèmes plasmas manifestent alors un caractère fortement non linéaire. Toutefois, un plasma peut également être créé à l'échelle des laboratoires et des industries offrant des possibilités pour de nombreuses applications.
L'intérêt de présenter cet état de la matière réside dans le fait que les couches minces dans ces travaux de thèse sont élaborées en milieu plasma dont les paramètres influencent la microstructure des dépôts et par suite, leurs propriétés fonctionnelles dans l'application finale.

Le plasma est un milieu composé d'électrons, d'ions (positifs ou négatifs), de photons, d'atomes, de radicaux et de molécules neutres [211]. Étant obtenu par apport énergétique (ΔE) à un état physique de la matière qui est l'état gazeux, le plasma est présenté comme 'quatrième état' de la matière faisant suite aux états solide, liquide et gaz.
Les plasmas, de par leur caractère chargé, sont sensibles aux forces électromagnétiques. En effet, les gaz contiennent toujours quelques charges libres. L'application d'un champ électrique communique une énergie suffisante aux particules les plus mobiles, à savoir les électrons, qui rentrent en collisions avec les espèces neutres. Ces collisions produisent un électron supplémentaire, accéléré par la force électrique, qui subit un choc avec une autre particule neutre. Ce phénomène, contribuant au maintien de la décharge plasma, est appelé *'avalanche électronique'* [212]. En fonction de leur densité électronique, de la température de leurs particules et de leurs applications, les plasmas sont classés en deux principales catégories à savoir les plasmas naturels et les plasmas artificiels créés au laboratoire.

I.3.1.a. Les plasmas naturels : plasmas spatiaux

Dans l'univers, le plasma n'existe qu'à très haute température (sa température peut atteindre plusieurs milliers de degrés), éventuellement à forte pression. Les températures de toutes les espèces ioniques, moléculaires ou électroniques sont relativement identiques. Il s'agit alors de plasmas chauds, à l'équilibre thermodynamique, et caractérisés par un taux d'ionisation élevé. Citons pour exemple de plasma chaud le soleil (totalement ionisé).

En général, l'environnement magnétique des plasmas naturels est la résultante de leur champ magnétique propre et de celui de la planète mère. De plus, au fur et à mesure qu'on s'enfonce dans l'Univers (cœur des planètes, galaxies,…) où la matière est souvent dégénérée, la densité électronique et la température des plasmas augmentent et les effets quantiques dominent.

Une densité électronique maximale (10^{20} - $10^{22}m^{-3}$) est atteinte en se rapprochant du soleil. Les exemples les plus connus des plasmas naturels sont l'ionosphère, les aurores boréales et le vent solaire. Néanmoins, ce type de plasma reste très agressif et non susceptible d'être utilisé ni comme milieu de préparation de matériaux ni comme procédé de traitement de surface.

I.3.1.b. Les plasmas créés au laboratoire

Dans un réacteur, un plasma peut être généré par l'application d'un champ électrique à un gaz sous faible pression ; il s'agit alors d'un plasma hors équilibre thermodynamique.

Hannès Alfvén fut le premier à proposer, en 1963, une loi d'échelle permettant de ramener les structures complexes des plasmas cosmiques à l'échelle du laboratoire [213]. Après la réduction dimensionnelle de l'espace occupé par le plasma, les densités électroniques et les champs magnétiques restent élevés (avec un minimum de 10^{16} cm^{-3} et 10^5 Gauss, respectivement). Ceci est dû à la concentration de la même quantité de charges dans un volume au moins 10^5 fois plus faible que l'Univers. C'est suite à l'établissement de cette loi d'échelle par *Alfvén* que sont nés les 'Plasmas créés' ou ce que nous appelons aujourd'hui les 'Plasmas de laboratoire'.

Les plasmas 'thermiques'

Les plasmas 'thermiques' sont les plasmas 'hautes températures', totalement ionisés. Ce sont des plasmas artificiels créés à hautes densités électroniques généralement sous l'effet d'un apport thermique élevé. L'objectif des dispositifs de plasmas thermiques est de créer de l'énergie par fusion thermonucléaire contrôlée d'éléments légers. Au cours d'une telle réaction, les températures

électroniques atteignent les keV. Cependant, plusieurs difficultés sont associées au développement de tels systèmes parmi lesquelles la capacité des matériaux à tenir au flux de neutrons, les champs magnétiques stables et intenses ainsi que la maîtrise des phénomènes de turbulence qui peuvent affecter le maintien du plasma sur l'intervalle de temps de la procédure.

Les plasmas froids 'non thermiques'

Ce sont les plasmas de laboratoire partiellement ionisés appelés 'décharges électriques'. Ils sont créés au sein de réacteurs initialement remplis de gaz inertes ou condensables (réactifs) et alimentés par une source extérieure d'énergie électromagnétique. Ces plasmas sont entretenus par les collisions inélastiques (e^-/radicaux lourds) qui fournissent aux électrons l'énergie suffisante pour provoquer la dissociation, l'excitation et l'ionisation des molécules de gaz. Le gaz passe alors d'un gaz isolant électriquement à un gaz conducteur et les espèces chargées produites initient un grand nombre de phénomènes réactionnels permettant l'observation d'une décharge électrique luminescente dans un milieu gazeux. Il existe plusieurs types de décharges de plasmas froids à courant alternatif selon la valeur de la fréquence d'excitation par rapport à celles des fréquences plasma électronique et ionique. La **Figure I. 22** résume les trois types principaux de décharges plasmas froids au laboratoire, qui sont décrits ensuite.

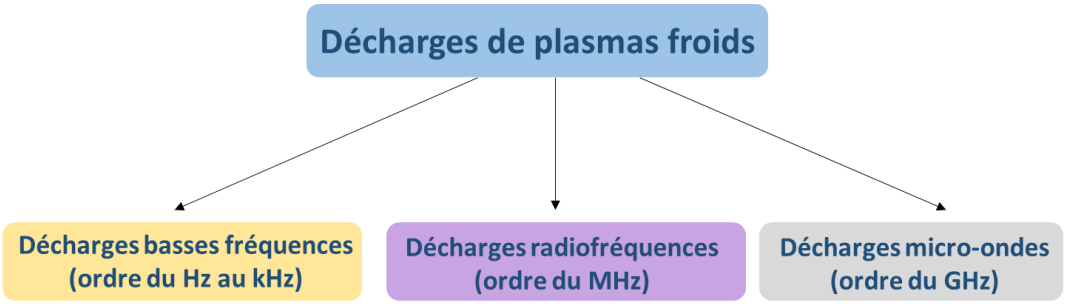

Figure I. 22 : Types de décharges de plasmas froids au sein du laboratoire.

Décharge micro-ondes

L'intérêt que présente la décharge micro-onde ($f_i<f=f_e$, où f : fréquence du générateur, f_i : fréquence des ions, f_e : fréquence des électrons) est l'absence d'électrode au contact du plasma. Ainsi, tous les problèmes liés à la présence des électrodes sont évités. Un autre avantage est le plasma homogène créé sur un large volume dans cette décharge. Par suite, c'est le type le plus utilisé dans le milieu industriel lorsque de larges surfaces de matériaux sont à revêtir ou à traiter. Pourtant, l'inconvénient de ce type de décharge réside dans le fait qu'aux hautes fréquences, les

électrons et les ions transfèrent l'énergie du champ électrique par diffusion ; ainsi le bombardement n'est pas assez efficace pour réarranger les structures de surface [214].

Décharge radiofréquence

Les décharges radiofréquences ($f_i < f < f_e$), sont couramment utilisées dans les laboratoires de recherche [52]. Un couplage capacitif est établi entre le générateur et l'électrode par un adaptateur d'impédance ou boîte d'accord (caractérisé par deux capacités réglables et une inductance = bobine fixe). Ce type de couplage est très avantageux surtout que le champ électrique lui-même (et pas la bobine) transfère son énergie aux électrons. Ceci minimise les pertes de puissance par réflexion quand les conditions expérimentales varient. L'impédance de sortie du générateur RF change avec les paramètres de manipulation. La boîte d'accord ajuste alors la valeur à celle initiale pour éviter les réflexions de la puissance [214].

Décharge basse fréquence

Le dernier type de décharge est la basse fréquence ($f < f_i < f_e$). Au cours de cette décharge, l'énergie ionique est très élevée ce qui favorise le phénomène de bombardement et de gravure de surface [215]. Ainsi, les épaisseurs des couches en basse fréquence dépassent rarement le µm. En effet, il n'est possible de contrôler l'épaisseur de la couche en croissance par l'ajustement du temps de dépôt que jusqu'à un certain seuil où la croissance se trouve limitée par l'excès d'espèces neutres. Les films de TiO_2 préparés dans ces travaux de thèse ont été déposés dans un plasma basse-fréquence pour l'avantage qu'apporte ce type de décharge en termes d'homogénéité de composition chimique des couches minces du fait du taux d'ionisation élevé.

La **Figure I. 23** est une photo de plasma froid généré dans deux réacteurs alimentés l'un par une source radiofréquence et l'autre par une source basse fréquence à l'Institut Européen des Membranes (avec l'argon comme gaz plasmagène).

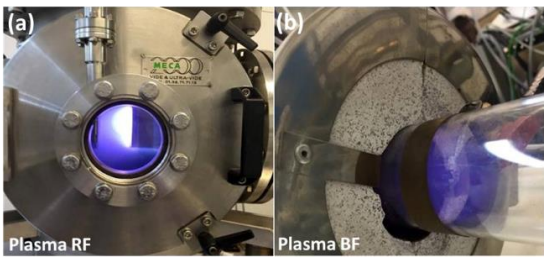

Figure I. 23 : Photos de plasmas froids générés dans des réacteurs (a) Radiofréquence (RF) et (b) Basse fréquence (BF).

I.3.2. Cas de la PECVD : Influence des paramètres plasmas sur les propriétés des dépôts

La PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) est une technique de dépôt chimique en phase vapeur. Au cours de ce processus, un précurseur liquide vaporisé est transporté dans la chambre de dépôt (généralement par un gaz porteur) où il est dissocié/ionisé en appliquant une différence de potentiel pour fragmenter le précurseur initial et déposer une couche à la surface d'un substrat suite à l'adsorption/recombinaison des fragments du précurseur.

La différence majeure entre un matériau synthétisé par une technique conventionnelle et un matériau synthétisé par PECVD est la périodicité. En effet, un matériau conventionnel renferme un motif, inclus dans le précurseur, qui se répète dans le temps et l'espace. A contrario, un matériau plasma présente une disposition aléatoire des motifs initiaux et peut intégrer des groupements fonctionnels initialement non inclus dans le précurseur.

Une caractéristique importante de la synthèse par PECVD est que la structure chimique du matériau formé est étroitement liée aux paramètres de fonctionnement du réacteur plasma. Outre la fréquence de la décharge plasma déjà abordée, les paramètres dont les effets sont prépondérants sur les propriétés des films PECVD sont déclinés ci-dessous.

- **Type de couplage entre les électrodes (capacitif ou inductif)**

Les deux méthodes de couplage de l'énergie électromagnétique du plasma sont le couplage capacitif et le couplage inductif [216] (**Figure I. 24**).

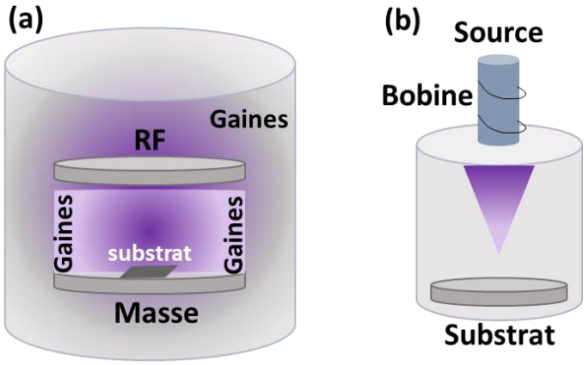

Figure I. 24 : Représentation schématique d'un plasma (a) à couplage capacitif et (b) à couplage inductif.

Dans le cas du couplage capacitif (adopté dans cette étude), une différence de potentiel est directement appliquée entre deux électrodes planes. Le substrat est souvent placé sur l'électrode

de masse alors que l'autre électrode est reliée à une alimentation RF (13,56 MHz). Le champ électrique ainsi créé agit sur les charges au sein du plasma. C'est ainsi que la chambre est remplie par un gaz ionisé dont la température dépend de la puissance de décharge appliquée. Des gaines apparaissent au niveau des parois et entre l'électrode et la zone plasma (**Figure I. 24 (a)**).
Pour le couplage inductif, un courant variable circule dans une bobine entourant un isolant, créant un champ magnétique variable (**Figure I. 24 (b)**). Le champ électrique qui en résulte est alors de même caractéristique que le champ magnétique. Ce type de couplage présente un avantage vis-à-vis des propriétés physico-chimiques et morphologiques des couches plasma.
En effet, le fait que les lignes de champ magnétique soient circulaires (bobine) minimise au maximum les pertes de courant. De plus, le substrat baigne dans la zone plasma ce qui assure une homogénéité de la couche. Il est aussi possible de polariser le substrat afin d'attirer plus d'espèces réactives et ainsi d'augmenter l'adhérence et la vitesse de croissance en surface.

- **Géométrie du réacteur plasma et mode de chauffage/température du substrat**

La géométrie du réacteur (injection du précurseur, position du substrat, pompage et volume du réacteur) et le chauffage (mode et température) du substrat influencent directement le transport des espèces réactives en phase gazeuse et à la surface du substrat et par suite la vitesse de dépôt et la microstructure des films [217]. En particulier, le chauffage du substrat engendre une désorption des espèces vers la phase plasma, un phénomène qui peut diminuer la vitesse de dépôt.
Les films obtenus à haute température (plusieurs centaines de degrés Celsius) sont souvent plus réticulés que ceux préparés à température ambiante, et de surcroit cristallisés alors que des films amorphes sont obtenus à basse température. De plus, un chauffage homogène de la zone plasma permet de minimiser les défauts au sein de la couche et facilite la formation des cristaux.

Dans une étude précédente de l'équipe portant sur la préparation de dépôts TiO_2 [16], seule l'électrode de masse portant le substrat était chauffée (le reste du réacteur étant maintenu à température ambiante non contrôlée) ; les gradients de température ainsi engendrés dans l'enceinte de dépôt étaient à l'origine d'hétérogénéités dans les couches formées.

Dans le cadre de ces travaux, un four tubulaire entoure la chambre plasma formée de quartz, ce qui permet de chauffer de manière homogène le substrat et la phase plasma, avec l'impact positif sur la nature des couches qui en découle.

- **Natures, débits et pressions du précurseur et du (ou des) gaz additionnel(s)**

Le choix du précurseur et du (ou des) gaz additionnel(s) dans la chambre de dépôt dépend de l'application visée. Les critères majeurs du choix du précurseur sont l'état liquide, la bonne volatilité, la stabilité thermique au cours de l'évaporation, l'aisance de la décomposition avec la moindre contamination du film (surtout par le carbone), le faible coût, la non toxicité et, de manière déterminante, la présence en son sein du centre majeur (métallique ou non) de la structure du film à déposer. L'argon (gaz non condensable et inerte) est généralement utilisé comme gaz vecteur des vapeurs de précurseur. L'oxygène moléculaire O_2 est souvent utilisé pour la croissance des films d'oxydes. D'autres gaz additionnels peuvent être introduits dans la chambre dans des buts de dopage, de modification de surface ou de dilution (pour homogénéisation) de la phase gazeuse. Généralement, les gaz sont utilisés sur une gamme de pression allant du mTorr jusqu'à la pression atmosphérique. Il est nécessaire d'établir un bon vide avant chaque opération de dépôt afin d'éviter les recombinaisons par chocs entre les espèces neutres de l'air résiduel dans la chambre et les espèces réactives du plasma. Il faut mettre l'accent sur le fait que si la pression totale augmente dans le réacteur au-delà d'une valeur qui dépend du volume de la chambre, les espèces actives ont tendance à se recombiner en phase gazeuse avant d'avoir pu atteindre la surface de dépôt. Ainsi de la poudre de nucléation se forme au détriment du dépôt dont la vitesse de croissance est inhibée. Pour éviter ce phénomène de poudre, une pression totale de l'ordre de quelques dixièmes de Torr à quelques Torr maximum est préconisée.

Outre la pression totale dans la chambre de dépôt, le contrôle des débits respectifs du précurseur et du (ou des) gaz additionnel(s) est très important pour l'ajustement à façon de la chimie et de la texture des matériaux déposés. Dans le cas des films d'oxydes, il est possible de jouer sur le rapport des débits entre le précurseur et O_2 (gaz oxydant) de façon à atteindre le bon rapport stœchiométrique entre le centre métallique et l'oxygène dans les matériaux préparés.

- **Puissance de la décharge plasma**

La puissance de la décharge plasma régit le taux de dissociation et de fragmentation du précurseur dans la phase gazeuse. Comme rapportés dans les explications de *Yasuda et al.*[218], les réactions au sein du plasma sont généralement limitées par l'étape la plus lente. A faible puissance, les phénomènes sont limités par le nombre d'espèces réactives créées au sein de la décharge. Par

contre, à haute puissance, le précurseur est rapidement fragmenté et la croissance se trouve limitée par le transport des espèces actives à la surface du substrat.

- **Paramètre de Yasuda**

Le débit du précurseur et la puissance de la décharge plasma (précédemment abordés) rentrent dans le calcul du paramètre de Yasuda Y = W/F.M (W étant la puissance en $J.s^{-1}$, F le flux du précurseur en $mol.min^{-1}$ et M la masse molaire du précurseur en $g.mol^{-1}$) [218] dont l'amplitude relative détermine différents régimes de fonctionnement :

- Un W/FM relativement faible est relatif à un plasma déficitaire en énergie. Dans un tel régime, la structure du précurseur est préservée et les films obtenus peuvent être de nature organique (voire polymère) si le précurseur contient des groupements hydrocarbonés.
- Un W/FM relativement élevé induit un plasma déficitaire en précurseur. Dans de telles conditions, le précurseur est très fragmenté et les dépôts sont en général inorganiques (et partiellement hydrogénés si le précurseur l'est lui-même).
- Un W/FM d'amplitude relative intermédiaire implique un certain équilibre entre l'énergie du plasma et la fragmentation du précurseur, induisant le dépôt de films de nature hybride.

I.3.3. Etat de l'art sur les films de TiO_2 déposés par PECVD

Le principe du dépôt de TiO_2 par PECVD est schématisé sur la **Figure I. 25.**

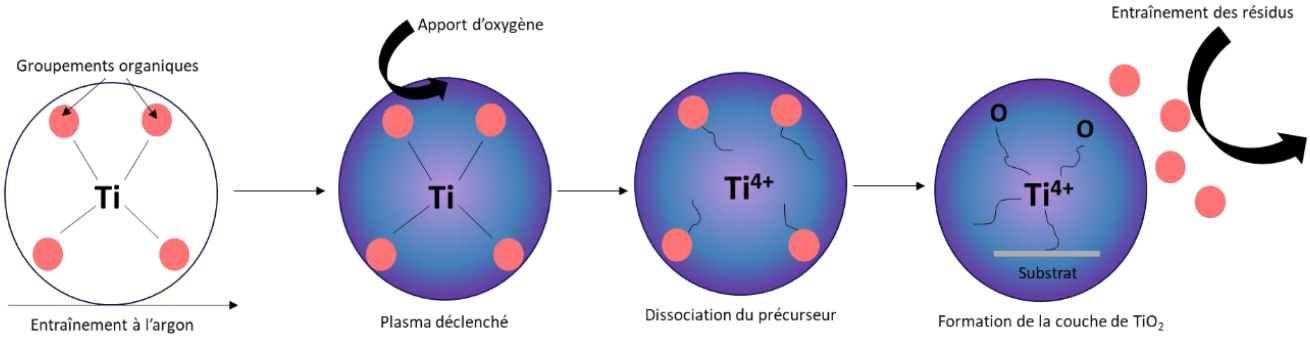

Figure I. 25 : Représentation schématique du principe de dépôt de TiO_2 par PECVD.

Pour l'obtention d'un film PECVD de TiO_2, un précurseur à centre métallique Ti est requis. Un tel précurseur ayant une tension de vapeur relativement faible, le transport des molécules vaporisées du précurseur dans la chambre de dépôt peut être facilité par le biais d'un gaz vecteur, bien souvent l'argon. L'oxygène est introduit dans l'enceinte pour faciliter la formation d'oxyde à la surface du

substrat. Ensuite, une différence de potentiel est appliquée à ce mélange gazeux pour initier le processus PECVD. Puisque le précurseur renferme un centre métallique, le titane lié à des groupements organiques, la décharge plasma permet la dissociation de ce composé libérant ainsi les cations tétravalents Ti^{4+} qui viennent adhérer au substrat. Les résidus organiques légers sont entraînés par la pompe. La croissance de la couche de TiO_2 se fait progressivement dans la chambre de dépôt en présence du précurseur (éventuellement entrainé par un gaz vecteur) et de l'oxygène alimentant l'enceinte en continu.

Plusieurs groupes de recherche ont étudié les propriétés microstructurales et physico-chimiques de couches PECVD de TiO_2 en fonction des paramètres de la phase plasma. *Lee et al.* ont effectué une étude complète en 1996 sur l'influence des différents paramètres de synthèse sur les propriétés des films de TiO_2 déposés [219]. S'agissant de l'influence du temps de dépôt, ils ont démontré que le phénomène de dépôt chimique domine jusqu'à 40 minutes. Au-delà de cette durée, l'épaisseur des films diminue drastiquement et le processus devient contrôlé par la pulvérisation puisque les espèces neutres deviennent majoritaires pour des temps de dépôt prolongés. De plus, ils ont étudié l'influence de la puissance RF sur la vitesse de croissance des films. La croissance maximale et la valeur la plus élevée de l'indice de réfraction des couches sont atteintes à 60 W. Au-delà de cette puissance, la surface du TiO_2 devient de plus en plus rugueuse et les films obtenus sont plus fins. Ceci a été attribué aux phénomènes de décapage et de pulvérisation qui dominent aux hautes puissances. En fixant le temps de dépôt à 40 minutes et la puissance à 60 W, l'effet de la température a également été étudié. La courbe de variation de la vitesse de croissance en fonction de la température du substrat prend la forme d'une cloche. Le maximum de croissance se situe à 200 °C puis au-delà de cette température, la vitesse de croissance diminue à nouveau. Ce phénomène est dû au fait que l'augmentation de la température provoque des réactions entre les espèces réactives dans la phase plasma ce qui limite leur diffusion vers le substrat. Quand la température dépasse 400 °C, l'épaisseur ré-augmente à nouveau. En effet, 400 °C est un point où la cristallisation du film commence et la vitesse de croissance augmente de nouveau.

S'agissant de l'influence de la pression des gaz dans la chambre de dépôt, il a été démontré que seule la pression partielle de l'argon (gaz vecteur), qui contrôle l'alimentation en vapeurs du précurseur, influe sur la composition et l'épaisseur des films. La pression partielle de l'oxygène n'est pas limitante mais il est nécessaire d'introduire suffisamment d'O_2 pour établir la bonne stœchiométrie. En 2004, *McCurdy et al.* ont étudié la formation d'une couche de TiO_2 à la surface

d'un substrat en Si et l'effet du bombardement Ar^+ sur l'interface SiO_2-TiO_2 lors du dépôt PECVD inductif radiofréquence [220]. Au cours de la croissance de TiO_2 sur le Si, une phase de $TiSi_2$ a été observée. De plus, le chauffage de la couche jusqu'à 950 °C provoque la réduction du TiO_2 en Ti_2O_3 ainsi que la rupture de la liaison Ti-O à l'interface SiO_2-TiO_2.
Faisant suite à ces recherches, *Borras et al.* ont élargi les études paramétriques sur les dépôts TiO_2 par PECVD et ont démontré que la pression partielle de l'oxygène en phase plasma joue le rôle principal dans la fragmentation du précurseur et que la pression partielle de l'argon n'a aucune influence sur le taux de croissance du film [221].
Concernant les propriétés de surface et l'affinité des couches de TiO_2, *Yamauchi et al.* ont démontré que la densité surfacique des groupements (-OH) dépend directement de la densité des espèces OH^* dans la phase plasma et ne dépend pas de la puissance de la décharge. Cette densité en groupements hydroxyles est impliquée dans le caractère hydrophile des couches de TiO_2 [222]. Pourtant, une étude de *Hoffmann et al.* a démontré que cette couche superficielle de type Ti-OH, liée à l'hydratation surfacique du matériau, détruit la conduction surfacique du TiO_2 et que l'activité de la couche augmente potentiellement avec le taux de déshydratation [223].

En lien plus direct avec ces travaux de thèse, quelques rares études ont tenté de corréler les résultats de caractérisation structurale de films PECVD TiO_2 purs ou dopés avec leurs propriétés photo-catalytiques dans le domaine des UV et du visible. Des tests de photo-dégradation de molécules organiques et de colorants (Bleu de Méthylène, Méthyl Orange, Acide Stéarique, Phénol, Rhodamine B, etc.), de photo-électrolyse dans différents électrolytes et sous plusieurs intensités lumineuses, sont rapportés dans ces études [17], [224]–[227].

Ainsi, *Cho et al.* ont effectué en 2007 une étude très intéressante sur l'influence de la température du substrat et de la puissance plasma sur les propriétés photo-catalytiques de couches de TiO_2 déposées sur lamelles de verre par PECVD RF à partir du TTIP (précurseur Tétra-Isopropoxyde de Titane) [224]. Ils ont démontré que l'activité de photo-dégradation du Bleu de Méthylène (BM) sous UV-A- des couches de TiO_2 augmente avec l'augmentation de la température de dépôt et la diminution de la puissance de décharge plasma. De plus, ils ont conclu que le taux de survie des bactéries *E. Coli* sous irradiation UV pendant 30 min était de 13 % à la surface du TiO_2 sol-gel et de 7 % à la surface du TiO_2 PECVD ce qui montre l'intérêt de la PECVD dans la synthèse de couches stables et fonctionnelles à des températures modérées et compatibles avec des supports

fragiles comme des polymères ou des verres amorphes. Faisant suite à cette étude, *Li et al.* ont publié en 2015 les résultats d'analyses sur des films de TiO_2 préparés par PECVD RF à couplage inductif à partir du TTIP [226].

Ils ont démontré que pour une telle décharge plasma, le paramètre crucial pour le contrôle des propriétés des couches est l'énergie des ions au sein de la phase plasma. La température de dépôt étant maintenue inférieure à 150 °C, l'effet du bombardement ionique a été étudié. Les morphologies surfaciques des films en fonction de l'énergie des ions sont présentées sur la **Figure I. 26**.

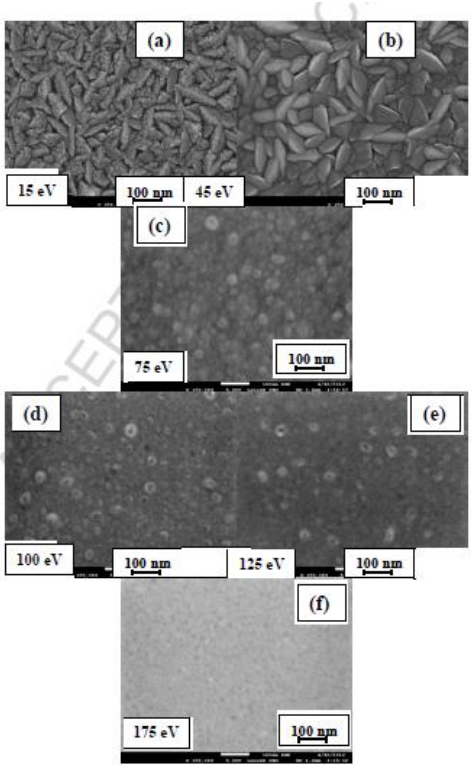

Figure I. 26 : Morphologies surfaciques des couches de TiO_2 par PECVD en fonction de l'énergie des ions (a) 15 eV, (b) 45 eV, (c) 75 eV, (d) 100 eV, (e) 125 eV et (d) 175 eV dans les travaux de *Li et al.* [226].

Aux faibles valeurs d'énergies ioniques, les couches manifestent une morphologie colonnaire et une topographie rugueuse. Par contre, lorsque l'énergie des ions augmente, la morphologie a tendance à devenir sphérique. Cette évolution morphologique affecte l'activité photo-catalytique du matériau qui est d'autant plus élevée que le matériau est cristallin et bien orienté.

Dans l'équipe plasma du département DM3 de l'IEM, des films PECVD de type TiO_2 ont été préparés dès 2012 dans le cadre de la thèse de *Ming Zhou* [16], [17]. Trois types de substrats ont

été utilisés dans le travail de *Ming Zhou* : wafer de silice polie, silice ensemencée de quartz et silice ensemencée d'anatase.

Une étude paramétrique complète a permis d'établir les conditions de dépôt optimales permettant d'obtenir des couches TiO_2 amorphes parfaitement homogènes. Les puissances testées étaient 50 W et 65 W sur un générateur RF digital. A 65 W, les couches obtenues étaient fissurées suite au bombardement ionique, ce qui a permis de définir 50 W comme puissance de décharge optimale. La pression partielle du mélange argon + précurseur TTIP optimale a été optimisée à 22,5 Pa et celle de l'oxygène à 17 Pa. L'étude paramétrique a par ailleurs permis de déterminer la distance inter-électrode, le temps de dépôt et la température de substrat optimaux, respectivement égaux à 3 cm, 20 minutes et 150°C.

Les analyses thermiques par chauffage des films déposés sur silicium jusqu'à 1200 ^{0}C ont montré un pic enthalpique vers 400 – 450 ^{0}C attribué à la cristallisation du TiO_2. Ainsi, une température de dépôt d'au moins 400°C est requise pour l'obtention de films cristallisés, ce qui rend cette approche incompatible avec l'usage de substrats thermo-sensibles. Dans l'optique de réduire la température de préparation de ces matériaux, il a été finalement démontré qu'un post-traitement de 5h à 300 ^{0}C des films de TiO_2 amorphes déposés à 150 °C était suffisant pour la transition amorphe-anatase (**Figure I. 27**).

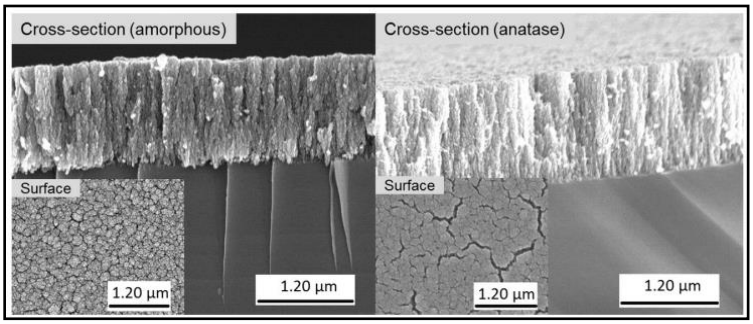

Figure I. 27 : Transition du TiO_2 de l'état amorphe à l'état cristallisé l'anatase après post-traitement (*Zhou et al.*) [16].

L'ensemencement préalable du support silice par l'anatase a en outre permis de réduire le temps de cristallisation du TiO_2 à 1,5h (l'anatase ensemencée par voie sol-gel joue en effet le rôle de germe de croissance qui facilite l'initiation de la cristallisation des films). Du point de vue absorbance optique, la valeur de l'énergie de la bande interdite des couches cristallisées en anatase a été mesurée à 3,10 eV. Enfin, du point de vue fonctionnel, les cinétiques de photo-catalyse dans les UV des couches cristallisées se sont avérées rapides vis-à-vis de la dégradation de molécules

organiques, notamment l'acide stéarique et le bleu de méthylène. De plus, en mode dynamique dans un pilote transmembranaire de dégradation de solutions de méthyl orange, les couches utilisées alors comme membranes ont montré de bonnes propriétés mécaniques et une activité photo-catalytique croissante avec la puissance de l'intensité lumineuse de la lampe UV. En outre, ces membranes sont suffisamment poreuses pour assurer une bonne diffusion de l'eau dans le système. Pourtant, l'activité de ces membranes reste limitée dans le domaine minoritaire de la lumière blanche, qui est celui des UV (8% de la lumière blanche).

Aucune étude de la littérature ne mentionne la préparation par PECVD de films TiO_2 ayant une photo-activité dans le domaine de la lumière visible.

Conclusions

Au vu de l'état de l'art précédemment évoqué, il semble judicieux d'approfondir l'approche consistant à préparer des dépôts de type TiO_2 par PECVD pour des applications en photo-catalyse, et ce pour plusieurs raisons. D'une part, les procédés plasma en général et la PECVD en particulier constituent une technologie innovante utilisée dans de nombreux domaines de la chimie des matériaux. Contrairement aux modes de synthèse conventionnels, les procédés plasma n'impliquent pas l'emploi d'une grande quantité de solvants organiques, ce qui représente un atout sur le plan environnemental. En outre, la PECVD permet l'obtention de couches minces parfaitement contrôlables en épaisseur et en structure chimique par l'ajustement des nombreux paramètres du procédé. D'autre part, les travaux de la littérature et notamment ceux menés dans l'équipe plasma du département DM3 de l'IEM sur la période 2012-2015 (thèse de *Ming Zhou*) ont montré qu'il était possible d'obtenir par PECVD des couches TiO_2 cristallisées aux propriétés photo-catalytiques encourageantes. Néanmoins, l'obtention de couches cristallisées nécessite un dépôt à une température d'au moins 400°C ou le recours à une étape de post-traitement thermique ; de plus, l'activité photo-catalytique de telles couches est limitée au domaine des UV.

Pour pallier ces limitations, l'approche proposée dans ce travail consiste à déposer, en une seule étape (à la température la plus faible possible, et sans post-recuit) une couche cristallisée de TiO_2 dopée à l'azote et présentant, du fait de ce dopage, une photo-activité dans le domaine de la lumière visible. Pour répondre à cette problématique, il s'agit de mener le travail expérimental en deux temps :

- dans un premier temps, il s'agit d'établir les conditions de dépôt optimales pour l'obtention d'une couche de TiO_2 cristallisée (non dopée) à la température de dépôt la plus faible possible et sans post-recuit. Le point de départ de cette étude paramétrique s'appuie sur les conditions optimisées dans les travaux de *Ming Zhou*. Par rapport à ces travaux antérieurs, des modifications telles que le choix d'une décharge basse fréquence (au lieu de la radiofréquence) ou encore le chauffage intégral de l'enceinte de dépôt (plutôt que le seul chauffage du porte-substrat) devraient permettre d'atteindre les objectifs fixés. Le chapitre (III) présente cette étude d'optimisation de la température vis-à-vis de l'obtention des meilleurs rendements de photo-dégradation de l'acide stéarique dans le domaine des UV.
- dans un second temps, il s'agit d'étudier la faisabilité et les conditions de dopage à l'azote des films de TiO_2 pour l'obtention de matériaux photo-actifs dans le visible. L'étude des corrélations entre les conditions de dopage et les propriétés microstructurales, physico-chimiques et fonctionnelles (photo-catalytiques et électrochimiques) des couches N-TiO_2 fait l'objet du chapitre (IV) de cette thèse.

En complément, le bilan du transfert de la technologie PECVD de l'IEM vers le Laboratoire de Chimie-Physique des Matériaux à l'Université Libanaise est présenté dans le chapitre V de ce manuscrit.

Chapitre II : Matériel et procédures de synthèse et de caractérisation

Aucun nombre d'expérimentations ne peut jamais me prouver raison.

Une seule expérience peut me prouver le contraire.

Albert Einstein

Introduction

Dans ce chapitre, les propriétés physico-chimiques du précurseur, les gaz introduits au cours du dépôt et les différents supports utilisés avec leurs procédures de nettoyage sont d'abord présentés. Ensuite, nous détaillons le réacteur plasma de synthèse avec toutes ses composantes (chambre, vide, électricité et canalisations de gaz), en précisant le rôle de chaque élément. Puis, nous décrivons le mode opératoire suivi pour la préparation des matériaux plasma ainsi que les différents paramètres fixes et variables. Enfin, nous citons les différentes techniques de caractérisations structurales, physico-chimiques et fonctionnelles. Le détail des appareils utilisés et les procédures de préparation préalable de l'échantillon, spécifique à chaque technique de caractérisation, sont en outre exposés.

II.1. Description du matériel et de la procédure PECVD

La première partie de ce chapitre porte sur les différentes étapes de synthèse des films minces à base de TiO_2 par Dépôt Chimique en Phase Vapeur assisté par Plasma (PECVD). Y sont présentés le matériel (précurseur de synthèse, supports de dépôt) ainsi qu'une description détaillée du réacteur de dépôt.

II.1.1. Matériel de synthèse des films minces

II.1.1.a. Précurseur du TiO_2 : choix et propriétés physico-chimiques

La technique PECVD nécessite le choix d'un précurseur de synthèse contenant en son sein les éléments chimiques constitutifs du matériau déposé, et aisément vaporisable de sorte qu'il puisse alimenter le réacteur de dépôt sous forme gazeuse. Dans le cas d'un dépôt de type oxyde métallique (tel que TiO_2), le précurseur est généralement formé d'un centre métallique (ici Ti) relié à des groupements de type alkyl ou alkoxy. Le choix du précurseur est crucial puisqu'il influence les propriétés du dépôt synthétisé du point de vue de sa structure chimique (teneur en métal, stœchiométrie, réticulation des chaînes, défauts, contamination de la couche) et consécutivement de ses propriétés fonctionnelles.

Le précurseur liquide choisi est le tétra-isopropoxyde de titane (TTIP de *Sigma Aldrich*® avec une pureté ≥ 97%). La formule moléculaire de ce composé (de formule brute $Ti(OCH(CH_3)_2)_4$) est représentée sur la **Figure II. 1** (dessinée sur le logiciel *ChemSketch*©**).**

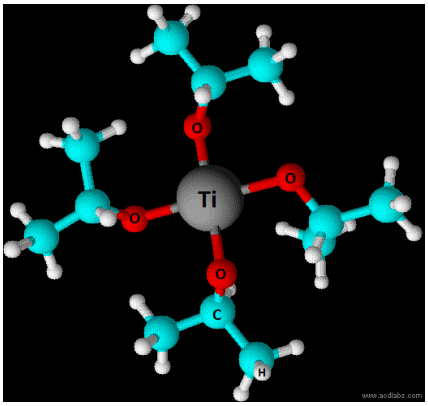

Figure II. 1 : Formule moléculaire tridimensionnelle du TTIP.

Il s'agit d'un liquide incolore, de masse molaire 284,22 $g.mol^{-1}$, de densité 0,96 $g.cm^{-3}$ à 20°C et d'indice de réfraction voisin de 1,46 [228]. La température d'évaporation du TTIP est de 232°C à pression atmosphérique. La température dans le dispositif de dépôt étant directement proportionnelle à la pression de travail (PV = nRT, où P est la pression, V est le volume, n est le nombre de mole, R la constante des gaz parfait et T la température), l'opération à très faible pression (de l'ordre du Pa) permet la diminution du point d'ébullition du liquide (jusqu'à 80 °C dans le cadre de nos travaux).

La manipulation d'un tel précurseur se fait dans une boîte à gants, sous atmosphère inerte, puisqu'un contact direct avec l'air humide engendre la transformation du TTIP en poudre blanche de TiO_2 suivant la réaction **(II.1)** [229]:

$$Ti(OCH(CH_3)_2)_{4\,(l)} + 2\,H_2O_{(g)} \rightarrow TiO_{2\,(s)} + 4\,(CH_3)_2CHOH_{(g)} \quad \textbf{(II.1)}$$

Cette réaction s'accompagne d'un dégagement de 2-méthyléthanol, une vapeur observée à l'œil nu lors du contact du liquide avec l'air humide. Selon les instructions fournies par *ChemSpider*[230], le TTIP présente un effet irritant pour les yeux, corrosif et pourrait engendrer des brûlures cutanées. Cependant, il est préféré comme précurseur de TiO_2 au $TiCl_4$ avec lequel la synthèse du TiO_2 s'accompagne d'un dégagement d'acide chlorhydrique toxique.

La synthèse du TiO_2 à partir du TTIP se traduit principalement par la réaction **(II.2)** [231]:

$$Ti(OCH(CH_3)_2)_{4\,(l)} \rightarrow TiO_{2\,(s)} + 2H_2O_{(g)} + 4C_3H_{6(g)} \quad \textbf{(II.2)}$$

L'avantage du dépôt sous vide réside dans le fait que les résidus gazeux n'ayant pas contribué au dépôt du film de TiO_2 (essentiellement des fragments organiques et de l'eau) sont aspirés par le système de pompage. Reste à noter que le plasma est une phase qui manifeste un comportement

non linéaire et plusieurs réactions secondaires à la réaction **(II.2)** se produisent. Ainsi, le pompage sert aussi à éliminer les résidus résultant de ces réactions.

II.1.1.b. Les gaz additionnels : porteur (Ar), oxydant (O_2) et dopant (NH_3)

Nature du gaz porteur

La vaporisation du précurseur, décrit dans la partie II.1.1.a, est certes facilitée par élévation de la température de son container, mais nécessite l'usage d'un gaz vecteur pour être transporté dans la chambre de dépôt, du fait de sa tension de vapeur relativement faible. Le gaz porteur doit être strictement inerte chimiquement et non condensable. Outre ces caractéristiques, l'énergie d'ionisation de ce gaz doit être relativement faible pour engendrer des taux d'ionisation du précurseur suffisamment élevés, même par application d'un champ électrique relativement faible. Dans notre cas, nous avons choisi l'argon. Afin d'assurer une alimentation constante et connue en vapeurs de TTIP, ces dernières sont véhiculées par le biais d'un flux d'argon (50 $mL.min^{-1}$) contrôlé par un débitmètre *BronkHorst*® (d'*Alphagaz*™, pureté 99,99%). Les avantages que présente l'argon par rapport à l'hélium sont son inertie plus élevée, son coût moins élevé, sa plus grande facilité de stockage (parce qu'il n'est pas aussi léger que l'hélium) et son meilleur rendement d'ionisation.

Les valeurs des énergies d'ionisation de l'argon et de l'hélium sont rapportées dans le **Tableau II. 1.** Les énergies de première et de deuxième ionisation de l'argon étant inférieures à celles de l'hélium, il est plus facile de créer un plasma argon. De plus, l'argon est susceptible de générer jusqu'à 18 ionisations si le champ électrique est suffisamment élevé.

Tableau II. 1 : Valeur des énergies d'ionisation des gaz inertes argon et hélium.

Gaz vecteur	1ère ionisation	2ème ionisation	3ème ionisation		18ème ionisation
Argon ($_{18}$Ar)	15,76 eV [232]	27,63 eV [232]	40,74 eV [232]		4426,23 eV [232]
Hélium ($_2$He)	24,59 eV [233]	54,42 eV [233]	------		------

Nature de l'oxydant

L'atmosphère de la chambre de dépôt étant dépourvue d'oxygène (opération sous vide primaire), la croissance d'un oxyde comme le TiO_2 nécessite l'établissement de la bonne stœchiométrie Ti:O (1:2) entre les ions tétravalents Ti^{4+} et l'oxygène. Dans ce but, un gaz oxydant, dans le présent cas l'oxygène O_2 (d'*Air Liquide*™, pureté 99,99%), est introduit en flux contrôlé par un débitmètre *BronkHorst*® (100 $mL.min^{-1}$).

La dissociation de l'oxygène se fait par un mécanisme de recombinaison dissociative en deux étapes, la première étant un échange de charge avec un ion Ar^+ (équation **II.3**) et la deuxième étant la recombinaison avec un électron (équation **II.4**) [234]:

$$Ar^+ + O_2 \rightarrow Ar + O_2^+ \textbf{(II.3)}$$ [235]

$$O_2^+ + e^- \rightarrow O + O^* \textbf{(II.4)}$$ [236]

Le résultat de cette dissociation est donc l'oxygène élémentaire O et l'oxygène excité O^*. La constante de vitesse de la réaction **(II.3)** est 10^{-4} fois inférieure à celle de la réaction (II.4). Ainsi, un faible taux d'ions O_2^+ est généré. De plus, puisque la réaction (II.4) est rapide, ces ions sont directement consommés. La masse effective du plasma est alors donnée par la masse des ions argon et ce sont les radicaux oxygène O et O^* qui font la réaction d'oxydation. Un plasma d'argon est violet alors qu'un plasma d'oxygène est blanc. La couleur du mélange des deux gaz dépend du rapport des pressions partielles des deux gaz. Elle est donnée par le gaz majoritaire.

La **Figure II. 2** présente les couleurs des plasmas d'argon et d'oxygène.

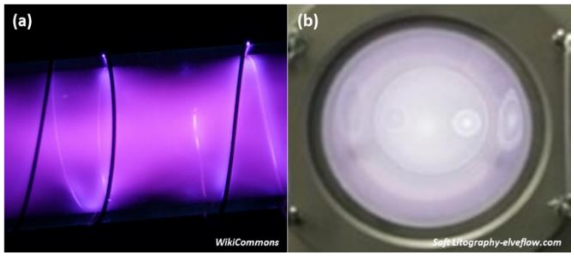

Figure II. 2 : Photographies d'un plasma (a) d'argon et (b) d'oxygène.

Nature du dopant

Concernant le gaz utilisé au cours de la procédure de dopage, il s'agit de l'ammoniaque NH_3 (de *GazeChim*™, ammoniaque anhydre). C'est un gaz réactif qui permet l'incorporation de l'azote dans la maille du TiO_2. Son flux est contrôlé par une vanne millimétrique graduée. Le choix du NH_3 comme gaz dopant est lié à sa capacité élevée d'ionisation par rapport à l'azote moléculaire N_2 qui s'avère être un gaz plus inerte et plus difficile à dissocier (triple liaison). *Alexandre Fridman*

a détaillé le mécanisme de dissociation de l'ammoniaque en sept étapes élémentaires dans un plasma basse pression et dans des conditions proches de celles utilisées dans les présents travaux [237] (e^- étant la désignation de l'électron) selon :

Dissociation par impact électronique direct

$$e^- + NH_3 \rightarrow NH_2 + H + e^- \textbf{ (II.5)}$$

$$e^- + NH_3 \rightarrow NH_2 + H_2 + e^- \textbf{ (II.6)}$$

$$e^- + NH_3 \rightarrow NH_2 + H + H + e^- \textbf{ (II.7)}$$

Attachement électronique aux molécules de NH_3

$$e^- + NH_3 \rightarrow NH_2^- + H \textbf{ (II.8)}$$

$$e^- + NH_3 \rightarrow NH_2 + H^- \textbf{ (II.9)}$$

Collisions des molécules de NH_3 avec N_2 hautement vibrationnel à l'état fondamental

$$NH_3 + N_2^* \rightarrow NH_2 + H + N_2 \textbf{ (II.10)}$$

$$NH_3 + N_2^* \rightarrow NH + H_2 + N_2 \textbf{ (II.11)}$$

Les molécules de N_2 hautement vibrationnelles dans leur état fondamental (équations **II.10** et **II.11**) proviennent de la dissociation de la molécule de NH_3 en phase plasma. Les constantes de vitesse de ces deux dernières réactions sont élevées même à la température ambiante. De plus, la vibration des espèces N_2* permet de combler l'énergie d'activation de la dissociation de la molécule de NH_3. Comme déjà mentionné, la réaction principale de dissociation du TTIP n'est pas la seule à se produire en phase plasma. Des réactions secondaires (collisions, recombinaisons, dissociations,…) ou même celles de l'ammoniaque dans la procédure de dopage, peuvent engendrer la formation d'autres espèces soit pompées à l'extérieur de la zone plasma soit intégrées à la couche déposée.

II.1.1.c. Description des supports du TiO_2 et du N-TiO_2

La couche synthétisée par plasma dépend non seulement de la nature du précurseur et des conditions de synthèse mais aussi de la nature du substrat sur lequel le matériau est déposé.

Dans cette partie, les divers substrats utilisés et spécifiques à chaque technique de caractérisation sont présentés.

Supports plans non poreux : silicium, borosilicate, quartz et nickel

Chaque type de support est choisi par adéquation avec chaque technique de caractérisation. De plus, chaque type doit respecter certains critères comme la résistance aux traitements plasma et à certaines conditions de caractérisations.

Les supports plans non poreux sont utilisés pour les caractérisations structurales et physico-chimiques des couches minces (**Figure II. 3**).

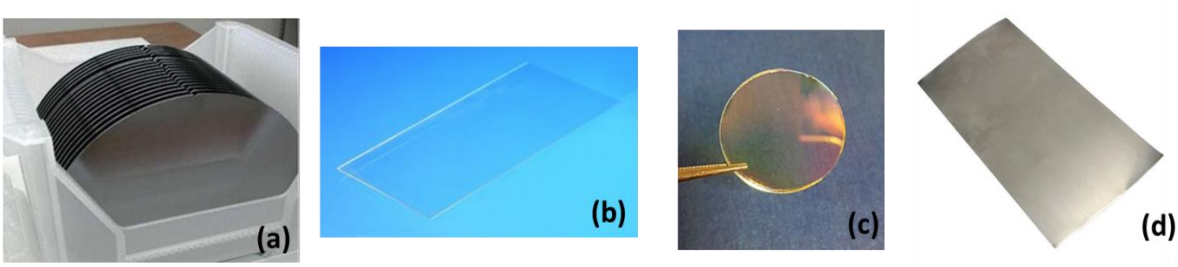

Figure II. 3: Supports plans non poreux des couches minces (a) silicium (100), (b) lamelle de verre, (c) disque de quartz et (d) feuille de nickel.

Les plaquettes de silicium sont parfaitement adaptées aux caractérisations microstructurales des films de TiO_2 et de N-TiO_2 (MEB, EDX, Raman et DRX). Ces supports sont fournis par *Monsanto Electronic Materials Company*™(ou *SunEdison*™aujourd'hui) [238] sous forme de disques de silicium monocristallin à orientation (100).

Le **silicium** est l'élément semi-conducteur le plus courant et qui constitue la base de la très grande majorité des circuits électroniques actuels. Son énergie de gap est estimée à 1,12 eV donc il suffit d'une simple excitation extérieure pour le rendre conducteur. Les 'wafers' sont ultra purs avec des surfaces bien propres et polies (**Figure II. 3 (a)**). En effet, lors de leur fabrication, un polissage mécano-chimique (PMC) sophistiqué a permis d'éliminer les défauts topographiques et de produire des surfaces planes, à aspect miroir.

C'est un matériau très dur ; aussi le découpage des petits morceaux de silicium pour le besoin de nos dépôts se fait par le biais d'une pointe en diamant. Ce support doit être nettoyé à l'éthanol puis à l'acétone et séché à l'air avant chaque dépôt.

Les supports en borosilicate sont fournis par *Corning® 0211, Abrisa Technologies*™ sous forme de lamelles (2 cm x 7 cm, 0,5 mm épaisseur, résistivité 6,7 Ω.cm à 350 °C, transmission optique de 92% à 420 nm) (**Figure II. 3 (b)**) [239] et ils sont utilisés pour l'étude de la topographie surfacique des dépôts par AFM. Ces substrats sont adéquats à cette technique d'analyse suite à leur topographie lisse qui élimine les erreurs d'estimation de rugosité de surface due à la nature

rugueuse du support initial. Le point de ramollissement de ces supports est estimé à 720°C ce qui ne pose pas de problème dans le cas de notre procédure de dépôt (limitée à 350 °C en température). A 589,3 nm, l'indice de réfraction de ces lamelles est de 1,523.

Les supports en quartz sont des disques de 20 ± 0,3 mm de diamètre et de 1,10 mm d'épaisseur fournis par la société *SAS ROSSIGNOL* (**Figure II. 3 (c)**)[240]. Ces supports sont utilisés pour estimer l'absorbance des dépôts en spectrophotométrie UV/Vis du fait de leur transparence à ces rayonnements. Ils donnent des spectres plus lisses et plus résolus qu'avec le verre en borosilicate du fait qu'ils n'absorbent pas dans la majorité du domaine d'analyse (250 nm-600 nm). Les supports en verre borosilicaté et en quartz sont tous nettoyés à l'éthanol avant chaque dépôt, l'acétone étant déconseillée pour le verre.

Enfin, les supports en feuille de Nickel (Ni ≥ 99,9 %) de *Sigma Aldrich*® sont utilisés pour l'observation de la morphologie de la croissance cristalline (**Figure II. 3 (d)**). Les métaux présentent en surface de bons sites de nucléation pour la croissance cristalline. Ces supports sont découpés aux ciseaux (1 cm x 1 cm) pour les introduire dans la chambre de dépôt et à l'aide d'un cutter tranchant pour observer leurs sections au MEB. Aucune préparation n'est nécessaire avant l'introduction de ces supports dans le réacteur plasma.

Supports poreux : disques de verre poreux et carbone poreux

Le TiO_2 dans la configuration de l'assemblage final en cellule photo-électrochimique est supporté sur du verre *SCHOTT CoralPor*®fourni par *SCHOTT North America, Inc.* Il s'agit de disques de verre poreux de diamètre 27 mm dont les caractéristiques sont présentées dans le **Tableau II. 2.**

Tableau II. 2 : Caractéristiques des disques de verre poreux SCHOTT CoralPor®.

Diamètre moyen des pores	4 - 10 nm
Distribution des diamètres des pores	10 – 30%
Surface spécifique	100 – 170 $m^2.g^{-1}$
Volume poreux	0,2 – 0,3 $cc.g^{-1}$

La **Figure II. 4** est une image par Microscopie Électronique à Balayage à émission de champ froid (*Cold field emission SEM*) qui révèle la porosité du support en verre (fiche technique des supports en verre poreux tirée de la référence [241]). Le spectre UV-Vis du support est associé à cette figure.

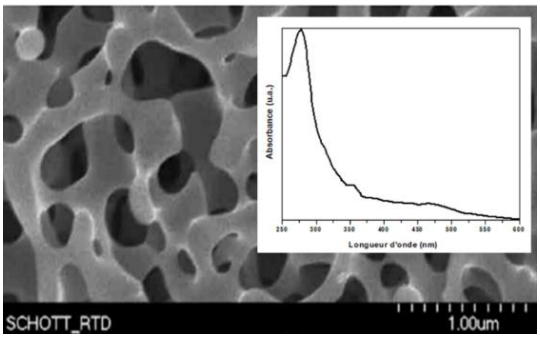

Figure II. 4: Porosité et caractéristique optique du SCHOTT CoralPor® révélées par MEB à émission de champ froid et spectroscopie UV-Vis.

L'utilité de l'usage d'un tel type de support réside dans la facilité de transfert de charges crées au sein du semi-conducteur du volume vers la surface, siège des réactions d'oxydo-réduction. De plus, le caractère poreux de ces substrats augmente la surface de contact eau-TiO_2 et rend ainsi le mécanisme de photo-électrolyse plus efficace. Il permet en outre une diffusion aisée des espèces (eau, O_2) impliquées dans le processus électrochimique. Ces substrats doivent être nettoyés dans de l'eau oxygénée H_2O_2 (30% en volume) et sous agitation puis séchés à l'étuve pour éliminer tous les contaminants. En termes de propriétés optiques, ces supports poreux présentent une transparence dans le visible ce qui empêche toute interférence avec l'activité optique de la couche déposée dans ce domaine de longueurs d'onde.

Pour les caractérisations électrochimiques fondamentales, les couches sont déposées sur un tissu de carbone poreux de type E-Tek®[242] (**Figure II. 5**).

Figure II. 5 : Tissu en carbone poreux conducteur E-Tek®.

Ces supports sont composés de 80% de particules de carbone de diamètre variable entre 30 nm et 100 nm et de 20% de particules de polytétrafluoroéthylène (PTFE, diamètre entre 100 nm et 300

nm) dont le rôle est de conférer une certaine hydrophobicité au tissu. Cette propriété est importante dans la synthèse des matériaux catalytiques sur ces supports afin d'empêcher la noyade de l'électrode par l'électrolyte. Le diamètre des pores dans ce tissu varie entre 30 nm et 100 nm. En surface apparaissent des fractures de largeurs variables (jusqu'à 100 µm) et d'une profondeur supérieure à 100 µm.

Ce type de support est souple. Son caractère conducteur permet une collecte optimale du courant généré par la couche de TiO_2 supportée lors des caractérisations électrochimiques. Il est coupé avec un cutter tranchant (1 cm x 1cm) avant introduction dans la chambre de dépôt et en amont de l'observation des couches en microscopie électronique (taille 0,5 cm x 0,5 cm environ). Pour les analyses électrochimiques, un emporte-pièce de 10 mm de diamètre et un marteau servent à dimensionner les disques à analyser (0,785 cm^2 de surface). Comme pour les supports en nickel, aucune préparation n'est nécessaire avant l'introduction de ces supports dans le réacteur plasma.

II.1.2. Procédure d'élaboration des films minces

II.1.2.a. Description du dispositif PECVD-Basse Fréquence

Cette partie de la procédure expérimentale concerne la description des différents éléments constitutifs du réacteur PECVD basse fréquence, décrits un à un ci-dessous.

- ***Chambre de dépôt plasma et système de chauffage***

Pour cette étude, nous avons utilisé un réacteur de dépôt PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) de type capacitif (**Figure II. 6**). Il est constitué d'un tube en quartz (50 cm, et diamètre 5 cm) jouant le rôle d'enceinte de dépôt. La chambre de dépôt est entourée d'un four tubulaire (*Eurotherm*), de 30 cm de long, assurant le chauffage de la zone plasma au cours du dépôt (comme le montre la **Figure II. 7**).

- ***Système d'alimentation électrique***

Deux électrodes métalliques circulaires sont enroulées autour du tube en quartz. Elles sont symétriques et reliées à un générateur basse fréquence (*Alsatherm F 68500,* 40 kHz). Ces deux électrodes sont espacées de 30 cm et cette distance est maintenue fixe tout le long des travaux menés au cours de cette thèse (**Figure II. 7**).

- ***Système de vide***

Le système de vide est constitué d'une pompe primaire (*Alcatel™, 15 $m^3.h^{-1}$*) séparée de l'enceinte par un piège à azote liquide (*Adixen™ LNT 25 S*) ayant pour rôle de condenser les vapeurs résiduelles et de protéger ainsi la pompe de leur effet corrosif.

- ***Jauge et contrôleur de pression***

Le système est équipé d'une jauge capacitive (*Leybold-Ceravac*, $1{,}3.10^{-3}$ à 13 mbar) placée entre la chambre et le système sous vide pour mesurer la pression au sein du réacteur. Cette jauge est connectée au contrôleur digital programmé en mbar.

- ***Système de contrôle de débit des gaz : porteur, oxydant et dopant***

Le flux d'argon est contrôlé par un débitmètre *Bronkhorst®* (avec un flux de 50 $mL.min^{-1}$).
L'oxygène, dont le flux est contrôlé par la même marque de débitmètre (avec un flux de 100 $mL.min^{-1}$), est introduit comme gaz oxydant directement dans la chambre de dépôt.
L'ammoniac (NH_3) est utilisé comme source d'azote pour le dopage ; son flux est contrôlé par le biais d'une vanne millimétrique graduée de type *Swagelok®*.

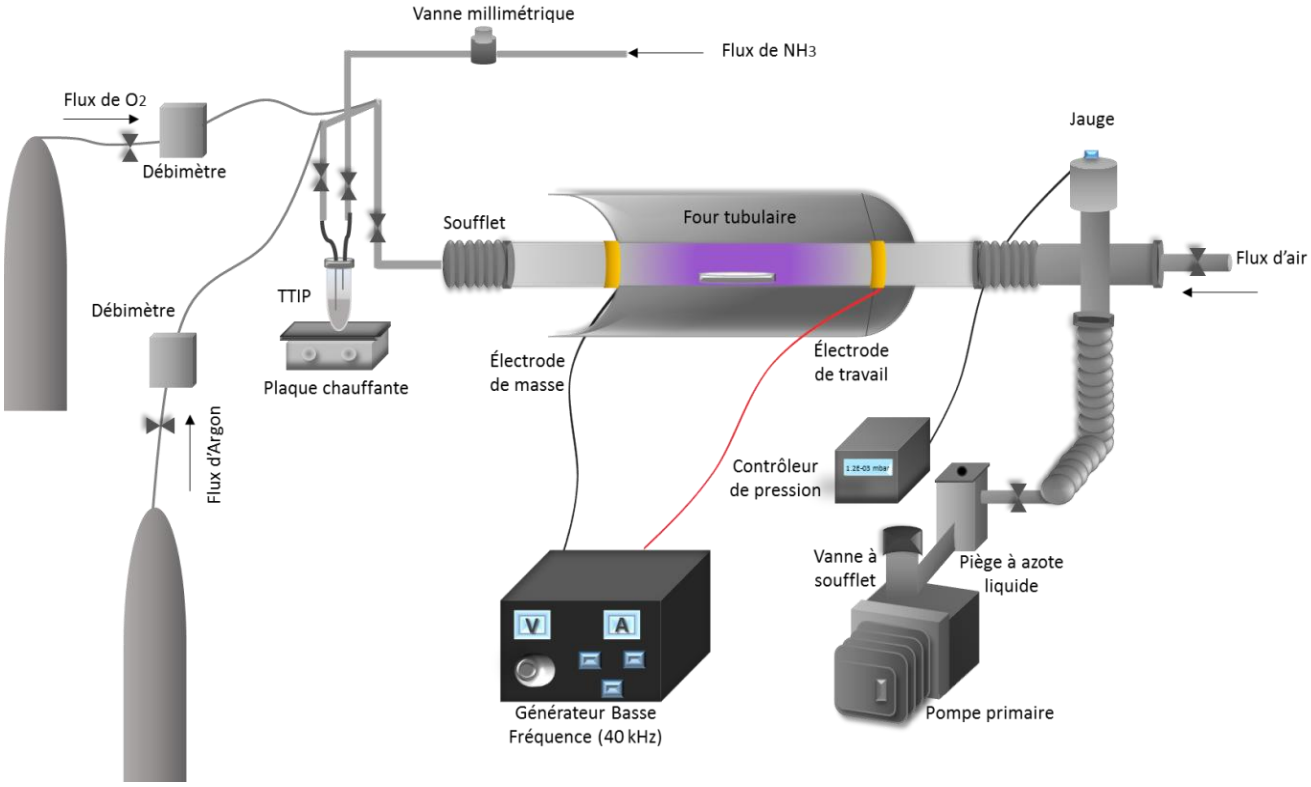

Figure II. 6 : Représentation schématique du réacteur PECVD-Basse Fréquence.

II.1.2.b. Protocole expérimental de dépôt des couches de TiO_2

Cette partie de la procédure expérimentale concerne la description du protocole expérimental adopté pour déposer les couches de TiO_2 par PECVD basse fréquence. Les étapes du dépôt sont décrites par ordre chronologique ci-dessous.

- ***Introduction des substrats dans l'enceinte de dépôt***

Les substrats nettoyés sont introduits (par le biais d'une tige métallique) dans la chambre et maintenus sous vide primaire pendant une nuit (jusqu'à un vide limite de 1,5 Pa). Les substrats sont placés à égale distance entre les deux électrodes, dans la zone centrale du plasma et du four tubulaire (voir **Figure II. 7**), de sorte que la température et la puissance de la décharge électrique soient homogènes et bien contrôlées sur l'ensemble des substrats pendant la phase de dépôt.

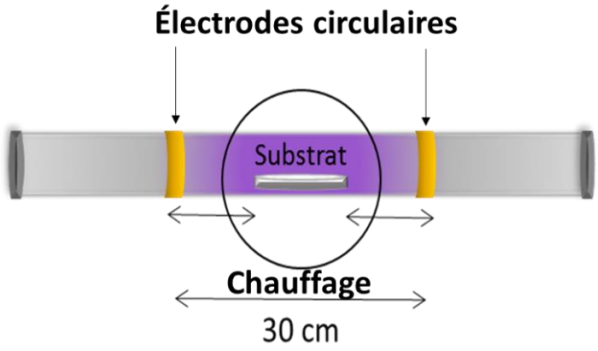

Figure II. 7 : Introduction des substrats de TiO_2 dans la chambre de dépôt.

- ***Système d'introduction du précurseur***

Le précurseur liquide, contenu dans un récipient en pyrex bien hermétique, est chauffé à 80°C par le biais d'un bain d'huile. La ligne transportant les vapeurs du précurseur avec l'argon est elle-même chauffée à 100°C afin d'éviter toute condensation du TTIP, et par conséquent tout risque d'obstruction des canalisations.

- ***Contrôle des pressions partielles des gaz : porteur, oxydant et dopant***

La pression partielle du mélange TTIP-Ar est fixée à 22,5 Pa dans l'enceinte et celle de l'oxygène à une pression partielle de 17 Pa. Ces valeurs de pressions ont été déjà optimisées pour des dépôts de TiO_2 en PECVD radiofréquence au sein de l'équipe [16]. Dans le cas des dépôts avec dopage, trois pressions partielles d'ammoniac de 5 Pa, 10 Pa et 15 Pa ont été testées.

- ***Chauffage des substrats au cours du dépôt***

Concernant le chauffage au cours du dépôt plasma, le four tubulaire est programmé aux valeurs des températures désirées avec une vitesse de chauffage de 5 °C.min^{-1} et une vitesse moyenne de refroidissement de 0,5 °C.min^{-1}.

II.1.2.c. Conditions expérimentales de dépôt

Dans le cadre de notre étude paramétrique, nous avons fait varier la puissance de la décharge plasma et la température de dépôt. Les deux puissances choisies sont 64 W en tant que basse puissance (dans la gamme optimale d'*In-Sun Lee* [215]) et 100 W en tant qu'haute puissance (puissance maximale du générateur à disposition). Les substrats ont été chauffés à quatre températures différentes : 150 °C, 250 °C, 300 °C et 350 °C. Les autres paramètres ont été maintenus constants, en particulier le temps de dépôt fixé à 20 min. Le temps de 20 min, optimisé dans les travaux précédents de l'équipe [16], est jugé adéquat pour la croissance de films d'épaisseurs égales à quelques centaines de nanomètres (voir chapitre III) compatibles avec la mise en œuvre des analyses d'une part et leur usage en tant que photo-anodes d'autre part. Les conditions de dépôt et les références des échantillons correspondants sont résumées dans le **Tableau II. 3.**

Tableau II. 3 : Conditions expérimentales de dépôt de couches de TiO_2 par PECVD-BF.

Référence	Température	P (Ar+TTIP)	P (O_2)	Puissance	Temps
64 W-150	150 °C	22,5 Pa	17 Pa	64 W	20 min
100 W-150	150 °C	22,5 Pa	17 Pa	100 W	20 min
64 W-250	250 °C	22,5 Pa	17 Pa	64 W	20 min
100 W-250	250 °C	22,5 Pa	17 Pa	100 W	20 min
64 W-300	300 °C	22,5 Pa	17 Pa	64 W	20 min
100 W-300	300 °C	22,5 Pa	17 Pa	100 W	20 min
64 W-350	350 °C	22,5 Pa	17 Pa	64 W	20 min
100 W-350	350 °C	22,5 Pa	17 Pa	100 W	20 min

Dans le cas des dépôts avec dopage, des pressions partielles de NH_3 de 5 Pa, 10 Pa et 15 Pa ont été testées.

II.2. Techniques de caractérisation des films minces de TiO_2

Ce paragraphe est consacré à la description des différentes techniques de caractérisation structurales, optiques et fonctionnelles (photo-catalytiques et photo-électrochimiques) des films de TiO_2 synthétisés par PECVD. De par la complémentarité de ces techniques, une étude complète des propriétés des films et de leur activité sous lumière UV-visible est ainsi rendue possible.

II.2.1. Caractérisations structurales des films minces de TiO_2

Les caractérisations structurales des films minces ont concerné la morphologie, l'étude surfacique, le polymorphisme et le squelette des couches. Elles ont fait appel à une dizaine de techniques d'analyse décrites ci-dessous.

II.2.1.a. Diffraction des Rayons X (DRX)

Le dioxyde de titane se présente sous trois polymorphes : l'anatase, le rutile et le brookite. A chacune de ces phases cristallines correspond une empreinte spécifique d'angles de diffraction des Rayons X incidents à l'échantillon.

La **Figure II. 8** représente les diffractogrammes théoriques tirés de fiches références (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards-JCPDS*) [243].

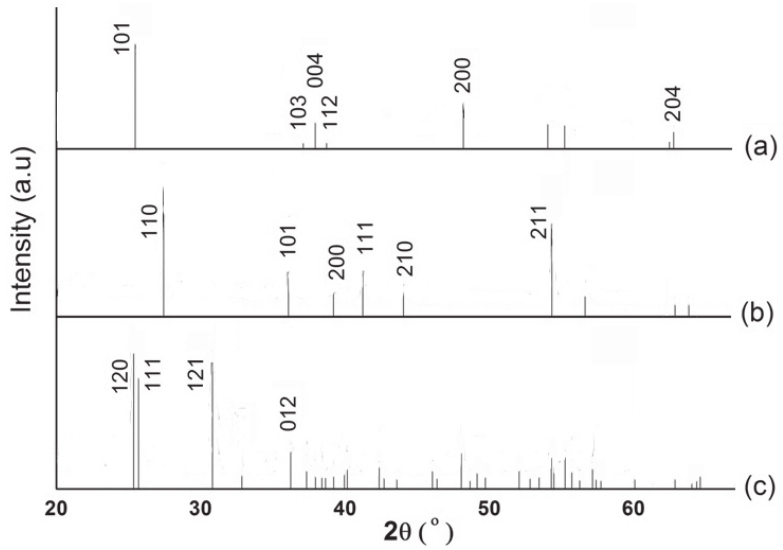

Figure II. 8 : Fiches références (JCPDS) spécifiques au TiO_2 (a) anatase (JCPDS 21-1272), (b) rutile (JCPDS 21-1276) et (c) brookite (JCPDS 29-1360).

Au cours de ces travaux de thèse, la cristallinité des dépôts de TiO_2 sur silicium monocristallin (100) a été évaluée par deux diffractomètres : *Philips Xpert Pan Analytical* à géométrie Bragg-Brentano (IEM, Montpellier-France) et *Bruker D8 Advance* (PRASE, Hadath-Liban). Les deux équipements utilisent une anticathode en cuivre Kα ($\lambda_{CuK\alpha}$ = 1,5405Å).

La taille des cristallites est calculée en utilisant la formule de Debye-Scherrer **(II.12)** [244] :

$$d = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad \textbf{(II.12)}$$

d étant la taille des cristallites, λ=1,5405 Å, k=0,9 (approximation de la forme sphérique des grains), β la largeur à mi-hauteur (valeur convertie du degré en radian) et θ l'angle de diffraction correspondant (en valeur convertie du degré en radian).

A noter que le pic choisi pour les calculs de la taille des cristallites est celui le plus intense, correspondant à l'orientation cristalline majoritaire et appelé par défaut 'pic 100'.

II.2.1.b. Diffraction des Électrons Rétrodiffusés (EBSD)

L'EBSD, de l'anglais 'Electron Backscattered Diffraction Spectroscopy', est couplée à un Microscope Électronique à Balayage (MEB) pour l'étude de la microstructure des composés polycristallins et de la distribution des orientations cristallines au sein du matériau, connue par la texture cristallographique locale. Cette technique permet aussi l'accès à la taille des grains, leur forme et l'orientation cristalline préférentielle de chaque lot.

La grille de détection doit être fluorescente (phosphore dans le cas de notre analyse) pour former les diagrammes EBSD et, à la différence du MEB ordinaire, l'incidence du faisceau est inclinée de 70° par rapport à l'incidence normale à l'échantillon afin de collecter le maximum d'électrons rétrodiffusés [245]. L'analyse des couches minces par EBSD a été effectuée à l'Université de Montpellier sur un appareil du type *Oxford*™ avec une tension d'accélération de 18 kV et une inclinaison de l'incidence d'un angle de 70 °.

II.2.1.c. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourrier (IRTF)

Dans un spectromètre IRTF, le faisceau initial est divisé en deux : l'un dirigé vers un miroir fixe et l'autre vers un miroir mobile. Suivant le déphasage entre ces deux faisceaux, ils se rencontrent au niveau d'un accessoire, l'interféromètre, avec interférences constructive ou destructive. La puissance dépendrait de l'intensité du signal au niveau de cet interféromètre. La Transformée de

Fourrier est une fonction mathématique de conversion du domaine des temps en domaine de fréquences [246]. Dans le cadre de nos travaux, l'analyse IRTF est utilisée pour étudier le type de liaisons formées au sein des matériaux élaborés. Les trois différents modes de mesure en IRTF sont : la transmission, la réflexion et la Réflectance Totale Atténuée (ATR). Les échantillons analysés en transmission doivent être préparés sur des supports transparents aux infrarouges (comme des pastilles de KBr par exemple) alors qu'aucune préparation n'est nécessaire pour les deux autres modes [247]. A noter que le mode IRTF ATR (avec sonde en pointe de diamant) est surtout utilisé pour l'analyse des poudres, des matériaux fibreux et des couches sur verre absorbant parce qu'il ne tient pas compte du substrat mais uniquement des couches superficielles.

Le principe de la technique est basé sur l'absorption d'une longueur d'onde par la molécule qui va dépendre à la fois de la liaison elle-même et de son environnement moléculaire. Suite à une telle absorption, la liaison vibre suivant un mode de vibration spécifique. Ce mode est actif en infrarouge si son moment dipolaire électrique n'est pas nul. Un signal est alors détecté à une fréquence correspondante au mode de vibration et exprimée en nombre d'onde (cm^{-1}) sur le spectre par la conversion suivant l'équation **(II.13)** [248].

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = hc\bar{\nu} \quad \textbf{(II.13)}$$

ν étant la fréquence en (Hz), λ la longueur d'onde en (nm), $\bar{\nu}$ le nombre d'onde en cm^{-1}, E l'énergie incidente en (eV) et c la célérité de la lumière dans le vide (3.10^8 $m.s^{-1}$).

Les modes de vibrations se manifestent par les sous-modes d'élongation (symétrique et asymétrique, variation de la longueur des liaisons avec conservation de l'angle entre elles, notés *stretching*) et de déformation (cisaillement, balancement, torsion et rotation, variation de l'angle entre les liaisons avec conservation de la longueur de celles-ci, notés *bending*). La **Figure II. 9** est une illustration plus claire des modes de vibration possibles pour les molécules en infrarouge.

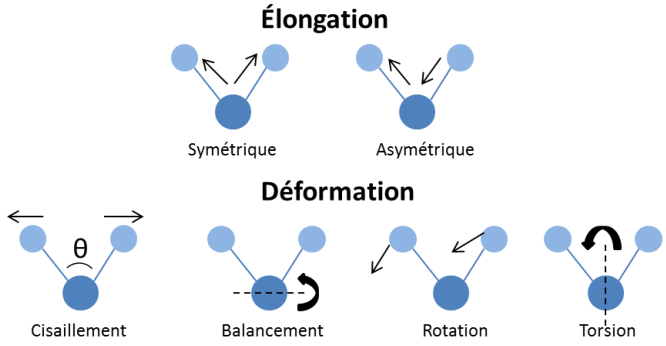

Figure II. 9 : Représentation schématique des modes de vibration des molécules en infrarouge.

Les analyses IRTF des dépôts de TiO_2 sur silicium monocristallin (100) ont été effectuées sur un spectromètre *Nicolet Nexus 710* en mode transmission (IEM, Montpellier-France). La résolution choisie est de 4 cm^{-1} avec 32 balayages pour chaque mesure ainsi qu'une correction atmosphérique CO_2 et H_2O. Le blanc est effectué avant chaque échantillon, sur le silicium vierge (le même que celui utilisé comme substrat du film), pour le soustraire au matériau traversé par le faisceau ($Si+TiO_2$).

La ligne de base des spectres est traitée automatiquement après chaque mesure et les absorbances sont normalisées par rapport aux épaisseurs des différentes couches.

II.2.1.d. Microscopie Électronique à Balayage (MEB) couplée à l'Énergie Dispersive des Rayons X (EDX)

Lors d'une analyse par MEB, un faisceau électronique d'énergie bien définie envoyé par un canon à électrons (électrons primaires) bombarde la partie exposée de l'échantillon. Ceci engendre, par des phénomènes d'interactions électrons-matière, l'extraction de deux types d'électrons : les secondaires et les rétrodiffusés. Une grille, polarisée positivement, est placée devant le détecteur pour attirer les électrons générés [249]. Pourtant, le champ magnétique de cette grille ne peut dévier que les électrons secondaires émis par les couches superficielles de l'échantillon (jusqu'à 10 nm de profondeur), alors que la détection des électrons rétrodiffusés (plus énergétiques) se fait par le biais de la Diffraction d'Électrons Rétrodiffusés (EBSD ou Back Scattered Electron Diffraction) détaillée dans le paragraphe II.2.1.2.

Les échantillons introduits dans la chambre d'analyse (**Figure II. 10**) doivent être dimensionnés (tailles ne dépassant pas 0,5 cm x 0,5 cm), propres, polis (si en section : analyse de la tranche fraîchement coupée) et surtout peu hygroscopiques (sinon l'humidité stockée dans l'échantillon empêche l'établissement du vide dans la chambre de mesure).

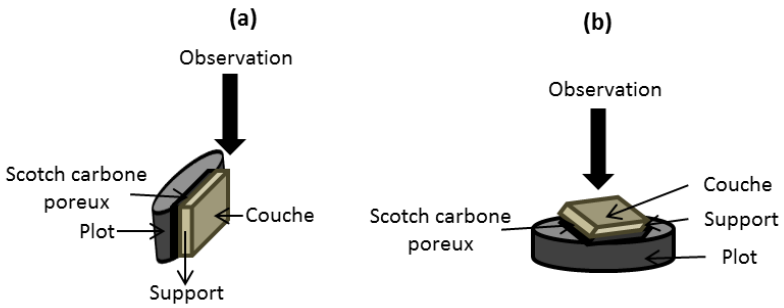

Figure II. 10: Modes d'observation MEB des couches supportées en (a) section et (b) en surface.

Une métallisation préalable par pulvérisation cathodique (du platine dans le présent cas) est nécessaire pour visualiser les couches peu conductrices (comme le cas des films de TiO_2) ou isolantes qui chargent (diélectriques, polymères). Cette étape est indispensable pour collecter le maximum d'électrons et assurer le meilleur rapport signal/bruit. Il est nécessaire de noter que des temps dépassant les minutes dissimulent les détails morphologiques des échantillons (surtout les polymères qui sont très isolants). Ainsi, un bombardement de l'échantillon par un faisceau électronique de plus faible intensité évite le chargement de l'échantillon isolant et limite ou même supprime les temps de métallisation préalable (économie du métal et visualisation de plus de détails morphologiques) [250].

Dans ces travaux de thèse, les morphologies de surface et de sections des films minces ont été examinées par un Microscope Électronique à Balayage (MEB) haute résolution de type *Hitachi S4800* (erreur 10% sur les mesures expérimentales d'épaisseur) (IEM, Montpellier-France). Comme le TiO_2 est une céramique relativement rigide, la cryofracture dans l'azote liquide n'est pas nécessaire. Les échantillons sont découpés avec une pointe en diamant.

Couplée à la Microscopie Électronique à Balayage, l'Énergie Dispersive des Rayons X (EDX) est une technique d'analyse basée sur le bombardement d'une surface par un faisceau électronique accéléré pour collecter son spectre d'émission X situé dans la gamme spectrale de longueurs d'onde comprises entre 0,01 et 10 nm [251].
L'énergie des rayons X analysés est comprise entre 100 eV et 20 keV. C'est une technique d'investigation à la fois quantitative et qualitative de l'échantillon. En effet, l'indexation des valeurs énergétiques des raies d'émission X permet l'identification des éléments chimiques présents dans le matériau (qualitative). L'intensité de ces raies renseigne sur les pourcentages atomiques et massiques de chacun de ces éléments dans l'échantillon. Il est possible aussi, par le biais de l'EDX, d'accéder à la cartographie X de l'échantillon pour évaluer la dispersion des éléments chimiques à la surface du matériau. Les couches minces synthétisées au cours de la thèse ont été analysées par EDX à l'IEM, Montpellier par un appareil *Oxford Instruments* et à l'Université Libanaise par un détecteur *SDDApollo X* couplé à un microscope *Seron Technology*. Les éléments principalement analysés sont le titane (Ti), l'oxygène (O), l'azote (N), le carbone (C) et le silicium (Si) (**Tableau II. 4**) [252].

Tableau II. 4 : Valeurs des énergies EDX des raies Kα des éléments Ti, Si, N, O et C [35].

Élément chimique	Énergie de la raie K_α (keV)
Titane (Ti)	4,508
Silicium (Si)	1,739
Azote (N)	0,392
Oxygène (O)	0,595
Carbone (C)	0,277

II.2.1.e. Ellipsométrie

L'ellipsométrie permet entre autres d'estimer les épaisseurs de couches minces. Le principal avantage qu'elle présente par rapport aux observations de sections par Microscopie Électronique à Balayage (MEB) est la possibilité d'analyse de couches isolantes ou diélectriques sans avoir recours à une métallisation préalable. Un autre point positif de la technique réside dans le fait qu'elle est basée sur une interaction lumière-matière. L'intégrité de l'échantillon est ainsi conservée.

L'unique limitation de la technique est au niveau du support. En effet, les couches minces doivent être supportées sur des substrats suffisamment réfléchissants afin que le faisceau lumineux puisse bien discerner l'interface couche-substrat (**Figure II. 11**). Le meilleur substrat adapté à cette technique est le silicium et les couches minces analysées sont préférablement transparentes [253].

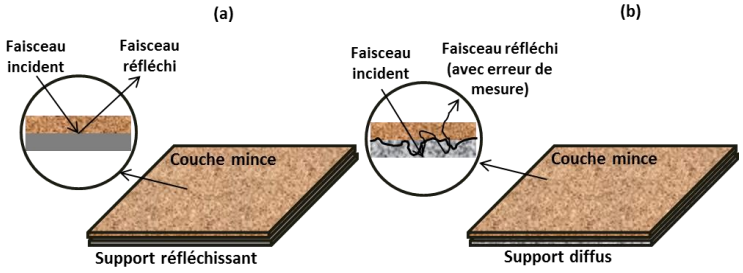

Figure II. 11 : Représentation des modes d'interaction lumière-matière en ellipsométrie sur (a) support réfléchissant et (b) support diffus.

Les caractérisations ellipsométriques ont été effectuées au sein de l'IEM (Montpellier) sur un appareil de type *SemiLab GES5E* poly-longueurs d'onde (250 nm-1000 nm). Le système est équipé d'une cellule environnementale à atmosphère contrôlée imposant une inclinaison de 70 ° du porte-échantillon.

Dans cette technique, un modèle théorique de couche est considéré (basé sur l'approximation de Bruggeman, qui considère une couche de TiO_2 supporté au contact de l'air). Ce modèle est imposé au logiciel qui essaie, par des calculs mathématiques, de rapprocher la théorie imposée au logiciel de l'état réel de la couche interagissant avec le faisceau lumineux. Plus le coefficient de corrélation tend vers 1, plus le modèle imposé coïncide avec l'expérience. Des coefficients de corrélation inférieurs à 0,97 (préférablement à 0,98) indiquent que la structure du film n'est pas correctement simulée.

Afin de faciliter la compréhension du principe de la technique, un exemple de simulation est illustré sur la **Figure II. 12**.

Figure II. 12 : Schématisation du modèle sur lequel est basée l'analyse ellipsométrique des couches minces sur support réfléchissant.

Le support couramment utilisé en ellipsométrie est le silicium monocristallin d'indice de réfraction n_{Si}. Ce dernier est par défaut recouvert d'une couche native de SiO_2 d'indice de réfraction n_{SiO2}. L'exemple d'un dépôt expérimental de deux couches superposées (1) et (2) d'indices respectifs n_1 et n_2 est pris en compte. Par suite, les informations connues sur l'échantillon placé dans l'enceinte de l'analyseur sont : dépôt sur silicium de deux couches (1) et (2) dont nous connaissons le matériau. La mesure peut être effectuée soit sous pression atmosphérique (air) soit sous vide après désorption de l'humidité éventuellement présente à la surface des films. Dans le cadre de nos travaux, les informations tirées de cette analyse sont non seulement l'épaisseur mais aussi l'indice de réfraction. L'appareil est configuré aux logiciels *Winelli II (v2.10.0.3)* et *SOPRA.RD.* Ces derniers effectuent la modélisation de l'échantillon, donnent l'épaisseur de chaque couche, son

indice de réfraction ainsi que sa structure par comparaison à des données de composés références intégrées à la bibliothèque des logiciels.

Cette technique, malgré la complexité de trouver le bon modèle théorique simulant l'échantillon, présente plusieurs avantages tels que la conservation de l'intégrité de l'échantillon, le caractère non destructif (aucune métallisation de la couche n'est nécessaire), les très faibles valeurs d'erreurs sur la mesure et les détails structuraux fournis.

II.2.1.f. Porosimétrie Ellipsométrique à l'éthanol

Plusieurs techniques d'évaluation de la porosimétrie des couches minces existent dans la littérature, entre autres la Réflectométrie des Rayons X (RRX) basée sur l'interaction électrons-matière [254] et les techniques de physisorption notamment l'adsorption-désorption d'azote [19-20] et la porosimétrie au mercure [21-23]. La porosité des couches minces à base de TiO_2 élaborées au cours de la thèse a été évaluée par une technique originale, couplant l'ellipsométrie détaillée dans le paragraphe II.2.1.5 à la porosimétrie par adsorption-désorption de la vapeur saturante d'éthanol absolu ultra-pur [24-26]. L'analyse couplée est effectuée par le biais d'une cellule optique fermée 'fait-maison'. Une mesure ellipsométrique classique (décrite dans le paragraphe II.2.1.5) sous pression atmosphérique est effectuée préalablement au cycle d'adsorption-désorption.

Ensuite, l'enceinte du porte-échantillon est portée sous vide primaire. Afin d'éliminer toute trace d'humidité éventuelle pouvant perturber le cycle d'analyse, le porte-substrat est chauffé jusqu'à 150 °C in situ pendant 20 minutes. Ainsi, toutes les molécules d'eau ou de contamination atmosphérique sont éliminées. Idéalement, la pression dans l'enceinte doit atteindre 0,08-0,1 mbar et la pression de vapeur saturante de l'éthanol absolu (100% sans traces d'eau) doit être indiquée aux alentours de 75 mbar. Puis, l'échantillon est ramené à température ambiante (inférieure à 30 °C), étape un peu longue (environ deux heures) suite à la très basse pression dans l'enceinte. Enfin, un cycle d'adsorption-désorption est lancé.

En porosimétrie, l'évolution de l'indice de réfraction par introduction des vapeurs de l'éthanol est suivie en fonction de P/P_0 (P étant la pression de vapeur en mbar à l'instant t et P_0 la pression saturante de l'éthanol qui vaut 79,4 mbar).

La **Figure II. 13** représente les trois phases du matériau en porosimétrie à l'éthanol [253].

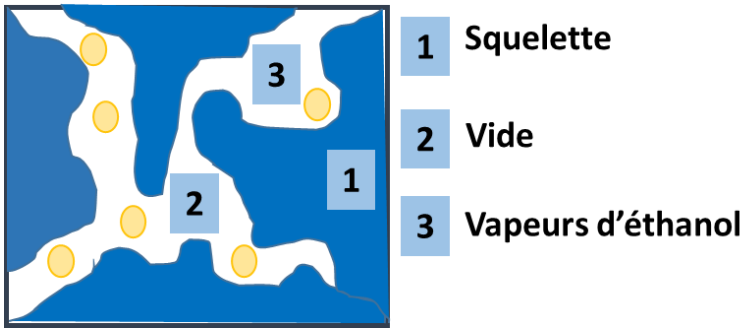

Figure II. 13 : Représentation des trois phases du matériau en porosimétrie (1) le squelette, (2) le vide et (3) les molécules d'éthanol adsorbé.

Le squelette comprend de la porosité fermée alors que la porosité ouverte est celle du vide. Plus les pores sont petits, plus les interactions entre les molécules adsorbées et le squelette sont importantes parce que les vapeurs doivent faire plus d'effort pour y rentrer. C'est pour cette raison qu'en porosimétrie, une molécule à faible moment dipolaire est choisie (ici l'éthanol) afin de minimiser l'orientation de cette dernière et de diminuer les erreurs sur les valeurs mesurées.

L'indice de réfraction de l'air (n_{air} = 1) est inférieur à l'indice de l'éthanol ($n_{éthanol}$ = 1,33). Par suite, une augmentation de l'indice de réfraction par augmentation de la pression de vapeur de l'éthanol signifie que l'air est en train d'être remplacé par l'éthanol. Ce qui prouve l'existence de pores dans le matériau. De plus, la pénétration de l'alcool dans la couche fait gonfler celle-ci pendant le cycle d'adsorption et ce dans le sens opposé au phénomène relatif à la désorption. Une différence entre les deux cycles est un indice de présence de petits pores directement lié au fait que le pompage n'est pas assez puissant pour résorber les vapeurs dans les capillarités.

Enfin, la surface spécifique S_s du matériau est calculée en utilisant l'équation **(II.14)** :

$$S_s = S_m/m \quad \textbf{(II.14)}$$

m étant la masse du matériau poreux et S_m l'aire d'une monocouche donnée en **(II.15)** par :

$$S_m = \sigma.N.n_m \quad \textbf{(II.15)}$$

Avec n_m le nombre de mole d'une monocouche, N le nombre d'Avogadro et σ l'encombrement de la molécule donnée par la physisorption d'Emmett et Brunauer (BET) par **(II.16)** :

$$\sigma = f\,(M/N.\rho)^{2/3} \quad \textbf{(II.16)}$$

Où f est la constante de fraction de pénétration, M la masse molaire de la molécule adsorbée (dans notre cas l'éthanol), et ρ la densité du matériau (le squelette synthétisé).

II.2.1.g. Réflectométrie des Rayons X (RRX)

La Réflectométrie des Rayons X est une technique de mesure utilisée depuis 1950 pour déterminer d'une façon non-destructive, les densités électronique et massique (ρ_e en e.Å^{-3} et ρ_m en g.cm^{-3}), l'épaisseur et les rugosités interfaciales de couches minces, quelle que soit leur nature, cristalline, vitreuse ou même liquide. Nous avons utilisé les couches déposées sur des plaquettes de silicium pour les mesures RRX afin de déterminer plus spécifiquement la densité massique des films de TiO_2.

La **Figure II. 14** représente les données fournies par cette technique d'analyse. Elle donne la variation de la réflectivité en fonction de l'angle incident en degrés (**Figure II. 14 (a)**). Afin de pouvoir calculer les valeurs de densités, il faut dessiner la courbe de la dérivée première de cette réflectivité en fonction de l'angle (**Figure II. 14 (b)**). Le minimum de cette courbe donne la valeur de l'angle critique, noté θ_c, pour lequel la réflexion est totale [262].

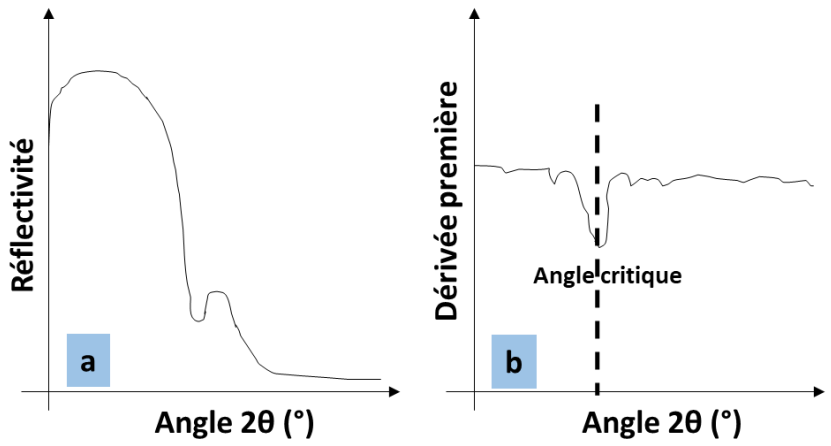

Figure II. 14 : Schématisation des données fournies par la RRX (a) la courbe de réflectivité et (b) la courbe de la dérivée première.

La densité massique ρ_m est calculée à partir de l'équation **(II.17)** :

$$\rho_m = (\pi\Theta_c^2/\lambda^2 N r_0)(\Sigma A_i C_i / \Sigma Z_i C_i) \quad \textbf{(II.17)}$$

Où λ est la longueur d'onde du faisceau incident (λ = 1,54056 Å), N le nombre d'Avogadro, r_0 est le rayon électronique standard (r_0 = 0,0000282 Å), A_i est la masse molaire d'un élément i, C_i l'atomicité de l'élément i et Z_i le numéro atomique de l'élément i.

La densité électronique ρ_e peut être aussi calculée à partir de l'équation **(II.18)** :

$$\rho_e = N\rho_m(\Sigma Z_i C_i / \Sigma A_i C_i) \quad \textbf{(II.18)}$$

Il est nécessaire de convertir toutes les valeurs des angles du degré en radian afin d'ajuster les unités des valeurs calculées.

L'analyse a été effectuée sur un réflectomètre *Siemens/Bruker D5000* avec une anticathode $CuK_{\alpha}(\lambda = 1.54056$ Å) à l'Institut Européen des Membranes de Montpellier.

II.2.1.h. Spectroscopie de Photoélectrons X (XPS)

La Spectroscopie XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) est une technique purement physique basée sur l'effet photo-électrique, en d'autres termes sur l'émission électronique suite à l'absorption de photons (lumière) par le matériau cible [29-30].

L'intérêt de caractériser un matériau par XPS dans notre étude réside dans l'accès à la fois à la composition chimique du matériau (analyse élémentaire quantitative) et aux environnements chimiques des éléments qui y sont présents (degré d'oxydation, charge, coordinence, type de liaison). Il est également possible de déterminer les pourcentages atomiques des atomes de la surface d'un échantillon à partir des intensités correspondantes des pics de photoélectrons.

Cependant, la limite de détection qualitative en XPS (identification d'éléments) ne dépasse généralement pas les 0,3% d'une monocouche, cette dernière étant équivalente à 10^{15} atomes.cm^{-2} [265]. Par suite, elle reste principalement une technique de caractérisation de surface (profondeur d'analyse ≈ 10 nm). Afin d'étendre l'analyse au volume du matériau, certains appareils d'analyse XPS sont dotés de la spécification de détection par érosion de la couche (profilométrie en profondeur). Ceci permet de révéler un profil de concentration ainsi que d'entourage chimique des éléments dans tout le volume du matériau (**Figure II. 15**).

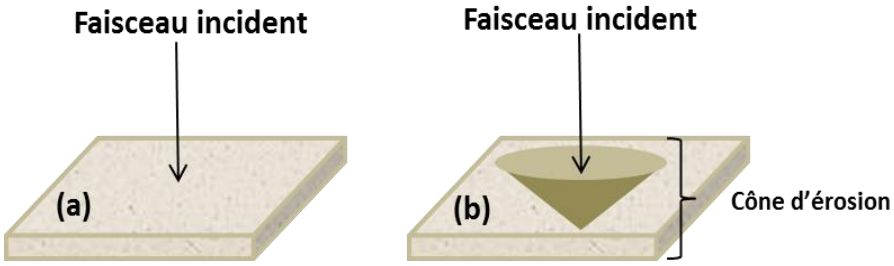

Figure II. 15 : Schématisation de l'analyse XPS en (a) surface et en (b) profondeur.

La **Figure II. 15 (a)** schématise l'analyse surfacique classique par XPS alors que la **Figure II. 15 (b)** représente la profilométrie XPS en profondeur. L'érosion se fait à des intervalles de temps réguliers (secondes) par bombardement avec des atomes inertes lourds d'argon.

La profilométrie XPS a été effectuée à l'*Institut Charles Gerhardt de Montpellier (ICGM)* sur un appareil *Escalab 250* de *Thermo Electron*. La source d'excitation est monochromatique de type Al Kα (1486,6 eV). Le diamètre analysé et la surface érodée font 400 µm et 4 mm^2 respectivement. Les spectres XPS sont calibrés par rapport à l'énergie de liaison C-C (C1s: 284,8 eV). Les paramètres de puissance sont 2 kV et 1 µA. Notons que les analyses ont été effectuées sur les dépôts élaborés sur silicium. Les énergies de liaisons intéressantes dans cette étude sont rapportées dans le **Tableau II. 5.** Les symboles A, B et C pour les énergies de liaison représentent respectivement les pics observées pour chaque liaison.

Tableau II. 5 : Énergies de liaisons des photo-électrons dans les éléments Ti2p, O1s, N1s et C1s.

Élément	Énergie de liaison A	Énergie de liaison B	Énergie de liaison C
Ti2p[266]	462 eV (Ti-O-Ti)	468 eV (Ti adsorption)	----
O1s[266]	533 eV (Ti-O-Ti)	536 eV (O adsorption)	----
N1s[126][267]	396 eV-397 eV (Ti-N)	399 eV-400 eV (Ti-N-O)	> 400 eV (N_2 adsorbé)
C1s[266]	284 eV (C-O)	288 eV (C-C)	----

II.2.1.i. Spectroscopie RAMAN

Comme l'infrarouge, la spectroscopie Raman fait partie des techniques spectroscopiques de vibration moléculaire. Par suite, elle permet d'obtenir à la fois des données quantitatives et qualitatives sur l'échantillon (liaisons et abondance).

L'effet Raman, découvert en 1928 par Raman et Krishnan, se manifeste par un spectre décalé en fréquence (déplacement Raman en nombres d'ondes cm^{-1}) dans la lumière diffusée par un échantillon subissant une incidence lumineuse monochromatique. Le spectre Raman est de très faible intensité et il est compliqué de l'observer à côté de la lumière diffusée sans modifier la fréquence [268].

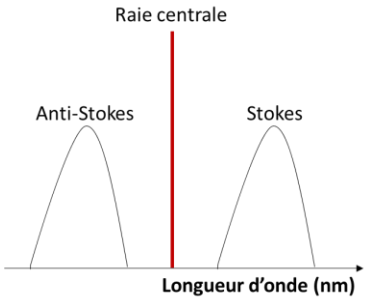

Figure II. 16 : Représentation schématique des raies Raman.

La raie centrale, caractéristique de la diffusion Rayleigh, représente l'énergie du faisceau incident (**Figure II. 16**). En termes de longueur d'onde, le décalage énergétique positif par rapport à cette raie est nommé 'Stokes' alors que le décalage négatif est noté 'anti-Stokes'. Les raies Stokes et anti-Stokes sont symétriques par rapport à la raie de la diffusion Rayleigh.

Les faisceaux monochromatiques couramment utilisés en spectroscopie Raman sont les lasers verts, rouges et infrarouges. Les lasers infrarouges ont l'avantage de pouvoir résoudre les spectres à raies très chevauchées existantes surtout dans les polymères.

Par rapport à l'analyse IRTF, la spectroscopie Raman présente l'avantage de permettre l'analyse d'échantillons hygroscopiques. De plus, en analyse Raman, aucune préparation préalable des échantillons n'est requise, tout type d'échantillon peut être analysé (solide, liquide, gaz, flamme), l'analyse est purement optique non destructive et peut être appliquée à de faibles dimensions d'échantillons.

Au cours de la thèse, les échantillons déposés sur silicium ont été analysés par spectroscopie Raman à la Plateforme de Recherche en Nanosciences et Nanotechnologies (PR2N) à Beyrouth par un appareil *HORIBA Scientific Xplora* (laser vert, 532 nm, 25mW haute résolution).

II.2.1.j. Microscopie à Force Atomique (AFM et C-AFM)

La Microscopie à Force Atomique (AFM) rentre dans la catégorie des analyses à champs de forces, basés sur la mise en relief des forces interatomiques (Van der Waals et électrostatiques) afin de caractériser l'état de surface d'un matériau donné et certaines de ses propriétés physico-chimiques. Dans le cadre de notre étude, l'AFM fournit des informations topographiques des matériaux, avec une résolution élevée pouvant aller jusqu'à la dimension submicrométrique (atomique).

L'appareil AFM est constitué d'un micro-levier mobile équipé d'une pointe très fine (jusqu'à 10 nm de rayon et 10 µm de hauteur) [269]. De telles dimensions sont requises pour pouvoir détecter la topographie de la surface point par point (atome par atome). Les mouvements du levier sont enregistrés grâce au déplacement d'un spot laser sur la grille de détection (quatre photodiodes). Ce déplacement, schématisé et expliqué sur la **Figure II. 17**, est transformé en signal puis en image.

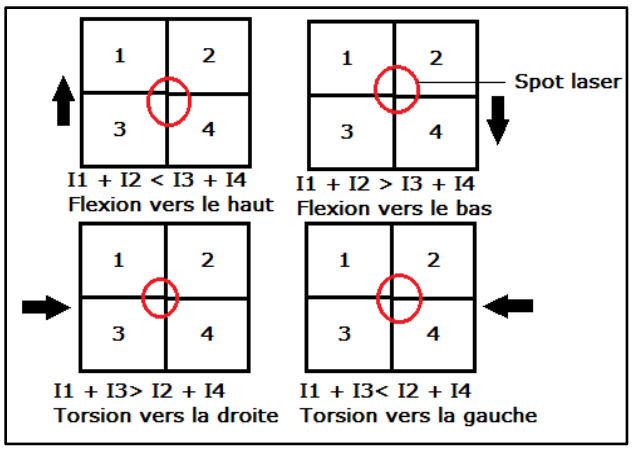

Figure II. 17 : Mouvements du microlevier en fonction de la détection du spot laser.

Le bout de la pointe est un atome de mêmes dimensions que ceux de la surface à analyser. Par suite, d mesure la distance atome de pointe-atome du substrat. Les forces commencent par une attraction électrostatique. Par rapprochement supplémentaire, la pointe entre en contact avec la surface (force de capillarité). Des liaisons faibles bout de pointe-atome surfacique se forment à partir de 5 nm et à une limite de 0,5 nm, les atomes deviennent très rapprochés et les forces répulsives dominent. Trois modes principaux existent en imagerie AFM : le mode contact, le mode résonnant (sans contact) et le mode «tapping» [269]. Le mode contact est surtout utilisé pour des surfaces dures alors que le mode «tapping» est utilisé pour les matériaux mous où la pointe risque de se coller si elle rentre en contact avec la surface de l'échantillon.

Les analyses AFM (dépôts sur silicium et lamelles de verre) au cours de ces travaux de thèse ont été effectuées à la PR2N, Université Libanaise sur un appareil de type *Agilent Technologies® 5500 AFM* en mode contact et les suivis topographiques ont été interprétés par le logiciel *Picoview® SPM Software* intégré à la machine.

Des caractérisations complémentaires pour l'estimation des zones conductrices des films par AFM en mode conductivité (C-AFM) ont été effectuées au sein du LAPLACE, Toulouse. La technique repose sur le même principe que celui précédemment décrit sauf que, de surcroit, le courant généré par l'interaction pointe-surface est aussi mesuré. Le courant est détecté localement sur 5x5 μm^2 et en appliquant une force de 50 nN. La détection est de 100 $nA.V^{-1}$ avec une pointe de type SCM-PtSi (Bruker) S= 79,36 $nm.V^{-1}$ et k= 1,7 $N.m^{-1}$. Les données fournies par cette technique sont le 'skewness' défini par le degré de symétrie de la distribution des aspérités surfaciques (pics et vallées) en surface et le 'kurtosis' défini comme étant le degré de régularité de la distribution des pics et des vallées sur la surface de la couche mince.

II.2.2. Caractérisations optiques des films minces de TiO_2

Les films minces de TiO_2 ont été caractérisés du point de vue de leurs propriétés optiques par spectroscopie UV-visible (complétée du tracé de Tauc) décrite ci-dessous.

II.2.2.a. Spectroscopie UV-Visible-NIR

La spectroscopie UV-Visible-NIR est une technique basée sur la transmission d'un faisceau lumineux, d'intensité initiale I_0, par un matériau le plus souvent solide ou liquide. L'intensité recueillie par le détecteur du spectrophotomètre est I [270], [271].

Le principe de l'analyse se base sur la loi de Lambert-Beer présentée dans l'équation **II.19** :

$$A=\alpha lC=-\log (I/I_0)=-\log (T) \quad \textbf{(II.19)}$$

(Avec A : absorbance du matériau sans unité, α : coefficient d'absorption du matériau solide à une longueur d'onde λ, l : longueur de la cellule de mesure en cm, C : concentration d'espèces en $mol.L^{-1}$, I_0 : intensité incidente et I : intensité transmise, T : transmittance)

Dans ces travaux de thèse, des films minces déposés sur un substrat solide (silicium et disques de verre dense) ont été analysés sur un spectrophotomètre de type *JASCO V-570* (IEM, Montpellier) munie d'une sphère d'intégration. La **Figure II. 18** montre la sphère d'intégration associée au spectrophotomètre pour l'analyse des films.

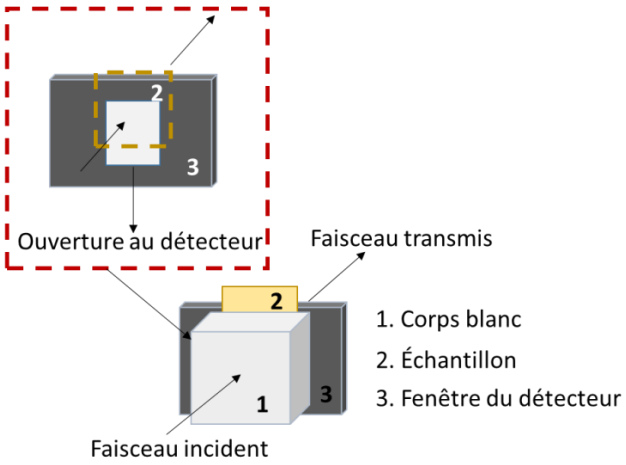

Figure II. 18 : Représentation schématique du système UV-Visible d'analyse de couches minces.

La lampe UV-Visible est chauffée préalablement à chaque analyse. La gamme spectrale d'analyse est fixée entre 250 nm et 600 nm. La vitesse est ajustée sur 'Medium' avec un balayage de 400 $nm.min^{-1}$. Après avoir mesuré et sauvegardé la ligne de base, la mesure est d'abord lancée sur le

corps blanc supposé être transparent au faisceau incident pour ne pas interférer avec le spectre de la couche. L'absorbance du corps blanc doit strictement osciller autour de zéro. Si ce n'est pas le cas, il faut nettoyer le système à l'éthanol puis refaire les mesures. Une fois les conditions fixées, le substrat vierge nettoyé est placé entre le corps blanc et la fenêtre de transmission au détecteur. Son spectre est sauvegardé. Ensuite, l'échantillon est positionné de la même manière que le substrat afin de mesurer son absorbance. Les spectres étant enregistrés, deux possibilités s'offrent alors à nous : soit représenter le spectre d'absorbance du support vierge sur le même graphe que ceux des échantillons, soit soustraire le spectre du substrat. Au cours de ce travail de thèse, les spectres du support et des échantillons sont représentés ur un même graphe.

II.2.2.b. Les Tracés de Tauc

La partie I.2.1. 'Physique des semi-conducteurs' de la revue bibliographique explique l'existence de deux types de gap énergétiques pour les semi-conducteurs : les gaps directs ($\Delta k=0$) et les gaps indirects ($\Delta k \neq 0$).

Les tracés de Tauc sont déduits à partir des spectres UV-Visible ($A=f(\lambda)$) [272]. Ils représentent le coefficient $(\alpha h\nu)^{1/r}$ en fonction de l'énergie ($h\nu$). Le paramètre α désigne le coefficient d'absorption du semi-conducteur (α=Absorbance/Épaisseur) et $h\nu$ est calculé à partir de la relation $E=h\nu=hc/\lambda$. La constante r est révélatrice du type de transition (directe ou indirecte) [273]. Pour un semi-conducteur à gap direct, r=0,5 donc le tracé de Tauc est $(\alpha h\nu)^2=f(h\nu)$ alors que pour un semi-conducteur à gap indirect, r=2 et le tracé est $(\alpha h\nu)^{1/2}=f(h\nu)$.

Dans le cadre de ces travaux de thèse, le polymorphe anatase du TiO_2 est reconnu pour être un semi-conducteur à gap indirect et son tracé de Tauc est donc du type $(\alpha h\nu)^{1/2}=f(h\nu)$.

II.2.3. Caractérisations fonctionnelles des films minces de TiO_2

Les films minces de TiO_2 ont été caractérisés en termes de propriétés photo-catalytiques par le test de Pilkington et de propriétés photo-électrochimiques par Spectroscopie d'Impédance Complexe, Potentiel en Circuit Ouvert, Voltamétries linéaire et cyclique. Ces méthodes d'analyse sont décrites ci-dessous.

II.2.3.a. Test de Pilkington en mode statique

Les propriétés photo-catalytiques des couches de TiO_2 pures et dopées à l'azote ont été étudiées en mode statique par le test de Pilkington (faisant initialement référence à une marque de verre Pilkington Glass, www.pilkington.com). Le principe de ce test est illustré sur la **Figure II. 19.**

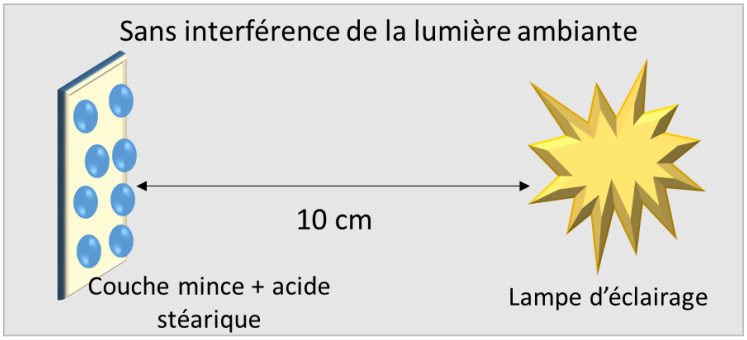

Figure II. 19 : Représentation schématique du test du Pilkington sur les couches de TiO_2 déposées sur silicium.

Une solution d'acide stéarique ($CH_3(CH_2)_{16}COOH$), simulant un polluant organique, de concentration $8{,}8.10^{-3}$ $mol.L^{-1}$ est préparée dans le méthanol [16]. Les couches minces déposées sur silicium, sont immergées dans la solution pendant 5 min. Elles sont ensuite retirées lentement et séchées à l'air libre (environ 30 s). Une couche blanche est alors observée en surface. Les échantillons sont passés d'abord en IRTF avant irradiation. Ensuite, les échantillons sont irradiés pendant des intervalles de 20 min par une lampe située à 10 cm de l'échantillon. A chaque intervalle, l'échantillon est passé en IRTF pour observer l'évolution des pics C-H de l'acide stéarique (2800 cm^{-1}-3000 cm^{-1}). Le système est conservé à l'abri de la lumière ambiante afin d'empêcher les interférences éventuelles.

Les lampes utilisées sont une lampe UV 75 W (gamme 355-365 nm) [16] et une lampe visible filtrée 150 W (gamme supérieure à 400 nm). Les gammes UV sont choisies dans le domaine d'éclairage à semi-conducteurs (300-400 nm).

II.2.3.b. Cellule de caractérisations photo-électrochimiques des films

L'application finale des couches minces à base de TiO_2 est l'intégration dans des systèmes photo-électrochimiques pour la dissociation de l'eau et la production d'hydrogène. Les couches, une fois caractérisées du point de vue propriétés structurales, optiques et fonctionnelles statiques, doivent

en complément être caractérisées d'un point de vue photo-électrochimique afin de pouvoir conclure sur leur aptitude à constituer des photo-anodes compétitives.

A cette fin, le système photo-électrochimique à trois électrodes présenté sur la **Figure II. 20** a été mis en œuvre.

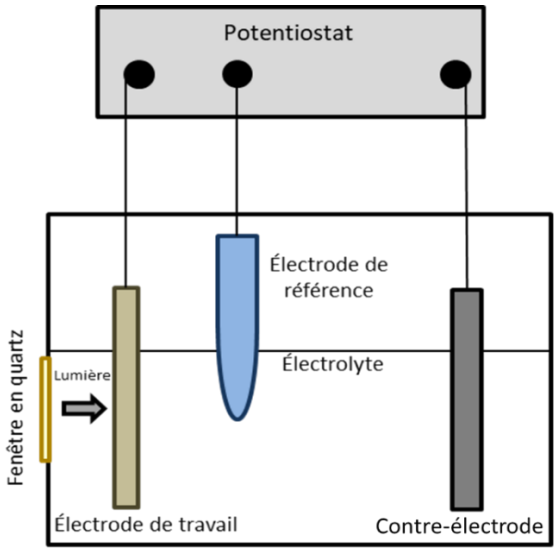

Figure II. 20 : Représentation schématique du montage photo-électrochimique à trois électrodes.

La présence de l'électrode de référence (commerciale Ag/AgCl 3M KCl de *SIAnalytics*®) permet de rapporter tous les potentiels à un potentiel fixe (0,197 V vs. ERH, Électrode Réversible à Hydrogène). L'électrode de travail est l'échantillon de TiO_2 ou N-TiO_2 déposé sur support E-Tek® (disque de 10 mm de diamètre, soit surface active de 0,785 cm^2) alors que la contre-électrode est du carbone vitreux (lame rectangulaire de 0,7 cm x 2 cm). Les dimensions de la contre-électrode sont toujours supérieures à celles de l'électrode de travail pour que ses propriétés ne limitent pas le processus. Les électrodes sont connectées à un potentiostat par des fils d'or (Goodfellow≥99,9% de *Sigma Aldrich*®) pour assurer le contact métallique. Ces fils ne sont pas en contact avec l'électrolyte afin d'éviter l'interférence de leur réponse électrochimique. L'électrolyte, H_2SO_4 0,5 M, est préparé par dilution à partir d'une solution mère 100% H_2SO_4 dans de l'eau MilliQ® ultrapure (18 MΩ de MilliPore®).

Le potentiostat est de type *Solartron*® (analyseur en fréquence, en courant et en potentiel) et les logiciels de traitement des données sont *ZPlot*® *(ZView*®*)* pour l'impédance et *CorrWare*® *(CorrView*®*)* pour la voltamétrie et le potentiel en circuit ouvert.

Les lampes utilisées pour les analyses photo-électrochimiques sont les mêmes que celles du test de Pilkington : UV-A- (75 W, 355 nm-365 nm) et visible filtrée (150 W, $\lambda \geq 400$ nm).

Préalablement à chaque mesure, la solution est dégazée pendant 40 minutes à l'argon afin d'éliminer toute trace d'oxygène dissoute dans la solution. Les mesures sont effectuées en couvrant le système par un film opaque pour empêcher l'interférence de la lumière ambiante. Dans cette cellule, trois techniques de caractérisation fonctionnelles photo-électrochimiques des couches de TiO_2 sont effectuées : la Spectroscopie d'Impédance Électrochimique (SEI), le Potentiel en Circuit Ouvert (OCV de Open Circuit Voltage) et les Voltammétries Cyclique et Linéaire (CV et LV).

II.2.3.c. Spectroscopie d'Impédance Électrochimique (SIE)

La Spectroscopie d'Impédance Électrochimique (SIE) est une technique adaptée à l'étude des interfaces électrodes-électrolyte [274].

Au cours de ces travaux de thèse, sur un analyseur en fréquence associé au *Solartron*™ d'analyses de voltamétries, un signal en tension alternatif sinusoïdal est appliqué au système électrochimique avec une moyenne de 0 V et une amplitude (AC) de 10 mV, sur la gamme de fréquence 0,02 Hz - 10^5 Hz. Parallèlement le signal correspondant en intensité est recueilli. Pour chaque fréquence, le couple de valeurs courant-tension est relié par une impédance complexe. Les résultats de cette analyse sont généralement représentés par un diagramme de Nyquist (**Figure II. 22**) qui représente l'évolution de l'opposé de la partie imaginaire de l'impédance complexe en fonction de la partie réelle de l'impédance complexe sur l'ensemble de la gamme de fréquences.

Les couples de valeurs obtenues courant-tension doivent être ajustées et simulées selon un circuit équivalent qui modélise le système électrochimique. Dans le cas de cette étude, les spectres SIE sont ajustés suivant le circuit équivalent de Randles (**Figure II. 21**) [275].

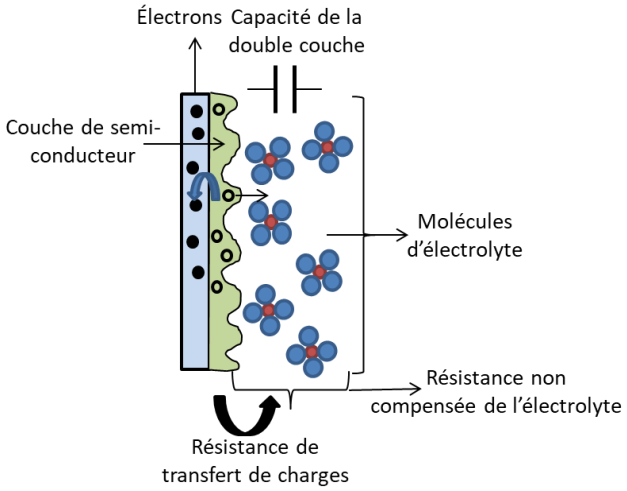

Figure II. 21 : Représentation schématique du modèle de circuit équivalent de Randles.

Les charges de surface (trous) diffusent de la couche de TiO_2 (type n) activée vers la solution pendant que les électrons traversent le support carboné vers le circuit externe.

Ceci crée une double couche de diffusion à la surface de l'électrode où la concentration de charges est plus élevée que celle dans l'électrolyte liquide (gradient de concentration). Cette double couche de diffusion est simulée par un condensateur planaire de capacité C, en parallèle avec la résistance de transfert de charge (R_{ct}). Ces deux éléments (R_{ct} et C) sont tous les deux en série avec la contribution de l'électrolyte R_s (estimée à partir du décalage de la courbe d'impédance par rapport au zéro de l'axe de la composante réelle de l'impédance Z, **Figure II. 22**).

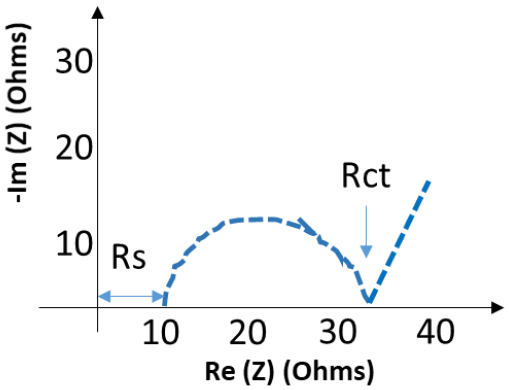

Figure II. 22 : Schématisation d'une courbe de SEI obtenue en mode balayage de fréquences (diagramme de Nyquist).

Dans cette étude, le paramètre majeur tiré de la courbe de SEI est la résistance de transfert de charge à l'interface électrode-électrolyte. Elle permet de renseigner sur l'évolution de la mobilité de porteurs de charge suite à l'irradiation.

II.2.3.d. Potentiel en Circuit Ouvert (OCV)

Par définition, le Potentiel en Circuit Ouvert d'un système photo-électrochimique est le potentiel d'équilibre sans appliquer de courant extérieur. Selon la référence [276], lorsque la surface semi-conductrice est en contact avec l'électrolyte liquide, une jonction est formée. Suivant le type de semi-conducteur (n ou p), la déplétion des bandes à l'interface électrode-électrolyte est différente. Le Potentiel en Circuit Ouvert est donc une technique qui permet de confirmer le type du semi-conducteur synthétisé.

La lampe est stabilisée pendant 30 min avant de lancer la mesure de l'OCV. La durée de l'étude est fixée à 800 s. La lampe reste allumée jusqu'à 100 s puis elle est éteinte. A 500 s, la lampe

est allumée à nouveau jusqu'à 800 s. Les tests sont effectués sous UV ou sous lumière visible afin d'étudier l'effet du dopage sur l'amélioration de l'activité photo-électrochimique des couches de TiO_2.

II.2.3.e. Voltammétries Linéaire et Cycliques (LV et CV)

La voltammétrie cyclique repose sur l'application, d'une façon répétitive à l'électrode de travail, d'une tension E variant linéairement dans le temps entre deux bornes de potentiel. Les courbes intensité-potentiel ainsi enregistrées sont appelées voltammogrammes [277].

Plusieurs informations peuvent être tirées d'un voltammogramme cyclique comme la surface réelle de l'électrode, les paramètres des réactions électrochimiques (dans le cadre de ces travaux de thèse : l'évolution de l'oxygène et de la production d'hydrogène) et les coefficients de transfert dans le système. De plus, la voltammétrie cyclique peut donner une idée sur la stabilité de l'électrode après plusieurs cycles intensité-potentiel.

Au cours des présents travaux de thèse, trois cycles de voltammogrammes cycliques ont été enregistrés à une vitesse de balayage de 5 $mV.s^{-1}$ entre 0 V et 1 V par rapport à l'électrode de référence Ag/AgCl (3M KCl). Les analyses ont été effectuées dans le noir, sous UV et visible.

Parallèlement, la voltammétrie linéaire permet d'estimer à partir de quel potentiel une réaction électrochimique débute [278]. En prenant comme référence le potentiel théorique (soit de l'oxydation de l'eau en oxygène soit de la réduction des protons en hydrogène), plus la réaction débute à un bas potentiel, plus l'électrode est efficace.

Dans ce travail, la voltammétrie linéaire a été effectuée à une vitesse de balayage de 1 $mV.s^{-1}$ dans le noir, sous UV et sous visible. La gamme de potentiel est choisie de 0 V à 2 V parce que le support en carbone poreux se dégrade au-delà de 2 V.

Conclusions

Des couches photo-actives de TiO_2 dopées ou non à l'azote ont été synthétisées dans un réacteur PECVD de type capacitif lié à un générateur de basse fréquence. Le précurseur est le Tétra-Isopropoxyde de Titane (TTIP) chauffé à 80 °C dans un bain d'huile. Le gaz vecteur diluant est l'argon (pression partielle du mélange argon + TTIP égal à 22,5 Pa), le gaz oxydant est l'oxygène (17 Pa) et le gaz dopant est l'ammoniac (pressions partielles variables égales à 5 Pa, 10 Pa et 15 Pa). Outre le taux d'agent dopant (propre aux synthèses des couches dopées), les paramètres

PECVD dont l'effet sur les propriétés des couches minces a été étudié sont la puissance de la décharge contrôlée à 64 W ou 100 W et la température du substrat variant dans la gamme 150 – 350 °C. Par la suite, les couches élaborées sur différents substrats convenablement choisis ont été caractérisées par plusieurs techniques structurales, optiques, photo-catalytiques et photo-électrochimiques, présentées dans ce chapitre.

Dans la suite de ce manuscrit, l'utilisation conjointe de l'ensemble de ces analyses est envisagée afin d'établir des corrélations entre les paramètres d'élaboration plasma et les différentes propriétés des films élaborés.

Chapitre III : Optimisation des conditions de dépôts par PECVD basse fréquence des films minces de TiO_2 non dopés

L'optimisation perturbe l'évolution.
Tout doit être construit de haut en bas, sauf la première fois.
La simplicité ne précède pas la complexité, mais la suit.
Alan Pertis

Introduction

L'élaboration de la couche photo-anodique de TiO_2 passe par une étape d'optimisation des conditions de dépôt par procédé PECVD basse fréquence. L'étape d'optimisation est nécessaire car le réacteur envisagé pour ces travaux de thèse a été initialement conçu et précédemment utilisé dans des contextes différents (dépôts siliciques ou traitements de surface) [217]. Elle se justifie d'autant plus qu'aucune synthèse de couches minces de type TiO_2 dans cette gamme de fréquences n'a été mentionnée dans la littérature à ce jour. Un état de l'art a été établi dans la partie bibliographique sur les divers procédés physico-chimiques de synthèse du TiO_2. En particulier, les conditions de dépôt de ce semi-conducteur dans un réacteur en décharge radiofréquence ont été optimisées dans des travaux précédents de l'équipe (thèse de *Ming Zhou,* 2015) [16], qui ont mis en évidence des conditions optimales de synthèse, point de départ des présents travaux. Par transition de la radiofréquence à la basse fréquence, les caractéristiques de la décharge plasma sont modifiées. Ces modifications impactent des changements dans les propriétés structurales et fonctionnelles des couches de TiO_2 obtenues. Le principal objectif de ce chapitre est d'étudier l'influence de la puissance de la décharge plasma et de la température de dépôt sur les propriétés des films de TiO_2 non dopés afin d'aboutir à des conditions de synthèse optimales, c'est-à-dire permettant l'obtention de films homogènes, cristallisés et de photo-activité compétitive dans l'UV. Ce chapitre, qui présente des caractérisations microstructurales, physico-chimiques et fonctionnelles sur les couches TiO_2 élaborées sur silicium, comprend cinq parties.

La première partie traite de l'effet de la température de dépôt sur la cristallinité et sur la morphologie des couches de TiO_2 en PECVD basse fréquence. La deuxième partie concerne la physico-chimie et la composition des couches de TiO_2. Dans la troisième partie, l'évolution des propriétés optiques des couches en fonction de la température de dépôt est présentée. La quatrième partie expose les rendements photo-catalytiques des films de TiO_2 dans le domaine des UV. Enfin la cinquième partie s'intéresse à la stabilité chimique des couches optimisées dans des conditions d'immersion dans un électrolyte acide.

III.1. Cristallinité des films de TiO_2 non dopés

Dans le but de suivre la cristallisation des films par augmentation de la température de dépôt, les diffractogrammes de Rayons X (DRX), accompagnés des clichés MEB des huit couches (dont les paramètres de synthèse ont été présentés dans le Chapitre II, **Tableau II.3**) sur substrat silicium

dense, sont représentés sur les **Figure III. 1** (dépôts réalisés à 64 W) et **Figure III. 2** (dépôts réalisés à 100 W). Les pics du TiO_2 anatase sont indexés avec des étoiles alors que le reste des pics est relatif au substrat de silicium (dans certains cas sondé par le faisceau incident du fait de la taille et de la position de l'échantillon sur le porte-substrat, comme rapporté dans les travaux précédents de l'équipe [16]).

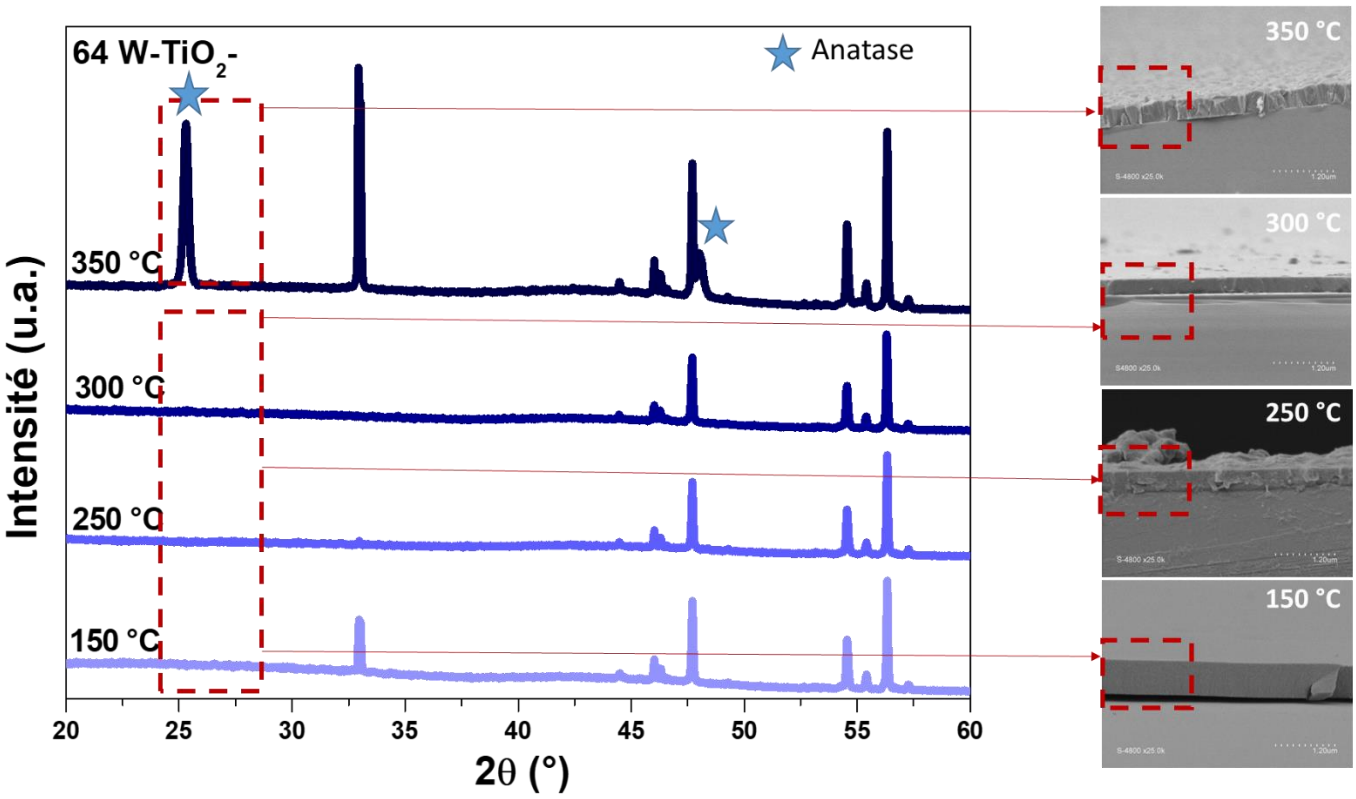

Figure III. 1 : Diffractogrammes DRX et sections MEB des couches de TiO_2 sur Si déposées à 64 W et 150 °C, 250 °C, 300 °C et 350 °C.

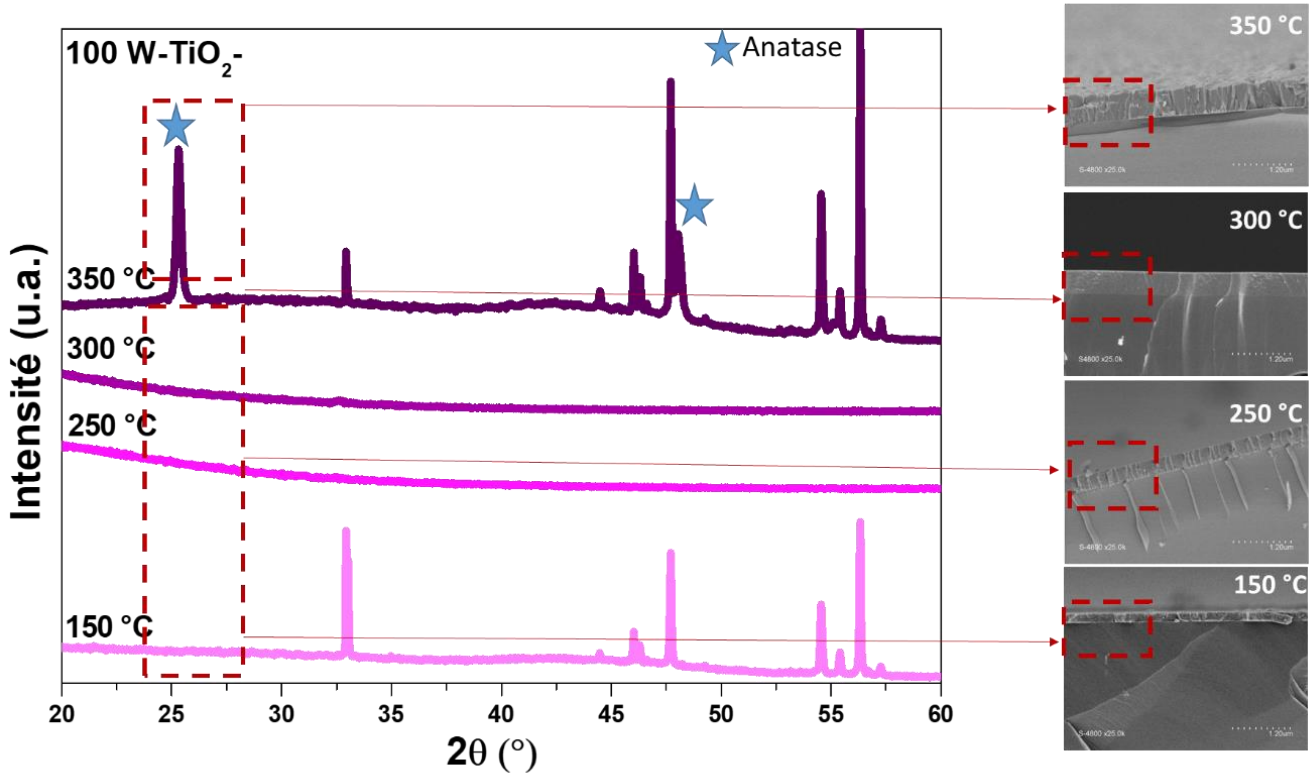

Figure III. 2 : Diffractogrammes DRX et sections MEB des couches de TiO_2 sur Si déposées à 100 W et 150 °C, 250 °C, 300 °C et 350 °C.

Les diffractogrammes DRX des films déposés à 150 °C, 250 °C et 300 °C aux deux puissances plasma sont dépourvus de pics attribués à la phase anatase du TiO_2. Par contre, à 350 °C, le pic (101) de l'anatase apparaît pour une valeur de $2\theta = 25,3$ °. Ceci prouve que, par PECVD basse fréquence, il est possible d'obtenir des cristaux orientés (101) à une température aussi faible que 350 °C. Les pics (101) à 64 W et à 100 W sont intenses et fins ce qui démontre qu'à une température de 350 °C, l'énergie thermique produite est suffisante pour dissocier le TTIP et déposer, en présence d'oxygène, un film à structure ordonnée sur le substrat. Dans les précédents travaux de l'équipe qui utilisaient une décharge de type radio-fréquence (13,56 MHz, 65 W), le film déposé à 350°C était amorphe et la cristallisation n'était atteinte que suite à un post-traitement thermique de 5h à 300 °C [17]. Dans ces travaux, à basse fréquence, la cristallisation du film se fait directement au cours du dépôt à 350 °C sans post-recuit. Afin de mettre en évidence la transition de phase entre 300 °C et 350 °C, les diffractogrammes représentés sur la **Figure III. 3** montrent une comparaison, pour le pic le plus intense (101), entre les échantillons déposés à 300

et 350°C, et ces mêmes échantillons ayant subi un recuit de 1h à 400°C et sous air au sein du même réacteur, après le dépôt.

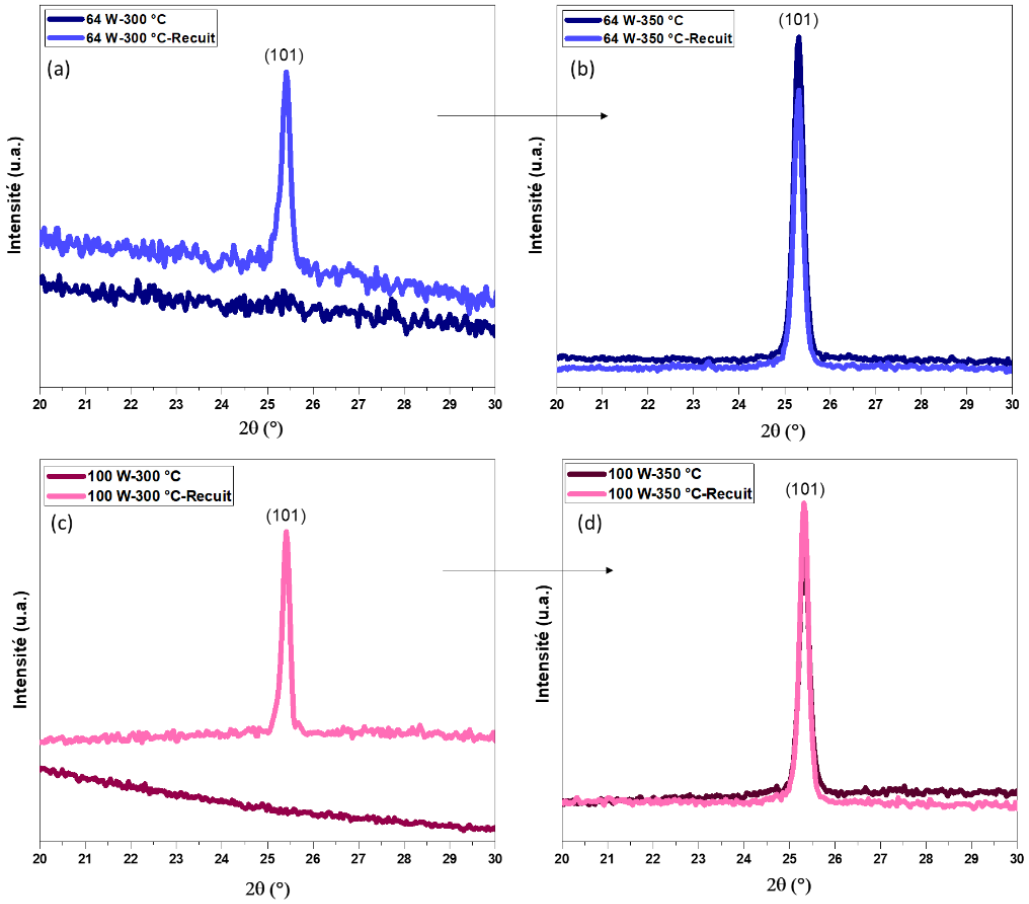

Figure III. 3 : Diffractogrammes DRX représentant le pic (101) des films de TiO_2 non recuits et recuits déposés sur un substrat de Si à 64 W (a) 300 °C, (b) 350 °C et à 100 W (c) 300 °C et (d) 350 °C.

Les films déposés à 300 °C sont amorphes mais cristallisent après recuit à 400 °C. Les films déposés à 350°C sont cristallins sans ou avec post-recuit. D'ailleurs, les diffractogrammes des films déposés à 350 °C non recuits et recuits sont strictement identiques. Ceci confirme la cristallisation in situ, au cours du dépôt, des films à une température de 350 °C. Ce résultat est intéressant car il est la preuve que des couches bien cristallisées, orientées en (101), peuvent être élaborées en une seule étape et sans avoir à trop chauffer d'éventuels substrats thermosensibles. Après l'étape du recuit thermique, le calcul des tailles des cristallites par l'équation de Debye-Scherrer montre des valeurs de 35 nm et 40 nm à 300 °C respectivement à 64 W et à 100 W, et des valeurs de 31 nm et 34 nm à 350 °C à ces deux mêmes puissances respectives. La légère variation

de la taille des cristallites entre 300 °C et 350 °C est un indice de l'amélioration de l'ordre et d'une meilleure cristallinité des films avec l'augmentation de la température [279]. De plus, les cristallites à 100 W sont légèrement plus grosses que celles à 64 W du fait qu'à 100 W, la fragmentation du précurseur est plus homogène et les cristallites croissent plus rapidement à la surface du substrat.

III.2. Investigation de l'orientation des grains par EBSD

Les diffractogrammes des Rayons X des échantillons déposés à 350 °C, que ce soit à 64 W ou à 100 W, présentent une orientation des grains qui se manifeste par un pic intense à $2\theta = 25{,}33$ °. Afin de compléter l'étude sur la cristallinité, les films minces ont été analysés par EBSD. La **Figure III. 4** présente les clichés de surface des couches à 350 °C, 64 W et 100 W.

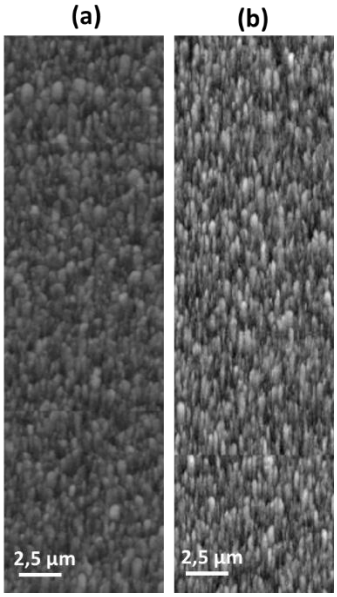

Figure III. 4 : Images de contraste de bandes des couches de TiO_2 déposés à 350 °C et (a) 64 W ou (b) 100 W.

Nous remarquons que dans les deux cas de puissance, la couche présente un relief rugueux dû à la croissance colonnaire des cristaux. A 64 W (**Figure III. 4 (a)**), les aspérités de surface sont plus agglomérées qu'à 100 W (**Figure III. 4 (b)**). Ceci se justifie par le fait qu'à 64 W, le précurseur est moins fragmenté, un phénomène susceptible d'engendrer une agglomération surfacique.

Pour une fréquence d'acquisition de 38,56 Hz à 64 W, l'analyse révèle un pourcentage de 57,29 % de points pour lesquels le système trouve une solution, c'est-à-dire réussit à indexer la phase analysée avec le modèle théorique de TiO_2 (inclus dans le système d'analyse) à la couche analysée.

A 100 W, le pourcentage détecté de TiO_2 est de 52,93 % pour une fréquence d'acquisition de 31,41 Hz. Déjà à des fréquences d'acquisition faibles, le taux de points indexés correctement dépasse les 50 % ce qui révèle la bonne qualité de l'analyse sur ces couches.

Une information importante sur le désordre et la désorientation des grains au niveau de la couche est donnée par le MAD (Mean Angle Deviation). Plus le MAD est faible (idéalement inférieur à 1,2), moins de désorientations existent dans la couche. La valeur moyenne du MAD dans le cas de la couche préparée à 64 W, 350 °C est de 0,73, alors que celle de la couche déposée à 100 W est de 0,63, deux valeurs faibles et inférieures au seuil de 1,2 ce qui indique que les grains de la couche déposée à 350 °C sont bien ordonnés. Le TiO_2 analysé est tétragonal et les valeurs des paramètres de maille sont a=b=3,78 Å et c=9,5 Å.

Dans les figures d'inversion de pôles (**Figure III. 5**), une orientation des grains dans le plan Z est marquée par une couleur verte dispersée et dominante sur toute la couche. Ceci confirme les valeurs faibles du MAD calculées à 64 W et 100 W.

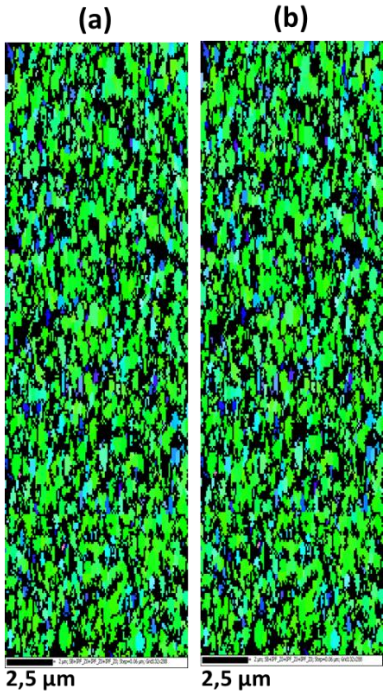

Figure III. 5 : Figures d'inversion de pôle (IFP-Z) des couches déposées à 350 °C et (a) 64 W ou (b) 100 W.

En résumé, les couches déposées sur silicium à 350 °C à une puissance de 64 W ou 100 W présentent une structure cristalline similaire, plus prononcée à 100 W, avec une orientation dans la direction Z du plan. Ce résultat est corrélable avec les observations de la phase anatase du TiO_2

en DRX. Les aires de grains (0,056 μm^2 pour 64 W et 0,055 μm^2 pour 100 W) sont similaires dans les deux cas suggérant une croissance plutôt en 3D que dans le plan de la couche.

III.3. Morphologie des films de TiO_2 non dopés

La **Figure III. 6** représente les morphologies MEB en section des couches de TiO_2 déposées à 64 W, aux températures de dépôt 150 °C, 250 °C, 300 °C et 350 °C sur un temps de dépôt de 20 min ; de même pour la **Figure III. 7** mais pour les dépôts préparés à 100 W.

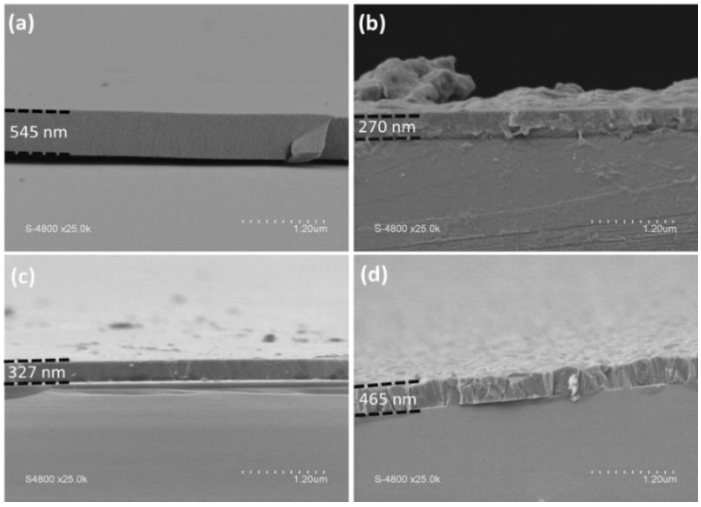

Figure III. 6 : Clichés MEB en section des couches de TiO_2 déposées à 64 W sur silicium à (a) 150 °C, (b) 250 °C, (c) 300 °C et (d) 350 °C.

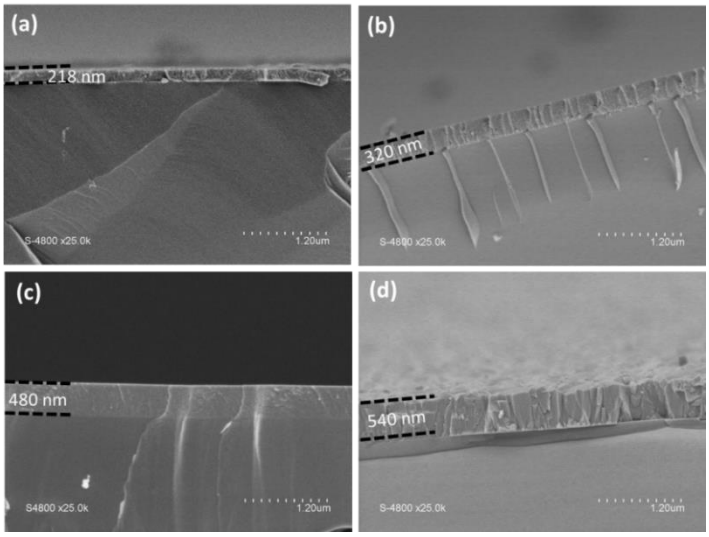

Figure III. 7 : Clichés MEB en section des couches de TiO_2 déposées à 100 W sur silicium à (a) 150 °C, (b) 250 °C, (c) 300 °C et (d) 350 °C.

Par observation des clichés MEB des deux figures, nous remarquons que les épaisseurs des couches sont dans la gamme 218 – 545 nm, épaisseurs jugés adéquates pour l'application de ces couches en tant que photo-anodes. Nous remarquons également que la morphologie des films passe du compact à basse température (≤ 300 °C) au colonnaire à 350°C, pour les deux puissances.

De plus, les couches minces sont bien adhérentes aux différents supports et présentent une structure rigide face à la coupure même sans cryofracture à l'azote liquide. Macroscopiquement, les couches de TiO_2 synthétisées aux différentes températures présentent le même aspect et sont toutes solides. Une photographie à taille réelle d'une couche PECVD de TiO_2 sur silicium est présentée sur la **Figure III. 8**. La couche présente une seule couleur au centre alors que les bords sont caractérisés par un gradient de couleur entre le rouge et le vert. Ceci indique que le dépôt est bien homogène en épaisseur sur une bonne surface du support en son centre (sur une surface de 1,5 cm x 1,5 cm) alors que sur les variations d'épaisseur sur les côtés sont probablement dues à la courbure du tube de la chambre de dépôt.

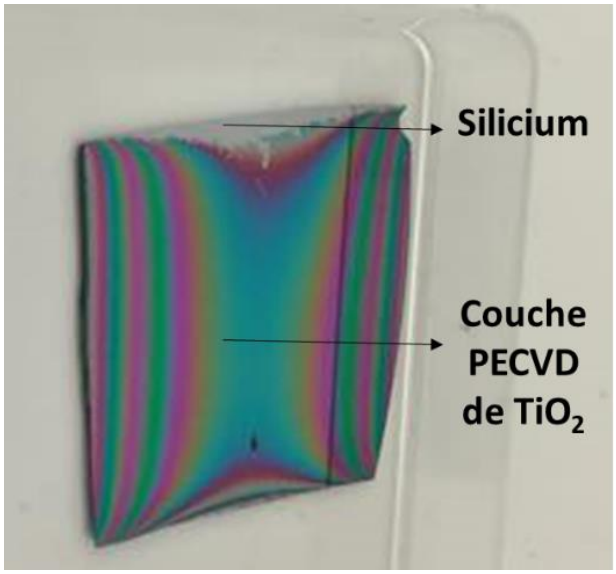

Figure III. 8 : Photographie d'une couche PECVD de TiO_2 sur support en silicium.

La **Figure III. 9** représente la vitesse de dépôt des couches sur silicium (rapport entre l'épaisseur de la couche mesurée au MEB et le temps de dépôt de 20 min) en fonction de la température du substrat aux deux puissances de décharge plasma.

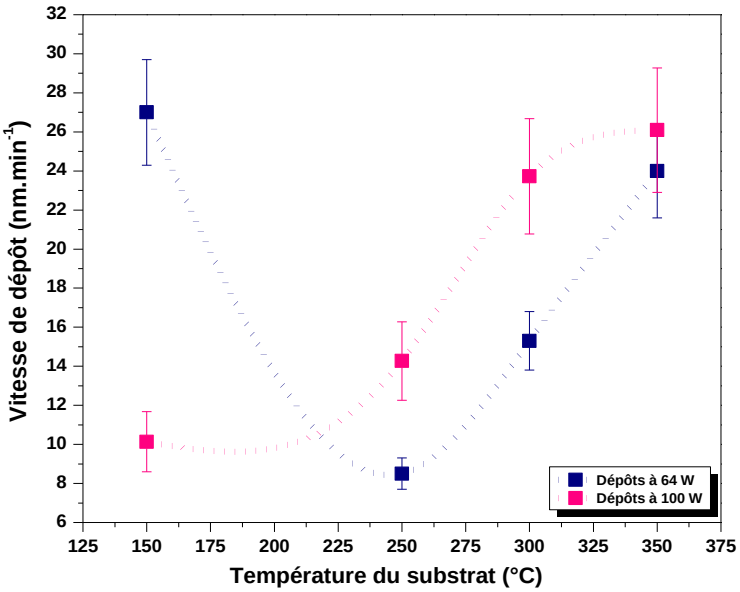

Figure III. 9 : Évolution de la vitesse de croissance en fonction de la température du substrat pour les échantillons déposés sur Si à 64 W et à 100 W.

A une puissance plasma de 64 W, le transfert de masse vers la surface du substrat est plus rapide que la création d'espèces réactives, à l'inverse de ce qui se passe à 100 W où le précurseur est plus fragmenté. Ceci explique pourquoi, à 150 °C, le film croît plus vite à 64 W qu'à 100 W.

A 250 °C, la diminution de la vitesse de dépôt observée à 64 W est due à la limitation de la croissance du film par les réactions homogènes en volume comme expliqué par *In-Sun Lee et al.* [215]. Nos observations à 64 W, 250 °C sont en accord avec le fait que la probabilité des réactions entre les espèces réactives (contribuant à la croissance du film, une fois que les réactifs ont été transférés à la surface) augmente en passant de 150 °C à 250 °C. Ces réactions deviennent dominantes surtout à 64 W où le degré de dissociation du précurseur est faible. Ceci n'est pas le cas du film déposé à 100 W où il y a suffisamment d'espèces réactives créées en phase gazeuse ; l'effet des réactions homogènes est alors compensé et la croissance du film se poursuit quand même. Au-dessus de 250 °C, la vitesse de dépôt augmente pour les films préparés aux deux puissances plasma. Ce phénomène est dû à la cristallisation progressive du film observée sur les diffractogrammes DRX des **Figure III. 1** et **Figure III. 2**. Dans cette gamme de température de dépôt, nous remarquons que la vitesse de dépôt à 100 W est plus grande que celle à 64 W. En effet, à mesure que la température augmente, des réactions homogènes indésirables s'accentuent. Dans

un tel cas, si la puissance de la décharge plasma n'est pas suffisante pour fragmenter plus de précurseur et créer de nouvelles espèces réactives, le transfert à la surface du substrat devient plus difficile. Ce phénomène limite la croissance du film sur le substrat par carence en espèces réactives. Ceci explique le fait qu'à 64 W, au-delà de 250 °C, la vitesse de croissance est inférieure à celle observée à 100 W.

Plus précisément, la croissance d'un matériau PECVD est contrôlée par quatre mécanismes successifs : la création d'espèces réactives en phase gazeuse, le transfert de masse de ces espèces à la surface du substrat, l'adsorption de ces espèces et leur recombinaison en surface. En outre, des réactions homogènes indésirables, c'est-à-dire des réactions entre des espèces réactives en phase gazeuse, peuvent se produire. Ceci provoque une diminution de la vitesse de dépôt et la formation de poudre par nucléation sur les parois du réacteur plasma. Ces réactions homogènes peuvent être provoquées par un excès d'espèces réactives dans la chambre de dépôt augmentant ainsi la probabilité de collisions au sein du plasma. Afin d'éviter de telles réactions et assurer un taux de croissance notable du film, la pression partielle du précurseur doit être ajustée à une valeur optimale. Dans cette étude et pour toutes les couches minces synthétisées, le choix de 22,5 Pa comme pression partielle du mélange (TTIP + Ar), optimisée par notre équipe au cours des travaux de *Zhou et al.* [16], a été fait en tenant compte de ces considérations.

III.4. Composition chimique et microstructure des couches de TiO_2 non dopées

- ***Faisabilité d'un dépôt de TiO_2 à partir d'un précurseur organique (TTIP)***

Dans le but d'étudier l'influence des conditions de préparation sur la structure chimique des couches minces de TiO_2, les échantillons ont été analysés par spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourrier (IRTF) en mode transmission, le support en silicium constituant le blanc. Les spectres des dépôts ont été normalisés en fonction de l'épaisseur. En premier lieu, la **Figure III. 10** montre les spectres des couches déposées sur silicium à 64 W et à 100 W aux deux températures extrêmes 150 °C et 350 °C, comparés à celui du précurseur. L'intérêt d'une telle figure est d'observer la faisabilité ou non de préparation d'une couche de TiO_2 dans le réacteur PECVD basse fréquence par dissociation d'un précurseur organique comme le TTIP.

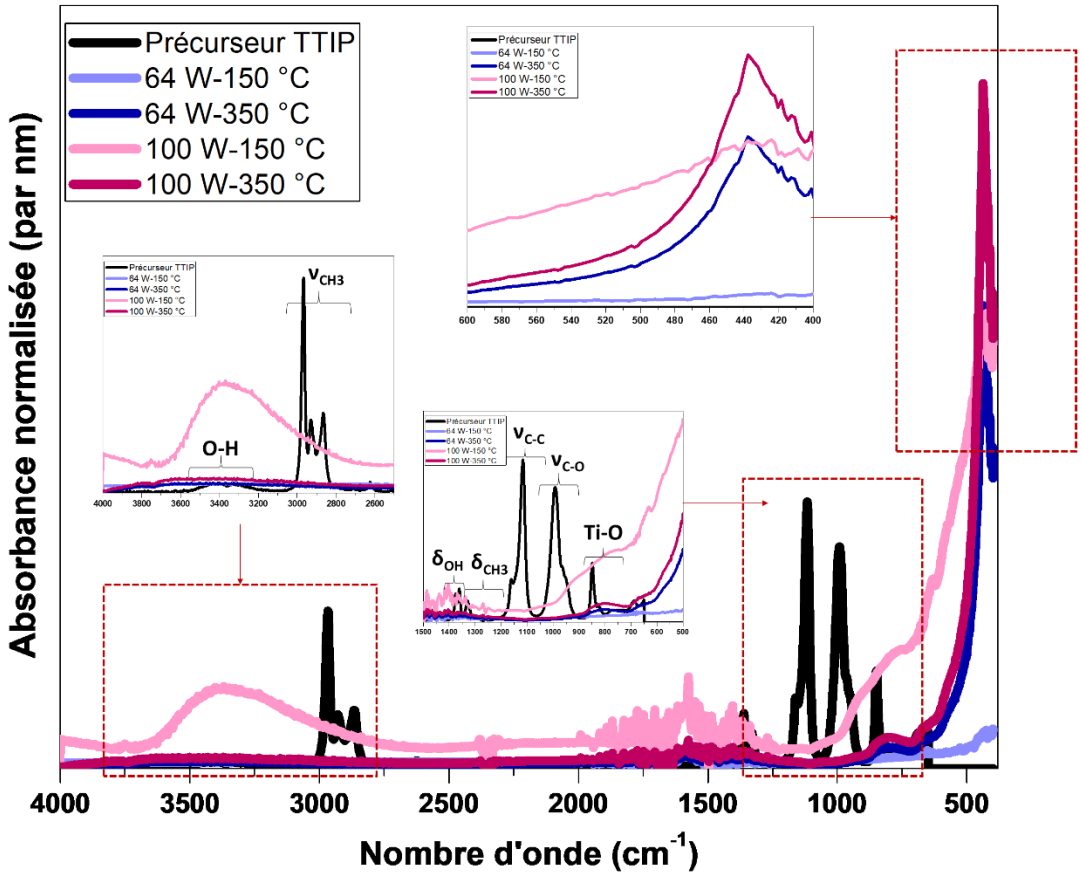

Figure III. 10 : Spectres IRTF des couches déposées sur silicium à 64 W et à 100 W aux deux températures extrêmes 150 °C et 350 °C, comparés à celui du précurseur TTIP.

Aux deux puissances de décharge, nous remarquons sur les spectres des dépôts la disparition des liaisons C-H (dans CH_3), C-O et C-C (dans O-C-$(CH_3)_2$), pourtant présentes dans le précurseur (**Figure III. 10**). A 150 °C, les couches préparées à 64 W et à 100 W présentent de larges bandes dans la région 450-600 cm^{-1}, formées d'un chevauchement de plusieurs bandes (entre 400 cm^{-1} et 800 cm^{-1}), caractéristiques de la vibration de la liaison Ti-O dans un réseau désordonné de TiO_2 [280]. En effet, les dépôts à cette température ne sont pas cristallisés (résultats DRX) ce qui justifie cette observation.

De plus, pour une même puissance plasma et à 350 °C, l'intensité de la liaison Ti-O, initialement existante dans le précurseur sous forme de titane lié à des groupements iso-propoxyde, se déplace

vers 450 cm^{-1} en devenant fine et intense. Cette liaison est caractéristique de la vibration d'une liaison Ti-O dans un réseau TiO_2 anatase [281].

Les couches déposées à 100 W présentent une abondance plus élevée en liaisons Ti-O que celles synthétisées à 64 W. Ceci est dû au fait que le précurseur est plus fragmenté et la phase plasma est plus riche en espèces réactives à 100 W qu'à 64 W.

Ces premières observations IRTF démontrent la faisabilité de préparation d'un dépôt de TiO_2 (amorphe ou cristallin selon la température de dépôt) dans le réacteur PECVD basse fréquence à partir du TTIP. Aux deux puissances étudiées (64 W et 100 W), ce dépôt présente de larges bandes à 150 °C qui s'affinent et s'intensifient à 350 °C. En effet, la liaison Ti-O vibre dans un environnement désordonné lorsqu'elle est déposée à 150 °C (justifié par une couche amorphe par DRX) alors qu'elle vibre dans un réseau de TiO_2 anatase pour une température de dépôt de 350 °C. La fragmentation plus poussée du précurseur à 100 W fait que les couches préparées à cette puissance sont légèrement plus abondantes en liaisons Ti-O.

- ***Évolution des liaisons dans les dépôts en fonction de la température***

Sur la **Figure III. 11**, la vibration de la liaison Ti-O constitutive du squelette du dioxyde de titane est située dans la zone des nombres d'onde inférieurs à 1000 cm^{-1}. Dans cette région, appelée région 'empreinte', une différence apparaît selon la température de dépôt. Nous observons que le pic 'empreinte' de Ti-O à 450 cm^{-1} devient de plus en plus fin et intense en augmentant la température du dépôt. Ainsi, les pics Ti-O les plus intenses sont obtenus à 350 °C aux deux puissances plasma 64 W et 100 W. En parallèle, les larges pics, entre 3000 et 3500 cm^{-1} (attribués au stretching O-H de l'eau adsorbée), et entre 500 et 1000 cm^{-1} (plus spécifiquement à 930 cm^{-1} attribués aux liaisons Ti-OH éventuellement présentes en surface [282]) diminuent d'intensité. Ce résultat confirme la transformation progressive du dépôt amorphe à basse température en un film cristallisé à plus haute température, au sein duquel les liaisons Ti-O vibrent dans un réseau ordonné [280]. En effet, le dépôt de TiO_2 à 64 W et 150 °C est très pauvre en liaisons Ti-O. A partir de 250 °C, une structure contenant des liaisons Ti-OH commence à se développer. Entre 300 °C et 350 °C, les liaisons Ti-OH disparaissent pour donner lieu à une structure TiO_2 anatase. Par contre, à 100 W, les dépôts présentent des groupements Ti-OH dès 150 °C suite à une fragmentation plus poussée du précurseur. Ces groupements disparaissent également avec l'augmentation de la température jusqu'à 350 °C où les dépôts les mieux structurés et les plus riches en Ti-O, dans un

réseau anatase, sont obtenus. La disparition de la structure initiale du précurseur et sa substitution par un spectre transparent et typique d'une couche de dioxyde de titane est un indice de la bonne fragmentation du TTIP en phase plasma et de la croissance d'une couche structurée de TiO_2 à la surface du substrat.

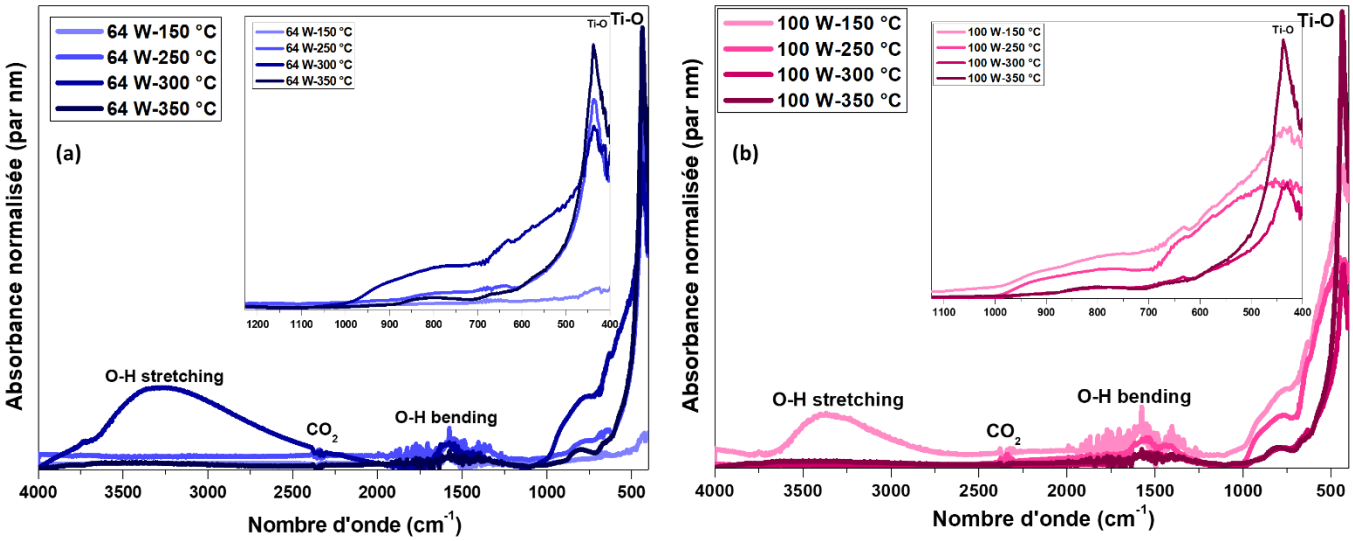

Figure III. 11 : Spectres IRTF des couches de TiO_2 déposées sur silicium aux différentes températures de substrat à (a) 64 W et (b) 100 W.

- ***Évolution de la composition chimique des dépôts à la transition de phase***

La transition de phase amorphe-anatase entre 300 °C et 350 °C ainsi que la composition chimique des couches PECVD entre ces deux températures ont été étudiées par EDX et par XPS.

Les pourcentages atomiques ainsi que les rapports atomiques entre l'oxygène et le titane, ont été déterminés par EDX entre 300 °C et 350 °C pour les couches déposées à 64 W et à 100 W sur substrat en silicium.

Les valeurs des pourcentages atomiques de chaque élément rapportées dans le **Tableau III. 1** correspondent à la moyenne des valeurs obtenues localement, en trois points répartis en surface des échantillons sondés. Ces valeurs moyennes sont pertinentes du fait que les trois pourcentages atomiques de titane et d'oxygène dont elles sont issues, sont très proches quel que soit l'échantillon analysé, ce qui indique par ailleurs que les films obtenus par PECVD basse fréquence sont bien homogènes en composition (le volume d'interaction électrons-échantillon ou poire de diffusion est de l'ordre de 1 μm^3).

Tableau III. 1 : Pourcentages atomiques de titane et d'oxygène obtenus par EDX lors de la transition de phase entre 300 °C et 350 °C pour les couches déposées à 64 W et 100 W sur Si.

Échantillon	O : Ti : C (EDX)	O/Ti (EDX)
64 W-300 °C	60 : 21 : 19	2,84
64 W-350 °C	58 : 28 : 14	2,07
100 W-300 °C	59 : 26 : 15	2,26
100 W-350 °C	59 : 27 : 14	2,18

Nous remarquons que le rapport O/Ti est bien supérieur à 2 dans le cas des échantillons déposés à 300 °C (égal à 2,84 pour le dépôt préparé à 64 W, et 2,26 pour celui déposé à 100 W). Ceci est en lien avec le fait que ces couches présentent des pourcentages atomiques élevés en oxygène. L'oxygène n'est pas nécessairement impliqué dans des liaisons du type Ti-O de la maille de TiO_2. Il s'agit probablement d'oxygène adsorbé en surface ou d'oxygène impliqué dans des liaisons du type Ti-OH ou C-O (provenant du précurseur). Ceci traduit l'effet du réseau désordonné à 300 °C et également de la sensibilité du film à l'oxydation atmosphérique. Cette couche d'oxydation détruit les propriétés de conduction surfacique du TiO_2 et par suite le transfert de charge se trouve limité [283], comme nous le verrons plus loin (chapitre IV). Le désordre est plus prononcé à 64 W qu'à 100 W où le pourcentage atomique d'oxygène (59%) et par voie de conséquence le rapport O/Ti (2,26) sont plus faibles. Cette observation est conforme aux résultats IRTF de la **Figure III. 11 (a)** qui montrent, à 64 W, des liaisons O-H entre 3000 cm^{-1} et 3500 cm^{-1} et des épaulements liés à Ti-OH entre 750 cm^{-1} et 1000 cm^{-1}. Les films de TiO_2 préparés à 64 W présentent, au point de transition de phase (300-350°C), un caractère désordonné et hydrogéné dû à la moindre fragmentation du précurseur de départ. A contrario, les films déposés à 100 W manifestent, à ce même point de transformation, un caractère ordonné et transparent dans la gamme 400 cm^{-1} - 4000 cm^{-1}, lié à une meilleure dissociation du précurseur en phase plasma.

Au-delà de la transition de phase en anatase, c'est-à-dire à 350°C, le rapport O/Ti est proche de 2 pour les couches déposées à 64 W et à 100 W (égal à 2,07 pour le dépôt préparé à 64 W, et 2,18 pour celui déposé à 100 W). A cette température, la quantité d'oxygène diminue dans le réseau devenu cristallisé et ordonné. Les couches deviennent moins sensibles à la contamination atmosphérique. Les pics et épaulements parasites disparaissent et seule la vibration de Ti-O dans un réseau cristallin subsiste.

L'information apportée par EDX n'est que semi-quantitative ; d'où l'intérêt de recourir à des analyses XPS sur ce point de transition de phase entre 300 °C et 350 °C. Les résultats ont été obtenus par considération des pics de photoélectrons XPS haute résolution pour les éléments Ti, O et C (sachant que par XPS nous avons accès à la composition chimique jusqu'à 10 nm de profondeur).

Tableau III. 2 : Pourcentages atomiques de titane, d'oxygène et de carbone au point de transition de phase (300-350 °C) pour les couches déposées à 64 W et à 100 W.

Échantillon	Ti2p	O1s	C1s
64 W-300 °C	22 %	48 %	28 %
64 W-350 °C	25 %	56 %	18 %
100 W-300 °C	20 %	44 %	36 %
100 W-350 °C	21 %	48 %	31 %

Par analyse des pourcentages atomiques relatifs aux différents éléments chimiques (**Tableau III. 2**), nous constatons que le taux de contamination par le carbone, provenant du précurseur, diminue de 10% atomique au point de transition de phase à 64 W et de 5% atomique au même point à 100 W. La diminution est plus prononcée à 64 W car à 100 W, le précurseur est hautement dissocié et les groupements carbonés qui résultent de cette dissociation sont davantage présents dans la chambre de dépôt. Par suite, le risque de contamination de la couche par le carbone augmente à 100 W. Par augmentation de la température de 300 °C à 350 °C, les espèces carbonées sont résorbées de la surface du film et les pourcentages atomiques de carbone diminuent dans le cas des deux puissances. Cette diminution est moins prononcée dans le cas du film déposé à 100 W. En effet, comme déjà discuté, à plus haute puissance plasma et en présence d'oxygène, l'impact électronique entre les radicaux et les molécules de précurseur est plus important. La dissociation des groupements organiques à partir du centre métallique est ainsi plus rapide. Par suite, la diminution du pourcentage atomique en carbone entre 300 °C et 350 °C à 100 W est plus lente qu'à 64 W à cause de l'équilibre créé entre la résorption des espèces résiduelles carbonées du précurseur et la création rapide de celles-ci par impact électronique.

L'analyse XPS des éléments Ti et O permet de connaître l'environnement chimique de chacun de ces deux éléments et de donner des informations sur la rigidité de la liaison Ti-O (définie par les énergies de liaison Ti2p et O1s). Les déplacements des pics d'énergies de liaison de ces deux éléments sont représentés sur la **Figure III. 12.**

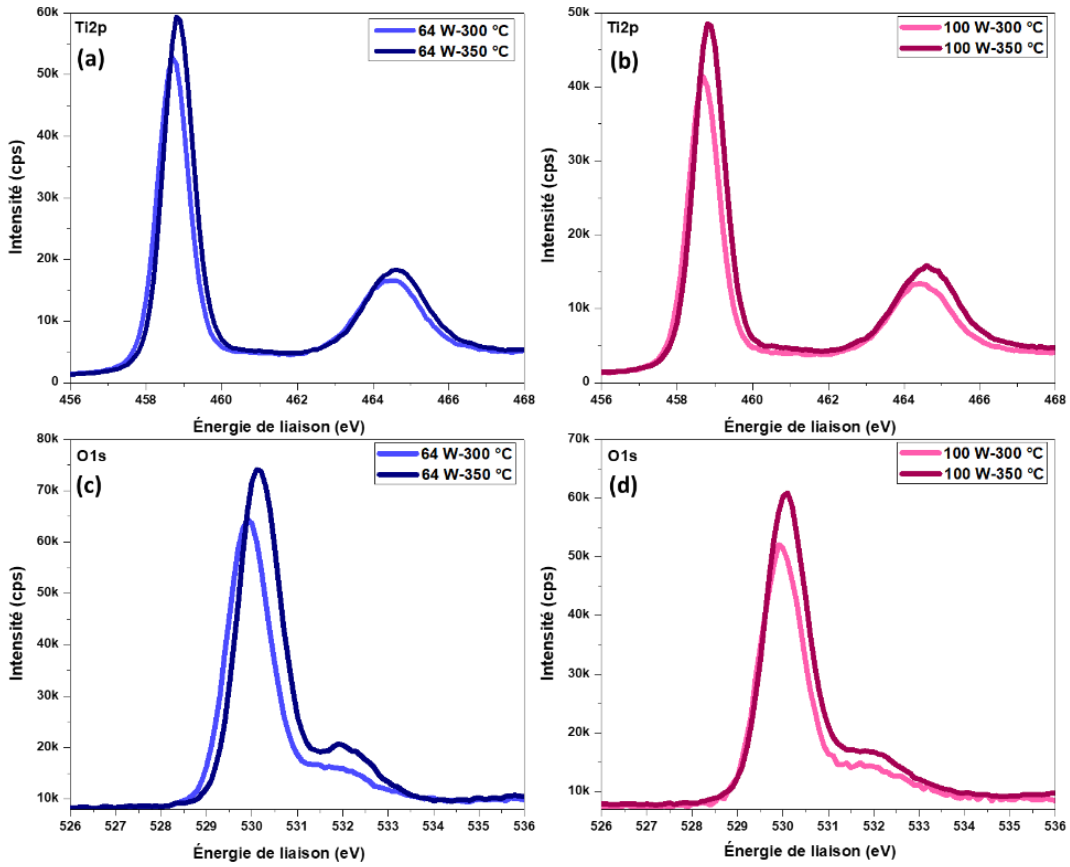

Figure III. 12 : Déplacement des pics XPS au point de transition de phase entre 300 °C et 350 °C pour les éléments (a) Ti à 64 W, (b) Ti à 100 W, (c) O à 64 W et (d) O à 100 W.

Les spectres XPS haute résolution montrent deux pics bien définis et intenses pour le titane dans les dépôts déposés à 64 W et à 100 W (**Figure III. 12 (a) et (b)**). Ceci est relatif à l'existence des ions tétravalents Ti^{4+} à la surface du matériau. Le premier pic aux alentours de 458 eV est caractéristique de l'état $Ti2p_{3/2}$ alors que le deuxième pic à environ 465 eV revient à l'état $Ti2p_{1/2}$, attribués au titane de la maille de TiO_2 [266]. En parallèle, d'après la littérature, l'oxygène est susceptible de se présenter dans la maille de TiO_2, déposé par PECVD à partir du TTIP, sous les formes Ti-O, O-H, H-O-H et C-O [284]. Effectivement, les spectres O1s des couches déposées dans cette étude (**Figure III. 12 (c) et (d)**) présentent un pic intense à environ 530 eV, attribué à l'oxygène de la maille de TiO_2, et un épaulement entre 532 eV et 533 eV caractéristique des groupements hydroxyles (O-H) soit dans H-O-H (humidité), soit dans des groupements carbonés du précurseur non décomposé, soit dans Ti-O-H de surface [282], [285]. Ce pic d'épaulement est

plus prononcé à 64 W qu'à 100 W dû à la conservation d'une bonne partie du précurseur organique à plus basse puissance.

Le **Tableau III. 3** représente les énergies de liaison des pics de photoélectrons Ti2p et O1s, liés aux liaisons Ti-O et O-Ti-O dans TiO_2 et obtenues lors de la transition de phase (300 – 350°C) ainsi que les pourcentages atomiques de chacun de ces deux éléments.

Tableau III. 3 : Variation des énergies de liaisons Ti2p et O1s et des pourcentages atomiques du titane et d'oxygène entre 300 °C et 350 °C à 64 W et à 100 W.

Échantillon	Énergie de liaison Ti-O (eV)	Énergie de liaison O-Ti-O (eV)
64 W-300 °C	458,71	529,91
64 W-350 °C	458,93	530,15
100 W-300 °C	458,70	529,97
100 W-350 °C	458,84	530,07

Comme première observation, les énergies de liaison Ti-O et O-Ti-O augmentent en passant de 300 °C à 350 °C, à 64 W et à 100 W. Ceci est le signe que les liaisons au sein de la maille deviennent plus rigides à la température de cristallisation. L'oxygène est alors plus localisé dans la maille de TiO_2. Ensuite, nous observons que les énergies pour les dépôts obtenus à 100 W sont légèrement plus faibles que celles caractéristiques des couches préparées à 64 W. Cette observation indique que la liaison Ti-O est un peu plus flexible pour les dépôts obtenus à 100 W et donc la présence de lacunes d'oxygène pouvant jouer sur l'activité photo-catalytique du matériau est plus probable dans le cas des dépôts préparés à plus haute puissance. Nous remarquons également que les valeurs d'énergie de liaison sont identiques à 300 °C pour les deux puissances plasma, alors qu'une différence est observée à 350 °C. Ceci est une indication qu'à l'état amorphe, les échantillons présentent une chimie similaire, désordonnée, et que ce n'est qu'au point de cristallisation que les divergences entre les échantillons déposés à 64 W et à 100 W commencent à apparaître.

En XPS, les valeurs des pourcentages atomiques pour Ti et pour O, sont inférieures à celles obtenues par EDX parce que l'XPS, comme déjà rapporté, est une technique qui permet uniquement d'analyser la surface du matériau (jusqu'à une profondeur de 10 nm). De plus, en XPS, plus de carbone est sondé ce qui peut être justifié par le fait que la surface est normalement plus riche en résidus carbonés provenant majoritairement du TTIP.

Comme bilan, les couches synthétisées à 350°C sont plus riches en titane et en oxygène. Les résultats de ces analyses mettent en évidence la formation d'une couche de TiO_2, à 350 °C, avec un bon rapport stœchiométrique Ti /O. La chimie surfacique observée au point de transition de phase, influence certainement les propriétés fonctionnelles, ce qui sera discuté dans la dernière partie de ce chapitre.

III.5. Évolution des propriétés optiques des couches de TiO_2 non dopées

Afin de suivre l'évolution des propriétés optiques des couches déposées aux différentes températures et puissances, ces dernières ont été analysées par spectroscopie UV-Visible.

Les résultats des absorbances normalisées par l'épaisseur de la première campagne de dépôts réalisée à 64 W sont représentés sur la **Figure III. 13.**

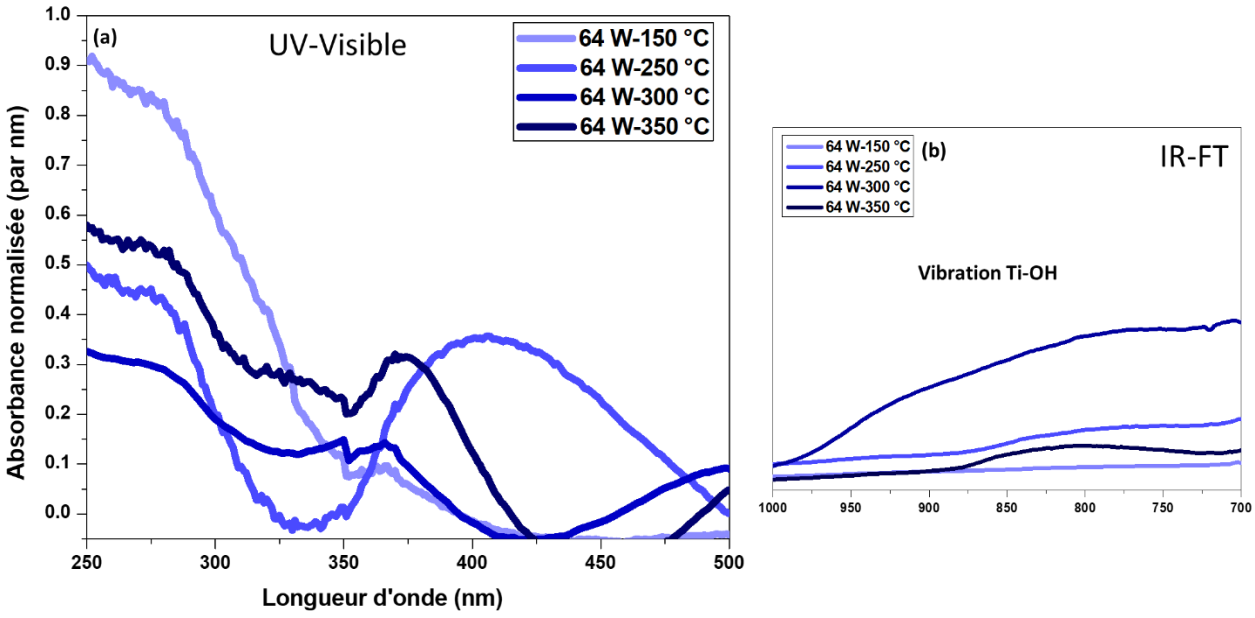

Figure III. 13 : Représentation des (a) spectres UV-Visible des couches de TiO_2 déposées sur Si à 64 W et 150 °C, 250 °C, 300 °C, 350 °C accompagnés (b) des spectres IRTF de la zone concernée.

C'est la couche préparée à 150 °C qui absorbe le plus dans les UV. Pour autant, l'absorbance de cette couche n'est pas constante et diminue brusquement à partir de 300 nm. Ceci est lié à la structure amorphe du TiO_2 à cette température. A 250 °C, l'absorbance de la couche diminue et un pic entre 350-450 nm apparaît. Ce pic est attribué à la résonnance des plasmons. Généralement,

cette résonnance est spécifique aux particules métalliques incorporées en faibles pourcentages au sein de la maille de TiO_2 [286]. Cependant, *Hoffmann et al.* ont démontré que les électrons transférés vers la bande de conduction suite à l'irradiation, peuvent être couplés à des phonons acoustiques de la maille de TiO_2 ayant pour origine des fonctions Ti-OH formées en surface suite à l'humidité [223]. S'il s'agit de nanoparticules, ce qui est le cas dans la présente étude, ce couplage produit l'effet Stark.

Ce dernier se manifeste par un pic dans la zone des hautes longueurs d'onde, comme la résonance plasmonique. Pourtant, même si cela amène à penser que les fonctions Ti-OH sont susceptibles d'améliorer la sensibilisation des couches dans le domaine du visible, l'hydroxylation provoque des réactions d'annihilation des porteurs de charge.

En d'autres termes, le matériau réagit spontanément dans le visible suite à la présence de ces groupes mais la durée de vie de cette réponse est très courte. A 300 °C, l'absorbance du matériau diminue d'avantage et celle-ci est déplacée de plus en plus vers le visible. Le matériau présente des bandes Ti-OH à cette température (**Figure III. 13 (b)**), le pic de résonance des plasmons est absent dans la région 350-450 nm et une légère augmentation de l'absorbance est observable entre 450 nm et 500 nm. La disparition du pic est probablement due à la présence d'une couche d'humidité (H-O-H sur la **Figure III. 11 (a)**) et le déplacement vers les hautes longueurs d'onde est une indication du point de transition de phase entre 300 °C et 350 °C [287]. Le matériau continue à absorber de l'humidité même jusqu'à 300 °C comme preuve du caractère hygroscopique amorphe à basse puissance (fragmentation non poussée et conservation d'une majeure partie du précurseur).

A 350 °C, les groupements Ti-OH et toute trace d'humidité disparaissent (**Figure III. 13 (b)**), l'absorbance augmente de nouveau et un pic apparaît à 388 nm comme indication de la transition de phase en anatase. En effet, le TiO_2 cristallisé en anatase présente théoriquement un gap de 3,2 eV qui correspond à une absorbance maximale à 388 nm [288].

La **Figure III. 14** représente les spectres UV-Visible de la seconde campagne de couches de TiO_2 déposées à 100 W sur silicium aux différentes températures.

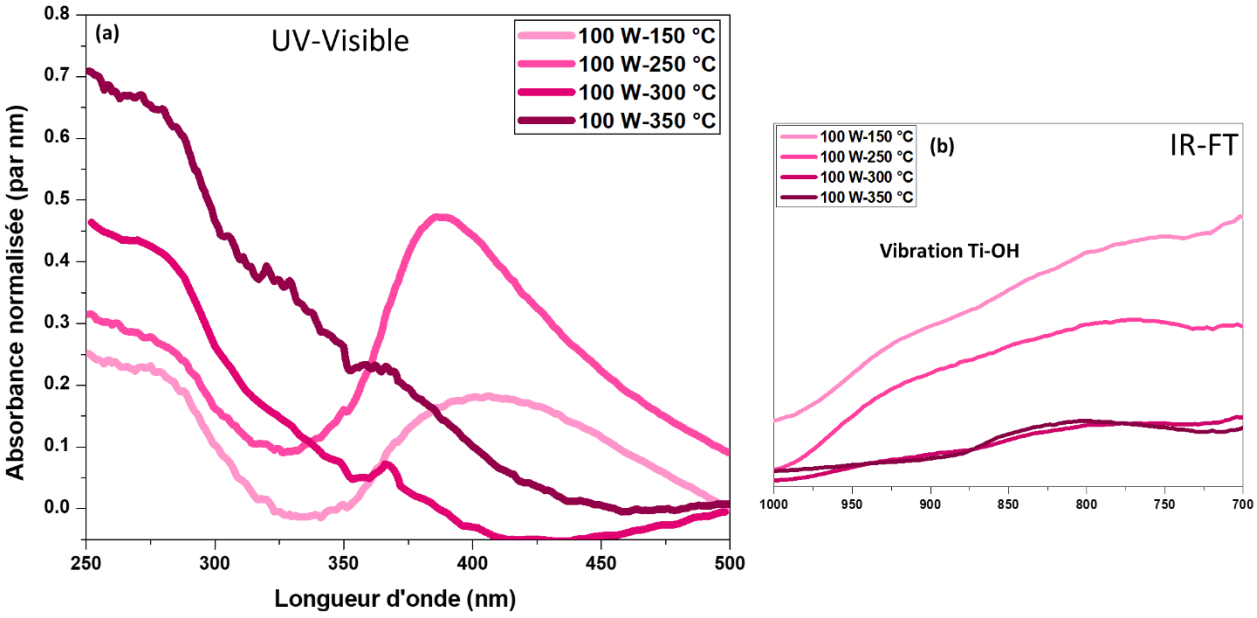

Figure III. 14 : Représentation des (a) spectres UV-Visible des couches de TiO_2 déposées sur Si à 100 W et 150 °C, 250 °C, 300 °C, 350 °C accompagnées (b) des spectres IRTF de la zone concernée.

L'absorbance normalisée dans la région UV des films préparés à 100 W augmente avec la température du dépôt. De plus, la capacité d'absorption du matériau s'étend progressivement vers la région des hautes longueurs d'onde (au-delà de 420 nm). Cette première observation est conforme à la transformation du TiO_2 de l'état amorphe à l'état cristallisé à 350 °C. Un phénomène remarquable est observé dans la région 400-450 nm à 150 °C et à 250 °C pour les couches synthétisées à cette puissance. Les pics dans le visible sont attribués à la résonnance de plasmons provenant de Ti-OH comme reporté dans les travaux de *Gautam et al.* [266]. La **Figure III. 14 (b)** est un agrandissement des spectres IRTF des films dans la zone 400-1000 cm^{-1} aux différentes températures de synthèse. Les bandes entre 800 cm^{-1} et 1100 cm^{-1} sont attribuées à la vibration de la liaison O-H dans Ti-OH [289]. Ces bandes disparaissent progressivement par augmentation de la température suite à la diminution du taux d'humidité dans la chambre de dépôt. La résonance plasmonique est due à la liaison O-H dans Ti-OH et non pas dans H-O-H (caractéristique de l'eau adsorbée).

Ceci est prouvé par le fait que le pic relatif aux plasmons existe même à la surface de l'échantillon à 250 °C dépourvu d'H-O-H (**Figure III. 11 (b)**). De plus, malgré le fait que l'épaulement Ti-OH est plus prononcé à 150 °C où l'eau n'est pas complètement évaporée, le pic de résonance dans le

visible est moins intense. Ce phénomène est certainement dû à la couche de H_2O adsorbée en surface qui diminue l'effet de résonance plasmonique à 150 °C.

Comme récapitulatif sur l'évaluation des propriétés optiques des couches de TiO_2 en PECVD basse fréquence, le précurseur est moins fragmenté à 64 W et les couches continuent à absorber de l'humidité jusqu'à 300 °C. La résonance des groupements Ti-OH est maximale à 250 °C et son effet est atténué par l'humidité excessive à 300 °C. A 350 °C, la couche présente un pic d'absorbance à 388 nm sans pic de transition parasite comme indication de la transformation de phase en anatase céramique à cette température. A 100 W, la fragmentation du précurseur est plus poussée. La couche perd sa teneur en groupements hydroxyles Ti-OH et en humidité suite à la croissance de la couche et le gap énergétique se déplace jusqu'à 420 nm à 350 °C. La couche H_2O adsorbée atténue l'effet de la résonance plasmonique de Ti-OH.

Les résultats XPS ont précédemment montré que les valeurs des énergies de la liaison Ti-O, trouvées inférieures pour les échantillons déposés à 100 W par rapport à ceux préparés à 64 W, suggèrent une certaine mobilité des charges au sein des matériaux élaborés à 100 W [290]. En corrélant ces résultats XPS avec les spectres d'absorbance UV-Vis pour les deux valeurs de puissance, nous pouvons affirmer que ces espèces mobiles sont susceptibles de déplacer la valeur de la bande interdite du matériau de 3,34 eV pour le TiO_2 amorphe [291] vers 3,2 eV pour le TiO_2 anatase (correspondant à une interpolation de la partie linéaire du spectre vers 388 nm).

III.6. Évaluation de l'activité photo-catalytique des couches de TiO_2 non dopées dans la région UV

Afin d'évaluer l'influence de la température de synthèse et de la puissance de la décharge plasma sur la sensibilité du matériau à la lumière, la photo-dégradation de l'acide stéarique, une molécule organique à longue chaîne hydrocarbonée choisie pour simuler un polluant, a été suivie au cours du temps selon la procédure décrite dans le chapitre II.

L'évolution de l'aire des pics sur un substrat vierge de silicium, irradié par les UV jusqu'à 100 minutes pendant des intervalles de 20 minutes, est présentée sur la **Figure III. 15.**

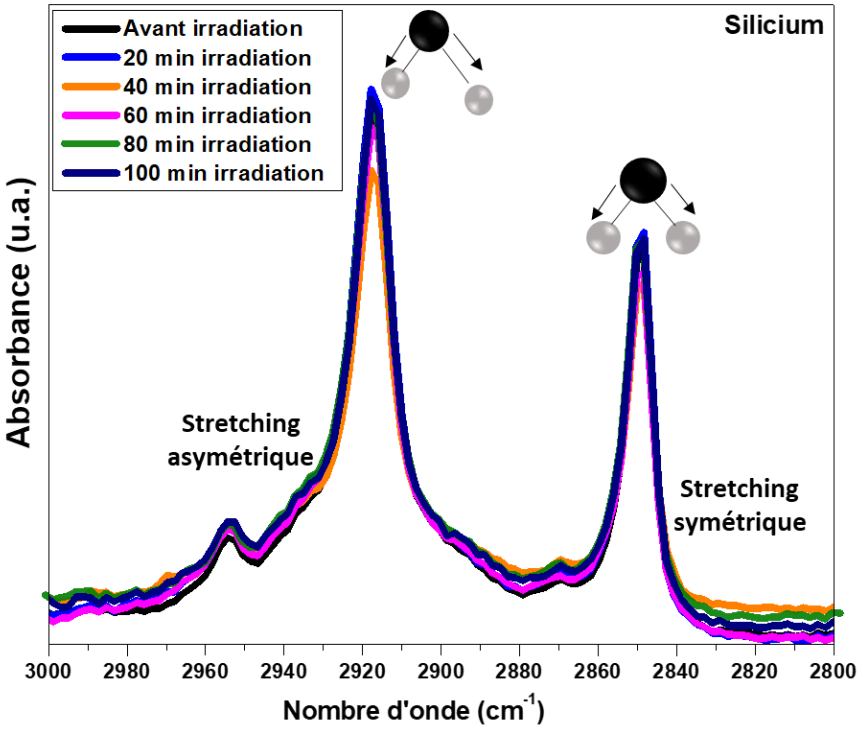

Figure III. 15 : Évolution des pics C-H de l'acide stéarique sur substrat vierge Si suite à l'irradiation UV pendant des intervalles de 20 minutes.

Aucune dégradation de l'acide stéarique n'est observée sur le substrat vierge de silicium par le fait que les pics de stretching de C-H n'évoluent pas entre 2800 cm^{-1} et 3000 cm^{-1}.

En effet, le gap énergétique du silicium, d'une valeur de 1,1 eV, est trop restreint pour absorber des longueurs d'onde dans la zone des UV-A-, ce qui est le cas de la lampe UV utilisée (*Eurosolar*™, 75 W, décrite dans le Chapitre II). L'évolution des pics de l'acide stéarique sur le substrat de silicium revêtu des couches PECVD de TiO_2 (préparées à 64 W) et 150 °C, 250 °C, 300 °C ou 350 °C est rapportée sur la **Figure III. 16.**

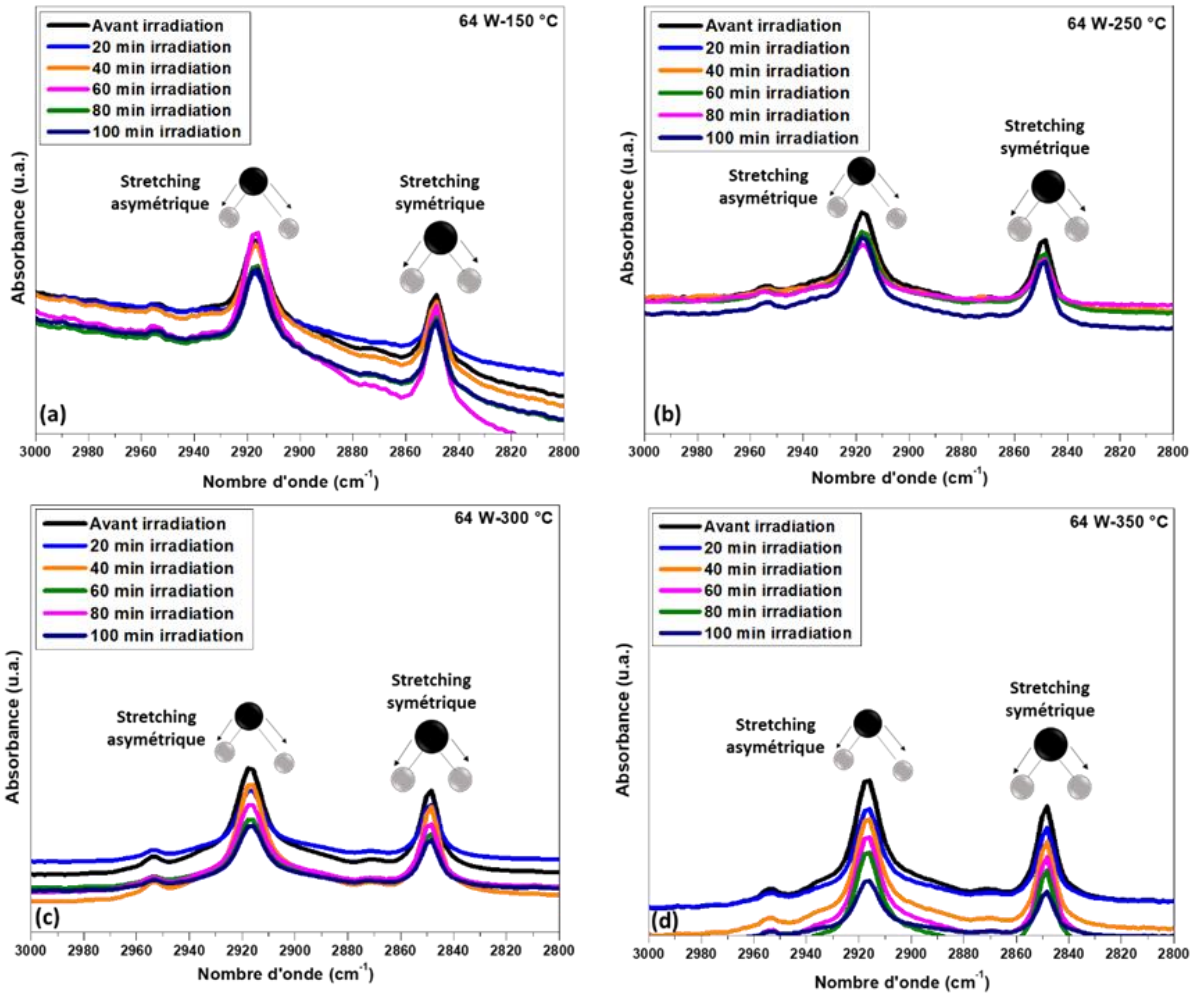

Figure III. 16 : Évolution des pics C-H de l'acide stéarique sur les couches PECVD de TiO_2 déposées sur Si à 64 W (a) 150 °C, (b) 250 °C, (c) 300 °C et 350 °C suite à l'irradiation UV pendant des intervalles de 20 minutes.

La diminution progressive des pics de l'acide stéarique entre 2800 cm^{-1} et 3000 cm^{-1} est observable après revêtement du silicium par une couche PECVD de TiO_2.

Les évolutions des pics d'acide stéarique à la surface des couches de TiO_2 déposées sur silicium à 100 W et 150 °C, 250 °C, 300 °C ou 350 °C, sont présentées sur la **Figure III. 17.**

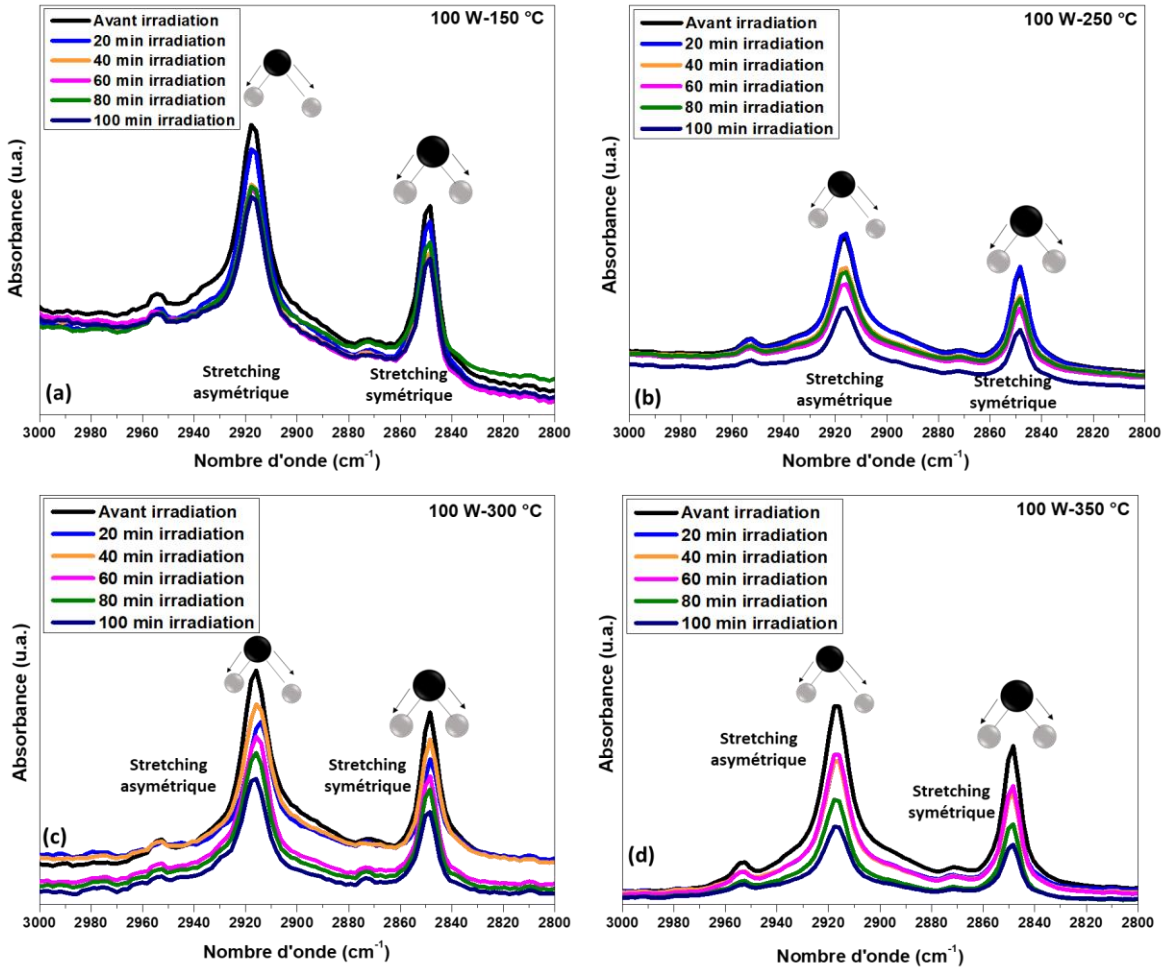

Figure III. 17 : Évolution des pics C-H de l'acide stéarique sur les couches PECVD de TiO_2 déposées sur Si à 100 W (a) 150 °C, (b) 250 °C, (c) 300 °C et 350 °C suite à l'irradiation UV pendant des intervalles de 20 minutes.

Comme pour les couches PECVD de TiO_2 déposées à 64 W, les pics d'acide stéarique dans la zone 2800 cm^{-1}-3000 cm^{-1} évoluent à chaque intervalle de 20 minutes d'irradiation. A 100 minutes, les pics d'acide ont bien diminué.

Les rendements photo-catalytiques ont été calculés afin de suivre l'efficacité et la cinétique de dégradation des molécules d'acide à la surface des couches préparées à 64 W et à 100 W.

Le rendement photo-catalytique est donné par la relation [16]:

$$R_{(\%)} = \left(1 - \frac{A}{A0}\right).100$$

A étant l'intégration des pics de C-H à l'instant t, A_0 l'intégration des pics de C-H avant irradiation et R le rendement de la photo-dégradation de l'acide à la surface de la couche.

Les rendements de la photo-dégradation pour les deux familles de dépôts réalisés à 64 W et à 100 W sont rapportés sur la **Figure III. 18.**

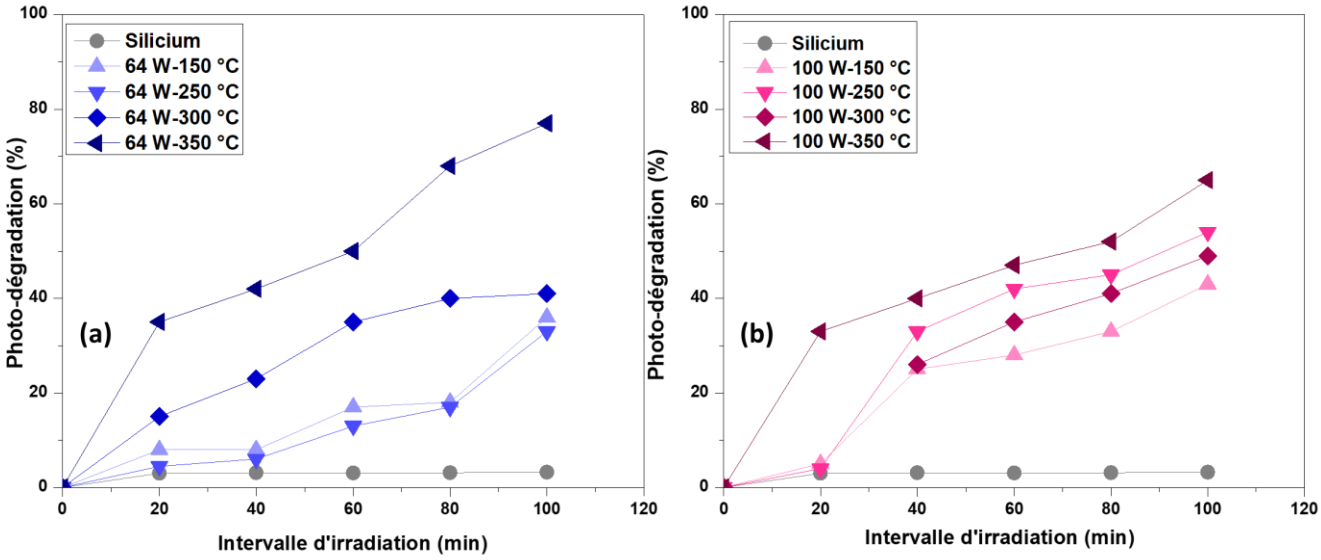

Figure III. 18 : Courbes de la cinétique de photo-dégradation de l'acide stéarique sous UV à la surface des revêtements PECVD de TiO_2 déposés à (a) 64 W et (b) à 100 W.

Pour les couches déposées à 64 W et à basses températures (150 °C et 250 °C), la variation est faiblement détectée alors qu'à partir de 300 °C, la dégradation s'accélère. Une cinétique de dégradation plus rapide est observée à la surface des échantillons déposés à 100 W, pour les températures 150 °C et 250 °C, par rapport à leurs similaires synthétisés à 64 W (**Figure III. 18 (a)**). Les échantillons étant amorphes à ces deux températures et ce quelle que soit la puissance de la décharge plasma, ce n'est pas la cristallinité qui peut permettre d'expliquer les différences de vitesse de dégradation entre les deux familles de dépôts (préparées aux deux puissances). Les autres facteurs pouvant expliquer ces différences sont l'absorbance optique, l'état de surface et la microstructure des couches. Les couches préparées à 100 W et 150 °C ou 250 °C présentent des pics de résonance plasmonique Ti-OH (**Figure III. 14**). La couche synthétisée à 64 W, 250 °C présente uniquement un pic de résonance plasmon (**Figure III. 13** UV-Vis). Pourtant, la cinétique à 100 W est plus rapide qu'à 64 W dans le cas des deux températures. Ceci suggère une contribution des liaisons Ti-OH dans les écarts de cinétique entre les deux familles de dépôts. Un

écart existe aussi entre la microstructure des couches synthétisées aux deux puissances plasma (64 W et 100 W). Cet écart est dû au fait qu'à faible puissance plasma (64 W), le matériau possède un caractère plus 'organique' lié à la faible fragmentation du précurseur, ce qui est d'autant plus vrai que la température est basse. Alors qu'à plus forte puissance (100 W), le matériau est de nature plus 'inorganique' suite à l'abondance d'espèces réactives dans la phase plasma. Donc, à 150 °C et 250 °C pour les deux puissances plasma, les écarts d'activités photo-catalytiques sont liés à des différences d'état de surface, contrôlé par la présence de liaisons Ti-OH qui accélèrent la dégradation des molécules d'acide stéarique. De plus, l'activité photo-catalytique plus élevée à 100 W pour ces deux températures est également liée à une microstructure plus inorganique et réticulée à 100 W en faveur du déplacement de charges vers la surface. Les recombinaisons de charges sont alors limitées par rapport à une structure moins réticulée à 64 W.

Concernant la famille des matériaux préparés à 64 W, les cinétiques de photo-dégradation à la surface des échantillons déposés à 150 °C et 250 °C sont similaires et le rendement ne dépasse pas 30% pour ces échantillons même après 100 minutes d'exposition aux UV. Malgré leur bonne absorbance dans le domaine des longueurs d'onde allant jusqu'à 350 nm (**Figure III. 13**), l'état amorphe, désordonné et compact du matériau à ces deux températures favorise les recombinaisons électron-trou (sites surfaciques d'oxydation et de réduction) et l'activité photo-catalytique reste limitée. A 300°C et de surcroit à 350°C, la disparition des liaisons Ti-OH et la formation des cristaux par croissance colonnaire déplace l'absorbance jusqu'à 388 nm et la durée de vie des paires électron-trou est prolongée. Les porteurs de charge parcourent alors un espace ordonné, contenant une moindre teneur en défauts [14] dans lequel ils risquent moins de se recombiner par collisions avec le réseau. La cinétique de dégradation la plus rapide est donc logiquement observée sur les revêtements synthétisés à 350 °C.

S'agissant des dépôts préparés à 100 W, l'augmentation de l'activité photo-catalytique avec la température de dépôt (comme observée pour l'autre puissance) n'est pas respectée. En effet, une légère diminution de l'activité photo-catalytique de l'échantillon déposé à 100 W et 300°C est observée par rapport à celle de l'échantillon déposé à 100 W et 250°C. En outre, pour une température de dépôt de 350°C, le rendement photo-catalytique du matériau déposé à 100 W (70%) reste inférieur (d'environ 10%) à celui atteint avec le matériau déposé à 64 W à la même température. Selon les précédents résultats relatifs aux absorbances UV-Visible (**Figure III. 14**), l'absorbance du matériau préparé à 100 W et à une température de dépôt supérieure à 300°C se

déplace à des longueurs d'onde supérieures à 400 nm, c'est-à-dire à des longueurs d'onde bien supérieures à celle de la lampe UV utilisée pour les analyses de photo-dégradation. Ainsi les échantillons préparés à 100 W et au-delà de 300°C ne seraient pas très compétitifs dans le domaine de l'UV. Cet argument sera discuté plus en détail dans le prochain chapitre relatif au dopage du TiO_2.

Un dernier point pour étudier l'effet des conditions de dépôt sur l'activité des couches dans l'UV est l'estimation de l'aire initiale d'acide stéarique sur le silicium d'une part, les dépôts préparés à 64 W et 100 W d'autre part. Les résultats sont présentés sur la **Figure III. 19.**

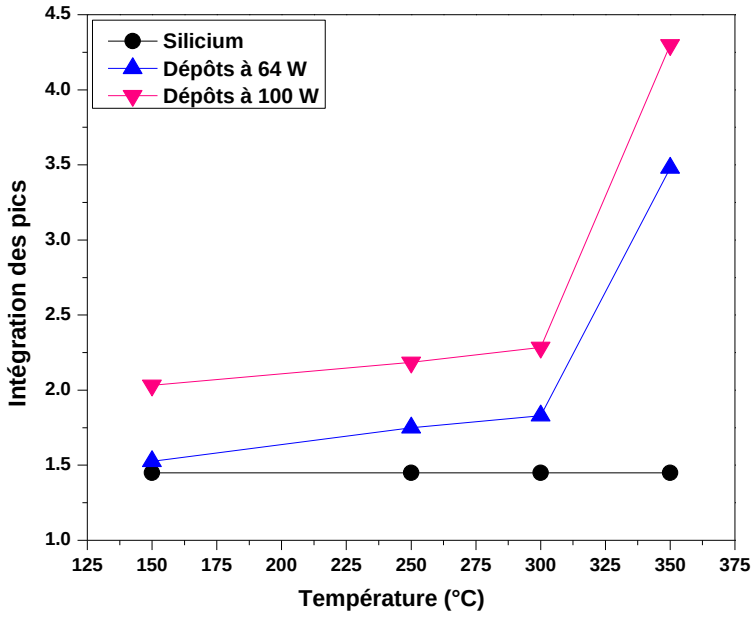

Figure III. 19 : Intégration des pics stretching de C-H adsorbés initialement sur le silicium, et sur les couches préparées à 64 W et celles synthétisées à 100 W aux différentes températures.

Le silicium présente très peu de sites d'adsorption de l'acide stéarique. Ceci provient du fait que la surface de ce substrat est lisse, dense, polie et brillante. L'affinité de la surface pour les molécules organiques d'acide stéarique suit la même variation pour les dépôts préparés à 64 W et à 100 W. Elle augmente légèrement avec la température de dépôt jusqu'à 300°C et puis plus brusquement entre 300 et 350 °C. Cette observation est corrélée avec le point de transition de phase entre dense/isotrope et cristallin/colonnaire entre 300 et 350 °C. En ce point de transition, les colonnes se forment, la rugosité surfacique augmente et l'acide stéarique s'adsorbe davantage en surface du matériau. L'affinité pour l'acide stéarique des couches préparées à 100 W est bien

supérieure à celles des films déposés à 64 W. Ceci est corrélable aux valeurs des tailles de cristallites calculées dans la partie III.1. Les cristallites sont légèrement plus grosses à 100 W qu'à 64 W ce qui diminue l'infiltration de l'acide au sein du film. Ainsi davantage d'acide stéarique est alors détecté en surface. D'ailleurs, en marge des considérations optiques avancées précédemment, une plus grande adsorption initiale d'acide gras en surface de la couche préparée à 100 W, 350 °C pourrait expliquer le moindre rendement photo-catalytique (10% inférieur) par rapport à celui de la couche déposée à 64 W, 350°C.

III.7. Stabilité chimique des couches cristallines en milieu aqueux acide

A ce stade de nos travaux, seules les couches déposées à 350 °C, température optimale pour un dépôt homogène et cristallisé, seront considérées.

Afin d'évaluer la stabilité des couches cristallines en milieu aqueux acide (milieu de fonctionnement en électrolyse acide), la diminution du pic infrarouge à 450 cm^{-1} lié à la vibration de la liaison Ti-O dans la maille de TiO_2, a été suivie en immergeant les couches préparées à 350 °C, 64 W ou 100 W dans une solution d'acide sulfurique (0,5 $mol.L^{-1}$) simulant l'électrolyte utilisé en photo-électrolyse de l'eau. Les résultats sont présentés sur la **Figure III. 20.**

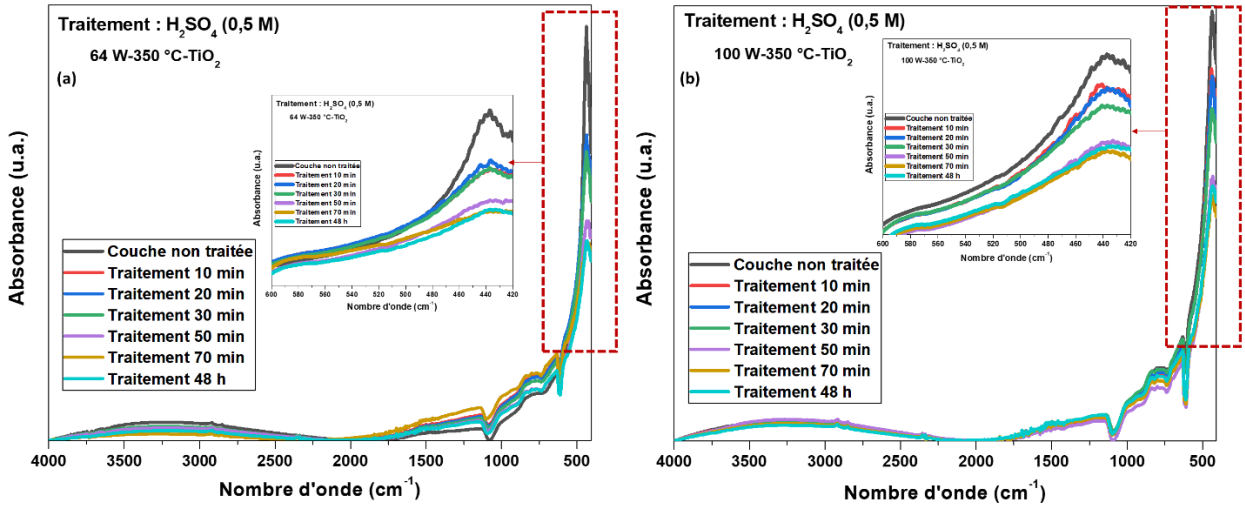

Figure III. 20 : Spectres IRTF des couches de TiO_2 déposées sur Si à 350 °C, (a) 64 W et (b) 100 W immergées pendant 48h dans de l'acide sulfurique (H_2SO_4 0,5 $mol.L^{-1}$).

Nous remarquons que les spectres infrarouges des couches déposées à 350 °C, que ce soit à 64 W ou à 100 W, se superposent presque parfaitement avant et après 48h d'immersion dans l'acide sulfurique. Seule une faible diminution du pic intense lié à la vibration de Ti-O dans le réseau cristallin (à 450 cm^{-1}) est observée, plus liée à la délamination de la couche (suite à son décollement du support silicium du fait d'écarts de propriétés mécaniques entre le support et la couche) qu'à sa dégradation en milieu acide.

Conclusions

Dans ce chapitre, les influences de la température de dépôt et de la puissance de la décharge plasma ont été étudiées dans le contexte du dépôt de couches TiO_2 en procédé PECVD basse fréquence. L'intérêt de mener une telle étude réside dans le fait qu'aucune synthèse de TiO_2 par PECVD dans la gamme des basses fréquences n'a été mentionnée dans la littérature jusqu'alors. Les conditions de pressions partielles de gaz et de temps de dépôt ont par ailleurs été optimisées dans une précédente étude de l'équipe [16].

A basses températures de dépôt (≤ 300°C), les couches sont riches en oxygène (caractérisées par un rapport O/Ti supérieur à 2) ce qui altère leur surface et dégrade leurs propriétés optiques. De plus, l'énergie de la bande interdite des couches élaborées jusqu'à 300 °C correspond à une absorbance dans le domaine des UV inférieure à 300 nm. Les dépôts préparés à 350°C (sans post-recuit) sont homogènes et cristallisés sous la forme anatase. A une telle température de dépôt, la stœchiométrie Ti : O (1 : 2) est atteinte. Le gap énergétique des couches déposées à 350 °C est bien celui de l'anatase, 3,2 eV, avec un maximum d'absorption à 388 nm. L'intérêt d'avoir pu démontrer la faisabilité de préparation de couches d'anatase à une température aussi faible que 350°C réside dans le fait que, dans le contexte de l'intégration ultérieure du film de TiO_2 en cellule de photo-électrolyse, le support mécanique de la couche de TiO_2 sera à base de silice poreuse présentant un risque de détérioration mécanique ou de ramollissement à de hautes températures. Aussi, la possibilité de déposer sur un tel support une couche mince, homogène et cristallisée à une température aussi faible que 350°C constitue une avancée remarquable. En outre, le fait de pouvoir obtenir le film désiré en une seule étape à température modérée va dans le sens d'une économie de temps et d'énergie par rapport à d'autres procédés de synthèse de couches minces plus classiques.

Du point de vue fonctionnel, les couches cristallisées déposées à 100 W, 350°C présentent une moindre activité photo-catalytique (vis-à-vis de la dégradation d'une molécule organique, l'acide stéarique) que celles préparées à 64 W à la même température de dépôt. Ce fait est relié aux différences de propriétés structurales et optiques des deux familles de dépôts; en effet, les dépôts réalisés à 100 W, renfermant des liaisons Ti-O-Ti plus fragiles que celles des couches préparées à 64 W, présentent une mobilité de charges plus importante. Ces charges mobiles sont responsables d'une certaine absorbance dans le visible au détriment de celle dans les UV.

Un autre argument en défaveur des couches préparées à 100 W est qu'elles présentent une morphologie surfacique telle qu'elles adsorbent plus d'acide stéarique que les couches déposées à 64 W ; certaines molécules d'acide stéarique peuvent alors résider plus de temps à la surface de la couche ce qui ralentit la dégradation.

Dans la suite de l'étude s'intéressant au dopage des couches, le paramètre température de dépôt est fixé à 350 °C permettant l'obtention de couches homogènes, cristallisées, photo-actives et stables en milieu aqueux acide.

Chapitre IV: Films de TiO_2 dopés à l'azote : propriétés structurales, physico-chimiques et fonctionnelles

En essayant continuellement, on finit par réussir.

Donc : plus ça rate, plus on a de chances que ça marche.

Jacques Rouxel

Introduction

Le présent chapitre s'intéresse à la procédure d'élaboration d'une couche d'anatase cristallisée, homogène et dopée à l'azote en une seule étape pour la génération d'hydrogène dans un système électrochimique de photo-électrolyse de l'eau sous lumière solaire. L'objectif est d'étudier l'influence du dopage sur les propriétés des couches afin de trouver le dopage optimal conduisant aux meilleures performances. Le rôle du dopage chimique à l'azote est d'élargir le domaine d'application du TiO_2 vers les hautes longueurs d'onde, plus clairement dans la majorité du spectre solaire. Nous avons préparé une nouvelle série de dépôts à trois pressions partielles du dopant NH_3 et à deux puissances différentes (64 W et 100 W) tout en maintenant fixe la température de synthèse des dépôts (350 °C) déjà optimisée dans le Chapitre III.

Ce chapitre comprend quatre grandes parties. Après une présentation générale de l'effet du dopage sur les propriétés structurales et topographiques des films minces de TiO_2, nous présentons les résultats relatifs à l'évolution, sous l'effet du dopage, de la composition chimique et des propriétés physico-chimiques des couches minces de TiO_2. Les couches de TiO_2 dopées sont étudiées vis-à-vis de leurs propriétés optiques en fonction du pourcentage et du mode de dopage. La dernière partie expose les propriétés fonctionnelles des films élaborés y compris leurs activités photo-catalytiques dans le domaine de la lumière visible et leurs rendements photo-électrochimiques dans une cellule de photo-électrolyse de l'eau.

IV.1. Effet du dopage sur la structure des films de TiO_2

IV.1.1. Effet du dopage sur la morphologie des couches de TiO_2

Au cours de la procédure de dopage, l'ammoniac NH_3 est introduit directement dans la chambre de dépôt avec l'argon (+vapeurs de TTIP) et l'oxygène.

La fraction d'ammoniac en phase gazeuse notée x_{NH3} est donnée par la relation **(IV.1)** :

$$x_{NH3} = P_{NH3}/P_{Totale} \quad \textbf{(IV.1)}$$

Avec P_{NH3} pression partielle en NH_3 et P_{Totale} pression totale dans l'enceinte de dépôt.

Pour une valeur moyenne de 1,5 Pa de vide initial, les valeurs des pressions totales déduites des pressions partielles d'argon + TTIP, d'oxygène et d'azote dans la chambre de dépôt sont indiquées dans le **Tableau IV. 1**.

Tableau IV. 1 : Valeurs des pressions totales et partielles d'argon + TTIP, d'oxygène et d'azote dans la chambre de dépôt.

Dopage	Vide initial	Pression Ar+TTIP	Pression O_2	Pression totale
5 Pa-TiO_2 (x_{NH3} = 0,1)	1,5 Pa	22,5 Pa	17 Pa	46 Pa
10 Pa-TiO_2 (x_{NH3} = 0,2)	1,5 Pa	22,5 Pa	17 Pa	51 Pa
15 Pa-TiO_2 (x_{NH3} = 0,3)	1,5 Pa	22,5 Pa	17 Pa	56 Pa

Après dopage, les morphologies des films de TiO_2 ont été observées par MEB. Les clichés MEB en coupe des couches, déposées pendant 20 minutes sur silicium, dopées et synthétisées à 350 °C, sont présentés en fonction de la pression partielle de dopant NH_3 dans le réacteur de dépôt, sur la **Figure IV. 1** pour les deux séries de dépôts (64 W et 100 W).

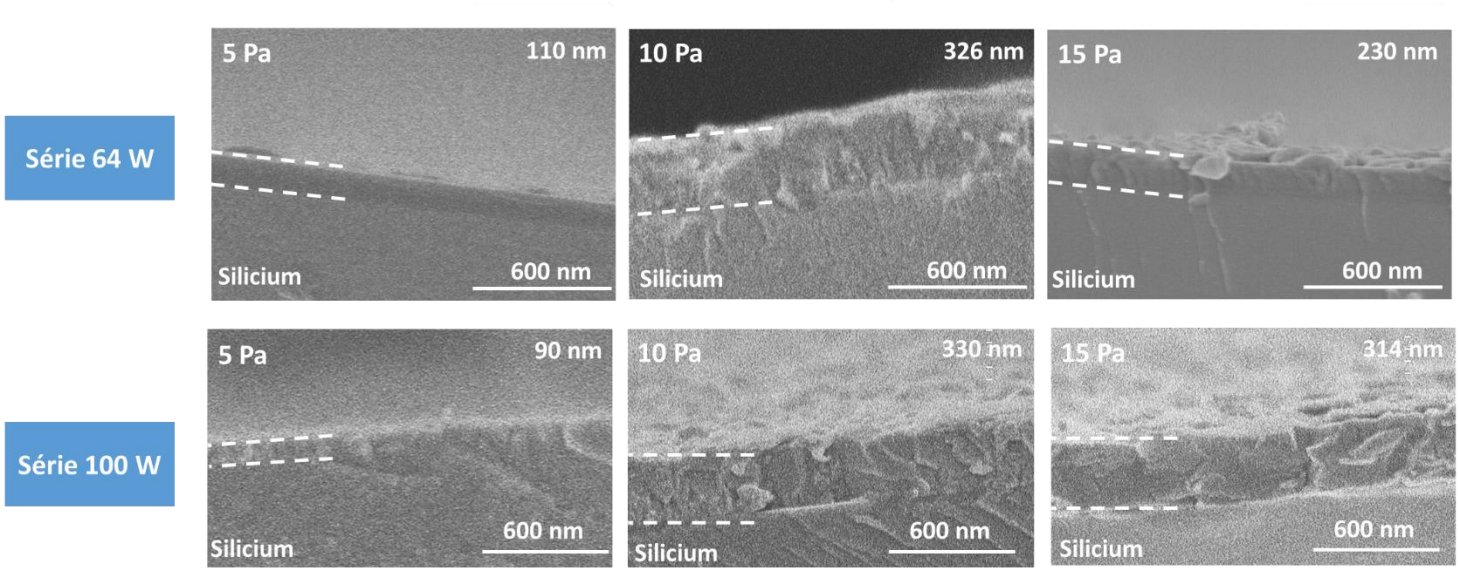

Figure IV. 1 : Clichés MEB en coupe des couches de N-TiO_2 déposées sur silicium à 64 W et à 100 W pour des pressions de dopant NH_3 de 5, 10 et 15 Pa.

Quelle que soit la puissance de la décharge plasma, nous pouvons clairement observer par MEB des dépôts homogènes qui adhèrent bien au support. Les dépôts dopés à 5 Pa présentent une croissance plus homogène que celle observée à 10 Pa et à 15 Pa pour les deux puissances de dépôt. La **Figure IV. 2** représente la variation des épaisseurs des couches préparées à 64 W et à 100 W, dopées à 5, 10 et 15 Pa et déposées sur le substrat de l'application finale, qui est le verre poreux.

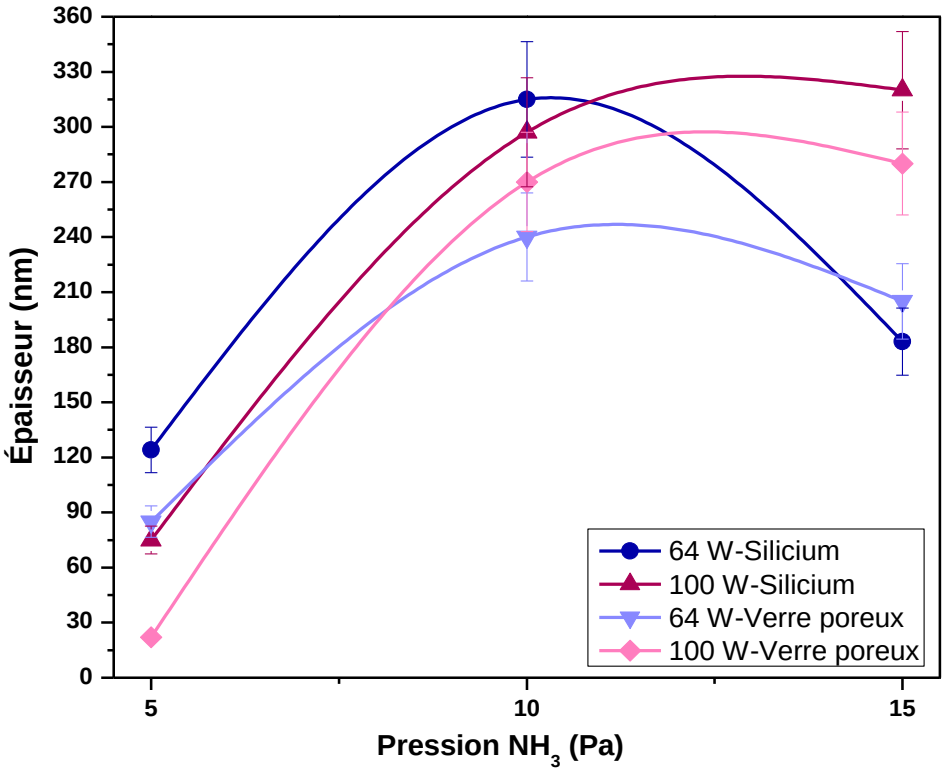

Figure IV. 2 : Variations des épaisseurs des couches à 64 W et à 100 W dopées à 5, 10 et 15 Pa sur deux types de substrats : dense (silicium) et rugueux (verre poreux).

Le point remarquable est que toutes les courbes présentent une même allure de variation de l'épaisseur en fonction de la pression partielle d'agent dopant. L'épaisseur est relativement faible pour un dopage de 5 Pa, puis augmente brusquement quand la pression de NH_3 augmente à 10 Pa pour se stabiliser ensuite entre 10 et 15 Pa. Cette variation en cloche est liée à la pression dans la chambre de dépôt. Nous remarquons qu'à 5 Pa, les épaisseurs sur Si à 64 W et à 100 W sont similaires alors que le décalage est observé sur le verre poreux. Par contre, en augmentant la pression d''ammoniac dans la chambre, les couches à 100 W croissent plus rapidement que celles à 64 W. Ceci est encore lié au degré de dissociation plus élevé à 100 W et à la présence d'une plus grande quantité de radicaux en phase gazeuse. De plus, les épaisseurs des couches sur le verre poreux sont plus faibles que celles observées sur le silicium malgré le fait que les couches ont été déposées dans les mêmes conditions. Cette observation est liée à l'effet de la 'mémoire du substrat'. En d'autres termes, la couche imite la morphologie du support initial sur lequel elle est déposée. Puisque le verre poreux est rugueux, la

couche imite sa morphologie et commence probablement à croître dans la porosité superficielle du support. Pour cette raison, les épaisseurs nettes observées au MEB sur verre poreux sont plus faibles.

La **Figure IV. 3** est une photographie des aspects macroscopiques des couches sur le verre poreux avec la variation de couleur du blanc-jaune (non dopé) au vert foncé (dopé fortement).

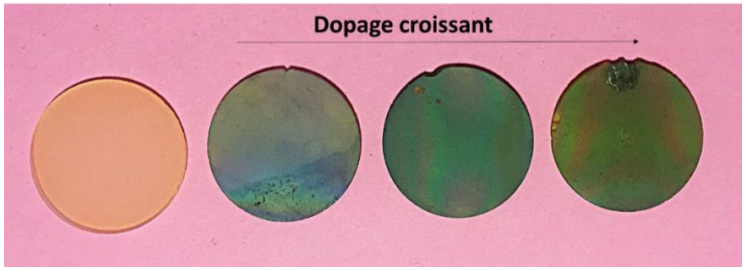

Figure IV. 3 : Photographies de la surface des couches de TiO_2 déposées sur le verre poreux à 64 W pour les différentes pressions de dopage.

Nous remarquons que les morphologies surfaciques des couches préparées à 64 W et à 100 W sont proches. Les surfaces des couches dopées à 5 Pa présentent des grains sphériques qui s'agglomèrent en augmentant la pression de dopant à 10 Pa et à 15 Pa. La même variation de rugosité de couches minces de TiO_2 dopées à l'azote et déposées par plasma a été rapportée dans la littérature [292], [293]. En effet, il a été rapporté que l'augmentation de la pression partielle de l'ammoniac dans la chambre de dépôt favorise la dissociation du précurseur et accentue le phénomène de coalescence des grains constituant les dépôts. De plus, cette rugosité est importante pour la rétrodiffusion de la lumière et la conduction électronique des porteurs de charge photo-générés comme le montreront les analyses effectuées ultérieurement.

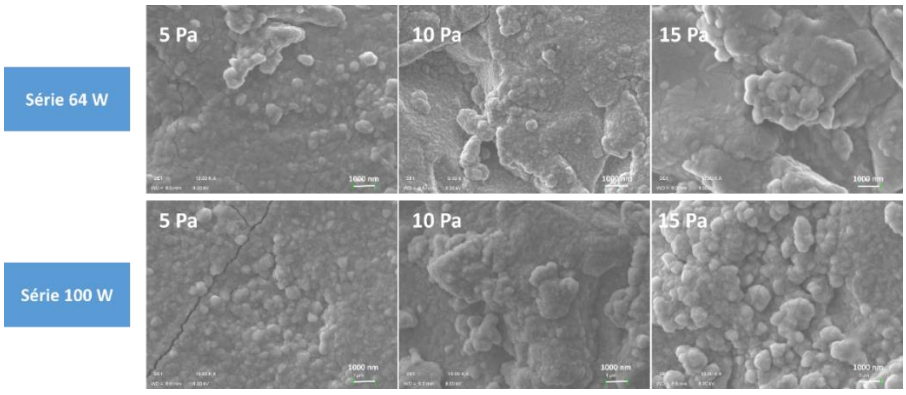

Figure IV. 4 : Morphologies surfaciques des couches de TiO_2 dopées à 5, 10 et 15 Pa de NH_3 déposées à 64 W et à 100 W sur le verre poreux.

En complément, la **Figure IV. 5** représente les variations de l'épaisseur, sur substrat dense en silicium, en fonction de la pression partielle de dopant NH_3 dans le réacteur de dépôt. L'objectif de cette figure est d'expliquer en détails l'influence de la composition de la phase gazeuse et de la variation des pressions partielles des gaz porteur, oxydant et dopant, sur la vitesse de croissance (en d'autres termes l'épaisseur) des couches de TiO_2. Les couches non dopées sont représentées à 0 Pa NH_3 alors que celles dopées sont représentées par ordre à 5, 10 et 15 Pa NH_3.

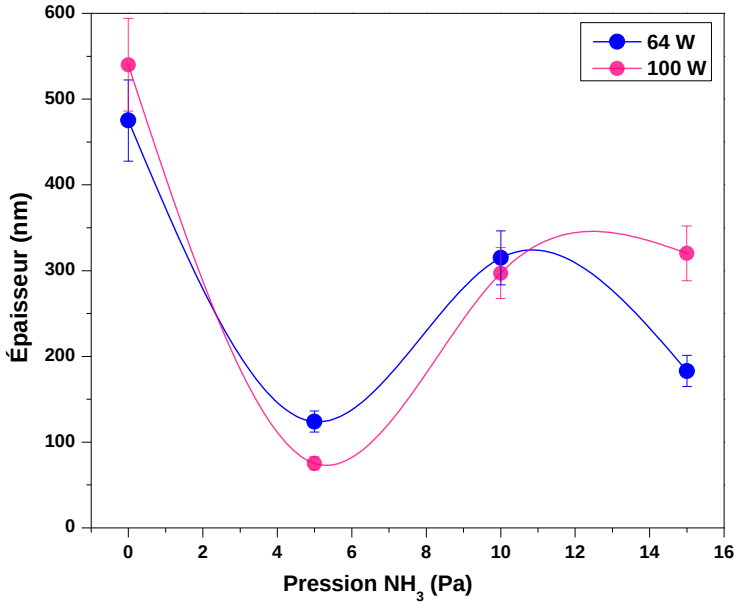

Figure IV. 5 : Variation de l'épaisseur des couches non dopées et dopées (5, 10 et 15 Pa) sur silicium à 64 W et à 100 W.

Nous remarquons que quelles que soient les conditions de puissance de dépôt et de dopage, les couches dopées sont toutes plus fines que les couches pures correspondantes. Ce résultat est expliqué par le 'stress compressif' causé par l'addition de NH_3 en phase vapeur hors-équilibre comme le plasma [294], [295]. En effet, le nombre d'espèces réactives augmente par introduction de NH_3 dans la chambre. Par suite, les collisions homogènes (entre espèces réactives) en phase gaz au contact des parois et le bombardement ionique de la couche, augmentent [296]. Ce phénomène limite d'une part la vitesse de croissance et provoque d'autre part le décapage du film, d'où l'obtention de couches dopées plus fines que les couches non dopées. Pour une même température (350 °C) et un temps fixe de dépôt (20 minutes), la courbe de variation des épaisseurs en fonction de la pression d'agent dopant n'est pas monotone, et ce quelle que soit la puissance de décharge.

Swihart et al. [297] ont étudié les aspects fondamentaux des phases gaz en milieu plasma et l'influence de la composition de la phase vapeur sur les propriétés des matériaux élaborés. Ils ont démontré expérimentalement que l'intensité ionique des espèces réactives d'un plasma NH_3 augmente graduellement jusqu'à une pression totale de 53,32 Pa. Au-delà de cette valeur, l'intensité ionique augmente brusquement.

D'après les résultats de la **Figure IV. 5**, pour les échantillons dopés à 5 Pa, un stress compressif existe initialement par augmentation de la pression totale dans la chambre de dépôt. De plus, à 100 W, un stress supplémentaire existe par génération d'un plus grand nombre d'espèces réactives (comparativement à 64 W) provenant de la fragmentation du précurseur, d'autant que l'intensité ionique est encore faible à cette valeur de pression. Cet excès de stress compressif à 100 W, accompagné d'une faible intensité ionique des espèces réactives provenant de NH_3, augmente la probabilité de collisions homogènes en phase gaz de sorte que l'épaisseur de la couche préparée à 100 W est plus faible que celle de la couche déposée à 64 W, pour une pression de dopant de 5 Pa. En élevant la pression du dopant à 10 Pa, la valeur de la pression totale se rapproche de la valeur critique mise en évidence par *Swihart et al.* [297] qui est de 53,23 Pa [297]. Le stress compressif causé par l'augmentation de la pression totale est compensé par une intensité ionique graduellement croissante des espèces réactives issues de NH_3. Davantage d'espèces réactives sont alors susceptibles de diffuser vers le substrat et les épaisseurs aux deux puissances de décharge, se rejoignent.

Pour une pression partielle de NH_3 de 15 Pa, conduisant à une pression totale de 56 Pa, l'intensité ionique des espèces réactives provenant de NH_3 est très élevée. A 64 W où la fragmentation du précurseur est moins poussée, l'excès d'espèces réactives provoque d'une part une limitation de la vitesse de dépôt par consommation des espèces réactives au contact des parois et d'autre part un décapage de la couche en cours de croissance. Par contre à 100 W, où l'intensité ionique du précurseur est plus importante, il y a suffisamment d'espèces réactives pour compenser les réactions homogènes en phase gaz ; parallèlement l'intensité ionique des espèces réactives issues de NH_3 est très marquée. Un équilibre s'établit alors entre quantité suffisante d'espèces de précurseur et décapage causé par bombardement des ions issus de NH_3 et la couche conserve son épaisseur à 100 W même pour une pression de dopant aussi importante que 15 Pa.

IV.1.2. Effet du dopage sur la cristallinité des couches de TiO_2

Afin d'obtenir des informations structurales sur l'incorporation de l'azote dans le réseau du TiO_2 lorsque l'ammoniac est introduit dans la chambre de dépôt, les échantillons non dopés et dopés, déposés sur le substrat en verre borosilicaté dans les conditions optimales de dépôt PECVD (T_s= 350 °C et 20 min), ont été analysés par DRX. Selon les données de la littérature, les deux orientations cristallines responsables de l'activité photocatalytique de l'anatase sont (101) et (004). Or le déplacement et le changement de largeur du pic (101) de l'anatase (le pic le plus intense et caractéristique de l'orientation la plus stable et photo-catalytiquement active) résultant du dopage, sont mis en évidence sur la **Figure IV. 6**.

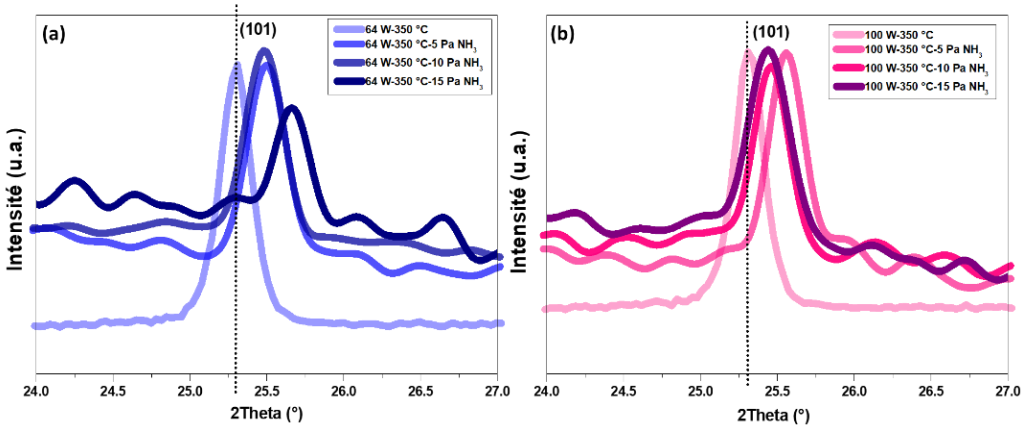

Figure IV. 6 : Diffractogrammes DRX du pic (101) de l'anatase pour les films de TiO_2 non dopés et dopés déposés à 350 °C à (a) 64 W et (b) 100 W.

De manière flagrante, nous notons une diminution de l'intensité et un élargissement du pic d'anatase après le procédé de dopage à l'azote, surtout à 64 W. Ceci indique que le processus de dopage provoque des microdéformations dans le réseau cristallin de l'anatase. En augmentant la pression partielle de NH_3, le déplacement du pic vers les hautes valeurs de 2θ devient plus marqué, surtout à 64 W. La variation moyenne d'angle est de 1,2 % à 64 W et de 2% à 100 W (vers les valeurs supérieures d'angles de diffraction). Un tel changement de position du pic DRX est probablement dû à une compression du réseau et/ou à un changement dans la composition chimique des couches minces dû à l'addition de l'azote en phase gazeuse. La structure cristalline du réseau semble rester stable après le processus de dopage malgré la difficulté de l'incorporation

de l'azote dans la maille des oxydes (observée généralement). En effet, à 100 W, le réseau du TiO_2 est plus réticulé et réagit certainement plus difficilement à la modification du réseau par l'azote. Quant à la taille des cristallites, par augmentation de la valeur de θ, cosθ diminue dans la formule de Debye-Scherrer (Chapitre II, paragraphe II.2.1.a) et donc théoriquement la taille des cristallites devrait augmenter. Les tailles des cristallites des échantillons dopés et non dopés sont comparées dans le **Tableau IV. 2**.

Tableau IV. 2 : Tailles des cristallites pour les films de TiO_2 non dopés, dopés 5 Pa NH_3, 10 Pa NH_3, 15 Pa NH_3 et déposés à 350 °C à la fois à 64 W et 100 W sur borosilicate.

Échantillon	Non dopé	Dopé 5 Pa NH_3	Dopé 10 Pa NH_3	Dopé 15 Pa NH_3
Cristallites à 64 W	31	33	33	34
Cristallites à 100 W	34	34	34	35

La taille des cristallites, trouvée dans la plage de 31 à 35 nm, est à peine modifiée par la pression accrue de dopant pour 64 W et 100 W, tous les échantillons étant déposés à 350 °C sur du verre borosilicaté. Plus précisément, une augmentation de la pression du dopant induit seulement une légère augmentation de la taille des cristallites. Après dopage comme avant, le dépôt préparé à 100 W conduit à des cristallites légèrement plus grands que le dépôt synthétisé à 64 W.

IV.1.3. Effet du dopage sur la topographie des couches de TiO_2

Un suivi de la topographie des films déposés sur verre borosilicaté a été effectué par AFM sur une surface (5x5 μm^2). Les analyses topographiques ont pour principal intérêt d'étudier l'évolution de la rugosité de surface en fonction de la pression partielle de dopant NH_3 pour chaque puissance plasma.

L'utilisation de lames en verre borosilicaté est avantageuse du fait de leur surface parfaitement lisse (directement liée au procédé de fabrication de ces lames par un processus d'étirage) et de leurs excellentes propriétés optiques.

Ainsi les observations AFM de la surface des films minces déposés sur de telles lames sont véritablement révélatrices des propriétés topographiques intrinsèques des couches. Les topographies sont représentées pour les films préparés à 64 W (**Figure IV. 7**) et à 100 W (**Figure IV. 8**) avant et après dopage à 5 Pa, 10 Pa et 15 Pa.

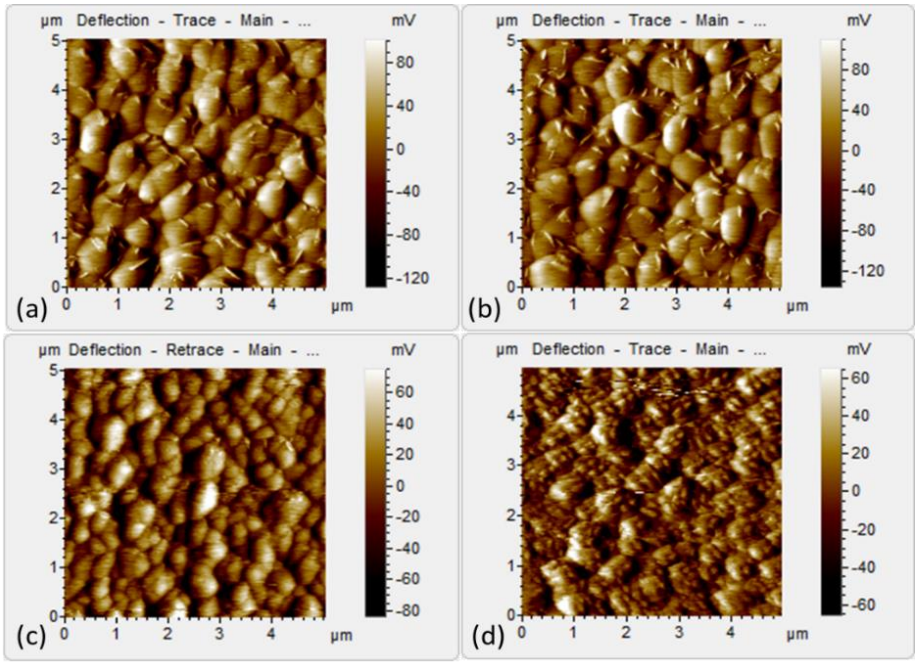

Figure IV. 7 : Topographies AFM des couches de TiO_2 déposées à 64 W sur lamelles de verres. (a) couches non dopées, (b) couches dopées à 5 Pa, (c) couches dopées à 10 Pa et (d) couches dopées à 15 Pa.

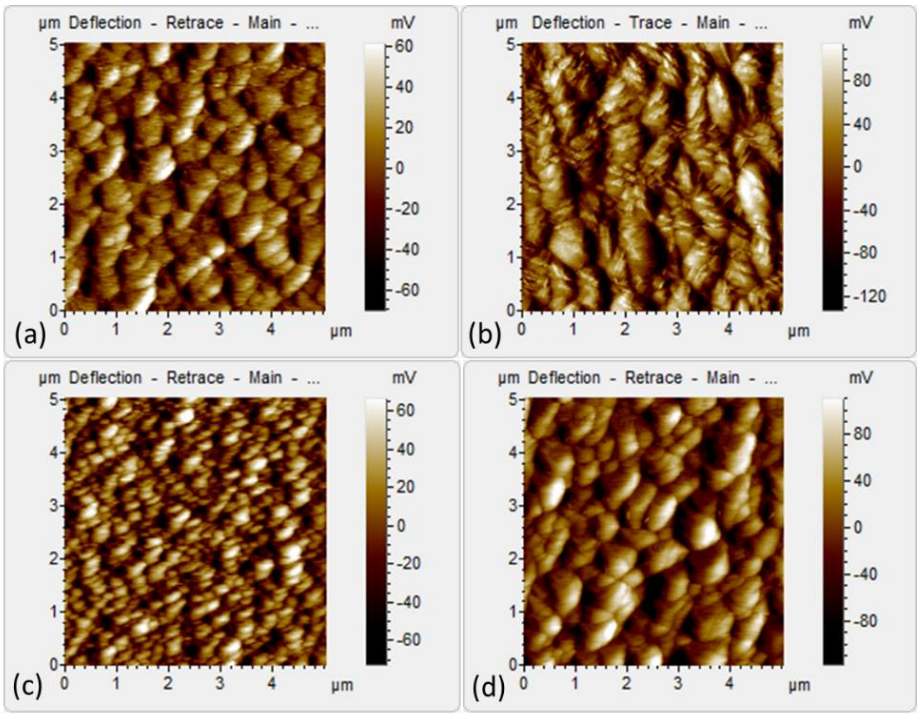

Figure IV. 8 : Topographies AFM des couches de TiO_2 préparées à 100 W sur lamelles de verres. (a) couches non dopées, (b) couches dopées à 5 Pa, (c) couches dopées à 10 Pa et (d) couches dopées à 15 Pa.

La variation de la rugosité moyenne des couches R_a en fonction de la pression de dopage est représentée sur la **Figure IV. 9**.

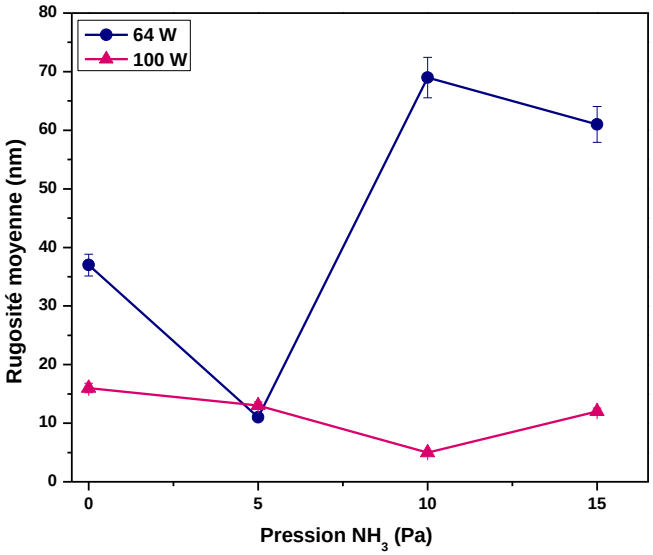

Figure IV. 9 : Variations des rugosités moyennes des couches pures et dopées sur lamelles de verre à 64 W et à 100 W.

Toutes les couches étant déposées sur le même type de substrat, la morphologie de la nucléation observée peut être liée soit à la taille des cristallites, soit à la forme des grains soit au mode d'organisation des fragments contribuant à la croissance du film. En d'autres termes, il est possible qu'une coalescence de grains puisse contribuer à la formation d'un film homogène en surface ou formé d'une discontinuité d'îlots. Les cristallites à 100 W sont légèrement plus grosses que les cristallites constituantes les couches à 64 W (**Tableau IV. 2**). Dans le cas général, la rugosité augmente quand la taille des cristallites augmente. Cependant, dans le cas de la présente étude, la taille des cristallites ne semble pas être le facteur influençant l'état de rugosité de surface. Un tel phénomène est lié au mode de combinaison des fragments en phase gazeuse et est expliqué par *Novak et al.* [298].

En effet, pour les échantillons déposés à 64 W, l'augmentation de la rugosité de surface lorsque la pression NH_3 augmente brusquement par augmentation de la pression totale dans le réacteur à partir de 5 Pa est due au fait que, à une faible puissance plasma, les fragments contribuant à la croissance du film sont grands (fragmentation non poussée), et peuvent partiellement se recombiner en phase gazeuse pour former des fragments encore plus gros. Ce phénomène est plus

prononcé lorsque la pression totale (due en partie à la présence de NH_3) dans le réacteur augmente. Il est logique que, plus les fragments contribuant à la formation de la couche sont gros, plus la rugosité de surface du matériau obtenu est élevée. A 100 W, la rugosité de surface semble être plus stable et plus faible que celle à 64 W à différentes pressions partielles d'ammoniac, certainement à cause du fait qu'à une puissance élevée, les fragments contribuant à la croissance du film sont beaucoup plus petits. Leur taille, et par voie de conséquence la rugosité des couches élaborées, est alors moins influencée par la pression totale dans le réacteur.

En résumé, l'importance de cette étude de topographie surfacique par AFM réside au niveau de la détermination de la morphologie de l'interface qui pourrait être formée en cas de contact de la couche de TiO_2 avec un autre matériau. En effet, les couches photo-anodiques de TiO_2 dopé à l'azote préparées par PECVD sont destinées à une intégration dans des assemblages multicouches dans lesquels ces photo-anodes seront en contact avec une membrane électrolyte solide. Par suite, la caractérisation de l'interface photo-anode/électrolyte est importante. La surface de la photo-anode, sur laquelle la membrane électrolyte solide sera déposée, ne doit pas être trop lisse sinon la membrane n'y adhèrera pas. Cette surface ne doit pas être trop rugueuse non plus sinon la membrane électrolyte croîtra dans les aspérités de cette surface induisant une augmentation du temps de dépôt de cet électrolyte solide afin d'atteindre son épaisseur optimale. Dans notre cas, les films photo-anodiques déposés présentent une rugosité modérée avec quelques valeurs plus élevées pour les films à 64 W dopés 5 Pa et 15 Pa. Cette couche de rugosité surfacique est très importante dans la diffusion et le piégeage de la lumière incidente, un phénomène qui augmente l'absorption de la lumière par la couche. Elle contribue aussi à l'augmentation de la conductivité électrique au niveau des grains et encore plus au niveau des joints de grains [299].

IV.1.4. Mesures locales de conduction électronique des films de TiO_2

Afin d'étudier, d'une part l'effet du dopage et d'autre part l'effet de la puissance de la décharge plasma sur la conduction électronique des films de TiO_2, les résultats de l'analyse AFM couplée aux mesures locales de courant (C-AFM) sur les films non dopés, faiblement dopés (5 Pa) et fortement dopés (15 Pa), sont comparés.

Les différentes topographies sont présentées sur la **Figure IV. 10**.

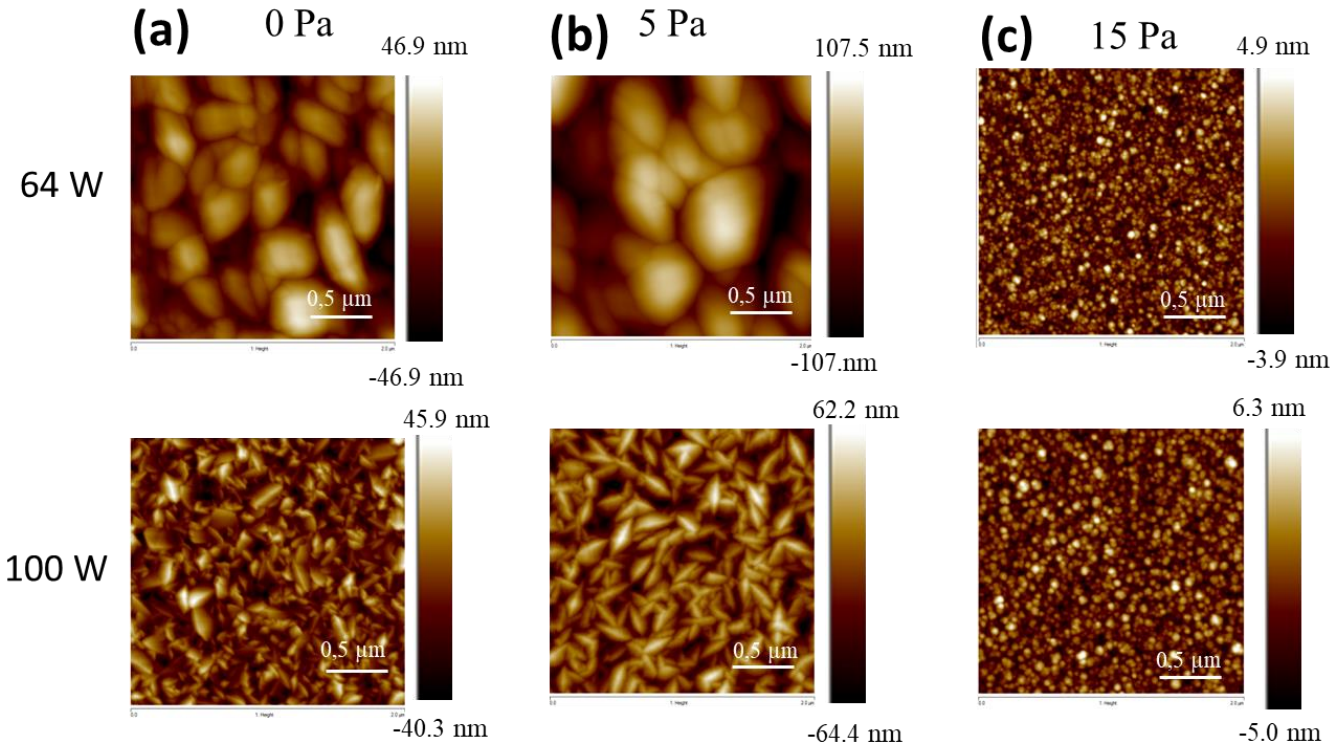

Figure IV. 10 : Topographies C-AFM des couches de TiO_2 préparées à 64 W et à 100 W (a) non dopées, (b) dopées à 5 Pa et (c) dopées à 15 Pa.

Nous remarquons un changement morphologique entre 64 W (aspect sphérique) et 100 W (aspect filamenteux) pour les couches non dopées et les couches dopées à 5 Pa. Par contre, à 15 Pa, les couches présentent des morphologies similaires aux deux puissances. Les zones plus claires indiquent une conductivité plus élevée que les zones sombres [300]. Le dopage à 5 Pa augmente le nombre de zones claires, plus remarquablement à 100 W où la morphologie est filamenteuse. A 15 Pa, les spots lumineux sont plus marqués à 100 W suggérant une conductivité légèrement plus élevée pour cette couche que celle élaborée à 64 W. Sur la **Figure IV. 11** sont rapportées les valeurs du Skeweness (degré de symétrie de la distribution des aspérités de surface : pics et vallées, sur la topographie surfacique des couches) et du Kurtosis (degré de régularité de la distribution des pics et des vallées à la surface) [301]. Les valeurs représentées sont les moyennes effectuées sur trois points de mesure en surface.

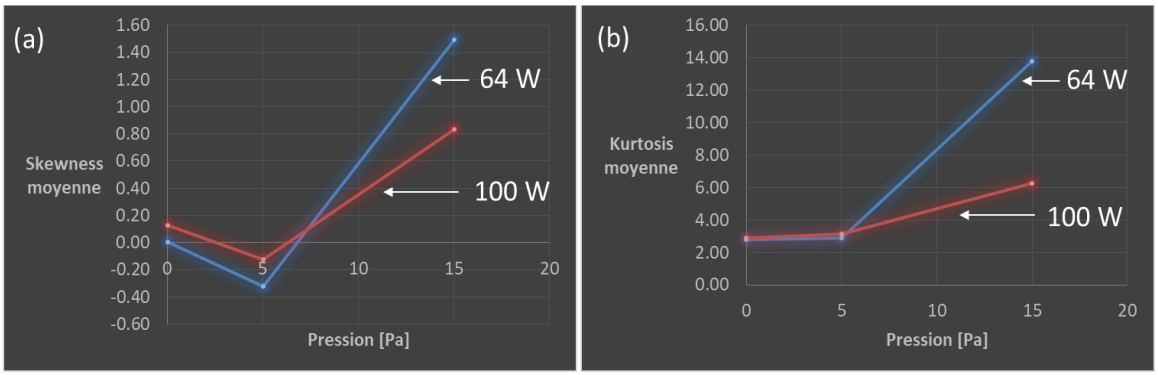

Figure IV. 11 : Valeurs moyennes du (a) Skewness et du (b) Kurtosis sur les couches de TiO_2 déposées sur silicium.

Sur la **Figure IV. 11 (a)**, le Skewness moyen pour les couches non dopées et dopées à 5 Pa, sont très proches de 0 quelle que soit la puissance de décharge. Ceci implique qu'il y a autant de vallées que de pics sur ces couches. Par contre, à 15 Pa aux deux puissances, le Skewness augmente brusquement vers des valeurs très positives ce qui se traduit par une distribution Gaussienne asymétrique à gauche. Ceci indique une surface plutôt lisse où les pics dominent. Parallèlement, le Kurtosis moyen (**Figure IV. 11 (b)**) est égal à 3 dans le cas des couches non dopées et dopées à 5 Pa impliquant une distribution plutôt aléatoire des pics et des vallées alors qu'une valeur de Kurtosis supérieure à 3 pour 15 Pa indique une régularité de distribution des pics et des vallées à la surface de la couche. Ces observations confirment la morphologie différente par dopage excessif à 15 Pa par rapport aux couches non dopées et dopées à 5 Pa, aux deux puissances plasma, déjà observée sur la **Figure IV. 10**. Les distributions du courant de conduction en fonction du potentiel appliqué, en trois points de la surface, sont rapportées sur la **Figure IV. 12**.

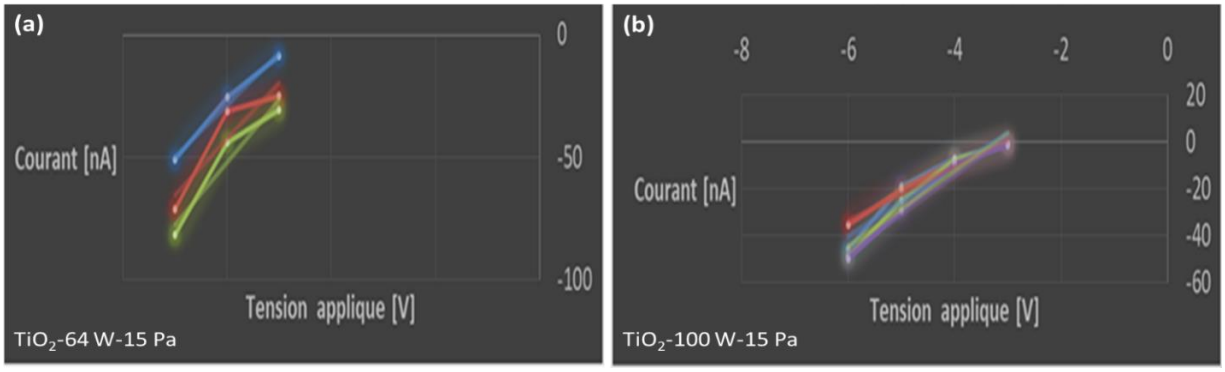

Figure IV. 12 : Valeurs des courants mesurés en trois points différents avec balayage de potentiel pour les couches de TiO_2 dopées à 15 Pa à (a) 64 W et (b) 100 W.

Nous remarquons que dans le cas de la couche déposée à 64 W (**Figure IV. 12 (a)**), les distributions du courant en trois points (courbes bleue, rouge est verte) sont plus divergentes que celles en trois points des couches préparées à 100 W (**Figure IV. 12 (b)**) pour lesquelles les trois courbes se confondent. Ceci indique une distribution de courant plus homogène en surface à 100 W. De plus, déjà pour un potentiel appliqué de -6 V, les valeurs de courant détecté sont entre -20 nA et -40 nA à 64 W et entre -40 nA et -60 nA à 100 W. Un courant négatif plus élevé indique une meilleure conductivité du matériau, ce qui est le cas à 100 W.

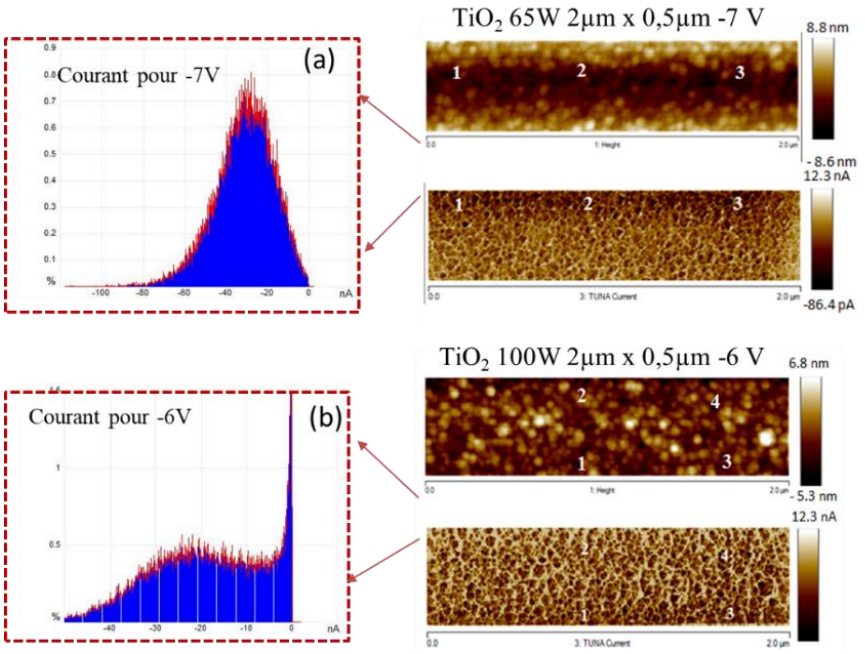

Figure IV. 13 : Images AFM couplées aux mesures de courant pour les couches (a) 64W-15 Pa et (b) 100 W-15 Pa avec les distributions de courant sur un même grain.

Sur la **Figure IV. 13**, nous remarquons une distribution de courant importante sur un même grain (les courbes en bleu sont larges). Cette distribution est d'autant plus large à 100 W. Ceci implique des grains qui conduisent fortement. En observant les topographies, nous remarquons une zone de conduction filamenteuse à 64 W et à 100 W mais plus brillante à 100 W. Cette couche filamenteuse a été attribuée au chemin de conduction de courant par *Du et al.* [300]. En appliquant un courant négatif entre la pointe et la surface de l'échantillon, des électrons sont injectés dans la couche. Les filaments conducteurs se forment alors. L'oxygène de la maille capte les électrons pour subir la réaction suivante : $½\ O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$; puis ces ions oxygène subissent l'électro-migration et la génération de courants négatifs. Le pourcentage de zone conductrice a été estimé à 92 % pour

l'échantillon préparé à 64 W et à 98 % pour l'échantillon déposé à 100 W ce qui est révélateur de couches bonnes conductrices électroniques.

IV.2. Effet du dopage sur la structure chimique des couches

IV.2.1. Effet du dopage sur la structure chimique des couches de TiO_2 par Raman et par IRTF

La **Figure IV. 14** représente les spectres Raman des films de TiO_2 non dopés et dopés déposés à 64 W et à 100 W, pour les différentes pressions partielles d'ammoniac.

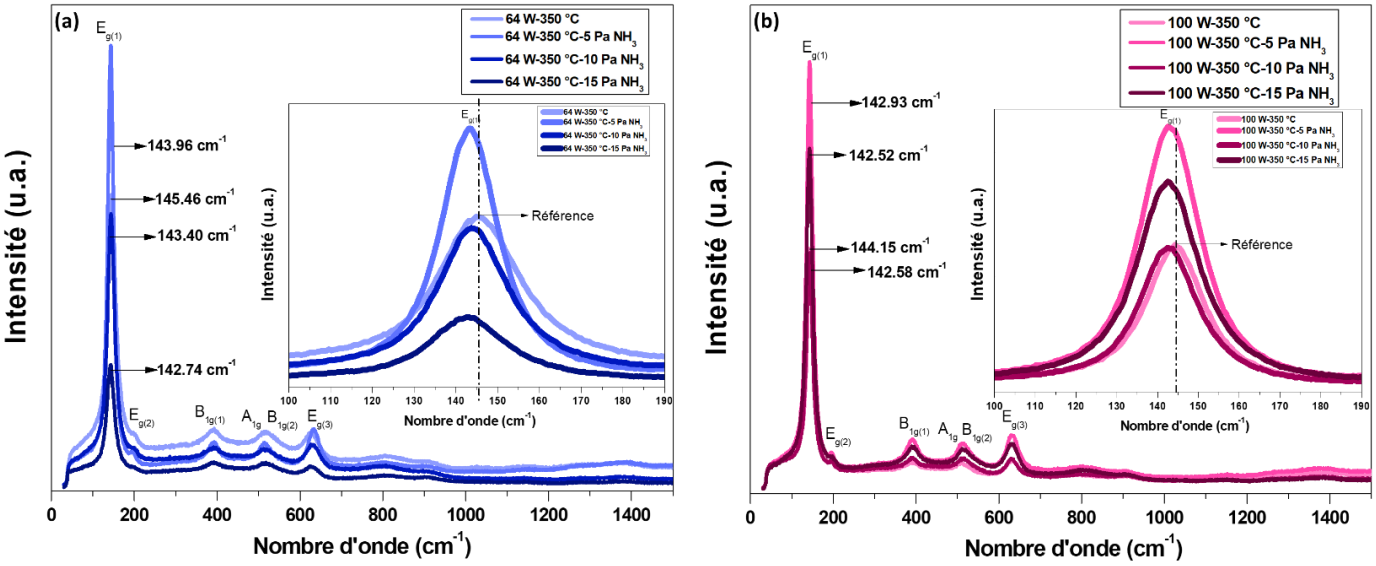

Figure IV. 14 : Spectres Raman des couches de TiO_2 pures et dopées déposées à (a) 64 W et (b) 100 W.

Selon les données rapportées dans les références [302], [303], la phase TiO_2 anatase présente six bandes en Raman : 144 cm^{-1} ($E_{g(1)}$), 197 cm^{-1} ($E_{g(2)}$), 399 cm^{-1} ($B_{1g(1)}$), 513 cm^{-1} (A_{1g}), 519 cm^{-1} ($B_{1g(2)}$) et 639 cm^{-1} ($E_{g(3)}$). Les spectres Raman de tous les échantillons déposés sont représentatifs d'une phase anatase sans interférence de bandes avec la phase rutile.

Il est connu que la variation par effet interne ou externe de la longueur d'une liaison chimique au sein d'une molécule contribue à un déplacement de pics Raman. Une liaison plus courte provoque un décalage vers un nombre d'onde plus élevé et vice versa. Dans les spectres Raman des films déposés à 64 W et à 100 W, les nombres d'ondes se déplacent vers des valeurs inférieures lors de

l'addition de NH_3 dans la chambre de dépôt. Or, les liaisons Ti-O sont d'une longueur de 1,96 Å [304] alors que les liaisons Ti-N sont d'une longueur de 2,12 Å [305]. Ainsi, le décalage observé est révélateur du remplacement progressif des liaisons Ti-O dans la maille TiO_2 par des liaisons plus longues lorsque l'azote est incorporé dans le système. Cette augmentation de longueur de liaison peut être attribuée non seulement à la formation de liaisons Ti-N (substitution de O par N) mais aussi à la formation d'intermédiaires Ti-N-O (N de nature interstitielle). Cette hypothèse a été confirmée par les calculs théoriques effectués par *Saha et al.* [306]. Pour compléter l'étude de l'effet du dopage sur le squelette du TiO_2, la spectroscopie IRTF a également été effectuée sur les couches dopées. Les résultats sont représentés sur la **Figure IV. 15**.

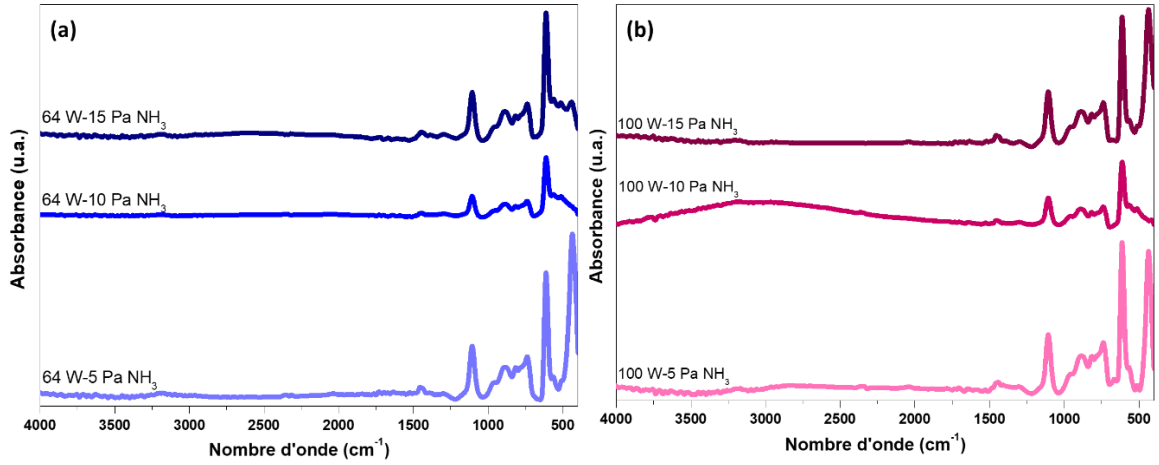

Figure IV. 15 : Spectres IR-FT des couches dopées à 5 Pa, 10 Pa et 15 Pa déposées sur silicium à (a) 64 W et (b) 100 W.

Par rapport à un spectre IRTF typique du dioxyde de titane, nous remarquons l'émergence de nouvelles bandes en parallèle de celle à 480 cm^{-1}, qui représente la vibration Ti-O dans la maille du TiO_2. Ces bandes sont l'indication de changement du type de liaison dans laquelle le titane est impliqué. Les spectres étant normalisés par rapport à l'épaisseur des films, cette observation traduit la formation du complexe métal-amine (Ti-N) à 612 cm^{-1} prouvant le dopage à l'azote [307]. Il faut mentionner que les pics vers 1150 cm^{-1} sont attribués aux liaisons Si-O-Si [307] probablement sondées au niveau du substrat en silicium lors de la mesure.

Il convient de noter que les bandes de flexion N-H du dioxyde de titane dopé, dont le domaine d'absorption se situe entre 1500 cm^{-1} et 1620 cm^{-1} dans les résultats de la **Figure IV. 15**, se décalent légèrement vers des fréquences plus basses que les bandes d'absorption référencées dans la

littérature pour N-H (1599 cm^{-1} et 1644 cm^{-1}) [307]. Ce décalage est dû à l'affaiblissement de la liaison N-H par la formation de la liaison Ti-N.

Des études approfondies par XPS présentées ultérieurement permettront d'approfondir l'information sur la structure chimique des films élaborés.

IV.2.2. Effet du dopage sur les profils XPS en profondeur des films

Les profils en concentration du titane, de l'oxygène, de l'azote et du carbone, contenus dans chacune des couches, ont été suivis par XPS. La **Figure IV. 16** présente les profils XPS dans l'ordre suivant : titane, carbone, oxygène et azote dans les couches de TiO_2 déposées à 64 W et dopées aux différentes pressions partielles de NH_3 (5 Pa, 10 Pa et 15 Pa).

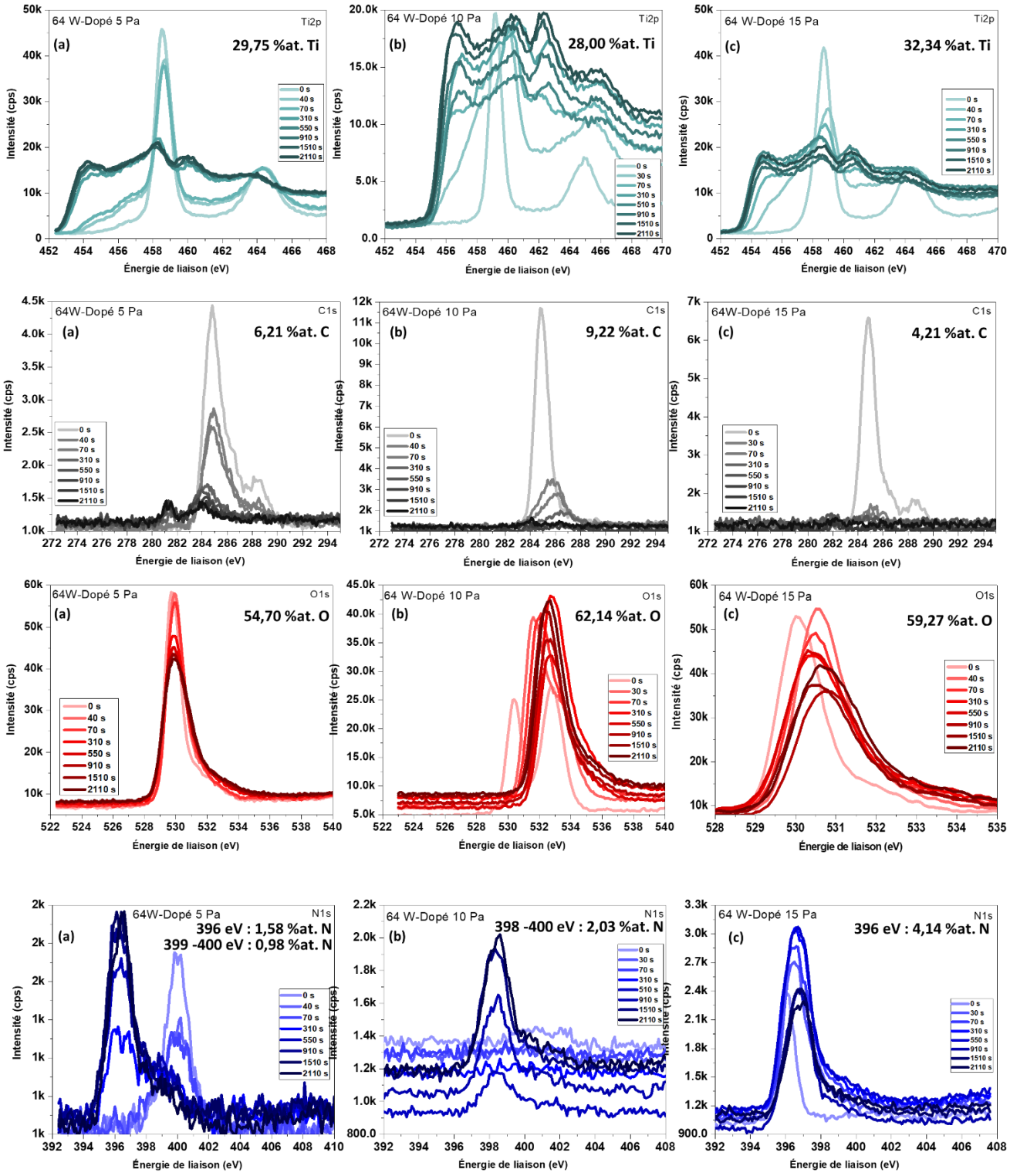

Figure IV. 16 : Profils XPS du titane, du carbone, de l'oxygène et de l'azote pour les films déposés à 64 W et dopés (a) 5 Pa, (b) 10 Pa et (c) 15 Pa.

Dans le cas de l'échantillon dopé à 5 Pa (**Figure IV. 16 (a)**), les pics surfaciques à 285 eV et à 288 eV pour C1s reviennent respectivement à C-C/C-H (résidus du précurseur) et à C=O (contamination par le CO_2). Ces pics disparaissent progressivement en profondeur et à partir de 310 s de décapage ; l'intensité des pics de carbone diminue alors fortement et un pic minoritaire à 280 eV-282 eV, relatif à C-N, apparaît. Pour le profil de l'oxygène, le pic à 530 eV ne change pas de position en s'enfonçant dans la couche, ce qui indique que l'oxygène est toujours lié au titane (Ti-O). Cette observation est conforme au spectre IRTF de cet échantillon présentant la signature de la liaison Ti-O à 480 cm^{-1} (**Figure IV. 15 (a)**). Parallèlement, à partir de 310 s de décapage, le passage d'une phase anatase TiO_2 à une phase nitrurée N-TiO_2 se manifeste par les pics Ti2p à 459 eV et 465 eV qui diminuent avec une émergence de pics à 454 eV et à 461 eV relatifs à Ti^{3+} dans Ti-N (liaison Ti-N à 612 cm^{-1} dans le spectre IRTF de la **Figure IV. 15 (a)**). De même, à partir de 310 s de décapage, le pic relatif à l'azote se déplace de 400 eV à 396 eV comme indication du dopage chimique à l'azote par substitution. La liaison formée est alors du type O-Ti-N puisque l'oxygène est toujours entouré par le titane. L'absence d'un pic de carbone à 286 eV, relatif à C-O, est une bonne indication que la scission de la liaison en phase plasma se fait au niveau des groupements organiques.

Dans le cas de l'échantillon dopé à 10 Pa (**Figure IV. 16 (b)**), la surface est plus contaminée par des résidus de précurseur C-C/C-H (285 eV). Cette contamination disparaît plus rapidement en profondeur qu'à 5 Pa et aucune liaison C-N n'est détectée. L'oxygène surfacique présente deux pics : à 530 eV et à 533 eV, le premier étant attribué à l'oxygène de la maille TiO_2 et le second étant attribué à une forme d'oxygène lié à un non-métal. La variation de l'environnement chimique de l'oxygène est mise en évidence par le déplacement progressif du pic de 530 vers 533 eV en s'enfonçant dans la couche indiquant que l'oxygène, en surface impliqué dans la maille TiO_2, est de plus en plus lié à un non-métal en allant de plus en plus au cœur de la couche. Cette liaison avec un non-métal est du type Ti-N-O, confirmée par le pic de l'azote interstitiel à 398 eV. Les pics relatifs à Ti^{3+} se forment à 456 eV et 463 eV, deux valeurs supérieures à celles obtenues pour le dopage substitutionnel à 5 Pa. En effet, O est plus électronégatif que N. Par suite, la liaison Ti-N-O est moins fragile qu'une liaison O-Ti-N où les électrons sont attirés des deux côtés du centre métallique. De ce fait, les énergies de liaison Ti-N-O sont plus élevées que celles de O-Ti-N. Ce résultat est aussi corrélable avec les pics IRTF de la **Figure IV. 15 (a)** pour cet échantillon dans

lequel le pic Ti-N est majoritaire par rapport à Ti-O (à 600 cm^{-1}). Le dopage dans ce cas est du type interstitiel (insertion de l'azote entre Ti et O).

Dans le cas de l'échantillon dopé à 15 Pa (**Figure IV. 16 (c)**), la contamination par les résidus du précurseur C-C/C-H diminue par rapport à 10 Pa et une légère contamination au CO_2 est détectée. Cependant, cette couche parasite disparaît après seulement 30 s de décapage. Aucun pic à 280 eV-282 eV relatif au C-N n'apparaît. Le dopage substitutionnel (pic N1s à 396 eV) a lieu depuis la surface et dans tout le volume de la couche. Les pics relatifs à Ti^{3+} reprennent leurs valeurs à 454 eV et 461 eV confirmant le dopage purement substitutionnel pour 15 Pa de pression partielle de NH_3. Aucun pic d'oxygène n'apparaît à 533 eV comme indication que la liaison Ti-N-O n'existe pas dans cet échantillon. Le déplacement du pic de l'oxygène est dû au remplacement de la liaison Ti-O par une liaison Ti-N de plus forte énergie de liaison. Ce résultat est bien corrélé avec le déplacement Raman vers les plus faibles nombres d'onde pour cet échantillon sur la **Figure IV. 14 (a)**. La différence entre le dopage à 5 Pa et celui à 15 Pa réside dans le fait qu'à 5 Pa, le dopage commence par être légèrement interstitiel en surface (pic N1s reste à 400 eV et les pics de TiO_2 persistent jusqu'à 310 s), ce qui n'est pas le cas pour le dopage à 15 Pa purement substitutionnel en surface comme dans le volume du matériau.

En résumé, pour les dépôts élaborés à 64 W, l'augmentation de la pression partielle de NH_3 en phase plasma diminue le taux de contamination carbonée dans le volume du matériau. La fragmentation du précurseur se fait bien au niveau de la liaison C-O suite à l'absence du pic relatif à cette liaison à 286 eV. Une faible pression de dopage engendre la coexistence de deux types de dopage à l'azote : légèrement interstitiel en surface et substitutionnel en volume. L'augmentation de la pression à 10 Pa rend le dopage purement interstitiel alors qu'à 15 Pa, le dopage est purement substitutionnel.

La **Figure IV. 17** présente les profils XPS dans l'ordre, du titane, du carbone, de l'oxygène et de l'azote dans les couches de TiO_2 déposées à 100 W et dopées aux différentes pressions partielles de NH_3 (5 Pa, 10 Pa et 15 Pa).

La première observation est que la contamination au carbone C-C/C-H est plus importante à 100 W qu'à 64 W et qu'elle persiste plus en profondeur (**Figure IV. 17**). Ceci confirme la dissociation poussée du précurseur au niveau des liaisons C-O, générant de grandes quantités de résidus organiques en phase gazeuse.

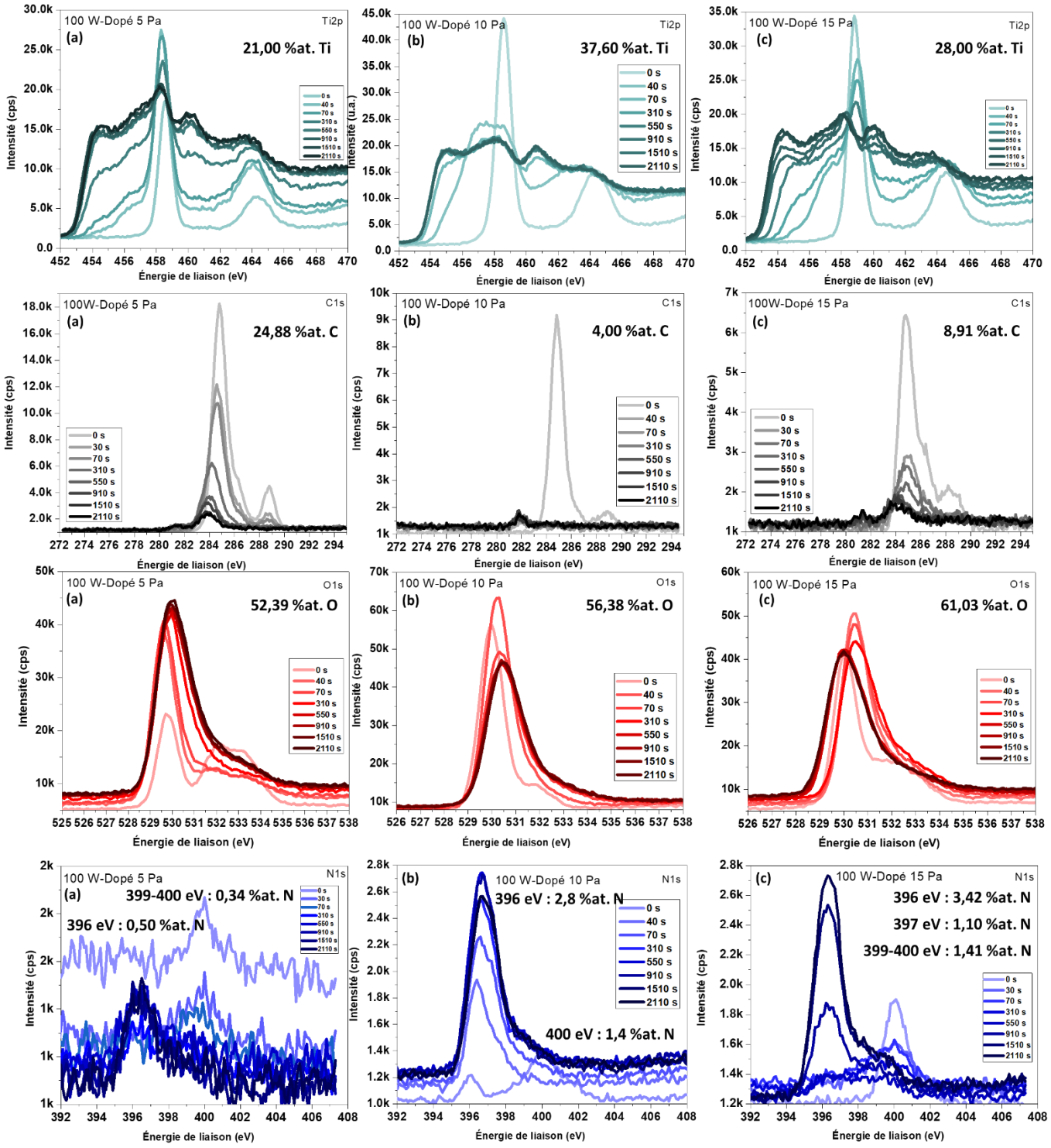

Figure IV. 17 : Profils XPS du titane, du carbone, de l'oxygène et de l'azote pour les films déposés à 100 W et dopés à (a) 5 Pa, (b) 10 Pa et (c) 15 Pa.

Pour l'échantillon dopé à 5 Pa (**Figure IV. 17 (a)**), les pics du carbone relatifs à C=O et C-C/C-H disparaissent progressivement dans le volume et aucune liaison C-N n'est détectée dans ce cas. L'oxygène présente deux environnements chimiques différents en surface manifestés par l'existence de deux pics, l'un à 530 eV attribué à l'oxygène de TiO_2 et l'autre à 533 eV attribué à O lié à un autre non-métal. Ce pic disparaît après seulement 30 s de décapage comme indication qu'il s'agit d'une contamination surfacique. En s'enfonçant dans le volume de la couche, le pic O1s se stabilise progressivement à 531 eV indiquant l'établissement à nouveau d'une liaison Ti-O dans O-Ti-N. Ceci est aussi observable par le déplacement du pic N1s vers 396 eV, caractéristique d'un dopage du type substitutionnel. A 10 Pa (**Figure IV. 17 (b)**), la position du pic O1s est stable en volume. En parallèle, la formation des liaisons Ti-N est rapide comme rapporté par les pics Ti2p et les pics N1s à 396 eV à partir de 30 s de décapage. A 15 Pa (**Figure IV. 17 (c)**), nous pouvons observer un pic O1s passant de 530 eV à environ 531 eV accompagné de la disparition du pic à 534 eV lorsque l'analyse est effectuée plus en profondeur dans la couche. Cet oxygène est attribué aux O1s dans la phase nitrure oxydée (Ti-O-N / Ti-N-O) selon le modèle théorique de *Saha et al.* [306]. Dans les spectres Ti2p à 100 W, la surface du film est exclusivement composée d'une phase TiO_2 cristallisée (les pics Ti2p sont positionnés à 458,7 eV et 464,2 eV pour le film dopé à 5 Pa et à 459 eV et 464,5 eV pour le film dopé à 15 Pa). Cette intensité de doublet diminue avec la croissance progressive de la phase nitrurée (à 455 eV et 460,7 eV pour 5 Pa et 455 eV et 460,9 eV pour 15 Pa). Ceci est lié au pic de Ti-N observé sur les spectres IRTF pour les films préparés à 100 W (**Figure IV. 15 (b)**).

A mesure que le temps de décapage augmente, le décalage des pics de phase TiO_2 est moins prononcé qu'à 64 W. Ceci est conforme aux diffractogrammes DRX présentés précédemment montrant que la structure cristalline des échantillons préparés à 100 W (à 5, 10 et 15 Pa NH_3) n'est que légèrement affectée par le processus de dopage. Nous pouvons remarquer une fois de plus que la couche nitrurée est plus épaisse pour l'échantillon dopé à 15 Pa, phénomène directement lié à la concentration en dopant. Une autre observation à 100 W est que, en plus de la couche d'oxyde et de la phase nitrurée sous-jacente, un «intermédiaire» existe comme en témoignent les spectres Ti2p qui présentent une énergie de liaison de 457 eV et les spectres N1s qui présentent, en plus du pic à 395 eV-396 eV, un large pic à 400 eV-401 eV même dans les couches profondes (voir les spectres d'énergie de liaison N1s pour 100 W sur la **Figure IV. 17 (b)**). Ces pics ne sont pas observés dans le cas des films dopés déposés à 64 W. Ceci suggère une probabilité d'existence

d'une phase Ti-O-N et/ou de Ti-N-O conjointement à la phase Ti-N. C'est pour cette raison que la liaison Ti-O est préservée après dopage à l'azote dans les couches préparées à 100 W. Ainsi, le déplacement Raman vers les plus faibles nombres d'onde est dû à la fois à l'extension des liaisons Ti-O par l'insertion de l'azote et à la formation de plus longues liaisons Ti-N. En comparant les modes de dopage entre 64 W et 100 W, on peut voir que l'azote préfère les sites substitutionnels (à 5 et 15 Pa) ou interstitiels (à 10 Pa) à 64 W tandis que les deux types de sites, substitutionnels et interstitiels, peuvent plus aisément co-exister (quelle que soit la pression en agent dopant) à une puissance plus élevée (100 W).

IV.3. Effet du dopage sur l'optique des films de TiO_2

IV.3.1. Effet du dopage sur les spectres UV-Vis des couches de TiO_2

L'absorption UV-Vis a été effectuée sur les échantillons purs et dopés déposés sur des disques de verre afin de décrire l'effet du dopage à l'azote sur les propriétés optiques des films.

La **Figure IV. 18** montre les spectres d'absorption UV-Vis des films d'anatase non dopés et dopés à 5 Pa, 10 Pa et 15 Pa NH_3 déposés à 64 W et 100 W.

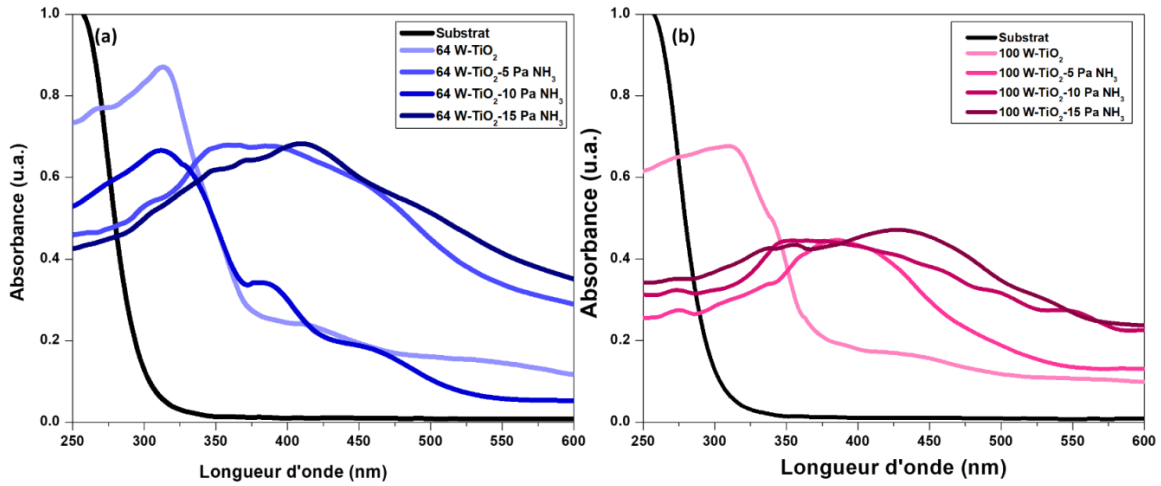

Figure IV. 18 : Spectres UV-Vis des couches de TiO_2 pures et dopées à 5 Pa, 10 Pa et 15 Pa déposées sur disques de verre à (a) 64 W et (b) 100 W.

Pour les échantillons non dopés, l'interpolation de la partie linéaire se fait à 387,5 nm, soit à la longueur d'onde correspondant à l'énergie de la bande interdite de l'anatase (3,2 eV). En comparant

les spectres des couches non dopées avec celui de la poudre TiO_2 de référence Degussa P25 [308], nous pouvons remarquer que les couches minces pures (aux deux puissances) présentent la même interpolation à 380 nm. Lorsque la pression partielle de NH_3 augmente, l'absorption de l'échantillon diminue dans la gamme des UV et se déplace vers des longueurs d'onde supérieures avec une interpolation de la partie linéaire décroissante de la courbe (cut-off) allant jusqu'à 600 nm pour l'échantillon 64 W-dopé 15 Pa et jusqu'à 550 nm pour l'échantillon 100 W-15 Pa. De plus, au-delà de ces deux valeurs de longueurs d'onde, l'absorbance du matériau n'est pas nulle. Ainsi, l'absorbance est largement décalée dans la région de la lumière visible après le processus du dopage non métallique à l'azote. En faisant référence à l'explication de la distribution des niveaux d'énergie pour les deux types de dopage (par insertion et par substitution) mentionnée dans la partie bibliographique, le dopage par insertion ne modifie pas la valeur de l'énergie de la bande interdite du TiO_2 mais améliore l'absorbance dans le visible par création de niveaux au sein de cette bande. Cette hypothèse est confirmée expérimentalement par le spectre UV-Vis de l'échantillon 64 W-10 Pa (**Figure IV. 18 (a)**). Le dopage dans cette couche est purement du type interstitiel comme confirmé par les analyses XPS. L'interpolation de la partie linéaire est bien en phase avec celle de l'échantillon non dopé, preuve du dopage purement interstitiel dans ce cas. De plus, l'absorbance dans le visible de cet échantillon est due à l'existence de niveaux dans la bande interdite. Par contre, à 5 Pa et à 15 Pa, l'absorbance est remarquablement déplacée vers 600 nm. La bande interdite est réduite par dopage substitutionnel (rapprochement entre la bande de valence et la bande de conduction).

Par contre à 100 W (**Figure IV. 18 (b)**), l'énergie de la bande interdite est réduite dans les trois cas 5 Pa, 10 Pa et 15 Pa. Ceci est conforme au fait de la coexistence de deux types de dopage insertion/substitution, comme révélés par les analyses XPS. De plus, le déplacement est moins prononcé que dans le cas des dépôts préparés à 64 W du fait de la compensation de substitution par insertion dans les échantillons à 100 W.

L'énergie de la bande interdite a été calculée en utilisant la méthode du tracé de Tauc. Dans cette étude, α est le rapport entre l'absorbance et l'épaisseur et E est l'énergie déduite des valeurs de longueur d'onde par la relation $E = hc/\lambda$. Puisque l'anatase est considéré comme semi-conducteur à gap indirect, l'exposant de $\alpha h\nu$ est ½.

L'énergie de la bande interdite du TiO_2 a été réduite de 3,2 eV à 2,1 eV pour l'échantillon 100 W dopé à 15 Pa NH_3 et à 2 eV pour l'échantillon 64 W dopé à 15 Pa NH_3.

IV.3.2. Indice optique de TiO_2 par ellipsométrie

L'indice optique des couches pures et dopées, déposées aux deux puissances plasma 64 W et 100 W, a été déterminé par ellipsométrie sur le silicium (100) en tant que support réfléchissant. La **Figure IV. 19** montre les profils ellipsométriques expérimental (courbe violette) et modélisé (courbe verte) d'une couche non dopée à 100 W. Ici le modèle le plus classique du type (Si-TiO_2-atmosphère) a été envisagé.

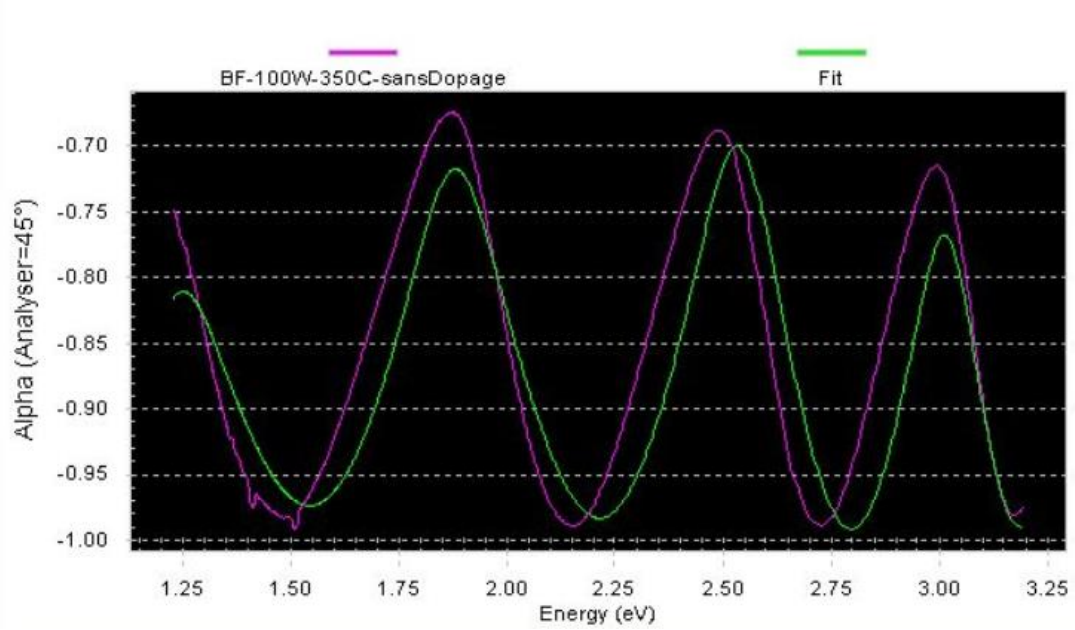

Figure IV. 19 : Exemple d'une analyse ellipsométrique suivant le modèle classique d'un film non dopé à 100 W.

La courbe violette, relative au profil expérimental de la couche analysée, n'est pas en adéquation avec la courbe verte du modèle théorique. Cette observation est confirmée par le mauvais coefficient de régression linéaire de 0,861 calculé pour cette analyse.

Un autre modèle a alors été envisagé. Ce dernier, appelé modèle de Cauchy, assimile notre échantillon à la séquence suivante : Si-TiO_2-couche de diffusion-atmosphère. L'épaisseur de la couche native de SiO_2 à la surface du silicium est estimée à 1-2 nm et est considérée comme négligeable. La régression se fait jusqu'à 3,2 eV car au-delà, le modèle de Cauchy n'est pas fiable. La couche de diffusion est modélisée comme rugosité de surface, de même composition chimique que le volume de la couche de diélectrique TiO_2, mais dans des arrangements différents ce qui lui confère des propriétés optiques différentes du volume.

La **Figure IV. 20** montre les profils ellipsométriques expérimental (courbe violette) et modélisé (courbe verte) selon Cauchy de la même couche non dopée à 100 W que sur la figure précédente.

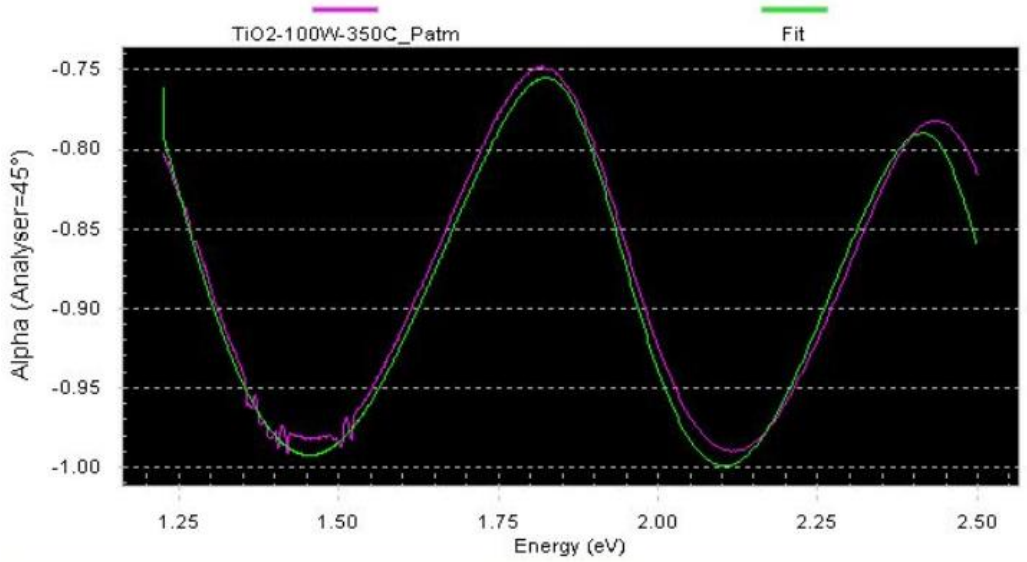

Figure IV. 20 : Exemple d'une analyse ellipsométrique suivant le modèle de Cauchy d'un film non dopé à 100 W.

Dans ce cas, les courbes verte et violette coïncident bien avec un coefficient de régression linéaire de 0,991 ce qui confirme la validité du modèle avec couche de diffusion (modèle de Cauchy). A part l'épaisseur, l'ellipsométrie donne aussi accès aux indices optiques de la couche de diffusion et du volume. Les indices de réfraction des couches de diffusion sont égaux à 1,98 et 1,59 pour les couches non dopées déposées respectivement à 64 et 100 W. Les volumes de ces couches présentent des indices de 2,39 et de 2,32 respectivement à 64 W et à 100 W. Ces deux valeurs sont inférieures à la valeur théorique de l'anatase qui est de 2,5. Pour expliquer ces observations, l'air, d'indice de réfraction 1, pénètre dans la couche et diminue la valeur de l'indice de réfraction par rapport au matériau dense.

Ceci indique l'existence d'une certaine porosité dans le film sinon l'indice de réfraction aurait été équivalent à celui d'un matériau massif. Les résultats complets issus des analyses ellipsométriques pour l'ensemble des couches dopées sont présentés dans le **Tableau IV. 3**.

Tableau IV. 3 : Valeurs de l'épaisseur et de l'indice de réfraction pour la couche de diffusion (« rugosité ») et la couche en volume pour les différentes couches TiO_2 dopées.

Référence	**couche TiO_2**		**« rugosité » (couche de diffusion)**	**R^2**
	n à 633nm	e (nm)	n @ 633nm	
64W-5Pa	1,88	-	-	0,990
64W-10Pa	2,77	37	2,29	0,965
64W-15Pa	2,44	18	1,59	0,990
100W-5Pa	2,47	6	1,62	0,993
100W-10Pa	2,44	33	1,80	0,994
100W-15Pa	2,29	13	1,71	0,991

Les coefficients de corrélation sont tous supérieurs à 0,9 comme indication de la compatibilité entre l'expérience et la théorie. Indépendamment des conditions de dopage et de puissance de décharge, la couche de diffusion présente un indice de réfraction moins élevé que le volume du matériau parce qu'elle est moins ordonnée et présente une rugosité légèrement plus accentuée que le volume. La composition de cette couche est la même que celle du volume avec une morphologie légèrement différente.

Ce décalage d'indice entre le volume et la couche de diffusion est intéressant parce qu'il est garant de l'association d'une couche d'oxyde transparent (indice optique élevé) avec une couche de diffusion incorporée au volume directement au cours du dépôt. Ceci présente l'avantage d'améliorer l'absorbance de la lumière et sa diffusion dans le matériau, surtout qu'il s'agit de nano-cristaux de l'ordre de 30 à 35 nm. La couche préparée à 64 W et 5 Pa ne présente pas de couche de diffusion ce qui est conforme avec l'observation d'une couche à surface plus lisse au MEB accompagnée d'une valeur faible de rugosité moyenne en AFM. Hormis ce cas particulier, la variation de l'épaisseur et de l'indice de réfraction de la couche de diffusion en fonction de la pression partielle de dopant est similaire pour les deux familles d'échantillons (élaborés aux deux différentes puissances). Une épaisseur et un indice maximaux de cette couche de diffusion sont mesurés à 10 Pa (e = 37 nm et n = 2,29 à 64 W et e = 33 nm et n = 1,80 à 100 W).

C'est également pour la pression partielle en NH_3 de 10 Pa que le volume du matériau présente l'indice de réfraction le plus élevé.

En corrélant cette observation avec les résultats XPS de la **Figure IV. 17**, nous remarquons que cet échantillon présente le moindre taux de carbone et que les positions des pics de l'oxygène dans la profondeur du matériau n'est pas variable. Ceci suggère une transparence élevée du matériau due à la croissance d'une couche ordonnée de TiO_2 dans laquelle l'azote s'incorpore difficilement dans la maille et présente un pic d'azote interstitiel à 398 eV.

A 15 Pa, le volume du matériau présente un indice moins élevé à 100 W qu'à 64 W comme indication d'une porosité plus élevée à cette puissance (confirmée par les calculs de densités par RRX du **Tableau IV. 4** puisqu'une diminution de la densité par rapport à la valeur théorique pour l'anatase dense indique l'existence d'un vide au sein du film [16]).

Tableau IV. 4 : Valeurs des densités massiques par RRX des couches pures et dopées déposées à 64 W et à 100 W sur Si.

Couche	**64 W**	**64 W-5 Pa**	**64 W-10 Pa**	**64 W-15 Pa**	**100 W**	**100 W-5 Pa**	**100 W-10 Pa**	**100 W-15 Pa**
Densité massique ($g.cm^{-3}$)	3,27	3,16	3,92	4,41	2,61	3,37	4,20	3,92

Nous remarquons que le dopage provoque en général une légère augmentation de la densité des couches par rapport aux couches non dopées. Ce phénomène pourrait être expliqué par le compactage des colonnes par augmentation de la pression d'ammoniac dans la chambre de dépôt. La densité théorique de l'anatase étant de 4 $g.cm^{-3}$, la variation de la densité des films est une indication de la modification de la composition des films par addition de l'azote.

Ces résultats sont intéressants du fait qu'une bonne surface spécifique est assurée par les couches de TiO_2 synthétisées par cette technique. De plus, il est vrai que la porosité diminue par le dopage à 5 Pa à 100 W (effet de réticulation plus poussée à 100 W) mais la couche dopée présente une bonne absorbance dans le visible et une porosité modérée est aussi à considérer en termes de gain de propriétés mécaniques.

IV.4. Effet du dopage sur les propriétés fonctionnelles des films de TiO_2

IV.4.1. Activités dans le visible des couches de TiO_2 dopées à l'azote

Les échantillons non dopés et dopés synthétisés à 64 W et 100 W ont été soumis au test de Pilkington afin d'étudier leur activité photocatalytique. La photo-dégradation de l'acide stéarique a été suivie sous lumière visible en utilisant une lampe *Van Cliff*® 150 W filtrée (≥400 nm). La **Figure IV. 21** présente un exemple du suivi des pics de l'acide stéarique au cours du temps (intervalles de 20 minutes et jusqu'à 180 minutes) sur silicium vierge et sur le dépôt préparé à 64 W, 15 Pa et déposé sur Si (comme dépôt représentatif de l'ensemble des matériaux).

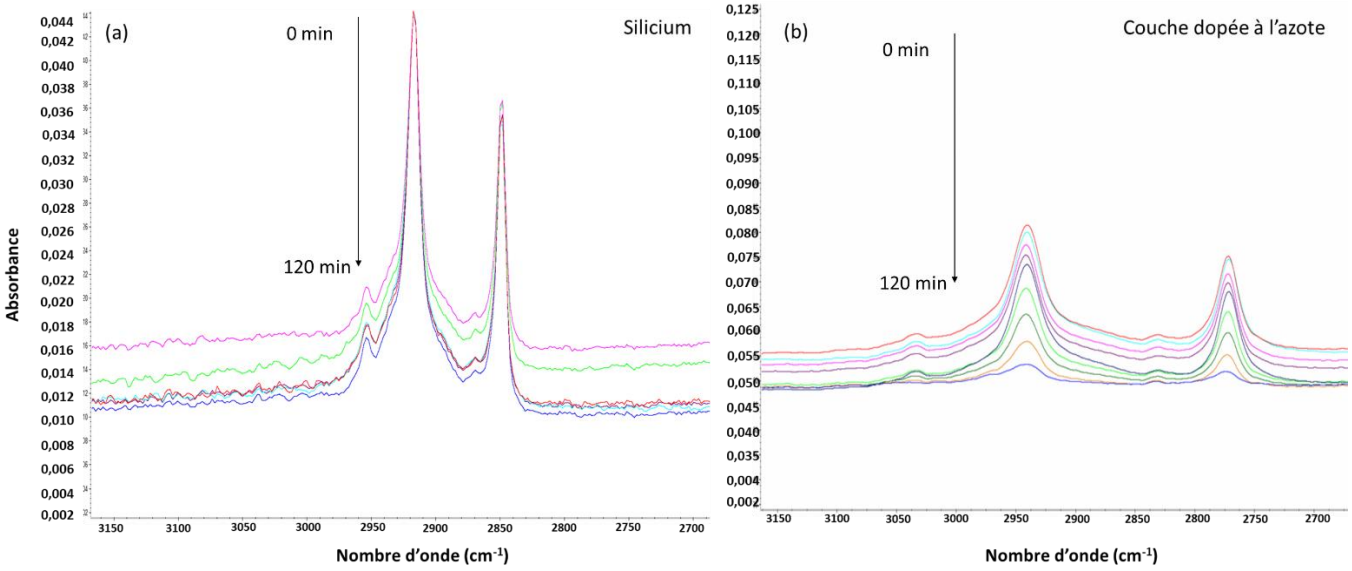

Figure IV. 21 : Photo-dégradation de l'acide sous lumière visible sur (a) Si et (b) une couche dopée à l'azote (64 W, 15 Pa) à des intervalles de temps de 20 min.

La photo-dégradation de l'acide stéarique est remarquable sous lumière visible pour l'échantillon dopé à l'azote alors qu'aucune dégradation n'est observée sur le silicium.

Les résultats des cinétiques de photo-dégradation pour l'ensemble des couches sont présentés sur la **Figure IV. 22**.

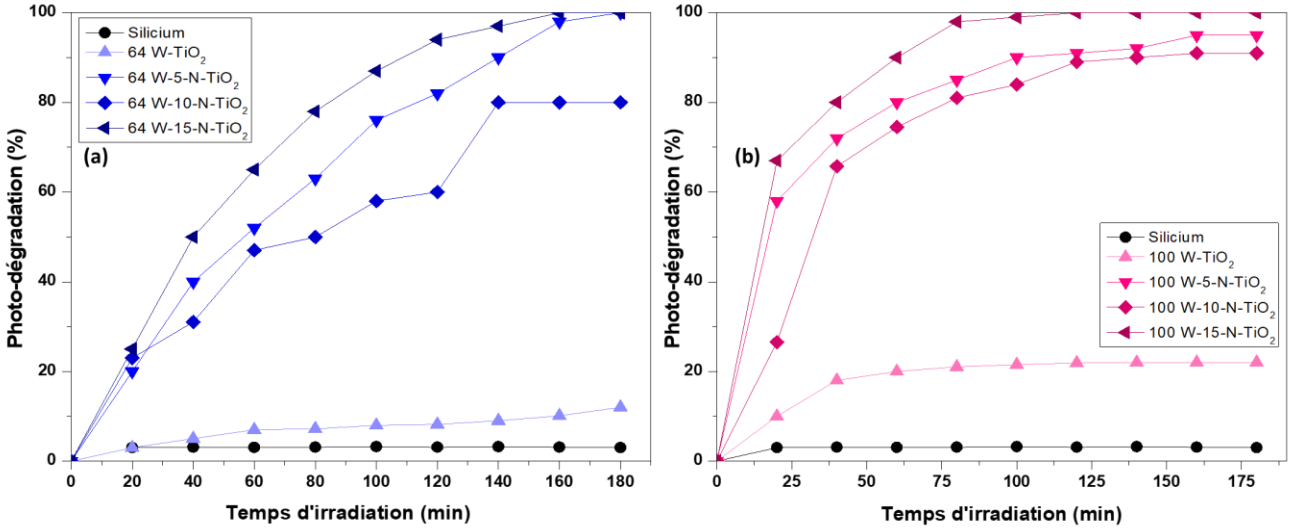

Figure IV. 22 : Photo-dégradation de l'acide stéarique sous lumière visible pour les couches de TiO_2 pures et dopées préparées à (a) 64 W et (b) 100 W.

Comme déjà mentionné, aucune dégradation par l'acide n'a été observée sur le substrat de silicium non revêtu (courbes noires). On observe également que les échantillons non dopés à 64 W et 100 W présentent une activité photo-catalytique très faible sous irradiation par la lumière visible. Ainsi, on obtient des rendements de dégradation maximaux de 10% et 20% après 180 min d'irradiation pour les films déposés à 64 W et 100 W respectivement.

L'augmentation de la concentration en dopant (de 5 à 15 Pa) conduit à une meilleure activité photo-catalytique sous visible, pour les deux puissances. Une dégradation plus rapide est obtenue pour les films déposés à 100 W alors que l'incorporation d'azote a été observée comme étant plus homogène dans les films déposés à 64 W (comme précédemment décrit par l'analyse XPS). Cette contradiction apparente est probablement liée au fait que l'efficacité de la dégradation de l'acide stéarique peut être contrôlée par l'aptitude de la lumière visible à pénétrer dans les films. Or, selon les résultats MEB, les films déposés à 100 W ont une microstructure plus colonnaire et donc plus accessible à tout type de pénétrant que ceux déposés à 64 W. Ainsi, la lumière pourrait atteindre plus facilement le volume de matière dans le cas des échantillons préparés à haute puissance. S'agissant de l'effet de la pression partielle en dopant, nous remarquons que l'échantillon préparé à 64 W présente une cinétique et une efficacité photo-catalytique plus faibles lorsqu'il est dopé à 10 Pa que pour des pressions partielles de 5 Pa et 15 Pa. La couche déposée à 64 W, 10 Pa étant

exclusivement dopée par de l'azote interstitiel, il semblerait donc que ce soit le dopage par substitution (détecté à 5 et 15 Pa) qui contribue le plus à l'efficacité de la photo-dégradation dans le domaine du visible. Cette hypothèse expliquerait aussi le fait que, pour l'échantillon préparé à 100 W, les efficacités soient proches quelle que soit la pression d'agent dopant du fait d'une part de dopage substitutionnel dans tous les cas. Quelle que soit la puissance de dépôt, c'est pour le plus taux de dopage le plus élevé (15 Pa) que l'efficacité de dégradation de l'acide est la plus grande ; dans ces conditions optimales, une dégradation à 100% de l'acide stéarique est atteinte après 2 h (120 min) d'illumination pour les deux familles d'échantillons. Ces résultats sont mieux que ceux effectués par *Cabrera et al.* sur le même type de films de TiO_2. Dans les travaux de cette équipe, l'activité photo-catalytique de dégradation de l'acide stéarique est négligeable sous lumière visible [309].

Nous pouvons constater que les films de N-TiO_2, synthétisés par le procédé PECVD basse fréquence, montrent une bonne activité photo-catalytique dans la région de la lumière visible.

De plus, comme vu précédemment, les couches de TiO_2 dopées à l'azote présentent de bonnes propriétés structurales, physico-chimiques et fonctionnelles en mode statique. La structure anatase est mieux conservée à 100 W qu'à 64 W alors que le dopage à l'azote a été confirmé par XPS. Du point de vue de la conduction électronique, les couches présentent un pourcentage de zones conductrices relativement élevé, en particulier pour celles préparées à 100 W. Pour mieux expliquer la meilleure absorption lumineuse, une couche de diffusion, à indice optique moins élevé que celui de l'anatase, se développe au cours du dépôt sur la couche. Elle permet une meilleure diffusion de la lumière au sein du matériau et améliore ainsi sa capacité d'absorption. Pour le test de photo-dégradation de l'acide stéarique dans le visible, les cinétiques sont plus rapides à 100 W qu'à 64 W, en lien direct avec le caractère plus colonnaire et donc plus poreux de ces couches. Le dopage substitutionnel est en majeure partie responsable de l'activité sous le visible.

Toutefois, dans le but de préparer les matériaux les plus compétitifs possibles en termes de propriétés fonctionnelles, une étude paramétrique portant sur l'influence de la puissance plasma et de dopage par l'azote sur les propriétés photo-électrochimiques des films a été envisagée. Cette étude constitue la dernière partie de ce chapitre.

IV.4.2. Propriétés photo-électrochimiques des couches de TiO_2 en cellule mono-compartiment anodiques à base de TiO_2

L'objectif de cette partie est d'étudier l'intérêt des films minces PECVD à base de TiO_2 en tant que photo-anodes dans un système de photo-électrolyse de l'eau sous irradiation. Dans ce but, il convient de s'intéresser aux propriétés photo-électrochimiques de ces matériaux. Ainsi les couches de TiO_2 déposées sur un tissu de carbone poreux (E-Tek®) ont été analysées par le biais de tests en cellule standard mono-compartiment à trois électrodes dans un électrolyte acide. Dans cette cellule, l'électrode de travail (couche de TiO_2 déposée sur un tissu de carbone), la contre-électrode commerciale (carbone vitreux) et l'électrode de référence commerciale ($Ag/AgCl_{(s)}$) plongent dans une solution acide H_2SO_4 (0,5 $mol.L^{-1}$) au sein d'un même compartiment en Teflon™ (voir descriptif du montage dans le Chapitre II, partie II.3). Dans une telle configuration, l'électrode de travail jouant le rôle de photo-anode a été caractérisée vis-à-vis de ses propriétés photo-électrochimiques par des mesures de Potentiel en Circuit Ouvert, d'Impédance Électrochimique, de Voltammétrie Cyclique et de Voltammétrie Linéaire.

IV.4.2.a. Identification du caractère semi-conducteur de type n du TiO_2

La définition du potentiel en circuit ouvert (ou OCV : Open Circuit Voltage) d'un système photo-électrochimique est le potentiel à l'équilibre sans application d'un courant externe. Selon la référence [276], lorsque la surface d'un semi-conducteur est en contact avec l'électrolyte liquide, une jonction est formée. Cette jonction, pour un semi-conducteur de type n comme est le cas du TiO_2 normalement, est schématisée sur la **Figure IV. 23**.

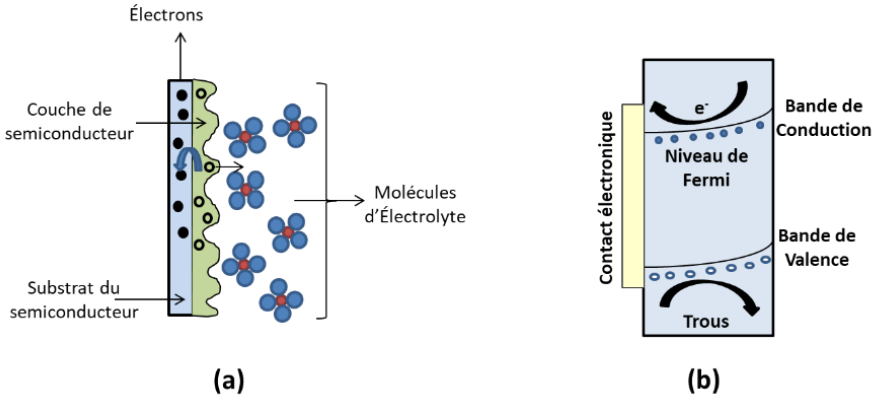

Figure IV. 23 : Représentations schématiques de la jonction surface-électrolyte (a) réelle et (b) simulée au potentiel de circuit ouvert pour un semi-conducteur de type n.

En réalité (**Figure IV. 23 (a)**), dans le cas d'un semi-conducteur de type n (comme pour TiO_2), l'irradiation provoque une séparation électron-trou et la polarisation appliquée transporte les électrons à travers le circuit externe vers la cathode (site de réduction) tandis que les trous sont amenés à la surface de l'anode (oxydation des molécules d'électrolyte).

Dans les conditions OCV (état d'équilibre où aucun courant n'est appliqué), lorsque le semi-conducteur supposé de type n est irradié, il se produit une séparation électron-trou. Au contact de l'électrolyte, les bandes au sein de ce type de semi-conducteur se déforment (courbure appelée 'déplétion de bandes') et les électrons se déplacent vers le contact ohmique alors que les trous migrent vers la surface de l'électrode puis de là vers l'interface électrode-électrolyte [310]. Ainsi, sous irradiation, le niveau de Fermi du semi-conducteur de type n, basculant vers le potentiel redox de l'électrolyte défini comme un champ électrique, est donné par l'équation **(IV.1)** [311]:

$$eV_{oc} = E_i \text{ (Fermi)} - E_{eq} \text{ (vs. potentiel redox de l'électrolyte)} \quad \textbf{(IV.1)}$$

Où e est la charge élémentaire, V_{oc} est l'OCV, E_i (Fermi) est le niveau d'énergie de Fermi et E_{eq} est l'abaissement maximal du niveau lorsque l'anode est en contact avec l'électrolyte.

Lorsque le matériau est irradié, E_{Fermi} se rapproche du niveau redox de l'électrolyte; V_{oc} diminue alors (puisque e, la charge élémentaire, est constante). Lorsque la lumière est éteinte, un phénomène de relaxation se produit et V_{oc} augmente à nouveau.

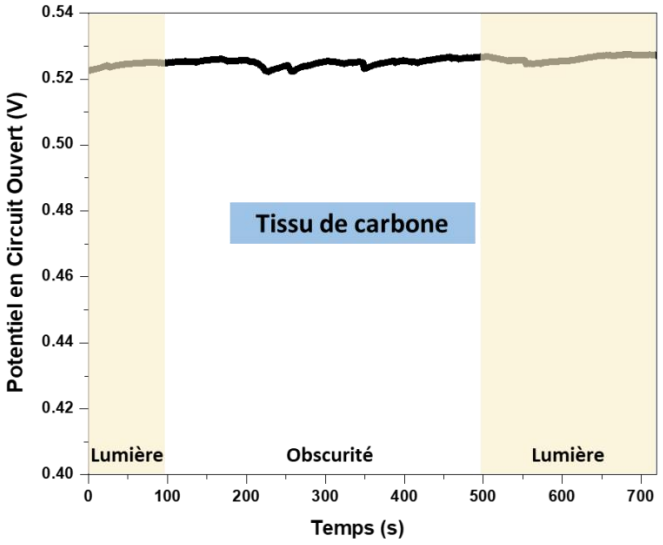

Figure IV. 24 : Suivi du Potentiel en Circuit Ouvert effectué avec une alternance lumière/obscurité sur le tissu de carbone sans dépôt de TiO_2.

Sur la **Figure IV. 24** illustrant le suivi du Potentiel en Circuit Ouvert d'un tissu de carbone, le profil de ce potentiel est stable sur la plage de temps étudiée et sa valeur ne varie pas que ce soit sous lumière (UV ou visible) ou dans l'obscurité. Par contre, après dépôt du TiO_2, la photo-anode est supposée manifester un comportement différent.

Ainsi, les résultats des potentiels en circuit ouvert des couches non dopées et dopées à 5 Pa (préparées à 64 et 100 W) sont représentés sur la **Figure IV. 25** .

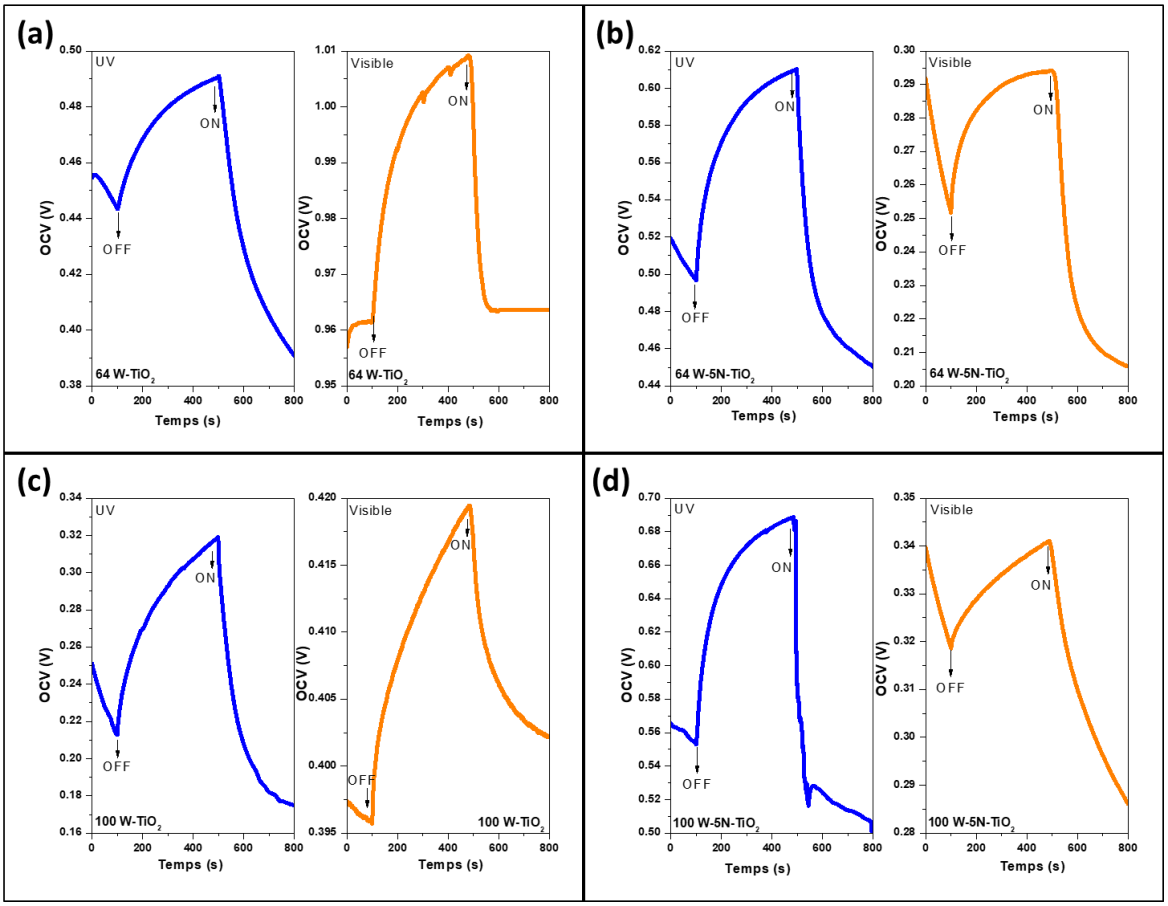

Figure IV. 25 : Mesures OCV sous UV et sous visible des couches (a) 64 W, (b) 64 W-5Pa, (c) 100 W et (d) 100 W-5Pa.

Il est clair que les quatre couches présentent un comportement semi-conducteur de type n puisque le OCV augmente lorsque la lumière est éteinte et diminue à nouveau sous l'éclairage. Nous remarquons aussi, pour les différentes couches, que les potentiels sous irradiation sont plus faibles que ceux dans le noir. La diminution du potentiel, après irradiation, est attribuée à la polarisation cathodique par transfert de photoélectrons de l'anode vers la cathode [312]. Pour les couches de TiO_2 pures préparées à 64 W et 100 W (**Figure IV. 25 (a) et (c)**), le V_{oc} est plus faible sous lumière

UV que sous lumière visible. Ceci est une indication que le niveau de Fermi des matériaux est plus proche du potentiel redox de l'électrolyte dans les UV. Cette conclusion est logique puisque le TiO_2 non dopé absorbe les radiations correspondant au moins à son gap dans les UV. La diminution initiale de V_{oc} pendant les 100 premières secondes d'illumination est une autre preuve de l'absorbance de la lumière UV. Cependant, pour l'échantillon déposé à 64 W et non dopé, le V_{oc} reste pratiquement stable sous lumière visible comme une indication que le niveau de Fermi n'est pas affecté sous irradiation visible pour cette couche. Pour la même couche mais déposée à 100 W, le V_{oc} diminue sous irradiation visible durant les 100 premières secondes comme indication de la sensibilité de ce matériau à la gamme de longueur d'onde irradiante. Ce résultat est expliqué par une absorbance plus étendue de la couche non dopée à 100 W (courbes UV-Vis) et a été prouvée par une meilleure photo-dégradation de l'acide à la surface de cette couche dans le test de Pilkington.

Le point remarquable ici est que la chute de V_{oc} lorsque la lumière UV est de nouveau allumée à 500 s est rapide et atteint un état stable à 700 s et continue jusqu'à 800 s pour la couche 100 W-TiO_2 alors qu'il est plus lent et diminue encore à 800 s pour le dépôt non dopé préparé à 64 W. Cela signifie que les paires électron-trou sont générées instantanément sous éclairement UV dans le cas du film non dopé déposé à 100 W.

La réversibilité du V_{oc} sous lumière visible doit être discutée pour le TiO_2 pur préparé à 64 W et 100 W (**Figure IV. 25 (a) et (c)**, tracés orange). Lorsque la lampe est allumée à 500 s, le V_{oc} chute rapidement à sa valeur initiale dans le cas de 64 W (chute réversible) alors qu'il diminue lentement et à une valeur V_{oc} plus élevée dans le cas de 100 W. Ce phénomène est expliqué sur la **Figure IV. 26** (présentation des potentiels de Fermi et Redox de l'électrolyte).

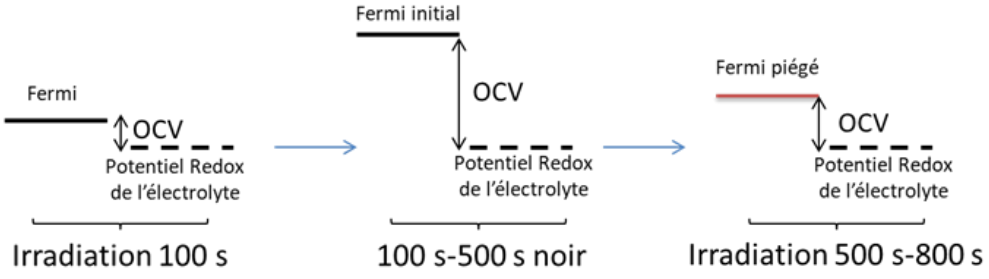

Figure IV. 26 : Schématisation du phénomène à l'OCV (en termes de potentiels de Fermi et Redox de l'électrolyte) sous UV et sous visible de l'échantillon préparé à 100 W.

En corrélant les variations de V_{oc} à la morphologie de surface et aux propriétés optiques déterminées préalablement, un niveau surfacique jouant le rôle de piège à électrons semble exister dans le dépôt non dopé préparé à 100 W. En effet, plusieurs observations expérimentales effectuées au cours des présents travaux corroborent cette hypothèse. L'adsorption atmosphérique de N_2 est plus élevée à 100 W (0,79%) qu'à 64 W (0,55%) comme indiqué dans l'analyse XPS. De plus, le N adsorbé dans le dépôt préparé à 100 W est situé à une énergie de liaison inférieure (399,93 eV) à celui du film déposé à 64 W (400,14 eV). Ceci indique que l'azote dans le dépôt préparé à 100 W est impliqué dans une liaison différente que celui dans la couche déposée à 64 W. L'hypothèse la plus probable est la légère incorporation de l'azote en insertion plutôt qu'une simple adsorption surfacique de N_2. Notons aussi que la surface «fleurie», observée dans le cas du matériau non dopé déposé à 100W, semble jouer un rôle important dans le comportement du matériau à l'interface électrode-électrolyte.

La conclusion de la **Figure IV. 26** pour la non-réversibilité du V_{oc} en lumière visible pour le dépôt non dopé préparé à 100W est que, sous la première irradiation de 100 s, la valeur est principalement stable. L'extinction de la lumière induit un certain relâchement d'état mais lorsque la lumière est à nouveau allumée, certains électrons, encore piégés dans l'état de surface à partir du premier éclairage de 100 s, limitent la décroissance de V_{oc} à sa valeur initiale. Des explications similaires pourraient être présentées dans le cas des couches de TiO_2 dopées à l'azote (**Figure IV. 25 (b) et (d)**). Les valeurs initiales de V_{oc} sous lumière visible sont plus faibles que sous UV comme preuve du rôle de dopage dans l'amélioration de la séparation de charge dans le domaine visible. Le dopage à l'azote crée des niveaux de piège N1s qui conduisent à une diminution de l'énergie de l'écart. Ainsi, le niveau initial de Fermi est plus proche du potentiel redox de l'électrolyte et le V_{oc} se déplace vers des valeurs plus basses. Plus de niveaux N1s sont créés dans la bande interdite de la couche préparée à 64 W et dopée. Ces niveaux abaissent le V_{oc} à la fois en UV et en lumière visible par rapport à la même couche synthétisée à 100 W. Ces niveaux jouent également le rôle de pièges à électrons qui limitent le retour des électrons à leur niveau fondamental et le V_{oc} se stabilise mieux dans le cas des couches élaborées à 64 W.

IV.4.2.b. Effet du dopage sur les résistances des systèmes électrochimiques

L'interface électrode-électrolyte a été étudiée dans l'obscurité, dans les UV et sous lumière visible par Spectroscopie d'Impédance Électrochimique (SIE) avec une amplitude de 10 mV et dans la

plage de fréquences de 0,02 Hz à 10^5 Hz. Nous rappelons que l'électrolyte utilisé est l'acide sulfurique H_2SO_4 (0,5 M), la contre-électrode est en carbone vitreux et l'électrode de travail est la couche de TiO_2 déposée par PECVD sur le tissu en carbone. Les résultats relatifs aux couches non dopées et dopées à 5 Pa sont présentés sur la **Figure IV. 27**.

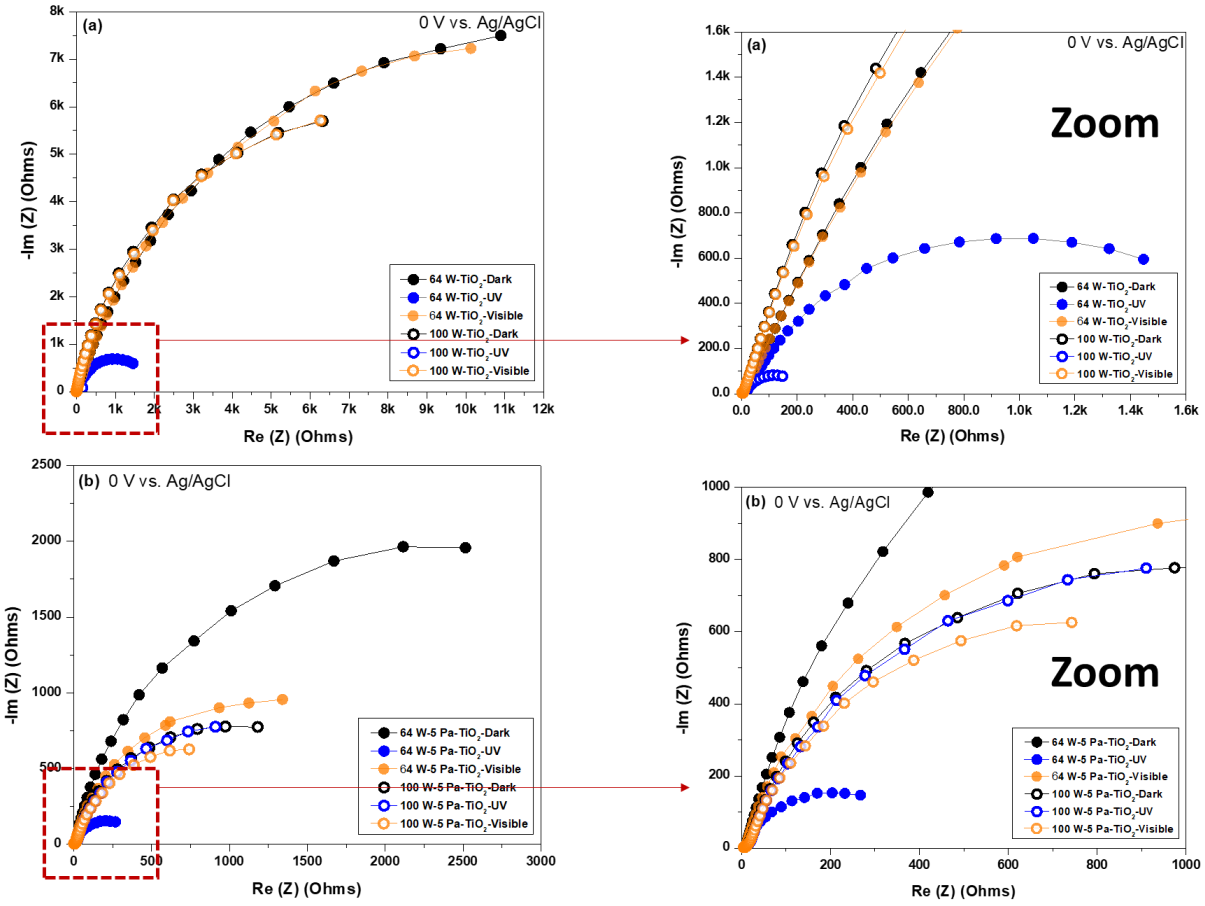

Figure IV. 27 : Spectres SIE des couches de TiO_2 préparées à 64 W et à 100 W dans le noir, sous UV et sous visible (a) non dopées et (b) dopées à 5 Pa.

La diminution de la résistance de transfert de charge (R_{tc}) entre les couches de TiO_2 pures et celles dopées est évidente. Nous remarquons qu'aucune modification de R_{tc} ne survient sous lumière visible pour les échantillons non dopés à 64 W et 100 W.

Ceci indique que le transfert de charge à l'électrode-électrolyte n'est pas affecté par cette gamme de longueur d'onde (> 400 nm) ce qui est logique en raison de la bande interdite des deux matériaux. De plus, les résistances des couches déposées à 100 W sont légèrement inférieures à celles des films préparés à 64 W révélant une microstructure intrinsèque plus conductrice à

puissance plasma plus élevée comme déjà révélé par les résultats de conduction de courant par C-AFM. Sous lumière UV, les résistances diminuent remarquablement dans le cas des deux puissances plasma. Ce résultat est en bon accord avec les valeurs de la bande interdite des deux matériaux et est également cohérent avec l'observation précédente puisque le R_{tc} à 100 W diminue plus qu'à 64 W révélant une fois de plus le fait que la couche déposée à 100 W est intrinsèquement plus conductrice.

Pour le dépôt référencé 64 W-5 Pa-TiO_2, nous observons que R_{tc} diminue remarquablement entre le noir et l'UV. Une bonne diminution est également observée sous lumière visible comme indication de la séparation de charge et de la mobilité dans cette gamme de longueur d'onde (> 400 nm). En parallèle, pour le matériau référencé 100 W-5 Pa-TiO_2, la diminution de R_{tc} sous UV n'est presque pas observée alors qu'elle diminue sous lumière visible. Cela signifie que la séparation des charges et la mobilité sont meilleures sous lumière visible que sous lumière UV pour cette couche.

La **Figure IV. 28** représente les spectres d'impédance dans le noir, sous UV et sous visible des couches préparées à 64 W et à 100 W, dopées à 10 Pa et 15 Pa, à 0 V vs. Ag/AgCl.

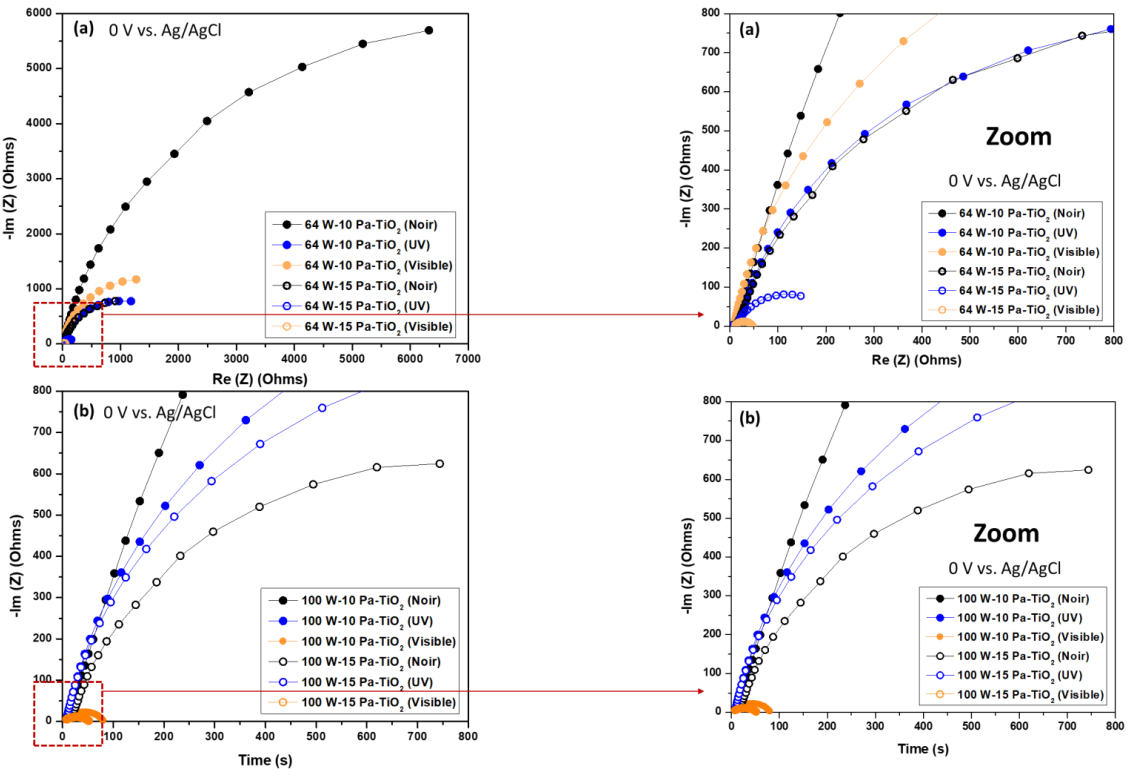

Figure IV. 28 : Spectres SIE dans le noir, sous UV et sous visible des couches de TiO_2 dopées à 10 Pa et 15 Pa préparées (a) à 64 W et (b) à 100 W.

Dans le noir, les couches de TiO_2 présentent des valeurs proches de résistances à 64 W et à 100 W. Sous irradiation UV, les résistances diminuent dans les deux cas mais plus à 64 W qu'à 100 W. Cette résistance de transfert de charge diminue fortement dans le visible pour la couche référencée 100 W-10 Pa alors qu'elle augmente légèrement pour la couche nommée 64 W-10 Pa par rapport à la valeur mesurée dans les UV pour cette même couche. La distribution des charges dans les couches déposées à 100 W est plus homogène que dans celles préparées à 64 W. De plus, à 100 W, les couches renferment une phase initialement conductrice qui fait diminuer fortement les résistances électrode-électrolyte sous irradiation.

Pour les échantillons dopés à 15 Pa, les résistances dans le noir et sous irradiation sont très faibles par rapport aux couches non dopées ainsi que par rapport aux couches dopées à 5 Pa et 10 Pa NH_3. Ceci révèle le caractère conducteur et photo-actif acquis par les matériaux après la procédure de dopage. Le point remarquable est que la R_{tc} présente une valeur plus élevée sous UV par rapport au noir pour l'échantillon référencé 100 W-15 Pa. En effet, la valeur de la bande interdite déjà calculée à partir des tracés de Tauc pour cette couche est bien faible par rapport à celle de l'anatase (3,2 eV) et le matériau absorbe bien dans le visible. Le matériau est moins résistant dans le noir comme indice que l'irradiation UV provoque la création d'espèces qui inhibent le transfert de charge. Le matériau étant initialement riche en porteurs de charge de type Ti^{3+} puisque le dopage est du type substitutionnel, la concentration de ces dernières espèces augmente sous UV. Les électrons photo-générés sont alors consommés dans la réaction $Ti^{4+} + 1e^- \rightarrow Ti^{3+}$ et leur diffusion vers la surface devient limitée. Ceci n'est pas le cas dans le visible où le photo-courant est plus élevé donc plus d'électrons sont créés. Le matériau étant fortement conducteur, les porteurs de charge transitent aisément en surface.

Comme bilan de cette partie, les couches de TiO_2 dopées à l'azote et synthétisées par PECVD basse fréquence présentent une activité dépendante à la fois de la puissance de la décharge et de la teneur en dopant. Les couches préparées à 64 W et à 100 W dopées à 5 Pa sont caractérisées par une bonne activité photo-électrochimique sous UV et sous visible. De plus, pour ces couches, la distribution homogène de l'azote (prouvée précédemment par XPS) fait diminuer la résistance de transfert de charges sous irradiation et contribue à l'amélioration des courants de réactions électrochimiques, y compris l'oxydation de l'eau et la réduction protonique en milieu acide. L'augmentation de la teneur en dopant jusqu'à 10 Pa augmente la résistance par rapport à 5 Pa, à

64 W et à 100 W. Pour rappel, les valeurs de l'indice optique sont 2,77 et 2,47 respectivement à 64 W et à 100 W pour le dopage à 10 Pa. De plus, la couche référencée 64 W-10 Pa présente la rugosité moyenne (déduite par AFM) la plus élevée. Cette rugosité ajoute une interface supplémentaire entre le volume de cette photo-anode, qui s'avère d'un indice optique élevé, et l'électrolyte. L'effet est moins marqué pour la couche référencée 100 W-10 Pa pour laquelle l'indice optique reste proche de la théorie et la rugosité moyenne est modérée. Nous remarquons que le dopage à 15 Pa fait diminuer remarquablement les résistances de transfert de charge sous irradiation, mais risque d'inhiber les performances du point de vue photo-courant (voir les résultats à suivre de voltammétries cyclique et linéaire). Ceci est dû à l'hétérogénéité des modalités de dopage (substitution ou insertion) et à la plus grande probabilité de recombinaison de paires électron-trou par les défauts engendrés dans la maille.

IV.4.2.c. Réactions électrochimiques à l'interface électrode-électrolyte

Les réactions chimiques à l'interface électrode-électrolyte ont été étudiées par Voltamétrie Cyclique (CV). La vitesse de balayage a été fixée à 5 $mV.s^{-1}$.

La **Figure IV. 29** présente la comparaison entre les activités photo-électrochimiques des couches non dopées sans irradiation (dans le noir), sous UV et sous visible.

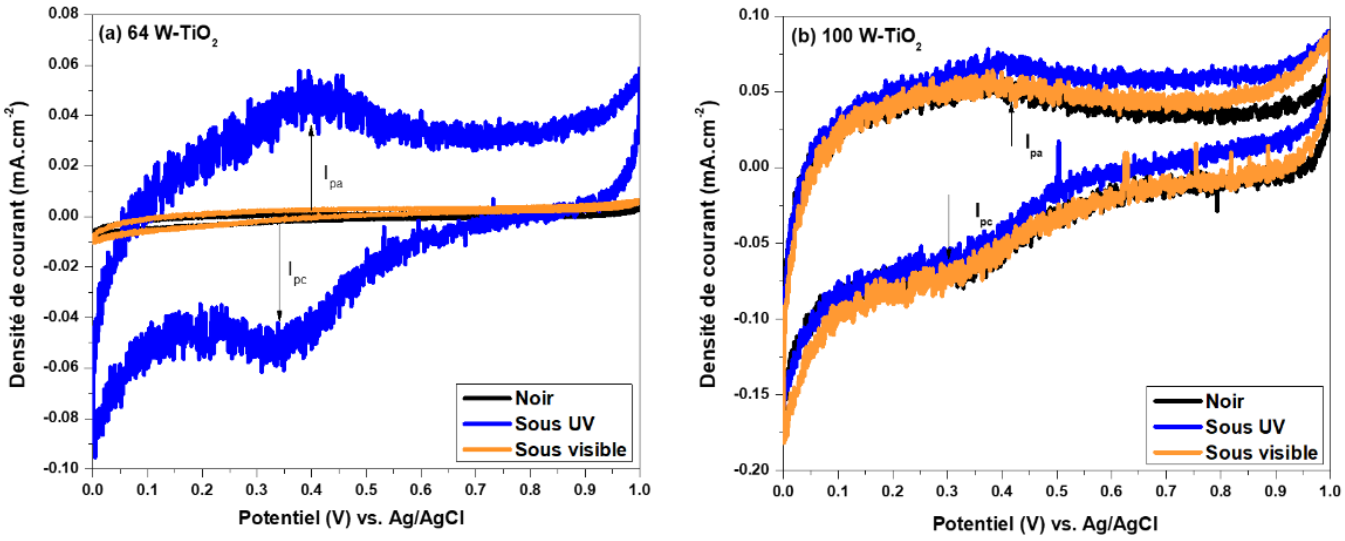

Figure IV. 29 : Voltamogrammes cycliques à 5 $mV.s^{-1}$ des couches de TiO_2 non dopées dans le noir, sous UV et sous visible à (a) 64 W et (b) 100 W.

Dans l'obscurité ou sous lumière visible, aucun courant n'a été mesuré pour le film non dopé préparé à 64 W (**Figure IV. 29 (a)**). Dans le cas de cette couche, sous UV, le photo-courant augmente remarquablement et les pics de réactions redox (I_{pa} anodique et I_{pc} cathodique) apparaissent. Le pic positif est attribué à l'oxydation de Ti^{3+} (dont la présence a été confirmée par XPS dans le paragraphe IV.2.2) apparaissant sous éclairage UV ($Ti^{3+} \rightarrow Ti^{4+} + 1e-$) tandis que le pic négatif correspond à la réduction des espèces Ti^{4+} générées ($Ti^{4+} + 1e- \rightarrow Ti^{3+}$) [313]. De plus, les deux pics (E_{pa} anodique et E_{pc} cathodique autour de 0,35 V-0,4 V vs. Ag/AgCl) sont suffisamment proches pour pouvoir considérer un transfert de charge rapide.

Dans le cas de la couche non dopée préparée à 100 W (**Figure IV. 29 (b)**), les espèces Ti^{3+} [314] existent déjà dans le matériau sans éclairage. La preuve est que les pics d'oxydation et de réduction apparaissent dans l'obscurité, observés sur les voltamogrammes cycliques. Sous UV, le photo-courant augmente surtout dans la gamme 0-0,2 V vs. Ag / AgCl et l'intensité des pics redox augmente légèrement. Ce fait est dû au plus grand courant photo-généré dans le cas du film déposé à 100 W en raison de la mobilité des espèces. Cette mobilité résulte d'une combinaison du Ti^{3+} initial et du Ti^{3+} généré par irradiation UV.

Sous visible, le comportement du matériau est presque le même que dans le noir, ce qui prouve que le Ti^{3+} initial n'influence par l'énergie de la bande interdite. Les intensités des pics d'oxydo-réduction sont légèrement plus faibles que celles dans l'obscurité, révélant le rôle de l'état de surface dans le piégeage de certaines espèces mobiles Ti^{3+} diminuant par cela les valeurs du photo-courant.

Ces nouveaux résultats mettent une fois de plus en évidence la distinction entre les deux familles de dépôts, ceux préparés à 64 W dont la mobilité des charges n'apparait que sous irradiation, et ceux déposés à 100 W comportant une phase conductrice intrinsèque (active même dans le noir). D'ailleurs, en se basant sur les mesures SIE dans le noir de la **Figure IV. 27 (a)**, l'interpolation de la boucle d'impédance pour la couche non dopée déposée à 64 W fait apparaitre une résistance de transfert de charge plus importante que la valeur déduite par l'interpolation de la boucle pour la couche non dopée et déposée à 100 W. Ce résultat est alors corrélable aux observations par voltammétrie cyclique qui suggère la présence d'une phase initiale plus conductrice dans la famille des dépôts préparés à 100 W.

Dans la partie qui suit, les couches déposées aux deux puissances plasma et dopées à 5, 10 et 15 Pa NH_3 sont analysées dans le noir, sous UV et sous visible. Les suivis des pics de réactions électrochimiques à la surface des photo-anodes sont enregistrés dans la gamme des potentiels allant de 0 à 1 V vs. Ag/AgCl (1 $mV.s^{-1}$) et comparés avec les résultats obtenus à la surface des photo-anodes homologues non dopées. Les suivis des pics d'oxydoréduction à la surface des photo-anodes déposées à 64 W, dans le noir et sous UV, sont rapportés sur la **Figure IV. 30**.

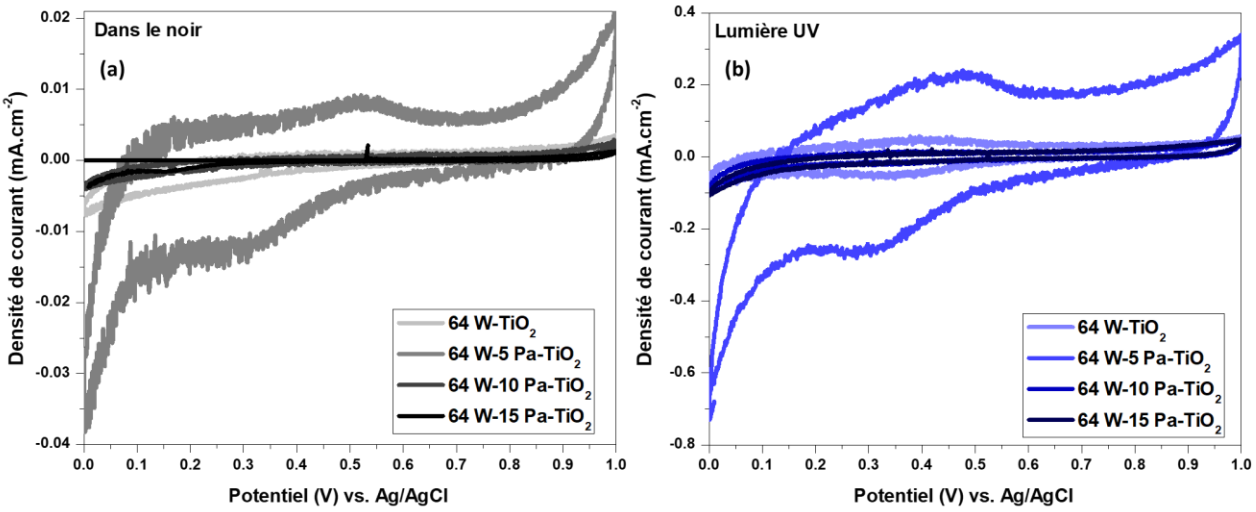

Figure IV. 30 : Voltamogrammes cycliques à 5 $mV.s^{-1}$ des couches de TiO_2 déposées à 64 W et dopées à 5, 10 et 15 Pa (a) dans le noir et (b) sous UV.

Nous remarquons que dans le noir (**Figure IV. 30 (a)**), la couche non dopée ainsi que celles dopées à 10 et 15 Pa NH_3 présentent un courant négligeable dans la gamme des potentiels balayés de 0 à 1 V vs. Ag/AgCl. La couche dopée à 5 Pa est celle présentant les photo-courants les plus importants dans le noir. Sous irradiation UV (**Figure IV. 30 (b)**), les pics d'oxydoréduction à 0,35 V-0,4 V vs. Ag/AgCl apparaissent avec un courant photo-généré remarquablement plus important que dans le noir pour la couche non dopée comme déjà présenté sur la **Figure IV. 29 (a)**. Pour les couches dopées à 10 et 15 Pa, les maxima de courants (à 0 V et à 1 V vs. Ag/AgCl) augmentent sous UV mais pas aussi remarquablement que dans le cas de la couche dopée à 5 Pa NH_3 où les maxima de densités de courant atteignent -0,6 $mA.cm^{-2}$ (à 0 V, réduction de H^+ en H_2) et 0,3 $mA.cm^{-2}$ (à 1 V, oxydation de H_2O en O_2).

Dans le cas de la couche 64 W dopée à 5 Pa NH_3, le comportement semi-conducteur est évident sous UV. De plus, le photo-courant généré est supérieur à celui de la couche déposée à 64 W et

non dopée. Ce résultat suggère que la faible concentration de dopant est celle qui améliore le mieux la photo-réponse du matériau dans les UV, ce qui est certainement corrélé avec les pics N1s en XPS qui révèlent (comme vu précédemment) que l'azote s'insère dans la maille de TiO_2 à la fois en substitution (pics à 396 eV en volume) et en insertion (pics à 399 eV en surface) pour l'échantillon 64 W dopé à 5 Pa.

Afin de suivre l'évolution de la photo-réponse des couches et pouvoir conclure sur l'influence de la concentration du dopant et de la position de l'azote dans la maille sur l'activité du matériau sous irradiation, la **Figure IV. 31** présente le suivi des courants générés sous lumière visible pour les couches déposées à 64 W.

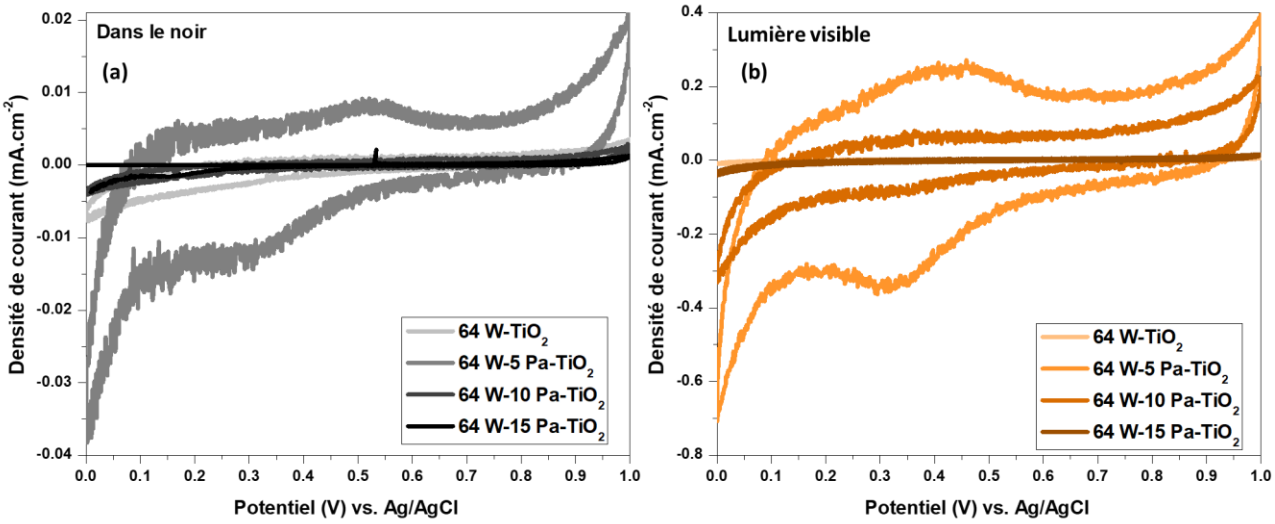

Figure IV. 31 : Voltamogrammes cycliques à 5 $mV.s^{-1}$ des couches de TiO_2 déposées à 64 W et dopées à 5, 10 et 15 Pa (a) dans le noir et (b) sous visible.

La réponse des couches non dopée et dopée à 15 Pa NH_3 est la plus faible sous lumière visible sur la plage 0-1 V vs. Ag/AgCl. Pour les couches dopées à 5 Pa et 10 Pa, E_{pc} se déplace légèrement vers la gauche indiquant un transfert de charge plus rapide sous lumière visible. Le courant généré pour le dopage à 5 Pa est nettement plus important que celui produit pour un dopage à 10 Pa mettant de nouveau en évidence à la fois l'influence de la concentration du dopant et de la position de l'azote dans la maille. De plus, les courants mesurés sous visible pour ces deux couches sont plus importants que ceux mesurés sous UV. Ce résultat est aussi corrélable avec les suivis SIE où

l'interpolation de la boucle d'impédance présente une résistance de transfert de charge plus importante pour l'échantillon 64 W-10 Pa que pour celui 64 W-5 Pa, sous visible.

La conclusion est que les couches préparées à 64 W montrent un comportement semi-conducteur typique et pourraient être qualifiées de «photo-matériaux typiques» dont l'activité est complètement dépendante de la lumière.

Sous UV, les photo-courants générés par la photo-anode non dopée sont améliorés par rapport au noir et la meilleure activité est obtenue pour un dopage de 5 Pa NH_3 où l'azote est incorporé en substitution (en volume) et en insertion (en surface). En effet, d'une part, la substitution permet le rapprochement du niveau le plus élevé de la bande de valence vers le niveau le plus bas de la bande de conduction ce qui favorise l'absorbance dans le visible. D'autre part, les niveaux N1s créés dans la bande interdite par dopage interstitiel permettent de jouer le rôle de pièges à électrons photo-générés limitant par la suite la recombinaison électron-trou. Comme déjà évoqué, un dopage excessif génère des sites de recombinaison et les courants générés par le matériau diminuent.

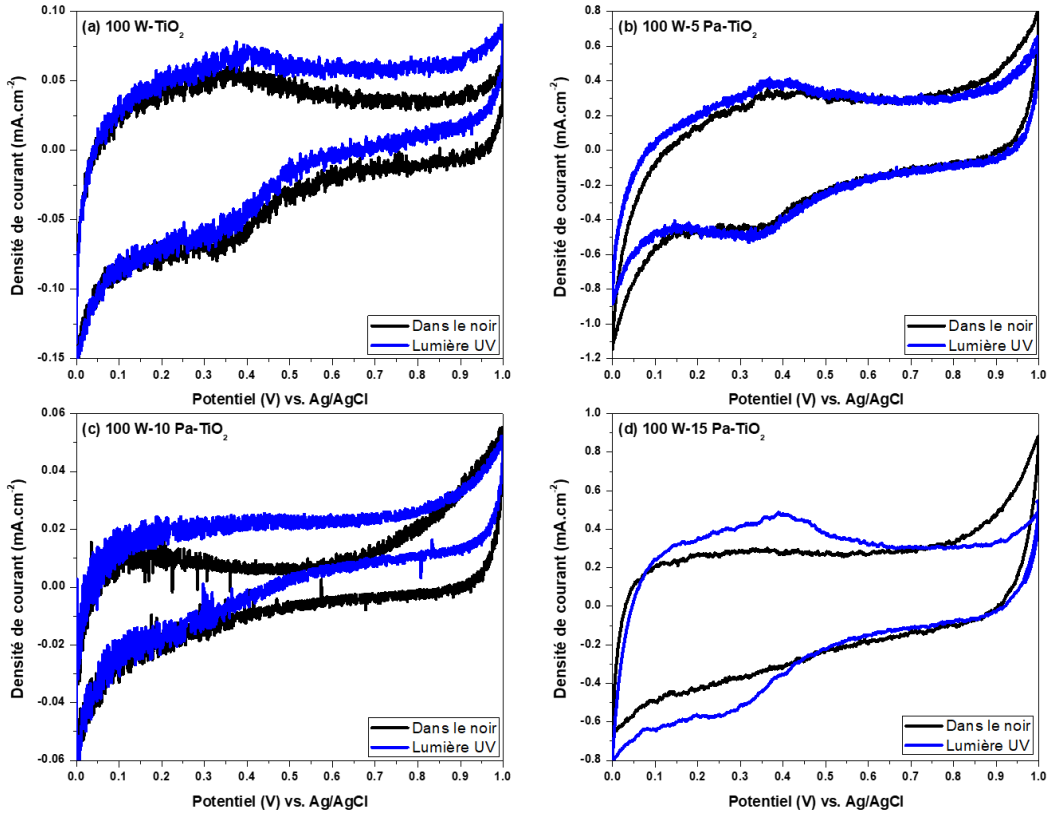

Figure IV. 32 : Voltammogrammes cycliques à 5 $mV.s^{-1}$ dans le noir et sous UV des couches de TiO_2 déposées à 100 W (a) non dopée, (b) dopée à 5 Pa, (c) dopée à 10 Pa et (d) dopée à 15 Pa.

En comparant les valeurs des courants mesurés dans le noir pour la couche élaborée à 100 W non dopée (**Figure IV. 32 (a)**) à celles mesurées à la surface de la couche préparée à 64 W non dopée (**Figure IV. 30 (a)**), nous remarquons que la couche élaborée à 100 W génère des courants nettement plus élevés que la couche préparée à 64 W. Ce résultat est bien corrélable avec les résultats d'AFM par conduction de courant qui prouvent un pourcentage plus élevée de zones conductrices dans la famille de dépôts préparés à 100 W. De plus, ce résultat est aussi cohérent avec les mesures SIE du paragraphe IV.4.2.b où l'interpolation de la boucle d'impédance présente des résistances de transfert de charge plus importantes pour les couches déposées à 64 W qu'à 100 W, dans le noir.

Pour le dépôt référencé 100 W-5 Pa (**Figure IV. 32 (b)**), les espèces Ti^{3+} existent intrinsèquement dans le matériau (comme c'est le cas pour l'échantillon non dopé) car les pics d'oxydoréduction existent dans l'obscurité. Leur concentration augmente légèrement sous UV et sous visible puisque le photo-courant augmente sous irradiation. Cependant, cette augmentation n'est pas vraiment perceptible ce qui prouve l'existence d'une phase conductrice initiale pour les couches déposées à 100 W. Les photo-courants observés pour la couche référencée 100 W-10 Pa sont très faibles dans le noir et augmentent légèrement dans la plage des potentiels 0,3-1 V vs. Ag/AgCl. Cette couche réagit donc dans le domaine des UV mais son activité reste limitée.

Pour l'échantillon nommé 100 W-15 Pa, il est vrai que les maxima de courants diminuent légèrement sous UV mais les pics d'oxydoréductions, attribués au couple Ti^{4+}/Ti^{3+}, apparaissent sous illumination. De plus, le courant augmente dans la plage de potentiels compris entre 0 et 0,7 V vs. Ag/AgCl comme amélioration de la conductivité du matériau sous UV. En corrélant ces observations avec les résultats XPS pour l'azote, il semble, encore une fois, que l'existence des deux types de dopage par insertion et par substitution améliore la photo-réponse du matériau. En effet, pour la couche déposée à 100 W et dopée à 10 Pa, le dopage est majoritairement substitutionnel ce qui fait que la réponse sous illumination reste plus faible que dans le cas des couches dopées à 5 Pa et à 15 Pa où la coexistence des deux types de dopage est plus marquée. Les couches faiblement dopées (5 Pa) présentent les courants les plus élevés suite à l'équilibre entre l'insertion et la substitution en azote. Sur la **Figure IV. 33** sont rapportés les courants générés dans le noir et sous visible pour les couches non dopées et dopées, préparées à 100 W.

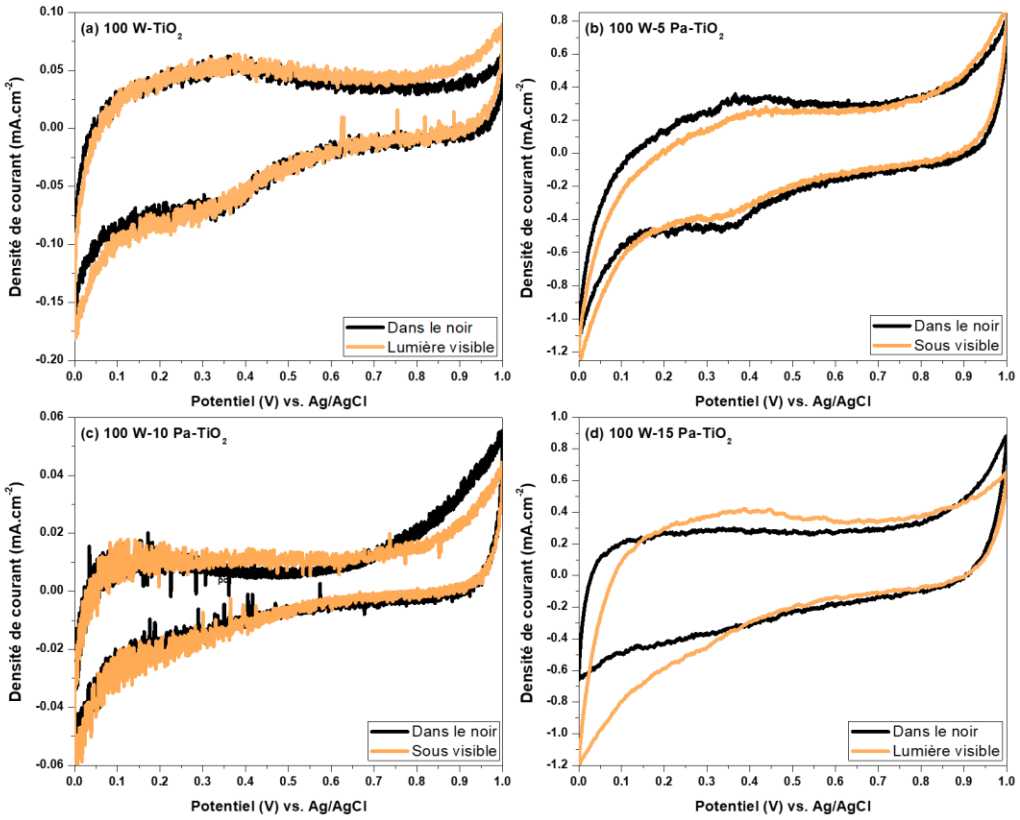

Figure IV. 33 : Voltammogrammes cycliques à 5 $mV.s^{-1}$ dans le noir et sous visible des couches de TiO_2 préparées à 100 W (a) non dopée, (b) dopée à 5 Pa, (c) dopée à 10 Pa et (d) dopée à 15 Pa.

A l'interface, aux conditions d'équilibre électro-électrolytique (0 V vs. Ag / AgCl, point de la réduction des protons en H_2), nous remarquons qu'un photo-courant plus important est mesuré sous lumière visible que dans l'obscurité ou sous UV (voir le point de départ des courbes CV) à l'exception de l'échantillon dopé à 10 Pa où la production d'hydrogène est limitée. Ceci révèle le rôle de l'azote dans la modification de l'énergie de la bande interdite. Ainsi, à une puissance plasma de 100 W, l'électrode contient une phase conductrice initiale incluant Ti^{3+}. L'activité de l'électrode existe même dans l'obscurité et est à peine augmentée sous la lumière. Les couches pourraient être qualifiées de «photo-matériaux partiels» dans lesquels les porteurs sont créés par la lumière et facilement transférés par une phase conductrice initialement existante au sein du film plasma.

En résumé, les couches déposées à 64 W présentent une nature de semi-conducteur typique dont l'activité dépend directement de l'irradiation UV ou visible. Par contre, les couches préparées à 100 W présentent une activité sans irradiation. Dans la plage 0 V - 1 V vs. Ag/AgCl, l'activité

sous visible pour l'échantillon référencé 64 W-15 Pa est nettement inférieure à celle de son homologue élaboré à 100 W. Cette observation souligne une fois de plus le fait que la combinaison des dopages substitionnel et interstitiel améliore l'activité sous visible de la couche. D'une part, le dopage par substitution rapproche la bande de valence de la bande de conduction ce qui favorise l'absorbance dans le visible. D'autre part, les niveaux introduits dans la bande interdite par le dopage par insertion jouent le rôle de pièges à électrons qui favorisent le transfert de charge en surface avant recombinaison avec les trous dans la bande de valence. De plus, le voltamogramme cyclique de la couche référencée 100 W-15 Pa montre une capacité de charge très importante par rapport au même échantillon préparé à 64 W. Cette observation est corrélée aux résultats de LV dans lesquels les couches élaborées à 64 W génèrent un maximum de 5,5 $mA.cm^{-2}$. Les couches déposées à 100 W en génèrent 9 $mA.cm^{-2}$ avec un photo-courant de l'ordre de 3 $mA.cm^{-2}$ dans la plage allant jusqu'à 1,5 V vs. Ag/AgCl. Même s'il est vrai que le dopage à 15 Pa dans le cas du dépôt préparé à 100 W améliore bien l'activité dans le visible, une grande partie de cette bonne activité est assurée grâce à une phase conductrice qui améliore le transfert de charges au sein du matériau. Ces résultats sont bien cohérents avec les mesures de SIE et les résultats de photo-dégradation de l'acide sous lumière visible.

IV.4.2.d. Suivi, par Voltammétrie Linéaire (LV), des courants photo-générés

Afin d'évaluer les photo-courants générés par les dépôts de TiO_2 vis-à-vis de la réaction d'oxydation de l'eau en dioxygène, la Voltammétrie Linéaire (LV) a été effectuée sur les couches de TiO_2 déposées sur un tissu de carbone dans la gamme des potentiels positifs par rapport à Ag/AgCl (3M KCl). Le potentiel a été varié de 0 à 2 V vs. Ag/AgCl (3M KCl) parce qu'au-delà de 2 V, le support en carbone, placé à l'anode, risque de se dégrader. Les potentiels ont été balayés très lentement au cours de l'analyse (1 $mV.s^{-1}$).

La **Figure IV. 34** représente les voltamogrammes linéaires obtenus sur les différentes couches pures et dopées, déposées à 64 W et à 100 W, sans irradiation. Les courants générés par le tissu de carbone vierge ont également été suivis par cette technique.

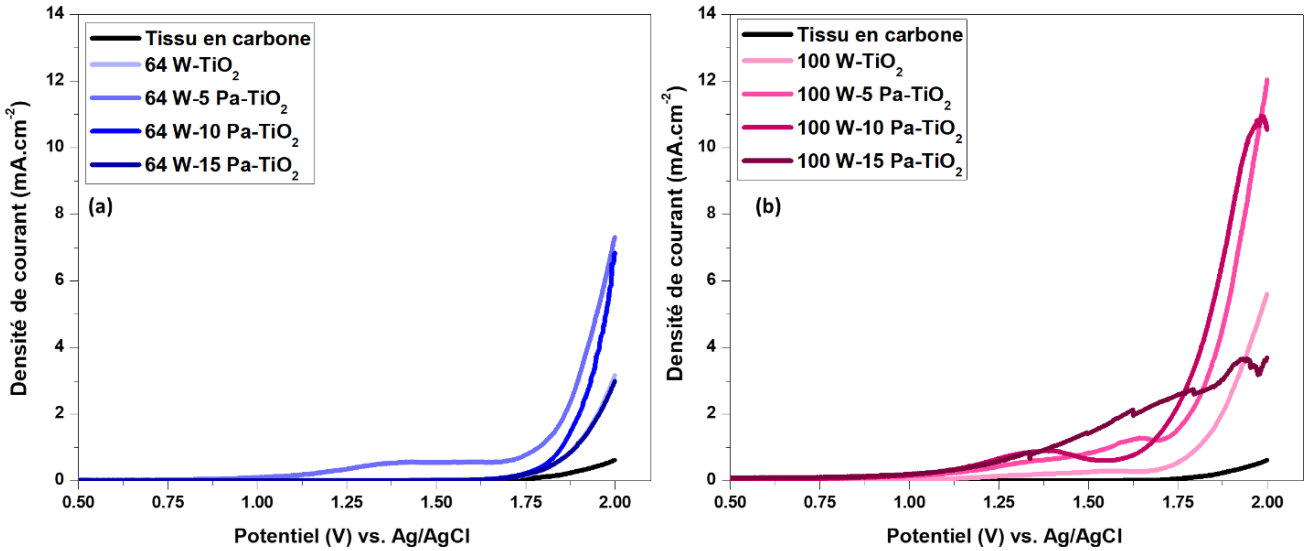

Figure IV. 34 : Voltamogrammes linéaires des couches de TiO_2 pures et dopées à 5, 10 et 15 Pa, déposées à (a) 64 W et (b) 100 W, sans irradiation.

Dans le noir, nous remarquons que les courants mesurés pour les anodes en 'carbone + dépôt' sont nettement plus importants que ceux mesurés pour le carbone vierge. De plus, les courants générés par les dépôts préparés à 100 W (**Figure IV. 34 (b)**) sont plus élevés que les courants générés par les couches préparées à 64 W (**Figure IV. 34 (a)**). Pour les deux puissances 64 W et 100 W, nous remarquons que le dopage à 5 Pa améliore les courants générés par rapport aux valeurs observées pour les couches non dopées. Par contre, en augmentant la pression du dopant à 10 Pa puis à 15 Pa, les courants générés diminuent et la couche à 64 W, dopée 15 Pa, finit par manifester un comportement similaire à la couche non dopée. Le même comportement est observé pour les couches élaborées à 100 W, si ce n'est que la couche déposée à 15 Pa présente un courant plus élevé dans la plage de 1,25 à 1,75 V vs. Ag/AgCl que celle non dopée.

Afin d'évaluer les photo-courants en conditions réelles de mise en œuvre de la photo-électrolyse, les voltamogrammes linéaires dans la plage de 0 à 2 V vs. Ag/AgCl ont été tracés sous lumières UV et visible. La **Figure IV. 35** regroupe les résultats des courants photo-générés sous UV et sous visible pour les couches non dopées, dopées à 5, 10 et 15 Pa NH_3 et déposées à la puissance de décharge 64 W.

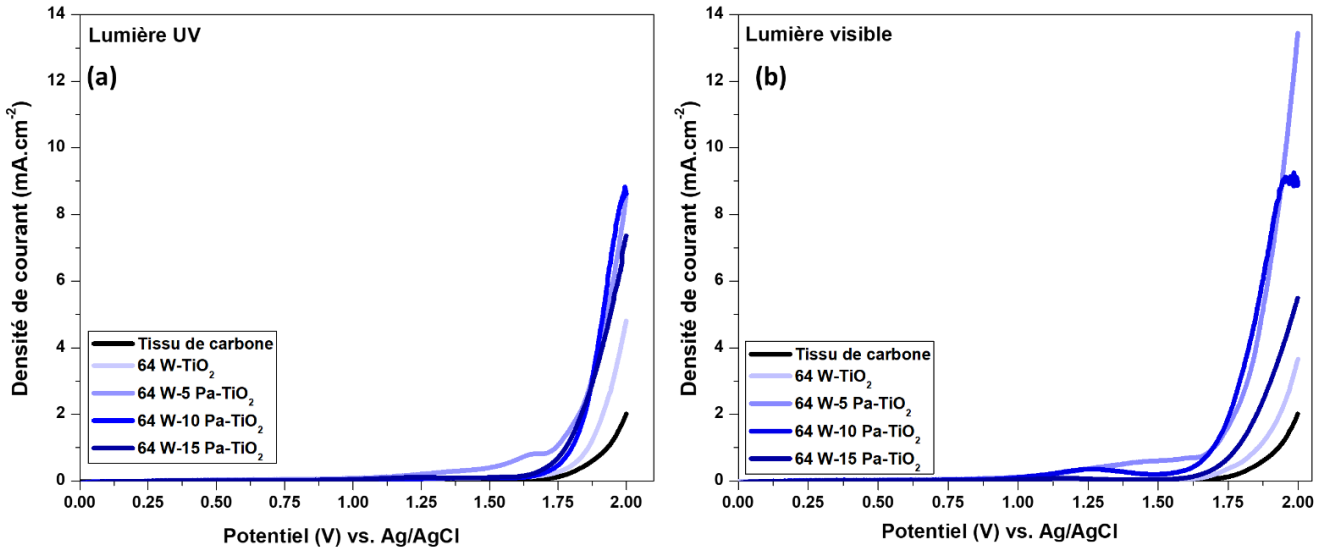

Figure IV. 35 : Voltamogrammes linéaires des couches de TiO_2 déposées à 64 W non dopées, dopées à 5, 10 et 15 Pa NH_3 sous lumière (a) UV et (b) visible.

D'abord, nous remarquons que les valeurs du courant mesurées au niveau du tissu de carbone vierge ne sont pas affectées par la lumière. Ensuite, en comparant les courants obtenus sous irradiation (**Figure IV. 35**) aux courants mesurés précédemment dans le noir pour les couches déposées à 64 W (**Figure IV. 34 (a)**), les courants, aussi bien sous lumière UV que sous visible, sont plus élevés, démontrant le bénéfice de l'irradiation. Pour la couche non dopée préparée à 64 W, le maximum de densité de courant augmente de 3 $mA.cm^{-2}$ dans le noir jusqu'à 5 $mA.cm^{-2}$ sous UV alors qu'elle atteint à peine 3,5 $mA.cm^{-2}$ sous visible. Ce résultat prouve la sensibilité des couches de TiO_2 pures dans le domaine des UV plutôt que dans celui de la lumière visible. Par contre, sous lumière UV, la densité de courant augmente après le dopage à 5 Pa que ce soit par rapport au noir ou par rapport à la couche non dopée. Sous irradiation visible, l'augmentation de la densité de courant après dopage à 5 Pa est flagrante par rapport au noir et par rapport à la couche non dopée.

Le dopage des couches à 10 Pa NH_3 limite la génération du courant à 2 V vs. Ag/AgCl et à 15 Pa, le courant diminue bien par rapport aux couches dopées à 5 Pa et 10 Pa. Le point remarquable dans cette analyse est que, malgré le fait que la couche déposée à 64 W et dopée à 15 Pa présente un comportement similaire à son homologue non dopé dans le noir, la différence d'activité manifestée sous irradiation UV et visible permet de montrer le bénéfice du dopage dans l'amélioration de la

photo-activité du matériau. De plus, le potentiel de démarrage de la réaction d'évolution de l'oxygène est déplacé de 1,75 V vs. Ag/AgCl sous UV à 1,63 V vs. Ag/AgCl sous visible pour l'échantillon préparé à 64 W quel que soit le taux de dopant. Ce décalage est le signe d'une meilleure cinétique de réaction sous lumière visible. Cependant, il est clair que l'augmentation de la pression du dopage ne contribue qu'à la dégradation de cette photo-activité. Ceci est dû au fait qu'un dopage excessif fait introduire un excès de niveaux supplémentaires pouvant jouer le rôle de sites de recombinaison au sein de la bande interdite comme rapporté dans des références de la littérature [315], [316].

La **Figure IV. 36** représente les courants mesurés sous UV et sous visible pour les couches non dopées et dopées à 5, 10 et 15 Pa NH_3 préparées à 100 W.

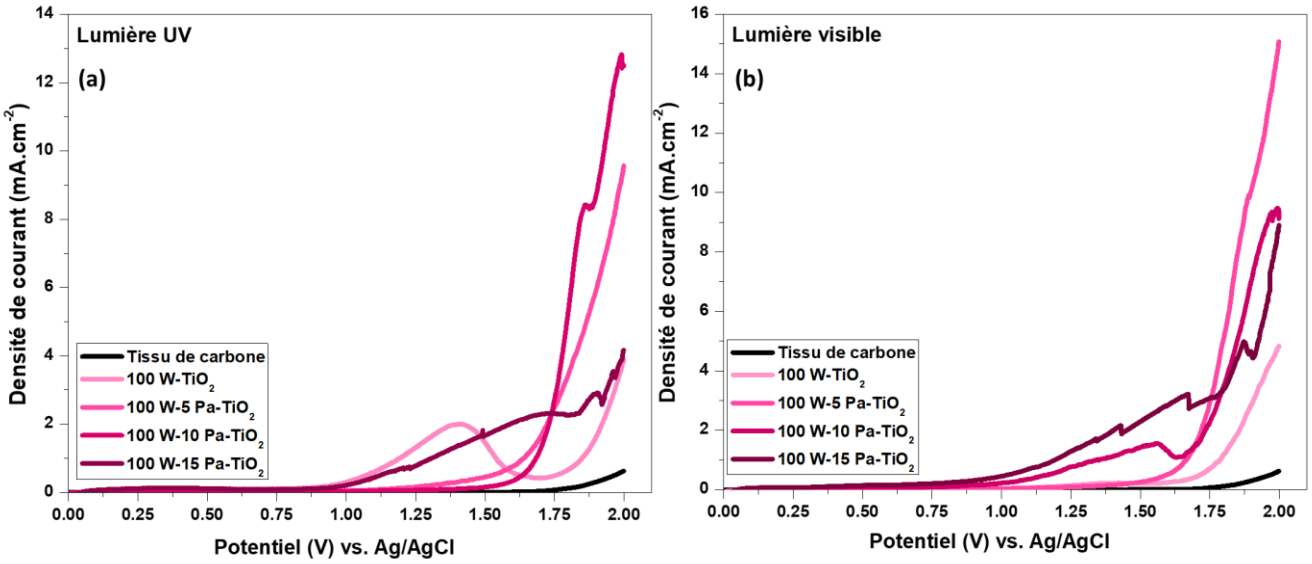

Figure IV. 36 : Voltamogrammes linéaires des couches de TiO_2 préparées à 100 W non dopées, dopées à 5, 10 et 15 Pa NH_3 sous lumière (a) UV et (b) visible.

Dans le cas de la puissance de 100 W, nous remarquons d'abord que les courants générés sous UV (**Figure IV. 36 (a)**) pour les échantillons dopés sont moins importants que ceux générés par ces mêmes couches sous visible (**Figure IV. 36 (b)**).

Sous UV, les couches dopées à 5 Pa génèrent un maximum de 10 $mA.cm^{-2}$. Sous la même irradiation, les couches dopées à 10 Pa génèrent un maximum de 13 $mA.cm^{-2}$. Ainsi, sous UV, le taux de dopant semble avoir peu d'influence positive sur la valeur du photo-courant pour les couches préparées à 100 W.

Sous lumière visible, les courants atteignent des valeurs supérieures à celles obtenues dans l'UV dans le cas du dopage à 5 Pa : 16 $mA.cm^{-2}$ pour la couche référencée 100 W-5 Pa. Ces observations vont dans le sens d'une amélioration du photo-courant dans le domaine du visible par dopage à l'azote. Néanmoins pour le dopage à 10 Pa, la tendance s'inverse : ainsi, les courants sous lumière visible sont similaires (mêmes inférieurs : 9 $mA.cm^{-2}$ pour la couche nommée 100 W-10 Pa) à ceux obtenus sous UV. En outre, les photo-courants à 10 Pa sont de moindre amplitude qu'à 5 Pa sous lumière visible.

Aussi, il apparait que ce n'est pas le taux de dopage qui contrôle l'amplitude du photo-courant mais plus le type de dopage. Ainsi, les couches présentant un dopage purement interstitiel, à savoir celles préparées à 64 W et dopées à 10 Pa, sont celles présentant les photo-courants les plus faibles sous lumière visible. Les couches déposées à 100 W avec une pression d'agent dopant similaire présentent un photo-courant légèrement plus élevé dû à l'existence du dopage substitutionnel (comme prouvé par XPS). Cette contre-performance des dépôts préparés à 10 Pa avait déjà été observée sur les résultats du test de Pilkington et peut s'expliquer en se référant à des données de la littérature. En effet, comme déjà expliqué dans le chapitre bibliographique (partie I.2.4), le dopage par insertion (qui caractérise surtout les échantillons référencés 64 W-10 Pa) ajoute des niveaux N2p dans la bande interdite. A un certain pourcentage de dopage, ces niveaux peuvent constituer des défauts et des sites de recombinaison qui diminuent l'activité photo-électrochimique du matériau [317].

Ces niveaux ne semblent pas affecter l'activité du matériau dans les UV mais jouent sur son activité dans le visible. Cette influence est moins observée dans le cas de la couche nommée 100 W-10 Pa suite à l'existence de dopage substitutionnel.

S'agissant de l'influence de la puissance de décharge, il est remarquable que les échantillons déposés à 100 W présentent des photo-courants plus élevés que ceux préparés à 64 W, et ce quel que soit le taux de dopage et le type d'irradiation. Comme évoqué précédemment au regard des résultats du test de Pilkington, il est possible que la plus grande porosité de cette famille de matériaux contribue à ses meilleures propriétés photo-électrocatalytiques. Concernant les résultats sur les couches fortement dopées (15 Pa), sans irradiation, les courants générés par ces couches ne dépassent pas ceux produits par les couches non dopées. Cependant, sous irradiation visible, le courant augmente jusqu'à 9 $mA.cm^{-2}$ pour l'échantillon référencé 100 W-15 Pa. De plus, les potentiels d'initiation de dégagement de l'oxygène sous UV et sous visible ne sont pas similaires.

Dans la **Figure IV. 36 (a),** l'augmentation du courant commence à partir de 1,63 V alors que dans la **Figure IV. 36 (b),** l'augmentation du courant commence dans la plage 1-2 V vs. Ag/AgCl. Les courants mesurés pour les couches non dopées restent invariables sans ou avec irradiation visible. Ce résultat indique que, même si les couches non dopées ou dopées à 15 Pa présentent des maxima de courant similaires dans l'obscurité, il existe des charges piégées incorporées dans les films dopés qui contribuent, sous irradiation visible, à la génération d'un photo-courant. Cette contribution de charges piégées dans le semi-conducteur a été étudiée en détail dans le paragraphe IV.4.2.a de ce présent chapitre. Le pourcentage plus élevé de zones conductrices de 98 % dans le cas de la puissance de 100 W contribue aux meilleures performances des couches préparées à cette puissance.

En résumé sur ce paragraphe, les activités photo-électrochimiques sous lumière visible mises en évidence par Voltamétrie Linéaire sont bien corrélées avec les résultats de photo-dégradation de l'acide stéarique (paragraphe IV.4.1 de ce chapitre). Les échantillons déposés et dopés à 5 Pa présentent une meilleure activité sous lumière visible que ceux préparés et dopés à 10 Pa. Ceci est dû à la dominance du dopage de type substitutionnel dans les couches dopées à 5 Pa et à la génération de moins de sites de recombinaison dans la bande interdite. Les couches dopées à 15 Pa présentent un comportement particulier dans le noir parce qu'elles manifestent des courants plus faibles que les autres couches. De plus, pour la couche référencée 64 W-15 Pa, le courant généré est similaire à celui généré par la couche non dopée. Cependant, cette similitude est levée quand les couches sont irradiées par de la lumière visible. Les courants générés par les couches non dopées sont très faibles par rapport à ceux générés par les couches dopées à 15 Pa. Cependant, un dopage excessif risque d'engendrer des défauts et des sites de recombinaison dans le gap du TiO_2 ce qui pourrait diminuer son activité.
Un autre avantage en faveur du dopage est que celui-ci n'altère pas l'activité dans les UV [318]. Ce point est important du fait que l'efficacité de la couche ne sera pas restreinte au domaine du visible mais conservée aussi dans les 8% UV du spectre solaire.

Conclusions

Pour conclure sur ce chapitre, nous avons démontré la faisabilité de dépôt de couches minces cristallisées de TiO_2 dopées à l'azote par PECVD basse fréquence. Dans les conditions optimales de synthèse (350 °C), les couches qui présentent les meilleures performances photo-électrocatalytiques sont celles faiblement dopées (à 5 Pa de pression partielle en agent dopant). Un dopage plus prononcé contribue en effet à la dégradation de l'efficacité des couches en photo-électrochimie par augmentation du taux de recombinaison. De plus, il est conseillé de diminuer le plus possible la teneur en azote afin de conserver le caractère semi-conducteur du matériau. D'un point de vue quantitatif, les photo-courants générés sont de l'ordre de 1-1,5 $mA.cm^{-2}$ à 1,6 V vs. Ag/AgCl sous UV et sous visible pour les couches dopées à 5 Pa et cela pour une très faible vitesse de balayage (1 $mV.s^{-1}$). A 2 V vs. Ag/AgCl, les courants générés par ces mêmes couches dépassent les 10 $mA.cm^{-2}$. Ces résultats révèlent les bonnes propriétés photo-électrochimiques des couches PECVD de TiO_2 dopées à 5 Pa synthétisées dans cette étude. En comparaison dans la littérature, *Roy et al.* ont récemment publié des résultats sur les cellules pérovskites à base de TiO_2-Co-hématite susceptibles de générer jusqu'à 3,04 $mA.cm^{-2}$ sous simulation solaire [319]. En outre, *Wang et al.* ont développé par ALD des couches 3D de TiO_2 sur nano-cristaux FTO qui ont montré des photo-courants de l'ordre du 1 $mA.cm^{-2}$ à 1,23 V vs. RHE, un résultat 4 fois supérieur à celui obtenu par les couches de TiO_2 (par ALD) sur FTO classique [320].

En corrélant les performances photo-électrocatalytiques avec les résultats d'analyse structurale et physico-chimique, il est remarquable de mentionner que le mode d'addition de l'azote, par insertion ou par substitution, influence notablement la photo-activité du matériau. Ainsi il a été démontré que le dopage subtitutionnel est déterminant sur l'activité sous lumière visible. Un mélange des deux types de dopage s'avère tout aussi bénéfique qu'un dopage purement substitutionnel pour l'activité de la couche mince sous lumière visible. Ce sont les couches déposées à 100 W qui génèrent le plus de courant suite à une zone de conduction plus élevée que celles préparées à 64 W. Enfin, du point de vue perspectives d'intégration des couches de TiO_2 dopées à l'azote dans des systèmes 'tout plasma' pour la production d'hydrogène sous lumière solaire, les couches PECVD basse fréquence, notamment celles déposées à 100 W, présentent une rugosité surfacique optimale pour y déposer une membrane électrolyte polymère avec une

adhérence certainement satisfaisante. En outre, les zones conductrices détectées par C-AFM au niveau de ces couches sont sensées faciliter la mobilité des porteurs de charge et leur migration du volume vers la surface. Ces facteurs sont importants afin d'assurer de bonnes performances mécaniques et photo-électrochimiques surtout en termes d'absorbance optique dans le visible, de durée de vie des paires électron-trou, de facilité de migration des espèces chargées et de rendement en gaz générés à l'anode et à la cathode.

Chapitre V : Transfert de la technologie des procédés plasmas de l'Université de Montpellier à l'Université Libanaise

Tout semble impossible jusqu'au point où…c'est fait.

Nelson Mandela

Introduction

La dernière phase de la thèse a consisté en la mise en place et en l'optimisation d'un réacteur PECVD 'fait maison' au Laboratoire Chimie-Physique des Matériaux de l'Université Libanaise sur la base de configurations développées à l'Institut Européen des Membranes de l'Université de Montpellier. Ce travail de transfert technologique est décrit dans ce dernier chapitre, qui est divisé en quatre sous-parties : la configuration générale du réacteur PECVD, la conception des électrodes et des installations électriques, la mise en place des canalisations à précurseur chimique et le contrôle des pressions accompagné des tests de fuite.

V.1. La configuration générale du réacteur PECVD

La **Figure V. 1** présente le schéma de la configuration générale du réacteur PECVD installé à l'Université Libanaise. Les différents points recensés sur le croquis du réacteur PECVD mis en place sont relatifs à la taille et la forme de la chambre. Ces deux facteurs géométriques sont considérablement influents sur la qualité du dépôt, la consommation des précurseurs et le temps requis pour vider l'enceinte des effluents gazeux entre deux dépôts.

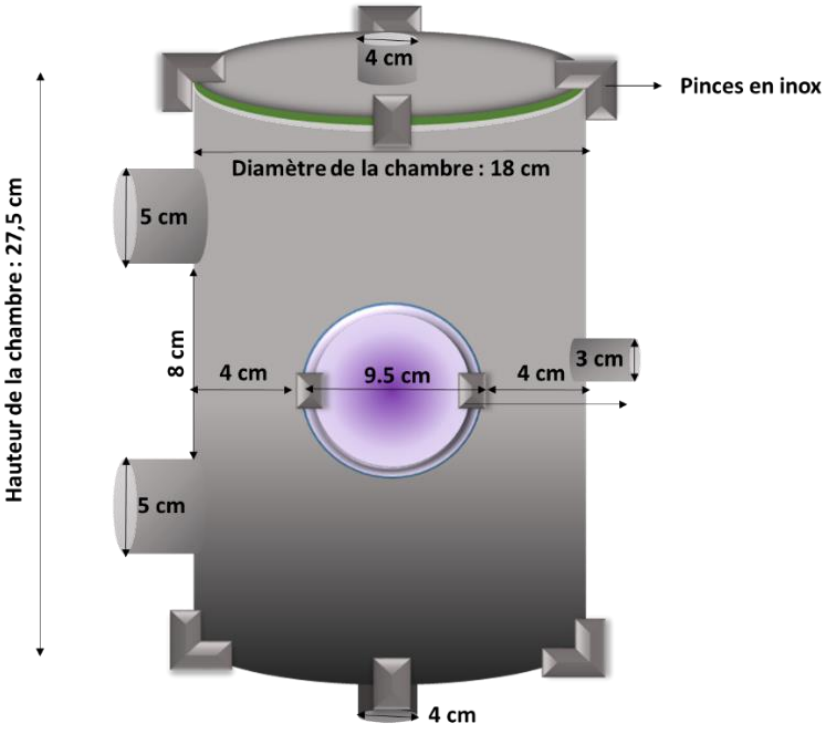

Figure V. 1 : Configuration générale du réacteur PECVD mis en place à l'Université Libanaise.

Le matériel est fabriqué en inox pour éviter tout risque de corrosion interne ou externe au réacteur. Des joints toriques de tailles adaptées séparent les différentes pièces en inox pour éliminer toute source de fuite d'air. La chambre de dépôt est bien scellée de part et d'autre par quatre pinces en inox placées et serrées face à face de chaque côté. Un hublot transparent est piqué au centre de la chambre de dépôt afin de pouvoir observer l'allumage, la stabilité et la couleur du plasma créé entre les électrodes.

Le piquage de 3 cm (DN16) est destiné à l'installation de l'électrode de masse alors que le piquage supérieur de 5 cm (DN40) est fait pour connecter l'électrode radiofréquence (RF). Le dernier piquage, placé en bas de la chambre, est destiné à la connexion de la jauge de pression. Une telle configuration induit que la valeur de pression lue sur le contrôleur de jauge est relative à la pression en aval de la chambre de dépôt.

V.2. Conception des électrodes et des installations électriques

Il est indispensable d'équiper le réacteur de dépôt de deux électrodes, une reliée à la masse et une autre reliée au générateur, afin de créer un plasma. Dans le cas de la présente installation, le système est muni de deux électrodes circulaires symétriques en inox de diamètre 10,5 cm. La configuration des électrodes dans la chambre est représentée dans la **Figure V. 2**.

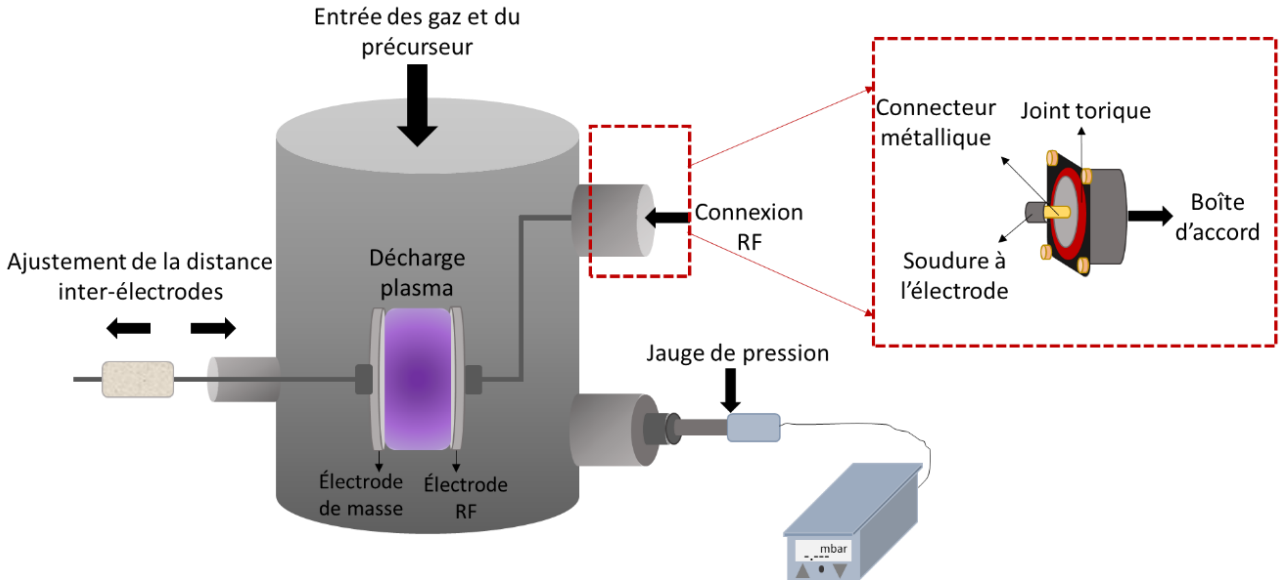

Figure V. 2 : Schématisation de la conception des électrodes dans la chambre de dépôt PECVD.

Les deux électrodes sont disposées verticalement. L'électrode de masse, bien reliée à la terre, est mobile. Le tube en inox connecté par un écrou à cette électrode est muni d'un système interne de déplacement permettant la variation de la distance inter-électrode jouant ainsi sur la densité électronique du plasma.

L'électrode RF, fixe, est connectée à la boîte d'accord Navio™ (reliée au générateur du type Advanced Energy™ 13,56 MHz, puissance maximale de 300 W, impédance de 50 Ω) par un tube en inox coudé. Le bout de ce dernier enrobe la pointe métallique du connecteur vissé sur le bouchon de diamètre 5 cm à l'extérieur de la chambre. Le connecteur de l'électrode RF est relié au coaxial 7/16 de la boîte d'accord par un câble RG-393 protégé par du polytétrafluoroéthylène (PTFE®, isolant) pouvant supporter les hautes températures. La jauge de pression (Pirani™ PSG500), de diamètre 3 cm, est installée au niveau du piquage inférieur de la chambre à l'aide d'un réducteur 5cm/3cm (DN40/16). Celle-ci est reliée par un câble USB à un contrôleur de jauge (VGC501) programmé en mbar et permettant une lecture jusqu'à trois chiffres après la virgule pour l'unité choisie. La jauge est sensible jusqu'à 10^{-4}-10^{-5} mbar et il est conseillé d'ouvrir et de fermer doucement le système à l'air afin de préserver plus longtemps la membrane interne de la jauge. Le système d'installation électrique est présenté dans la **Figure V. 3**.

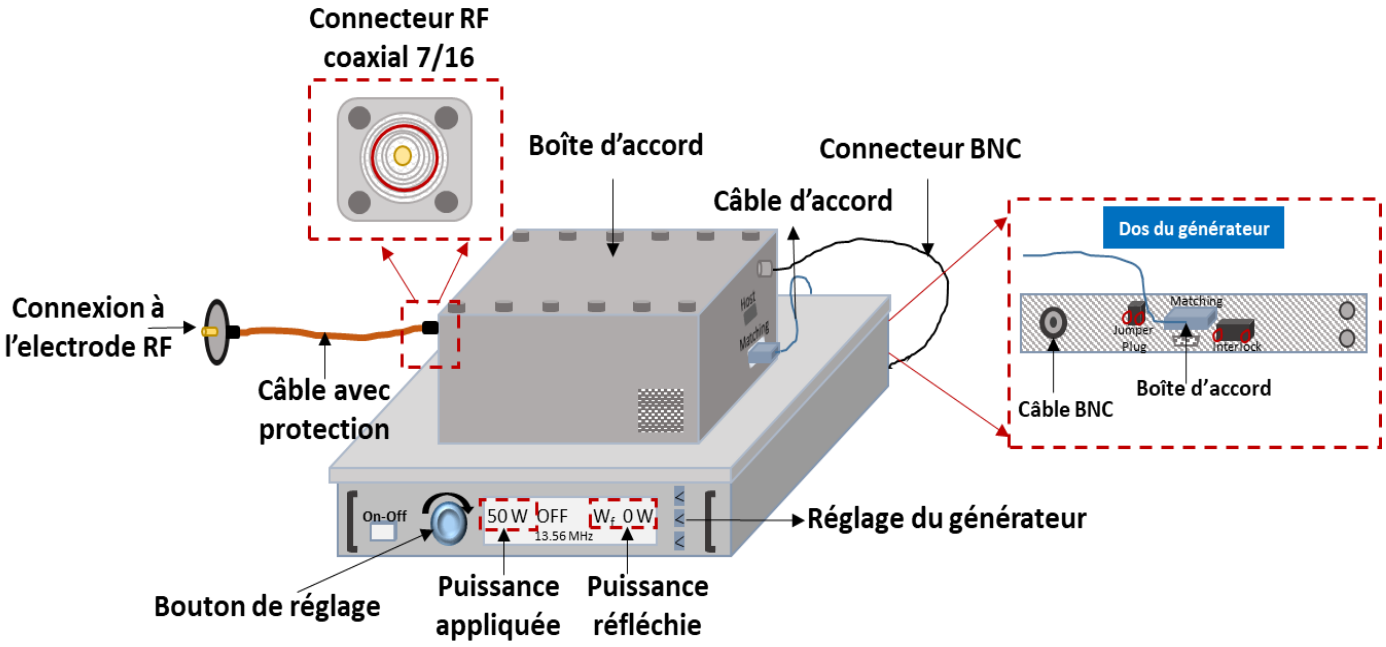

Figure V. 3 : Schématisation du système d'installation électrique connecté à l'électrode RF.

Le rôle de la boîte d'accord réside dans la limitation des puissances réfléchies. En effet, la puissance d'opération, choisie par le manipulateur, est appliquée par le générateur quand la décharge est lancée. Or, normalement, la puissance réelle créée entre les électrodes s'avère inférieure à celle imposée à cause de certaines pertes de puissance au niveau du câble, des connecteurs électriques, des soudures aux électrodes ou des parois de la chambre. La boîte d'accord est alors équipée d'un solénoïde inductif interne permettant d'accorder la puissance dans la chambre de dépôt à celle imposée par le générateur. Normalement, la boîte d'accord doit être capable d'accorder automatiquement la puissance (dans notre cas C_{Tune} = 59,8% et C_{Load} = 79,9%) mais une option de réglage manuel existe aussi avec les capacités C_{Tune} et C_{Load} (en %) qui varient inversement. Ainsi, après déclenchement de la décharge, il s'avère possible de jouer sur les valeurs de C_{Tune} et C_{Load} de manière à observer les valeurs minimales de puissance réfléchie.

La **Figure V. 4** représente des photographies de décharges plasma avec introduction de différents gaz plasmagènes au sein du réacteur installé à l'Université Libanaise.

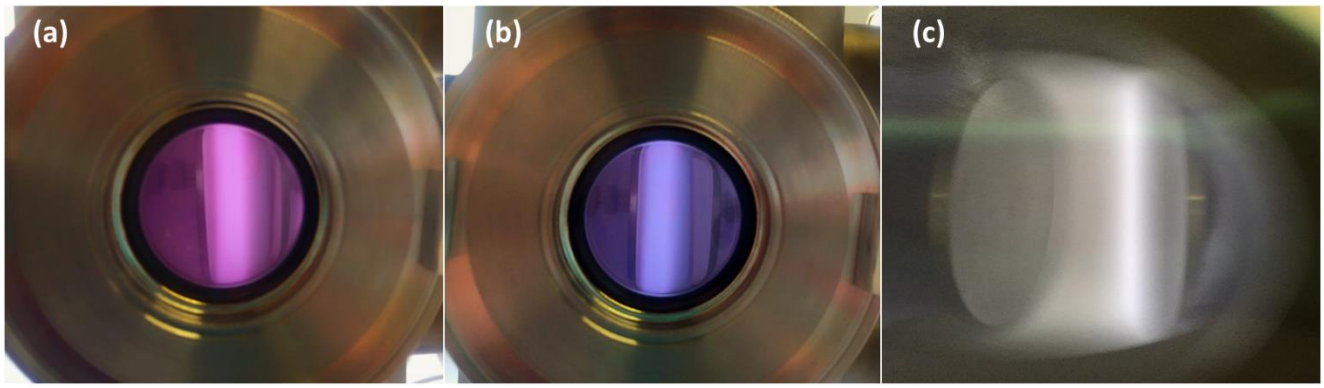

Figure V. 4 : Photographies de décharges plasma dans le réacteur installé à l'Université Libanaise avec les gaz plasmagènes (a) atmosphère, (b) argon et (c) oxygène.

Au cours de l'installation et après déclenchement de la première décharge plasma de 50 W, nous avons remarqué que 38 W de cette puissance sont réfléchis. Par cela, la puissance réelle entre les électrodes n'est que de 12 W. Ce problème de perte de puissance s'est avéré non lié à la qualité des connexions électriques jugée irréprochable. Ce problème trouvait son origine au niveau des parois de la chambre de dépôt qui jouaient elles-mêmes le rôle d'électrodes induisant un allumage de la décharge luminescente dans toute la chambre. Afin de résoudre ce problème technique, le dos et les bords de l'électrode RF ainsi que le tube coudé faisant la connexion avec la boîte d'accord ont été recouverts par du Teflon isolant™ pour les isoler des parois (**Figure V. 5**).

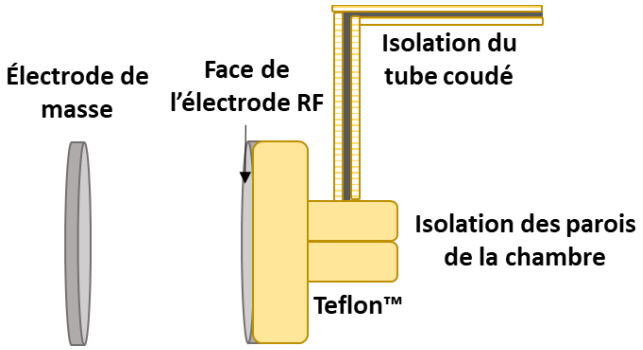

Figure V. 5 : Isolations électriques entre les électrodes et les parois de la chambre.

Cette isolation permet de créer une barrière étanche isolante entre l'électrode circulaire et la paroi de la chambre. Ainsi, le plasma est créé exclusivement entre l'électrode RF, liée au connecteur du générateur en son centre, et l'électrode de masse, reliée à la terre. De cette façon, moyennant le bon ajustement des paramètres de la boîte d'accord, la puissance réfléchie a pu être considérablement réduite (à 12 W pour 50 W de puissance incidente) sans pour autant avoir pu être complètement éliminée.

V.3. Mise en place des canalisations à précurseur chimique

Puisque la PECVD est une technique de dépôt chimique à partir d'un précurseur contenant un centre primaire base de la composition chimique de la couche élaborée, il est nécessaire de concevoir un système de canalisations des vapeurs de ce précurseur. La **Figure V. 6** schématise le système conçu pour le réacteur installé à l'Université Libanaise.

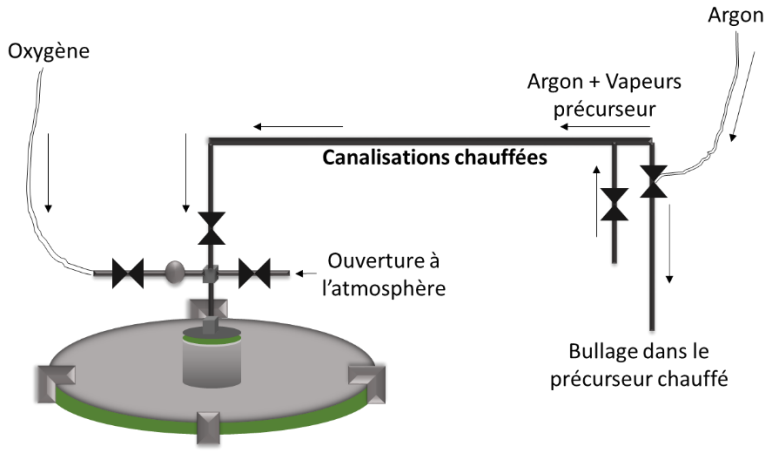

Figure V. 6 : Conception du système de canalisations du précurseur chimique dans le réacteur PECVD installé à l'Université Libanaise.

L'argon traverse le tuyau en PVC flexible (polychlorure de vinyle) à travers la première vanne pour buller dans le précurseur. La deuxième vanne est conçue pour acheminer les vapeurs dans les canalisations vers la chambre de dépôt. Les canalisations, conçues en inox, sont chauffées par une résistance connectée à un contrôleur de température.

De l'autre côté de la chambre, l'oxygène vient rejoindre les vapeurs (précurseur + argon) pour rentrer dans l'enceinte. Les flux d'argon et d'oxygène sont contrôlés par des vannes millimétriques *Swagelok*™ connectées par des tuyaux en PVC aux bouteilles d'argon et d'oxygène (*Air Liquide*™). Les détenteurs à gaz contrôlent la pression de sortie des bouteilles à 1 bar. Comme déjà évoqué dans le paragraphe V.2, la jauge de pression est fixée en bas de la chambre de dépôt et elle est reliée à un contrôleur de jauge qui permet de lire les valeurs de pressions. Enfin, une vanne supplémentaire est installée au niveau du té (à la jonction des différentes arrivées de gaz et vapeurs juste en amont de l'enceinte) pour mettre le système sous air et pouvoir ainsi ouvrir l'enceinte de dépôt pour retirer l'échantillon.

La **Figure V. 7** représente le système renfermant le précurseur chimique, chauffé dans un bain d'huile grâce à une plaque chauffante munie d'une sonde digitale de température.

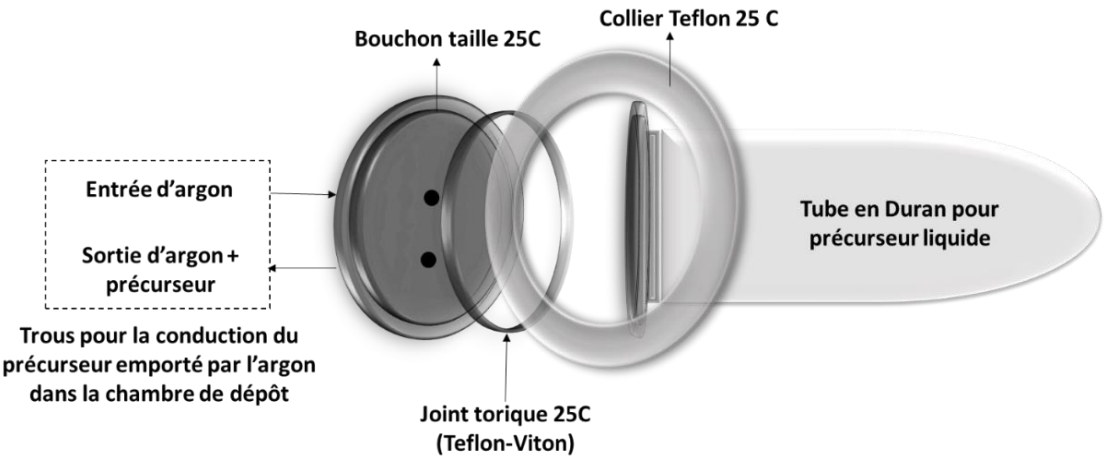

Figure V. 7 : Système d'introduction du précurseur dans la chambre de dépôt.

Le container du précurseur est en Duran (type de verre) scellé au bouchon par un joint torique muni de deux tuyaux, l'un pour l'entrée et l'un pour la sortie des vapeurs du précurseur.

Notons que vue que les précurseurs chimiques sont très sensibles à l'air, le remplissage du précurseur doit s'effectuer dans une boîte à gants sous atmosphère inerte (argon).

V.4. Contrôle de pressions et tests de fuite

Le système de pompage dont est équipé le réacteur PECVD est du type primaire sans nécessité d'un pompage secondaire plus puissant vue la taille réduite de l'enceinte de dépôt. La **Figure V. 8** représente le système sous vide.

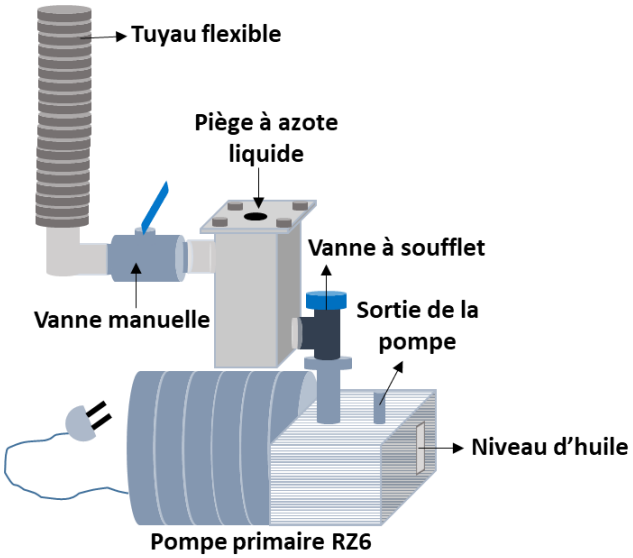

Figure V. 8 : Système de pompage primaire équipant le réacteur PECVD.

La pompe est du type RZ6 (vidange conseillée tous les six mois) munie d'un piège à azote liquide du type LNT25 pour condenser les vapeurs corrosives du précurseur. Après démarrage de la pompe, il est conseillé d'ouvrir la vanne à soufflets d'abord puis très doucement la vanne manuelle à bille à la sortie de l'enceinte de dépôt en observant la chute de pression. La pression finale avant l'introduction des gaz doit se stabiliser aux alentours de 10^{-3} mbar.

Le test de fuites éventuelles se fait en ajoutant de l'éthanol au niveau des serrages en observant la variation de pression sur le contrôleur de jauge. Si cette variation est notable, il est conseillé de bien resserrer au niveau de la détection de la fuite.

Conclusions

Pour conclure sur ce chapitre, un réacteur PECVD 'fait maison' a été installé au LCPM dans le contexte d'un transfert technologique de l'Université de Montpellier à l'Université Libanaise. Les électrodes circulaires de ce réacteur sont reliées à un générateur radiofréquence connecté à une boîte d'accord pour limiter les puissances réfléchies. L'enceinte de dépôt étant de taille réduite, un pompage primaire (jusqu'à 10^{-3} mbar) est suffisant pour éliminer toute trace de contamination et d'effluents gazeux entre deux dépôts successifs. Ce pompage permet aussi d'assurer une pression suffisamment basse en amont de l'initiation d'une décharge plasma.

Faisant suite à cette installation, des premiers essais de dépôt de TiO_2 sont prévus dans le réacteur. Ces essais seront menés soit sur les deux derniers mois de la thèse en amont de la soutenance (et leurs résultats pourront alors être présentés lors de cette soutenance) soit dans le cadre d'une thèse future.

Conclusions et perspectives

La vie, c'est l'art de tirer des conclusions suffisantes à partir de prémisses,

Initialement insuffisantes.

Samuel Butler

Ce travail de thèse a été dédié, en première partie, au développement d'une couche cristallisée et dopée à l'azote pour application en tant que photo-anode dans des systèmes de production d'hydrogène par photo-électrolyse de l'eau sous lumière solaire. Les couches élaborées ont été caractérisées du point de vue de leurs propriétés microstructurales, physico-chimiques et fonctionnelles (photo-catalyse et photo-électrochimie). En deuxième partie, l'objectif de cette thèse était de transférer la technologie des procédés plasmas à l'Université Libanaise.

La technique de Dépôt Chimique en Phase Vapeur assisté par Plasma (PECVD) a été utilisée pour élaborer les films minces de TiO_2 au cours de ce travail de thèse. Le réacteur de dépôt est un tube en quartz muni de deux électrodes circulaires connectées à un générateur basse fréquence (40 kHz). Les pressions partielles du porteur (argon) et de l'oxydant (oxygène) ont été fixées à 22,5 Pa et 17 Pa respectivement. Le temps de dépôt de 20 min et la distance inter-électrodes de 30 cm sont maintenus constants. Dans le but de synthétiser une couche de TiO_2 anatase in-situ, sans post-recuit, plusieurs valeurs de température (150 °C, 250 °C, 300 °C et 350 °C) ont été testées. De plus, afin d'évaluer l'effet de la puissance sur les propriétés des couches en basse fréquence, deux puissances différentes (64 W et 100 W) ont été mises en œuvre. Et enfin, trois pressions partielles de NH_3 ont été testées (5 Pa, 10 Pa et 15 Pa) afin de conclure sur l'effet de la teneur en dopant sur les propriétés fonctionnelles des couches minces élaborées.

Une première étude de dépôt des couches de TiO_2 a été menée en absence d'agent dopant dans la chambre de dépôt. Les couches élaborées à une température inférieure ou égale à 300 °C présentent de larges bandes chevauchées en analyse IRTF. De tels spectres sont caractéristiques d'un dépôt plasma amorphe. D'ailleurs, les valeurs des bandes interdites de ces couches en UV-Vis se sont avérées inférieures à celle de l'anatase, qui est de 3,2 eV. Du point de vue de l'activité photo-catalytique sous UV, les revêtements en TiO_2, même amorphes, améliorent la photo-dégradation de l'acide stéarique par rapport au silicium vierge (pouvant être considéré comme non photo-actif). Ainsi, la photo-dégradation de l'acide stéarique sous UV atteint 40 % pour le dépôt 64 W-300 °C et 55 % pour le dépôt 100 W-300 °C après 100 min d'irradiation. Par contre, pour une température de dépôt de 350 °C, les couches synthétisées aux deux puissances sont orientées préférentiellement suivant le plan (101) situé à $2\theta = 25{,}33$ ° sur les diffractogrammes DRX. Leurs spectres IRTF présentent une haute transparence et un pic intense et bien défini à 450 cm^{-1} caractéristique d'un dépôt cristallisé d'anatase. D'ailleurs, leur énergie de bande interdite est exactement celle de

l'anatase (3,2 eV). La photo-dégradation de l'acide stéarique sous UV à la surface de la couche 64 W-350 °C atteint 80 % et 65 % à la surface de la couche 100 W-350 °C après 100 min d'irradiation. Cette différence d'activité aux deux puissances peut être expliquée par le fait que l'acide stéarique réside plus longtemps à la surface du TiO_2 préparé à 100 W (du fait de son caractère hydrophile plus marqué); en outre, les couches déposées à 100 W présentent une certaine absorbance dans le visible qui les rend moins photo-actives dans les UV (sur les spectres UV-Vis, le gap énergétique des couches déposées à 100 W est plus déplacé vers les valeurs élevées des longueurs d'onde). Après immersion dans un électrolyte acide (0,5 M H_2SO_4), les couches préparées à 350 °C sont stables sur le support en silicium; en effet, la diminution de l'intensité des pics de la liaison Ti-O en IRTF est négligeable même après 48h d'immersion.

Ce travail a également démontré, dans une deuxième étude, la faisabilité d'incorporer l'azote dans le réseau du dioxyde de titane, en utilisant de l'ammoniac comme gaz dopant dans la chambre de dépôt. En combinant les résultats des spectres IRTF et Raman, il est montré que l'introduction de l'azote fait augmenter la longueur de la liaison Ti-O par rapport à celle dans l'anatase pure, preuve de la présence de liaisons Ti-N ou Ti-N-O. Les résultats XPS confirment l'incorporation de l'azote dans la maille soit par insertion, soit par substitution de O par N, et ceci dans toutes les conditions plasma. Le dopage à l'azote est plus homogène (en surface comme au cœur du matériau) dans les couchées élaborées à 64 W que dans celles déposées à 100 W. Ceci est dû à la moindre réticulation des couches préparées à plus basse puissance facilitant l'addition de l'azote dans la maille. La taille des nano-cristaux dans les films d'anatase dopée a été estimée entre 31 et 35 nm (en fonction des conditions de synthèse) en appliquant l'équation de Scherrer. En augmentant la quantité d'ammoniac ajoutée, l'énergie de la bande interdite du TiO_2 dopé N s'adapte progressivement aux longueurs d'onde dans la gamme visible du spectre solaire (jusqu'à 600 nm pour le film déposé à 64 W). Par conséquent, les films de TiO_2 dopés à l'azote apparaissent comme efficaces pour la dégradation photo-catalytique de l'acide stéarique sous lumière visible (avec un taux plus élevé pour le film plus poreux préparé à 100 W). Les études par topographie AFM et AFM couplée aux mesures de courant montrent deux types de conductivités différentes à 64 W et à 100 W pour les échantillons purs et dopés. Ceci suggère une activité photo-électrochimique différente des deux types de couches, activité ayant fait l'objet d'une troisième étude dont le bilan est ci-dessous.

ans une troisième étude consacrée aux caractérisations des propriétés fonctionnelles des couches, les couches pures et dopées ont été déposées sur un tissu conducteur en carbone poreux. L'étude a

été effectuée dans une cellule mono-compartiment dans le noir, sous UV et sous visible. Les couches préparées à 64 W, non dopées, présentent un comportement typique de semi-conducteur. En voltammétrie cyclique, ces couches sont actives sous UV alors qu'elles ne manifestent aucune activité dans le noir ou dans le visible. Le maximum de courant généré par ces couches est de 5 $mA.cm^{-2}$ à 2 V vs. Ag/AgCl sous UV. Par contre, les couches non dopées préparées à 100 W présentent une activité dans le noir, améliorée légèrement sous UV et sous visible. Le maximum de courant généré à 2 V vs. Ag/AgCl est de l'ordre de 5,5 $mA.cm^{-2}$ sous visible. Dans le cas de couches dopées (à partir de 5 Pa, 10 Pa ou 15 Pa de pression partielle en agent dopant dans le réacteur plasma), les échantillons déposés à 64 W et à 100 W présentent toujours le même comportement : celui d'un semi-conducteur typique pour les matériaux préparés à 64 W et celui d'un semi-conducteur partiel (dont l'activité existe déjà sans lumière) pour les films déposés à 100 W. Les meilleurs photo-courants sont obtenus pour les couches les moins fortement dopées (obtenues à partir de 5 Pa de pression partielle en NH_3) quelle que soit la puissance de décharge, avec un maximum de courant de 14 $mA.cm^{-2}$ à 2 V vs. Ag/AgCl sous visible pour l'échantillon 64 W-5 Pa et 15 $mA.cm^{-2}$ à 2 V vs. Ag/AgCl sous visible pour l'échantillon 100 W-5 Pa. La couche la plus fortement dopée (obtenue à partir de 15 Pa de pression partielle en NH_3) préparée à 100 W est caractérisée par un courant de 3 $mA.cm^{-2}$ vers 1,5 V vs. Ag/AgCl alors que pour les mêmes conditions de dopage à 64 W, la valeur du photo-courant atteint seulement 0,5 $mA.cm^{-2}$ à 1,5 V vs. Ag/AgCl. Cette différence est liée à l'existence de deux types de conductivités à 64 W et à 100 W. A 64 W, cette conductivité est provoquée par la lumière alors qu'à 100 W, le matériau est initialement actif et son efficacité n'est que légèrement améliorée par irradiation UV ou visible. L'analyse par potentiel en circuit ouvert a montré que toutes les couches présentent le comportement d'un semi-conducteur de type n. Dans une dernière partie de cette étude, les couches non dopées et dopées à 5 Pa ont été assemblées avec du Nafion 212® et des couches en carbone platiné sous la forme d'assemblages membrane-électrodes dans une cellule de serrage à froid. Le dopage a permis de diminuer fortement les résistances électriques de ces assemblages. Les résistances des assemblages les plus faibles et les moins dépendantes de la teneur en platine dans la contre-électrode sont obtenues pour les couches préparées à 100 W (dopées ou non).

Dans la dernière partie de ce travail, un réacteur PECVD a été installé à l'Université Libanaise dans le cadre d'un projet financé à partir de 2015. Ce réacteur est une chambre de 18 cm de diamètre et de 27 cm de longueur, à deux électrodes circulaires de 10 cm de diamètre et disposées

verticalement dans la chambre de dépôt. L'électrode de travail est connectée à un générateur RF 13,56 MHz muni d'une boîte d'accord visant à diminuer les puissances réfléchies. La chambre de dépôt est elle-même connectée à un système de pompage primaire (jusqu'à 10^{-3} mbar) comprenant un piège à azote liquide pour condenser les vapeurs corrosives des précurseurs organiques. Les gaz alimentant la chambre de dépôt sont l'argon et l'oxygène. Les résultats des premiers dépôts dans ce réacteur seront présentés ultérieurement.

Comme perspectives à ce travail de thèse, plusieurs techniques de caractérisations des dépôts de TiO_2 non dopés et dopés déposés par PECVD basse fréquence, qui ont été à peine abordées dans ce travail de thèse, devront être approfondies. Ces techniques sont notamment l'EBSD permettant de caractériser l'orientation cristalline et l'AFM couplée à la mesure de courant pour le calcul des charges piégées et la mise en évidence de l'effet de la puissance sur le type de conductivité au sein du matériau. En outre, les analyses effectuées par ellipsométrie-porosimétrie permettant de révéler des informations importantes sur les propriétés optiques des couches minces en établissant des corrélations avec les propriétés de la couche de diffusion présente à la surface du matériau, mériteraient elles aussi d'être approfondies. Des études seront aussi consacrées à l'approfondissement des connaissances sur l'impact du carbone, composant du précurseur chimique du TiO_2, sur les propriétés optiques, électriques et photo-électrolytiques des couches. La possibilité de formation d'oxynitrures (TiO_xN_y) ou d'un co-dopage du type TiO-N-C seront abordées avec l'évaluation du taux de la phase développée. D'un point de vue application, les photo-anodes optimisées feront objet d'une intégration dans des systèmes photo-électrochimiques 'tout plasma' (c'est-à-dire constitués d'électrodes et membrane synthétisées par plasma) pour la génération d'hydrogène par photo-électrolyse de l'eau sous lumière solaire.
De tels systèmes pourraient intégrer des membranes PECVD de type sulfonique ou phosphonique développées à l'IEM, notamment dans le cadre de la thèse d'Arnaud Joël Kinfack Leoga sur le point d'être soutenue. Une étude des techniques d'assemblage, de serrage et d'intégration dans des cellules prototypes commerciales (de *Zahner*™) est prévue prochainement.

Pour finir, de futurs projets de thèse ou de stage sont en cours de préparation pour poursuivre les travaux sur le réacteur PECVD installé au LCPM (Université Libanaise), et notamment l'utiliser pour la préparation/modification de surface de matériaux. Ce réacteur présente l'avantage de pouvoir élaborer des couches organiques et inorganiques, il est facile à nettoyer et ne pose pas le

problème de surconsommation de précurseur. Outre la préparation de dépôts, des traitements de surface peuvent être également envisagés dans ce type de réacteur.

Annexe 1

Cathode en carbone platiné (Pt-C) : élaboration par pulvérisation cathodique et caractérisations

Cette annexe a pour but de détailler la procédure d'optimisation des conditions de préparation (par pulvérisation cathodique) de la cathode en carbone platiné. Le travail porté dans cette annexe a été réalisé conjointement avec M. Arnaud Joël Kinfack Leoga, doctorant de l'équipe plasma de l'IEM. Les résultats des caractérisations structurales, morphologiques, électroniques et électrochimiques effectuées sur les couches métalliques sont présentés et discutés.

1. Introduction générale

De nombreuses études sont effectuées dans le domaine de la catalyse hétérogène incluant le dépôt de particules métalliques comme catalyseurs sur des supports conducteurs. En effet le substrat choisi doit présenter une porosité suffisante accompagnée d'une faible résistance électronique afin de faciliter le transfert des espèces réactives vers les sites actifs métalliques. En outre, il doit empêcher l'accumulation de l'eau qui bloque le transport des espèces à travers l'électrode connue sous l'expression «noyage d'électrode». Concernant la couche du catalyseur, elle doit développer une surface spécifique élevée et présenter des propriétés structurales et morphologiques optimales pour éviter une perte de transport de masse et assurer une concentration homogène du platine à travers la couche de diffusion poreuse.

Une des techniques les plus simples pour élaborer des dépôts métalliques supportés est la pulvérisation cathodique. La morphologie des films synthétisés par PVD (Physical Vapor Deposition) dépend de la pression de la chambre, de la puissance de la décharge plasma, du temps de dépôt, de la distance cible-substrat, de la température du substrat et du type de gaz plasmagène utilisé [321], [322]. *He et al.* ont étudié le coût, la performance et la durée de vie des catalyseurs de piles à combustible synthétisés par un tel procédé [323]. Ils ont trouvé que la présence d'ionomères dans la couche de catalyseur est importante pour assurer un continuum conduction électronique / conduction protonique à l'interface électrode - électrolyte. De plus, les couches fines (de l'ordre de 200 nm) permettent une conduction des espèces avec les moindres résistances possibles.

Les études paramétriques les plus reconnues dans le domaine des couches catalytiques pour piles à combustible déposées par pulvérisation cathodique sont celles établies par l'équipe de *P. Brault* [324]. En 2005, ils ont étudié le dépôt de platine par pulvérisation plasma haute densité sur des supports commerciaux de couche de diffusion gazeuse (GDL) E-Tek® pour des applications dans les piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC) [325]. Ils ont trouvé que prolonger le temps de dépôt engendre une super-diffusion métallique, en d'autres termes une diffusion anormale du platine à travers le substrat carboné. Ceci provoque la croissance d'un profil platiné non homogène qui affecte les performances des membranes échangeuses de protons mises en contact avec les électrodes dans les piles à combustible [82], [325]. En 2009, des films nano-texturés de carbone-platine ont été préparés en deux étapes de pulvérisation plasma basse pression (0,5 - 5 Pa) [82]. La première étape consiste en un dépôt de carbone d'une heure (2 Pa) sur du silicium (100) suivi d'une pulvérisation cathodique du platine dans différentes conditions. Dans de telles conditions de basses pressions, des films de Pt-C de 200 nm d'épaisseur et de 20 nm de diamètre colonnaire sont préparés. La croissance du platine dans les pores du carbone s'est avérée être homogène avec une dispersion métallique constante. Une synthèse de nanotubes de Pt-C en une seule étape assistée par plasma a été rapportée par la suite (en 2013). Dans cette approche, le carbone et le platine sont pulvérisés simultanément sur un tissu carboné E-Tek® [326]. Une telle méthode s'est avérée très efficace pour le contrôle de la dispersion métallique dans les pores du substrat avec une distribution régulière de la taille des nanoparticules [326], [327]. Des nano-fils carbonés décorés de nanoparticules de platine de 1 à 2 nm de diamètre sont ainsi obtenus. La forte cohésion entre le métal et le carbone est un facteur important dans la stabilité et la durabilité de l'électrode [83]. *P. Brault* et al. ont réussi plus tard (en 2015) à développer une méthode plasma pour préparer des clusters de platine sur carbone à partir de simulations théoriques à l'échelle atomique [328]. La comparaison entre les résultats expérimentaux et théoriques a fourni des informations sur les conditions de croissance et d'évolution des amas de platine. Ces derniers paramètres sont très importants dans la détermination des performances générales des électrodes de piles à combustible.

L'ultime objectif des études effectuées dans nos travaux est la synthèse d'une contre-électrode de platine à activité de réduction protonique optimale afin de pouvoir l'intégrer dans des Assemblages Membrane Électrodes (AME) pour la photo-électrolyse de l'eau. Un exemple d'AME pour l'électrolyse de l'eau sur une électrode Pt-C est détaillé dans la thèse de *L. Petrik* [329]. Le platine

nanométrique, incorporé dans une couche poreuse de diffusion de gaz de type E-Tek®, présente une activité catalytique élevée accompagnée de bons rendements en H_2, tout en conservant ses conductivités électronique et protonique sur plusieurs cycles. Une autre intégration de la cathode Pt-C pour la scission photo-électrochimique de l'eau a été tentée au sein de la même équipe [17]. L'anode synthétisée par plasma (TiO_2) et supportée sur du verre Vycor®, est assemblée avec un électrolyte polymère phosphonique et une cathode Pt/E-Tek®. Le test en fonctionnement d'un tel assemblage n'a pas été concluant en raison d'une éventuelle fuite de gaz dans le système ou d'un mauvais contact d'interface entre les différents compartiments de la cellule, causant des résistances et des pertes de courant. Une telle complexité d'assemblage rend le test d'activité du catalyseur difficile et il n'est pas possible de juger la qualité de l'électrode à moins que tous les autres paramètres ne soient correctement contrôlés.

Dans le présent travail, une étude paramétrique d'un dépôt de platine sur silicium (100) à partir d'une cible 99,9% pure, est d'abord présentée. Les conditions variables sont la pression d'argon et le temps de dépôt. La puissance plasma et la distance cible-substrat sont maintenues constantes. La structure et la densité des films sont étudiées par Microscopie Électronique à Balayage (MEB), par Diffraction des Rayons X (DRX) et par Réflectométrie des Rayons X (RRX). La variation des résistances électroniques estimées des dépôts est déterminée par un multimètre classique à deux pointes.

Sur la base des conditions optimales de dépôt, les résultats de caractérisation des films de platine déposés sur un tissu conducteur en carbone poreux (E-Tek®) sont exposés. Les couches de Pt-C sont caractérisées par les mêmes techniques analytiques que les matériaux Pt-Si précédemment préparés, et aussi par voltammétrie cyclique afin d'étudier les réactions redox de surface ainsi que la stabilité après plusieurs cycles électrochimiques.

2. Platine : propriétés physico-chimiques et électro-catalytiques

Le platine étant connu depuis plus de deux millénaires, son application industrielle n'a pourtant débuté que depuis environ 150 ans. Ses caractéristiques physiques et chimiques ont rendu son implication indispensable en catalyse, en électronique, en pétrochimie et en bijouterie. Le platine est souvent associé à d'autres éléments à savoir le palladium (Pd), le ruthénium (Ru), le rhodium (Rd), l'iridium (Ir) et l'osmium (Os) avec lesquels il forme la famille des 'Platinoïdes'[330].

Ce métal présente une large gamme de propriétés physico-chimiques et mécaniques qui le rendent indispensable dans de nombreux usages industriels [331] :

- point de fusion élevé : 2042 K ;
- résistance à effet alterné de chauffage et de refroidissement ;
- stabilité physique et chimique à des températures extrêmes ;
- résistance à l'oxydation sous air à toute température ;
- résistance à la corrosion chimique et aux matériaux fondus ;
- résistance aux acides nitrique et sulfurique aux températures élevées ;
- corrosion limitée à l'action des halogènes, cyanures, soufre et alcalis caustiques ;
- excellente activité catalytique ;
- résistance électrique constante dans un large domaine de conditions opératoires, et notamment de température, ainsi que dans des cas nécessitant un emploi intermittent ;
- coefficient d'expansion pratiquement égal à celui du verre de silice-chaux-soude ;
- stabilité dimensionnelle des alliages de platine sous des conditions normales ;
- bonnes ductilité et aptitude à la soudure ;
- excellente aptitude à l'usinage permettant de mettre le platine sous diverses formes (fils, fils ultrafins et feuilles d'épaisseur de l'ordre de 0,008 mm).

L'intérêt que présente le platine dans ces travaux de thèse se situe au niveau des propriétés catalytiques particulières de ce métal. En effet, c'est un des meilleurs catalyseurs d'épuration des gaz d'échappements d'automobiles à essence et Diesel, de fumées et de sous-produits de production industrielle, de cracking des produits pétroliers, de piles à combustibles, de formation d'acide nitrique et de synthèse à l'échelle du laboratoire. En particulier, le platine déposé sur un substrat conducteur sert à catalyser la réaction de réduction des protons, générés à l'anode, en hydrogène, dans le système de photo-électrolyse de l'eau, objet de ces travaux de thèse.

3. Procédure expérimentale

3.1. Dépôt de platine par pulvérisation cathodique

Le platine a été déposé simultanément sur du tissu carboné poreux (E-Tek®) et sur du silicium (100). Le réacteur de dépôt est du type *Scancoat Six* de *Edwards*® fonctionnant dans une plage de temps de 0 – 999,9 s avec une haute tension d'alimentation (HT) maximale de 2.0 kV et un courant

maximal de 50 mA (**Figure A1. 1**). La puissance de l'appareil est de 60 W lorsqu'elle est utilisée sous une tension de 220 V.

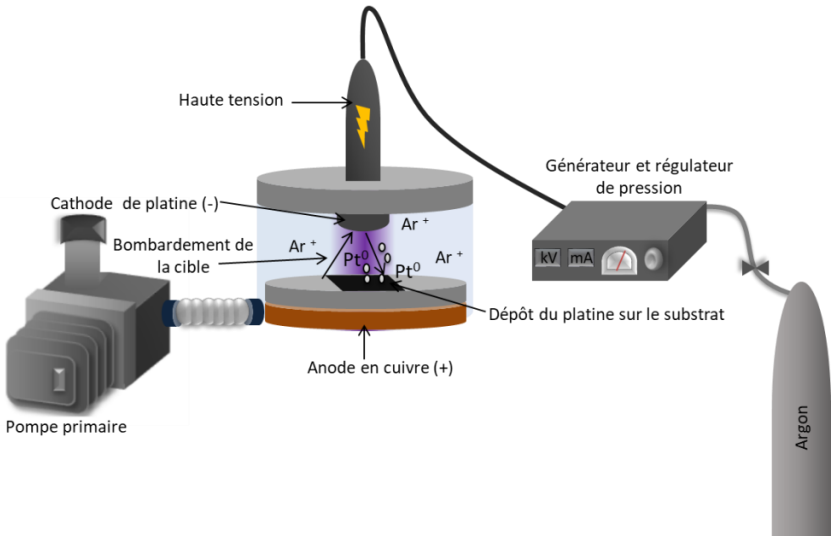

Figure A1. 1 : Représentation schématique du réacteur de pulvérisation cathodique Scancoat Six.

Le système est équipé d'une pompe primaire rotative *Alcatel OME 25 S* d'*Adixen*® qui permet d'atteindre un vide maximal de 6 à 7 Pa dans la chambre en environ 10 minutes.

La cible circulaire en platine pur (99,9%) est reliée à la cathode à laquelle est appliquée une tension de polarisation négative. Ceci fait que les espèces positives (Ar^+), générées lorsque la décharge plasma est déclenchée, sont attirées par la cible de platine couplée négativement et entrent en collision avec cette dernière. Des atomes sous forme de particules neutres sont ainsi arrachés à partir de la cible de platine et déposés à la surface du substrat. La distance substrat-cible de 4 cm est maintenue constante.

3.2. Substrats utilisés pour les dépôts électro-catalytiques de platine

Les couches de platine ont été déposées sur des plaquettes de silicium (100) (2 cm x 1cm) (*Monsanto Electronics*®, dopé p au bore) et sur des substrats poreux conducteurs de type E-Tek® (2 cm x 1cm) (ce support en carbone est décrit dans le chapitre II, partie supports plans poreux). Des caractérisations structurales et morphologiques ont été effectuées sur les deux types de substrats alors que les caractérisations électrochimiques ont été exclusivement réalisées sur les couches déposées sur support carboné en raison de son caractère conducteur.

Afin de s'assurer que les couches sont déposées dans exactement les mêmes conditions sur silicium et sur carbone, les deux substrats ont été déposés ensemble sur l'électrode de masse du dispositif

de dépôt (jouant également le rôle de porte-substrat) au cours de la même opération de pulvérisation métallique.

4. Influence des conditions de dépôt sur les propriétés de la décharge plasma et des films de platine

Une étude paramétrique de suivi des propriétés des couches de platine en fonction des conditions de dépôt (pression dans l'enceinte et temps de dépôt) par pulvérisation cathodique a été effectuée. Le **Tableau A1. 1** regroupe les conditions de dépôt qui ont été variées.

Tableau A1. 1 : Conditions expérimentales variables (temps et pressions) pour les dépôts de platine par PVD.

Temps de dépôt (min)	5	10	15	30	45
Pressions (Pa)	10, 20, 30, 40				

Les conditions fixes de dépôt sont la distance inter-électrodes (4 cm) et les caractéristiques de l'alimentation électrique.

4.1. Influence de la pression d'argon sur les propriétés électriques de la décharge plasma

Dans l'étude paramétrique, les pressions d'argon testées sont 10 Pa, 20 Pa, 30 Pa et 40 Pa. Le système électrique permet une lecture du courant (en mA) et de la tension (en kV).

La variation de ces deux composantes physiques en fonction de la pression du gaz plasmagène (l'argon) est présentée sur la **Figure A1. 2**.

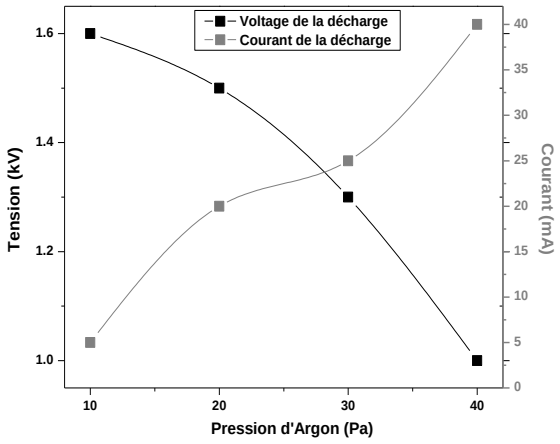

Figure A1. 2 : Variation des valeurs de tension et du courant de la décharge plasma en fonction de la pression d'argon.

Normalement, la tension dépend de la pression dans la chambre de dépôt et de la distance entre les électrodes. Ce dernier paramètre étant fixe, la diminution de la tension par élévation de la pression d'argon est expliquée comme suit. L'énergie des particules dans un plasma est directement liée à la tension de la pulvérisation, à la polarisation du substrat et à la pression de gaz plasmagène (ici l'argon). Dans cette étude paramétrique, le substrat est relié à la masse et sans polarisation. L'énergie des particules diminue quand la pression d'argon augmente de 10 Pa à 40 Pa, et ainsi le voltage de pulvérisation diminue comme le montrent les études rapportées dans le chapitre sur la pulvérisation cathodique du cours d'*Ucer* [332]. Quant à la variation du courant, l'augmentation de la pression d'argon dans la chambre augmente l'intensité ionique de la décharge. Plus d'électrons sont alors générés et le courant de la décharge plasma augmente quelles que soient les conditions de dépôt imposées

4.2. Influence de la pression d'argon sur la cristallinité des films métalliques de platine

Cette partie se focalise sur l'optimisation d'une pression optimale de gaz plasmagène (argon).
Dans l'étude paramétrique à trois temps différents de dépôt (15 minutes, 30 minutes et 45 minutes), le suivi de la cristallinité des films a été effectué par DRX sur la plage des quatre pressions d'argon : 10 Pa, 20 Pa, 30 Pa et 40 Pa, et ceci pour chaque temps de dépôt.
Les résultats sont représentés sur la **Figure A1. 3**.

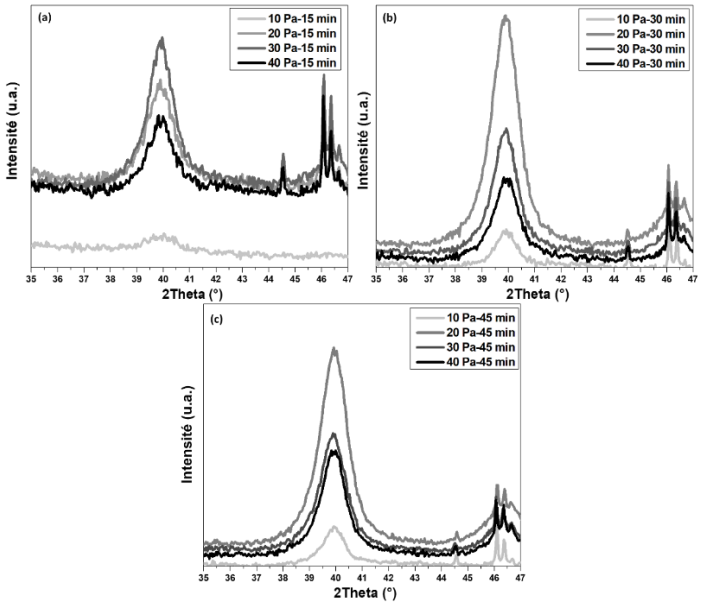

Figure A1. 3 : Diffractogrammes des Rayons X des couches de platine sur Si à 10 Pa, 20 Pa, 30 Pa, 40 Pa d'argon et durant (a) 15 min, (b) 30 min et (c) 45 min.

Selon les fiches de références de DRX, le pic intense et large à 2θ = 40° se réfère à l'orientation (111) du platine et le pic de plus faible intensité à 2θ = 46,1° est attribué à l'orientation (200) du platine (JCPDS No. 04-0802). À basse pression d'argon (10 Pa), la cible de platine est moins bombardée par les ions positifs Ar^+ générés en phase plasma. De plus, la vitesse de dépôt à la surface du silicium est faible à cause d'une déficience en espèces réactives. Ceci explique pourquoi les pics de platine apparaissent à peine à 10 Pa d'argon même après 45 minutes de dépôt. A haute pression d'argon (40 Pa), l'intensité du pic principal du platine diminue par rapport à celle à 20 et à 30 Pa d'argon qui présentent des résultats très proches. En effet, dans l'étape de nucléation, les amas de platine sont formés directement en phase gazeuse avant d'atteindre la surface du substrat. Ce phénomène est observé suite à la plus grande probabilité de collisions à une telle pression dans la chambre. Cela prolonge le trajet libre des particules pour atteindre la surface du silicium car la grande quantité d'espèces réactives ralentit les amas de platine générés en phase plasma [333].

Étant donné que l'intensité et la largeur des pics DRX sont directement liées à la taille des cristallites et à la qualité de la phase cristalline, nous remarquons sur la **Figure A1. 3 (b)** et **(c)** que les meilleures phases cristallines sont obtenues à 20 et 30 Pa. La pression optimale du gaz plasmagène est alors 20 Pa, qui constitue un compromis entre la bonne qualité de la phase déposée et la limitation des recombinaisons des radicaux en phase plasma par augmentation de la pression dans la chambre [334].

4.3. Influence de la pression d'argon sur la vitesse de croissance des couches métalliques

Afin d'étudier l'influence de la pression plasmagène introduite dans la chambre de dépôt sur la croissance des particules métalliques, les couches ont été observées en section et en surface par le microscope électronique à balayage MEB.

La **Figure A1. 4** représente la différence entre une couche à 10 Pa et une autre à 20 Pa toutes deux déposées à 45 min.

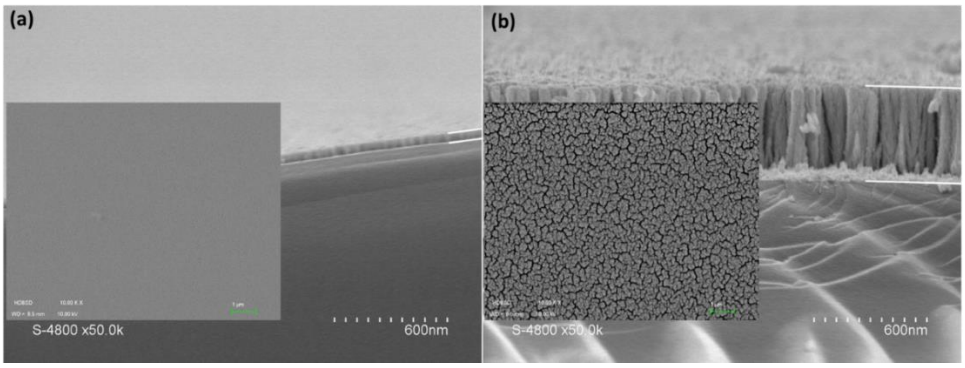

Figure A1. 4 : Clichés MEB en surface et en section des couches de platine sur Si à (a) 10 Pa et (b) 20 Pa déposées à 45 min.

La **Figure A1. 5** représente les morphologies surfaciques de deux couches de platine à 20 Pa et à 30 Pa, toutes deux déposées à 45 min.

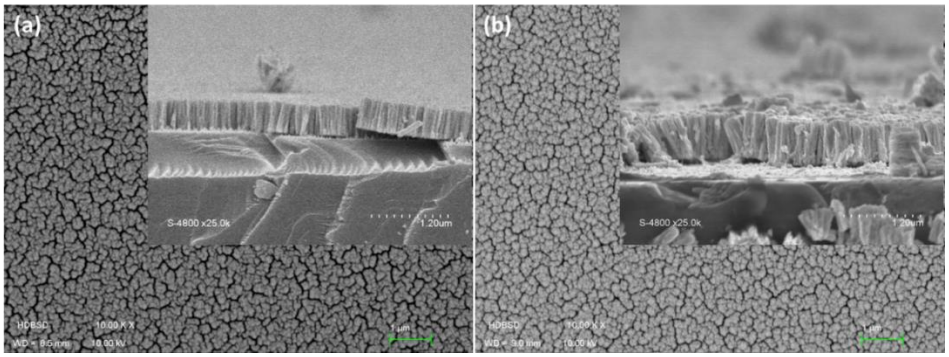

Figure A1. 5 : Morphologies surfaciques de couches de Pt sur Si pour un même temps de dépôt de 45 min à (a) 20 Pa et (b) 30 Pa.

Nous remarquons que le phénomène de coalescence est légèrement moins prononcé à 20 Pa (**Figure A1. 5 (a)**) qu'à 30 Pa (**Figure A1. 5 (b)**). Les colonnes sont disposées plus régulièrement à 20 Pa alors qu'à 30 Pa, les colonnes sont plus collées et penchées.

Les couches de la **Figure A1. 4** étant déposées dans des conditions telles que la seule variable est la pression d'argon, une croissance dense et isotrope apparait nettement à basse pression (**Figure A1. 4 (a)**) alors que la croissance colonnaire est évidente à 20 Pa (**Figure A1. 4 (b)**). Une morphologie similaire a été observée à 30 Pa pour les particules métalliques de platine. Les couches à 20 Pa et à 30 Pa d'argon croissent en colonnes, qui concourent à une morphologie convenable pour une bonne activité électro-catalytique. Pourtant, la plus faible pression (ici 20 Pa) reste favorisée afin de diminuer le plus possible les collisions homogènes en phase gaz.

La **Figure A1. 6** présente les variations d'épaisseur des couches en fonction de la pression et du temps de dépôt.

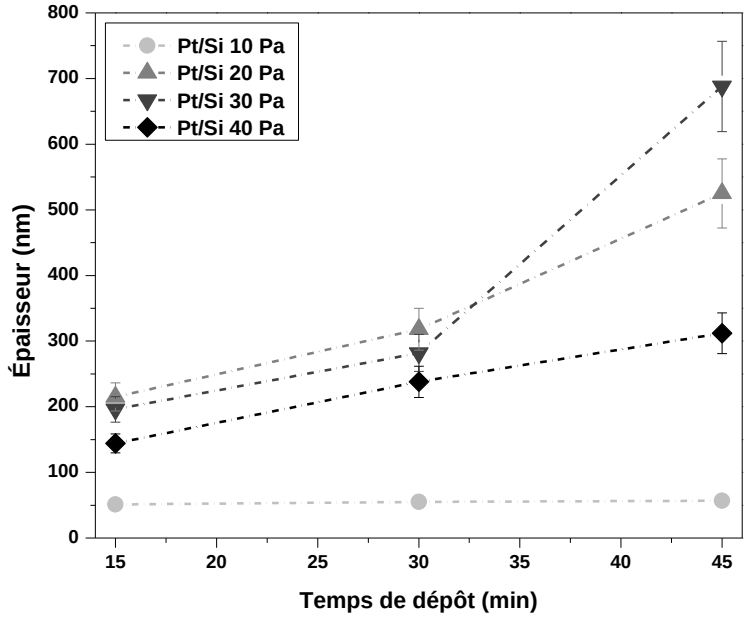

Figure A1. 6 : Variation de l'épaisseur des couches de Pt sur Si à 10 Pa, 20 Pa, 30 Pa et à 40 Pa en fonction du temps de dépôt.

D'après la **Figure A1. 6**, les plus faibles épaisseurs sont obtenues à 10 Pa. En effet, une faible pression d'argon, en d'autres termes une moindre probabilité de collisions permettant de générer les ions Ar^+ bombardant la cible, limite la croissance métallique à la surface du substrat. Des épaisseurs plus élevées sont obtenues à 20 Pa, 30 Pa et 40 Pa. A 45 min, les épaisseurs de platine varient entre les 3 pressions. Une pression élevée d'argon (40 Pa) engendre un excès d'espèces réactives en phase gaz. Les collisions entre ces espèces deviennent très fréquentes de sorte que les électrons n'ont plus le temps d'acquérir suffisamment d'énergie entre les collisions pour ioniser les atomes [332]. En prolongeant le temps de dépôt, ces collisions deviennent plus fréquentes et les différences entre les épaisseurs aux différentes pressions apparaissent.

Pour conclure sur cette partie, les pressions favorables pour un dépôt de platine bien structuré sont 20 Pa et 30 Pa. En outre, en augmentant la pression, les collisions homogènes deviennent plus fréquentes en phase gaz. Pour cette raison et afin d'établir un compromis entre la structure de la couche de platine, la finesse de la couche et la limitation des collisions homogènes, une pression optimale de 20 Pa a été fixée.

Par suite, un approfondissement de l'étude des propriétés des films de platine déposés à 20 Pa est proposé. La seule variable reste alors le temps de dépôt : 5 min, 10 min, 15 min, 30 min ou 45 min.

L'introduction de deux temps supplémentaires de dépôt au cours de cette étude (5 min et 10 min) par rapport aux temps précédemment testés a pour but de tenter la possibilité de former une couche électro-catalytiquement efficace au temps de dépôt le plus faible possible dans des soucis d'économie de platine.

5. Approfondissement de l'étude des propriétés des films déposés à la pression optimale de 20 Pa

5.1. Étude de la croissance des films métalliques sur carbone et silicium à 20 Pa d'argon

L'inconvénient majeur que présente le tissu carboné est la présence de larges et profondes fractures en surface qui engendrent une croissance des couches à l'intérieur du substrat (dans la profondeur de ces fractures précisément). Par suite, surtout si la couche croît à de faibles vitesses, de longs temps de dépôt sont nécessaires pour combler ces fractures. Cependant, dans le cas de l'élaboration des cathodes de platine, cette problématique est minime d'abord parce que le platine est un métal à vitesse de croissance élevée et ensuite parce qu'il n'est pas nécessaire de combler les fractures du carbone poreux (sinon l'hydrogène ne peut plus diffuser à travers le tissu) [330].

La **Figure A1. 7** représente l'épaisseur mesurée des couches de platine à 20 Pa sur silicium et estimée sur carbone E-Tek® pour les différents temps de dépôt.

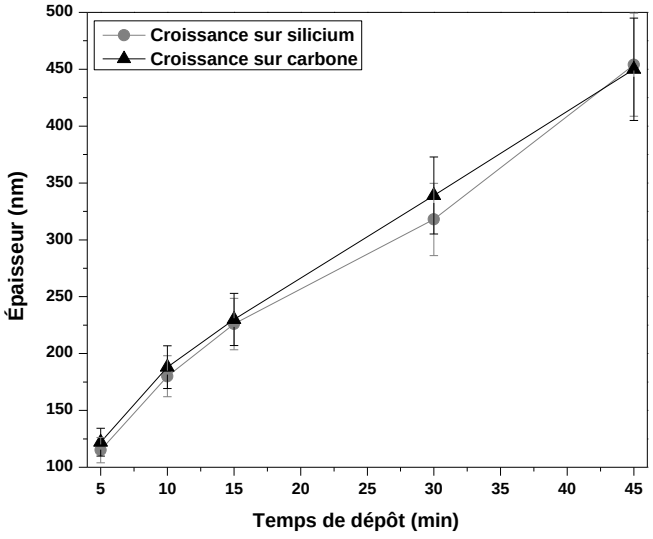

Figure A1. 7 : Épaisseurs des couches de platine à 20 Pa sur silicium et sur carbone E-Tek® en fonction du temps de dépôt.

Nous remarquons que les épaisseurs sur substrat dense (silicium) et sur carbone poreux sont similaires. Ceci implique que la vitesse de croissance des couches de platine sur silicium et sur carbone est la même comme observé dans des travaux précédents [335]. Ce résultat est intéressant du fait qu'on peut donc se fier aux épaisseurs des couches mesurées sur silicium (par les techniques d'observation microscopique ou ellipsométrique) pour connaître celles sur carbone poreux, plus difficilement estimables.

La **Figure A1. 8** est un exemple de clichés MEB d'une section de couche de platine déposée à 20 Pa, 15 min sur silicium et sur carbone E-Tek®.

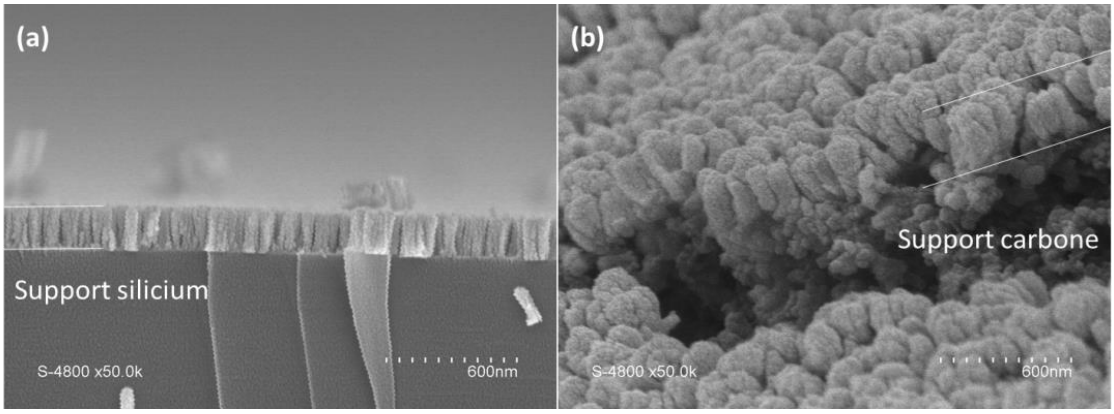

Figure A1. 8 : Exemple de clichés MEB en section de platine déposé à 20 Pa, 15 min sur (a) silicium et (b) carbone.

Le platine croît sous forme d'îlots à la surface du carbone, puis il diffuse à travers la texture du tissu. Des cristallites plus grosses que sur silicium sont observées sur support carbone. Ceci reflète encore une fois la mémoire du substrat. Le substrat en silicium est dense, lisse et bien cristallisé, de sorte que les colonnes de platine se développent sur des sites de nucléation locaux et périodiques conduisant à de plus petits cristallites que sur le carbone poreux de surface irrégulière car fracturée et poreuse.

5.2. Comparaison de la taille des cristallites de platine sur carbone et silicium à 20 Pa d'argon

La **Figure A1. 9** représente les diffractogrammes de Rayons X des couches de platine sur carbone E-Tek® pour les différents temps de dépôt. La taille des cristallites sur ce support est calculée d'après la relation de Debye-Scherrer suivant le pic le plus intense du platine (à $2\theta = 40$ °).

Les valeurs obtenues sont par suite comparées à celles sur le support silicium pour la même pression de dépôt de 20 Pa.

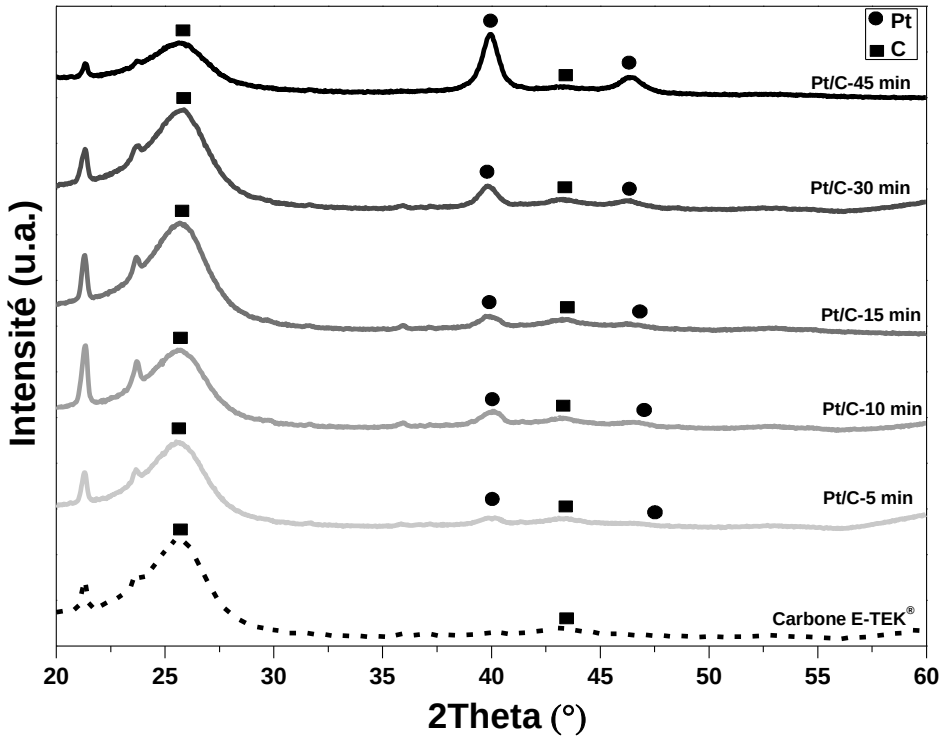

Figure A1. 9 : Diffractogrammes de RX des couches de platine sur carbone E-Tek®à 20 Pa et aux différents temps de dépôt (platine en symbole cercle).

Les pics à 2θ = 25,53 ° (C (002)) et 2θ = 43,15 ° (C (100)) correspondent au graphite contenu dans le substrat en carbone. Les deux pics observés aux petits angles (2θ <25 °) sont relatifs au porte-échantillon car le substrat est poreux, de sorte que le faisceau incident est susceptible d'atteindre le support. Les pics à 2θ = 39,95 ° (Pt (111)) et 2θ = 46,33 ° (Pt (200)) correspondent bien au profil de référence du platine.

Nous remarquons que la phase platine se développe après 5 min de dépôt plasma. A 10 min de dépôt, les deux pics principaux du platine sont observables sur les diffractogrammes. En allant de 15 min à 45 min, l'intensité des pics de graphite diminue progressivement et les pics de platine s'intensifient. Le tissu se recouvre du métal.

Le **Tableau A1. 2** présente la comparaison des tailles de cristallites calculées à partir des diffractogrammes des couches de platine à 20 Pa sur silicium et sur carbone.

Tableau A1. 2 : La taille des cristallites de platine déposé à 20 Pa sur silicium et sur carbone E-Tek®.

Temps de dépôt (min)	Substrat Si(100)	Substrat E-Tek®
5	3,96±0,05 nm	6,80±0,05 nm
10	6,25±0,05 nm	7,13±0,05 nm
15	6,86±0,05 nm	8,09±0,05nm
30	7,04±0,05 nm	8,50±0,05 nm
45	8,94±0,05 nm	8,48±0,05 nm

La taille des cristallites est comprise entre 4 et 9 nm. Or, plus les cristallites sont petites, plus le catalyseur est efficace. La raison en est que lors de l'élaboration de l'électrode finale sur du carbone E-Tek® poreux, les particules doivent bien être dispersées dans les pores du tissu pour offrir le maximum de surface spécifique. Ainsi, les simulations à l'échelle atomique effectuées par *Xie et al.* ont démontré que la taille des cristallites de platine idéale est inférieure à 2,5-3,0 nm pour l'application visée [328]. Malgré la complexité de la méthode de dépôt adoptée, *Mougenot et al.* [326] ont réussi à rétrécir la taille des cristallites jusqu'à 2 nm par co-pulvérisation de carbone et de platine (nanotubes de carbone décorés par des amas de platine).
Le point remarquable de la présente étude est qu'une taille de cristallites maximale de 9 nm a été obtenue en utilisant un dispositif de pulvérisation plasma basique considéré comme ayant des performances limitées.

Une augmentation de la taille des cristallites est observée avec le temps de dépôt à la fois sur silicium et sur le carbone E-Tek®. Ce phénomène est dû à la cristallisation du film et à la coalescence initiale des agrégats. Nous remarquons aussi que la taille des cristallites sur carbone est plus élevée que sur silicium. En effet, le tissu de carbone, rugueux et poreux, favorise l'agglomération des particules. Un dépôt de 15 min semble être optimal sur les deux types de substrats car avant 15 min, la phase métallique est peu développée (les pics DRX sont peu intenses) et au-delà de ce temps, les cristallites commencent à s'agglomérer excessivement ce qui pourrait conduire à un blocage de porosité avec les problèmes de diffusion des gaz à travers la cathode qui en découleraient. Afin de confirmer cette hypothèse sur le temps de dépôt, l'étude de l'optimisation a été poursuivie.

5.3. Calcul des densités massiques et électroniques des films de platine déposés à 20 Pa

La densité massique théorique du platine est 21,45 $g.cm^{-3}$ et sa densité électronique théorique est de 5,17 $e.Å^{-3}$ [336].

Les densités massiques et théoriques des couches de platine élaborées dans cette étude ont été déduites des résultats de Réflectométrie des Rayons X (RRX) effectuée sur les couches déposées à 20 Pa sur silicium à des différentes durées de dépôt (5 min, 10 min, 15 min, 30 min et 45 min).

Les densités massiques et électroniques ont été calculées respectivement par les relations **(II.17)** et **(II.18)** détaillées dans le Chapitre II de ce manuscrit et sont présentées dans le **Tableau A1. 3** ci-dessous (épaisseur déduite par le MEB et la densité de la RRX).

Tableau A1. 3 : Densités massiques, épaisseurs et taux d'incorporation du platine dans les couches déposées à 20 Pa.

	Densité massique	**Épaisseur**	**Incorporation**
5 min	4,69 $g.cm^{-3}$	115 nm	54 $\mu g.cm^{-2}$
10 min	6,12 $g.cm^{-3}$	180 nm	110 $\mu g.cm^{-2}$
15 min	8,71 $g.cm^{-3}$	226 nm	200 $\mu g.cm^{-2}$
30 min	8,94 $g.cm^{-3}$	318 nm	285 $\mu g.cm^{-2}$
45 min	9,08 $g.cm^{-3}$	454 nm	412 $\mu g.cm^{-2}$

Nous remarquons que toutes les densités massiques calculées sont inférieures à la densité massique théorique du platine dense (21,45 $g.cm^{-3}$), conséquence directe de la porosité des couches synthétisées. De plus, le taux d'incorporation du platine aux différents temps est suffisant pour considérer que les couches élaborées développent probablement une bonne surface électro-active.

5.4. Estimation des résistances des couches de platine à 20 Pa par la technique deux pointes

La variation de la résistance des couches de platine déposées à 20 Pa sur silicium a été effectuée par la technique deux pointes à l'aide d'un multimètre classique et de deux pointes de touche (du multimètre) en plomb positionnées à la surface des échantillons et séparées de 4 mm. Les valeurs de résistances lues sur l'écran du multimètre sont présentées dans la **Figure A1. 10.**

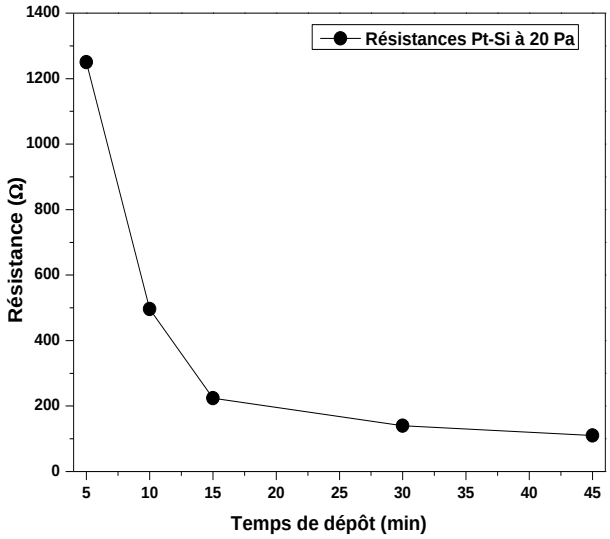

Figure A1. 10 : Variation des résistances des couches de Pt-Si à 20 Pa pour différents temps de dépôt.

Les valeurs de résistance mesurées sont plutôt élevées pour des couches de nature métallique ; ceci est dû au fait que les films sont très minces et que les pointes sont donc également sensibles au substrat de silicium, possiblement recouvert d'une couche native isolante de SiO_2. Sur la **Figure A1. 10**, nous observons une décroissance abrupte de la résistance électrique avec le temps de dépôt jusqu'à un temps de 15 min, puis une stabilisation de cette résistance au-delà de ce temps de dépôt. Cela signifie que l'épaisseur du film pour 15 min de dépôt est suffisante pour permettre un bon recouvrement du support par le métal de sorte que l'effet du support sur la valeur de résistance est nul.

5.5. Propriétés fonctionnelles des couches de platine : électrochimie en cellule

Les propriétés électrochimiques des couches de platine ont été évaluées dans une cellule en verre (**Figure A1. 11**). L'analyse a été effectuée sous flux d'azote pour empêcher l'interférence de l'oxygène dissout dans l'électrolyte (0,5 M H_2SO_4).

L'électrode de travail est la couche de platine sur carbone alors que la contre-électrode est une lamelle en carbone vitreux stable chimiquement (0,7 cm x 2 cm). L'électrode de référence est une Électrode Réversible à Hydrogène (ERH). La surface analysée de l'échantillon est de (0,5 cm x 1,5 cm = 0,75 cm^2). Les trois électrodes sont connectées au potentiostat par des fils conducteurs en or. Dans un premier temps, dix cycles rapides de voltammétrie cyclique ont été effectués à une vitesse de balayage de 50 $mV.s^{-1}$ pour stabiliser l'électrode. Ensuite, trois cycles de voltammétrie

cyclique supplémentaires ont été réalisés à une vitesse de balayage de 5 $mV.s^{-1}$ pour affiner la mesure.

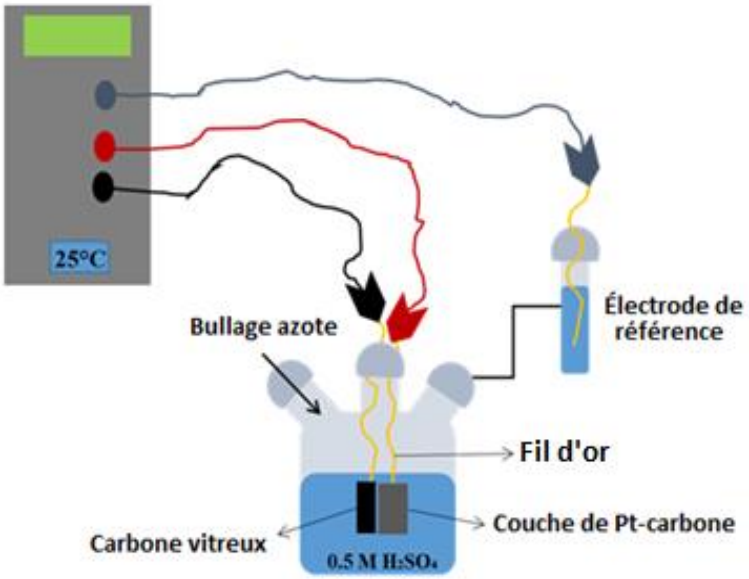

Figure A1. 11 : Schématisation de la cellule d'analyse des propriétés électrochimiques des couches de Pt-carbone.

Les résultats de la voltammétrie cyclique sont présentés sur la **Figure A1. 12.**

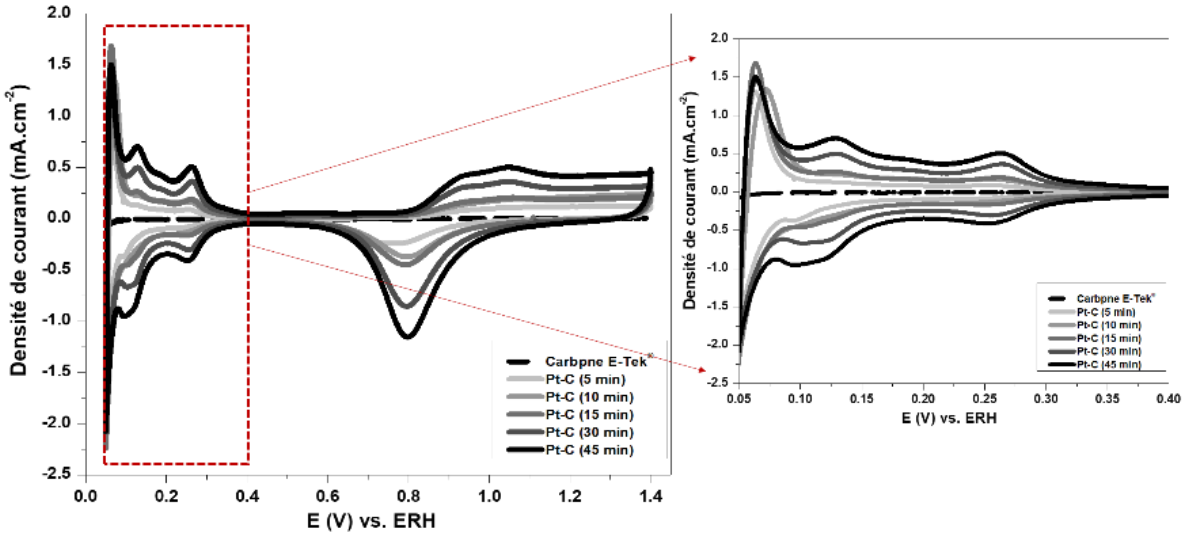

Figure A1. 12 : Courbes de voltammétrie cyclique à 5 $mV.s^{-1}$ des couches de Pt-C à 20 Pa et à différents temps de dépôt.

Les voltamogrammes présentent deux zones remarquables, l'une dans la gamme de potentiels 0,05 V-0,4 V (adsorption-réduction de H^+), l'autre dans la gamme 0,6 V-0,9 V (réduction des oxydes de platine). La réduction H^+ en H_2 se produit à 0,05 V. Normalement, cette réaction devrait se produire à 0 V selon l'équation **(A1.1)**:

$$2\ H^+_{(aq)} + 2\ e^- \leftrightarrow H_{2(g)} \qquad (E^0_{ESH} = 0\ V) \qquad \textbf{(A1.1)}$$

Mais comme des résistances interfaciales peuvent exister entre l'électrode et l'électrolyte ou entre le contact métallique et l'électrode, la réaction peut éventuellement commencer à un potentiel un peu plus élevé que 0 V vs. ERH (ici à 0,05 V vs. ERH, Électrode Réversible à Hydrogène).

L'Aire de la Surface Électro-Active (EASA, Electro-Active-Surface-Area) des électrodes a été calculée en intégrant les pics Pt-H^+ entre 0,05 V et 0,4 V, selon la formule **(A1.2)** :

$$\textbf{EASA} = \frac{\int IdV}{Vitessedebalayage} * \frac{1}{210.10^4 * mPt} \qquad \textbf{(A1.2)}$$

La vitesse de balayage est en $V.s^{-1}$, I en $\mu C.s^{-1}$ (∫I est l'intégrale du pic), dV en V, Q_{H+} en $\mu C.m^{-2}$ (dans le cas du platine elle vaut 210 $\mu C.cm^{-2}$) et mPt en g. Donc, EASA est en $m^2.g^{-1}$. La masse de platine est obtenue en multipliant la valeur du taux d'incorporation (en $\mu g.cm^{-2}$) par la surface active de l'électrode (0,75 cm^2). Le **Tableau A1. 4** rassemble les aires des pics entre 0,05 V et 0,4 V avec les valeurs de dV correspondantes.

Tableau A1. 4 : Valeurs des aires des pics d'adsorption des couches à 20 Pa aux différents temps de dépôt.

	Aire du pic ($mC.s^{-1}$)	**dV (V)**	**EASA ($m^2.g^{-1}$)**
5 min	0,036	0,350	30
10 min	0,055	0,350	22
15 min	0,059	0,350	13
30 min	0,082	0,350	12,75
45 min	0,111	0,350	12

La valeur minimale obtenue dans cette étude est plus élevée que celle dans une étude récente sur des dépôts similaires de platine [337]. L'augmentation du temps de dépôt diminue le taux de particules accessibles en surface par rapport au volume ce qui fait que les valeurs d'EASA diminuent avec le temps de dépôt. Il est vrai que les valeurs EASA les plus élevées sont obtenues pour un temps de dépôt de 5 min et de 10 min mais les résistances à ces temps sont trop élevées. Le temps optimal de dépôt est alors 15 min qui permet de déposer une couche métallique

structurée, électro-catalytique, à faible résistance et ne bouchant pas la porosité du tissu (évitant ainsi le bouchage de l'électrode).

6. Bilan

Cette annexe a traité de l'étude paramétrique d'optimisation des dépôts de platine sur silicium et sur support poreux d'électrode par pulvérisation cathodique. Les propriétés structurales des films ont été déterminées par DRX, MEB et RRX. Les propriétés de conductivité électronique ont été obtenues par mesure de résistance des films à l'aide d'un multimètre classique. La surface électro-active des couches de platine a été déterminée par voltammétrie cyclique sur les couches déposées sur carbone poreux. Les résultats des caractérisations convergent tous vers les valeurs de 20 Pa et de 15 min comme pression optimale de gaz argon dans l'enceinte de dépôt et temps optimal de dépôt, respectivement. La porosité des films et leur faible densité (directement liées à leur croissance colonnaire), leurs valeurs de résistance électrique et d'aire électro-active, et leurs caractéristiques voltammétriques dans les conditions optimales de dépôt, montrent que la méthode de dépôt envisagée constitue une approche prometteuse d'élaboration d'une couche catalytique adéquate pour l'application visée.

Annexe 2

Membrane électrolyte polymère de type Nafion 212®

1. Introduction générale

Différents rôles peuvent être occupés par le Nafion® 212 dans de nombreux procédés développés pour une large variété d'applications. En effet, ces membranes sont employées pour séparer les espèces, les épurer, les reconcentrer ou les transporter.

Le Nafion® est un ionomère développé dès 1962 par la société Dupont de Nemours. Ce matériau est formé par copolymérisation d'un vinyl-éther perfluoré et d'un tétrafluoroéthylène [338]. La formule brute du motif monomère Nafion® qui en résulte est présentée sur la **Figure A2. 1** [339]. Les sites échangeurs de protons dans cette structure sont les groupements acide sulfonique ($-SO_3H$) qui se forment lorsque la membrane électrolyte polymère opère en milieu acide (les groupements SO_3^- sont échangeurs de protons H^+).

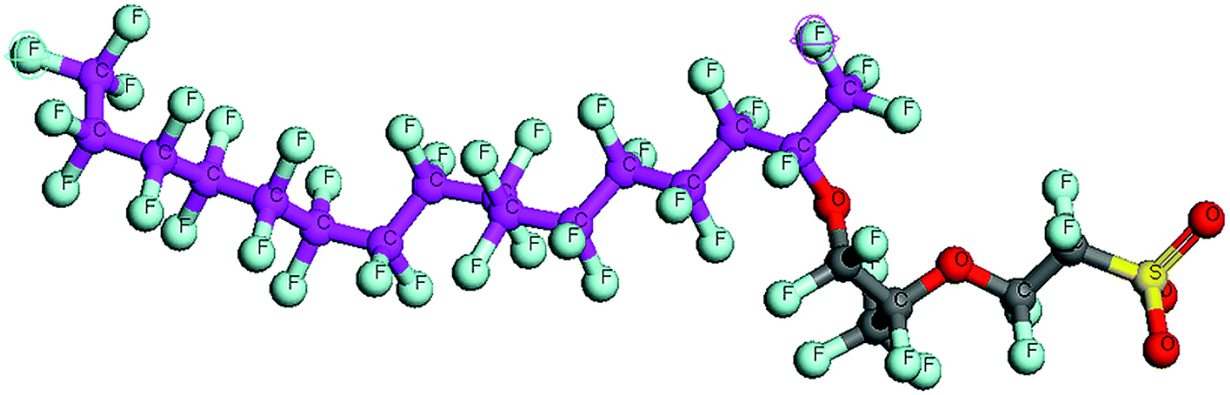

Figure A2. 1 : Représentation de la formule brute du motif monomère Nafion® [339].

Les premières applications du Nafion® étaient dans les cellules électrochimiques (notamment celles de production de NaOH) comme membrane permsélective pour séparer les gaz générés dans les deux compartiments. Les applications se sont étendues par la suite aux cellules chlore-alcalines avec du Nafion® modifié par de l'éthyle-diamine (EDA). Cette fonctionnalisation a permis la création de grille réticulée pour empêcher le retour des ions OH^- migrants d'un compartiment à l'autre [340], [341].

Le plus grand intérêt du Nafion® mis en avant ces dernières années est sa forte capacité d'échange de protons. En effet, ce type de membrane est un très bon conducteur de protons suite à la présence

de groupements sulfoniques du type SO_3^- greffés aux chaînes hydrocarbonées. Les groupements hydrophiles de type sulfoniques SO_3^- constituent les sites d'adsorption des protons (H^+, SO_3^-) et le réseau gonfle assurant la conduction ionique au sein de la matrice. De plus, le Nafion®, par la réticulation de ses chaînes, est une membrane très étanche à l'oxygène et à l'hydrogène, une propriété qui fait de lui un très bon séparateur des compartiments anodique et cathodique des cellules électrochimiques. Suivant le taux d'hydratation de ces membranes, la conduction protonique est facilitée ou non. A un degré faible d'humidité, le mécanisme de conduction est contrôlé par le saut du proton entre les groupements fonctionnels voisins. A un taux d'humidité intermédiaire, les molécules d'eau facilitent la conduction protonique en plus des protons générés par la dissociation des groupements sulfoniques. A des taux d'hydratation élevés, les clusters ioniques coalescent formant un film liquide continu permettant la migration des protons à longue distance [52]. Le Nafion® présente néanmoins plusieurs inconvénients à savoir son coût élevé, son recyclage difficile (du fait de sa nature fluorée) et la dégradation de ses propriétés de conduction protonique au-delà de 80 °C où l'humidité relative est faible [342]. Pourtant, malgré le développement de plusieurs composés alternatifs au Nafion®, y compris des composés non fluorés, il reste le matériau le plus performant en pile et électrolyseur, dans des conditions d'humidité relativement élevée et une température ne dépassant pas 80 °C surtout pour les piles à membrane échangeuse de protons (dans les électrolyseurs, l'opération à température ambiante est possible), technologies pour lesquelles il est considéré comme membrane électrolyte de référence.

Commercialement, plusieurs types de Nafion® existent sur le marché. Leur différenciation est établie selon [343]:

- L'épaisseur : N115, N117 et N1110
- Le procédé de fabrication : N211 et N212
- Le taux de renforcement en Teflon® : N324, N424
- La forme : granules, pastilles, membranes et dispersions

Le dernier chiffre des notations indique 1 mil d'épaisseur avec 1 mil = 25,4 µm. Par exemple, pour le N117, l'épaisseur est 178 µm (7x25,4 µm) pouvant atteindre commercialement 183 µm dans la plage de la marge d'erreur accompagnant le procédé de fabrication.

Dans le cas de la présente étude, la membrane commerciale utilisée est le Nafion® 212 (50,8 µm d'épaisseur) en raison de sa faible épaisseur et donc de sa faible résistance au transfert des protons.

2. Procédure de nettoyage du Nafion®

Le Nafion® est vendu commercialement protégé entre deux films en plastique qu'il faut enlever avant de démarrer la procédure de nettoyage. La procédure de nettoyage et de stockage du Nafion® avant chaque utilisation est indispensable pour éliminer tous les contaminants pouvant perturber la conduction protonique de la membrane électrolyte.

Le détail de la procédure du nettoyage est le suivant [52] :

- Traitement pendant 1 h dans H_2O_2 (3% vol.) à 70 °C sous agitation
- Rinçage pendant 30 min dans l'eau MilliQ® (18 MΩ) sous agitation
- Traitement pendant 30 min dans HNO_3 (50% en masse) à température ambiante sous agitation
- Rinçage pendant 30 min dans l'eau MilliQ® (18 MΩ) sous agitation
- Traitement pendant 1 h dans H_2SO_4 (1M) à ~70 °C (jusqu'à que ça fume) sous agitation
- Rinçage pendant 1 h dans l'eau MilliQ® (18 MΩ) sous agitation
- Stockage dans de l'acide de même concentration de l'électrolyte d'application (à 100% d'Humidité Relative (RH))

3. Caractérisations de la membrane Nafion 212®

La résistance du Nafion® a été mesurée à 100% RH et température ambiante par trois techniques différentes : un ohmètre Fluke™, la Voltammétrie Linéaire (LV) et la Spectroscopie d'Impédance Électrochimique (SEI) (mesures effectuées par A.J. Kinfack, doctorant de l'équipe plasma à l'IEM). La cellule de mesure est de type swagelock® à deux électrodes d'acier inoxydable avec un diamètre interne de contact de 10 mm (**Figure A2. 2**).

Le Nafion® étant un polymère isolant, le contact électrique est amélioré en le plaçant entre deux supports de carbone poreux conducteur E-Tek® (10 mm). Avant disposition dans la cellule de mesure, le Nafion® a été préalablement immergé dans une solution d'acide sulfurique 1 N pendant 24h, puis rincé dans une solution d'eau MilliQ® pendant 24 h supplémentaires, afin de s'assurer du chargement complet des sites échangeurs en protons.

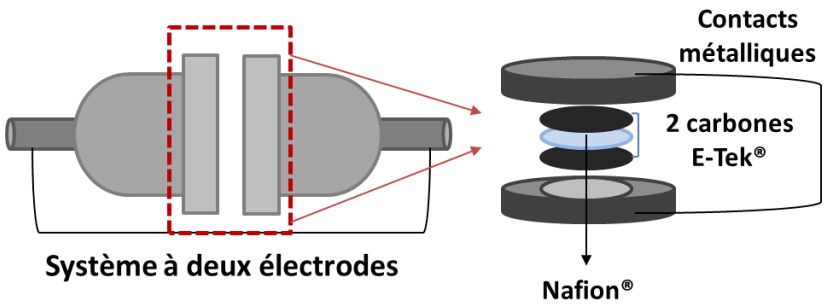

Figure A2. 2 : Représentation schématique de la cellule de conductivité à deux électrodes pour les mesures de résistances.

Les valeurs de résistance protonique obtenues par les trois techniques sont présentées dans le **Tableau A2. 1** avec les conductivités correspondantes à température ambiante et à 100 % humidité relative. Quelle que soit la technique, la conductivité du Nafion® 212 est de l'ordre de 7 $mS.cm^{-1}$. Cette valeur est inférieure à celle rapportée dans la littérature pour les mêmes conditions de traitement du Nafion® 212 [344] du fait d'une faible force de contact entre les deux électrodes constituant la cellule.

Tableau A2. 1 : Valeurs des résistances et conductivités à température ambiante et 100 % humidité relative par mesure directe, par voltammétrie linéaire et par spectroscopie d'impédance.

	Résistance (Ω)	**Conductivité ($mS.cm^{-1}$)**
Fluke™	2	6,5
Voltammétrie Linéaire (LV)	1,89	6,88
Spectroscopie d'Impédance (SEI)	1,94	6,70

Finalement des mesures complémentaires d'impédance électrochimique ont été réalisées dans la même cellule que précédemment, la membrane Nafion® étant analysée avec ou sans conditionnement préalable dans une solution acide, et prise en sandwich entre deux E-Tek® platinés (10 min de dépôt dont les procédures de synthèse et de caractérisation sont décrites dans l'Annexe 1) comme alternative aux deux E-Tek® vierges.

Les résultats en représentation de Nyquist sont présentés sur la **Figure A2. 3**. Le rôle du platine dans la diminution de l'impédance interfaciale au sein du système est clair. De plus, le rôle de l'acide sulfurique dans l'amélioration de la conductivité ionique est également flagrant.

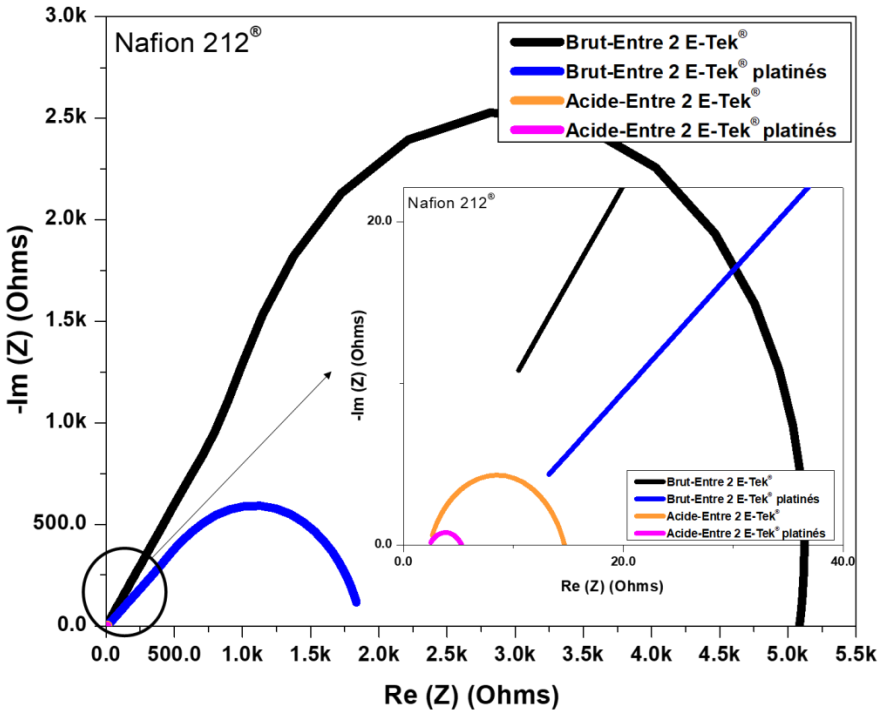

Figure A2. 3 : Courbes d'impédance (0,02 Hz-10^5 Hz) du Nafion® 212 brut ou acidifié entre deux carbones vierges ou deux carbones platinés.

4. Résistances globales d'assemblages multicouches

4.1. Description du protocole de test dans une cellule de conductivité

Dans l'application finale, les couches de TiO_2 seront mises au contact d'une membrane conductrice de protons, elle-même adhérente à une cathode en carbone platiné pour assurer la réduction protonique en hydrogène. Plusieurs problématiques sont à adresser dans la réalisation de ces assemblages membrane-électrodes (notés AME) notamment le collage des différentes couches et le pressage (sachant qu'aucune procédure spécifique d'assemblage, comme par exemple le pressage à chaud, n'est utilisée), deux paramètres influençant la tenue mécanique et les résistances aux interfaces, et de fait les propriétés électrochimiques du système. De plus, les propriétés de chaque matériau composant cette cellule (anode-électrolyte-cathode) influencent aussi les performances globales de l'AME. Dans le cas de cette étude, aucun pressage à chaud n'est effectué et le serrage est optimisé pour toutes les mesures. Afin d'étudier l'impact des propriétés des électrodes sur les performances de l'assemblage d'électrolyse, une cellule de conductivité à deux

compartiments a été mise en place (**Figure A2. 4**); entre les deux compartiments de cette cellule a été disposée l'AME intégrant la photo-anode TiO_2 PECVD synthétisée au cours de nos travaux de thèse, le Nafion® 212 comme électrolyte commercial et la cathode en carbone platiné; puis des mesures d'impédance électrochimique ont été menées.

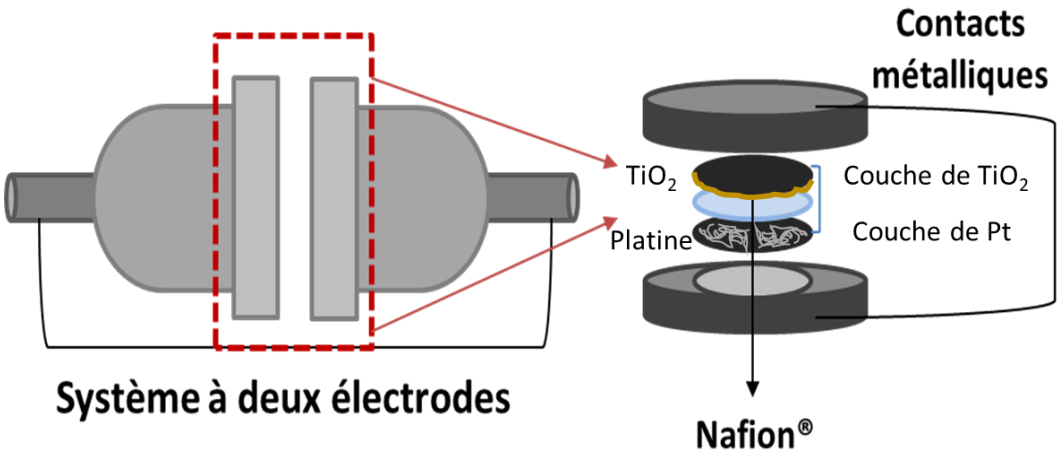

Figure A2. 4 : Cellule à deux électrodes pour les mesures électrochimiques des assemblages multicouches.

Les deux électrodes (carbone-TiO_2 et carbone-platine) ont été découpées en disques de 10 mm de diamètre alors que le Nafion® 212 a été découpé sur une surface plus large de façon à ce que cette membrane assure une bonne séparation entre l'anode et la cathode au sein de la cellule. La cathode a été connectée à la contre-électrode alors que l'anode a été connectée à l'électrode de travail. L'assemblage des différents compartiments a été fait à froid, par serrage de la cellule de conductivité à une pression dont la valeur n'a pas été mesurée mais néanmoins constante pour toutes les mesures effectuées. L'intérieur de la cellule de conductivité est bien protégé par des films isolants pour éviter les faux contacts dans la cellule et assurer son étanchéité.

4.2. Assemblages avec du Nafion® 212 immergé dans de l'eau MilliQ®

Faisant suite à la procédure de nettoyage décrite dans la partie 2 de cette annexe, le Nafion® 212 a été immergé pendant 24 h dans de l'eau ultra-pure MilliQ® (18 MΩ) pour assurer les conditions 100% humidité relative.

Les résistances de transfert de charge, déduites de l'interpolation des demi-cercles des mesures de Spectroscopie d'Impédance Électrochimique (SIE) réalisées sur les AME intégrant les photo-

anodes non dopées (déposés à 64 et 100 W), sont représentées sur la **Figure A2. 5** en fonction de la teneur en platine dans le tissu en carbone à la cathode.

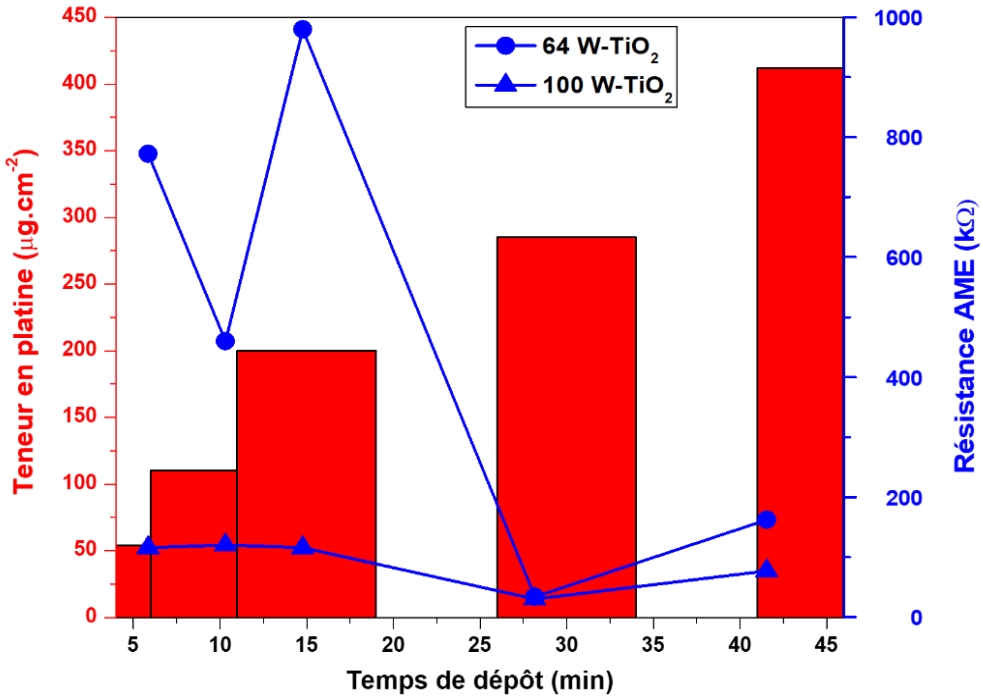

Figure A2. 5 : Variation de la résistance globale des AME en fonction de la teneur en platine dans les contre-électrodes et pour les anodes de TiO_2 non dopées à 64 W et à 100 W.

Les résistances mesurées par SIE dans les deux types d'AME (un type par puissance de dépôt des photo-anodes) sont très élevées. En effet, le Nafion® 212 est une membrane échangeuse de protons qui conduit préférablement en milieu acide.

Les résistances globales des AME intégrant des couches de TiO_2 préparées à 100 W sont nettement moins élevées que celles mesurées pour les AME intégrant les couches déposées à 64 W. Ce résultat révèle encore une fois le caractère plus conducteur des échantillons synthétisés à haute puissance plasma. De plus, la résistance globale de l'assemblage avec une couche de TiO_2 déposée à 100 W varie très peu en variant la teneur de platine dans la contre-électrode.

Le minimum de résistance est obtenu, dans les deux cas de puissance plasma, pour un dépôt de 30 min de platine sur le tissu en carbone de la cathode alors que les résistances de transfert de charge les plus élevées sont obtenus pour de faibles teneurs en platine. La **Figure A2. 6** illustre

l'explication des plus faibles résistances des assemblages observées à teneur plus élevée de platine dans la cathode.

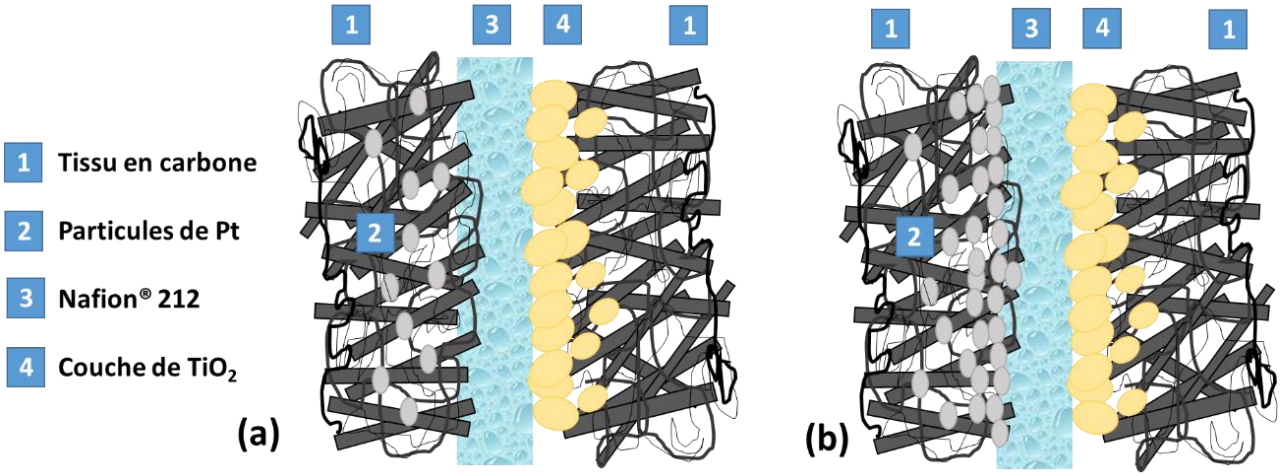

Figure A2. 6 : Représentations schématiques des AME dans la cellule à (a) faible teneur en platine et (b) teneur élevée en platine.

Pour les temps courts et pour une même couche de TiO_2, la couche de platine croît dans les fractures du tissu carboné. Le contact entre la cathode et le Nafion® 212 est alors principalement effectué par le tissu en carbone (**Figure A2. 6 (a)**). Ce phénomène est susceptible d'engendrer des résistances ohmiques au niveau de l'interface cathode-électrolyte comme a été rapporté dans les travaux de *Çögenli et al.* qui ont travaillé sur des AME à base de platine avec une membrane polymère en Nafion® 112 [345]. Ces résistances ohmiques sont responsables des fluctuations de résistance jusqu'à un dépôt de platine de 15 min pour les anodes préparées à 64 W. De même, les valeurs de résistances les plus élevées pour les couches déposées à 100 W sont obtenues jusqu'à 15 min de dépôt de platine. A fur et à mesure que la couche croît sur le tissu en carbone, le point à 30 min (en d'autres termes le point où la couche de platine rentre en contact avec l'électrolyte polymère) présente le minimum de résistance.

La ré-augmentation de la résistance totale à partir de 45 min de dépôt aux deux puissances plasmas est expliquée par le fait que la couche de catalyseur devient très épaisse de sorte qu'elle peut boucher la porosité du tissu et des particules de platine peuvent alors migrer dans le polymère engendrant plusieurs interfaces résistives [346].

Par la même procédure, les résistances des AME intégrant les couches déposées à 64 W et à 100 W dopées à l'azote à 5 Pa ont été mesurées associées aux couches de platine déposées aux différents temps. Les résultats sont représentés sur la **Figure A2. 7**.

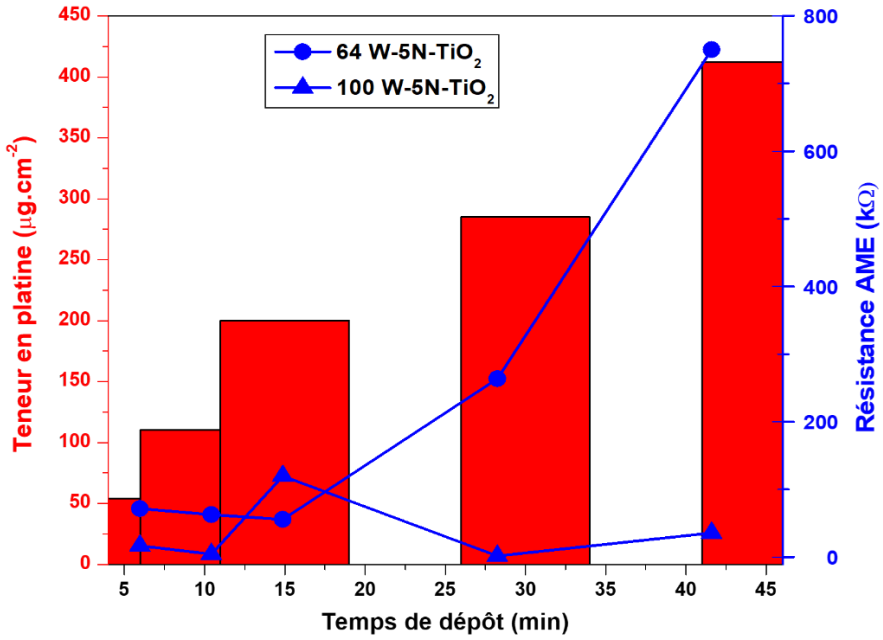

Figure A2. 7 : Variation de la résistance globale des AME en fonction de la teneur en platine dans les contre-électrodes et pour les anodes de TiO_2 dopées à l'azote à 5 Pa.

La variation de la résistance globale des AME pour l'échantillon préparé à 100 W, dopé à l'azote (5 Pa) est plus monotone que celle de l'AME intégrant son homologue déposé à 64 W. Ceci indique, comme pour le cas des couches non dopées, que la résistance globales des AME avec les couches préparées à 100 W est quasi indépendante des résistances de ses compartiments.

Le minimum de résistance pour une contre-électrode où le platine est déposé pendant 30 min (3400 Ω), apparaît de nouveau pour la couche dopée à 100 W.

Globalement, le dopage à l'azote de la couche déposée à 100 W fait diminuer les résistances globales des AME. Les valeurs de résistance augmentent avec la durée de dépôt jusqu'à 15 min, puis diminuent jusqu'à 30 min de dépôt pour ensuite stagner, ce qui est conforme à la variation pour cette même couche non dopée (**Figure A2. 7**).

Pour la couche déposée à 64 W dopée, les résistances globales sont beaucoup plus faibles que celles avec la couche pure pour les cathodes à faibles teneurs en platine. Contrairement à ce qui a été observé pour la couche non dopée, les résistances globales des assemblages augmentent avec la teneur en platine. Ceci peut être expliqué par la morphologie des grains après dopage, présentée

sur la **Figure A2. 8** pour les couches préparées à 64 W et 100 W, dopées à 5 Pa de pression partielle en agent dopant.

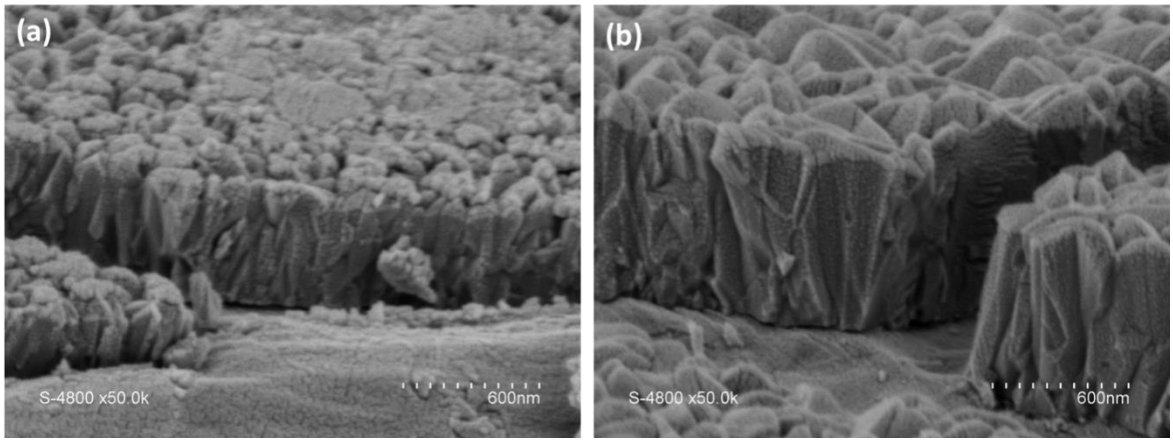

Figure A2. 8 : Clichés MEB des sections de couches de TiO_2 dopées à 5 Pa à l'azote et déposées à (a) 64 W et (b) 100 W.

Dans le cas de la couche préparée à 64 W, le dopage à l'azote crée une couche surfacique plus dense (**Figure A2. 8 (a)**) que celle observée pour la couche déposée à 100 W (**Figure A2. 8 (b)**). Ainsi, au fur et à mesure que le temps de dépôt de platine augmente, les couches de part et d'autre de la membrane polymère sont davantage susceptibles de créer des interfaces résistives bloquant le transfert de charges à travers l'AME.

Comme bilan de l'étude relative aux AME contenant le Nafion 212® traité dans de l'eau MilliQ®, la variation des résistances des AME intégrant des couches de TiO_2 préparées à 64 W est plus importante que celle des AME intégrant des couches déposées à 100 W. Il est clair que le dopage fait diminuer les résistances au sein de ces systèmes. En outre, les résistances globales plus faibles observées pour les couches déposées à 100 W démontrent encore une fois le caractère plus conducteur de ces films comme déjà démontré par les caractérisations structurales. Cette étude montre aussi que les performances de l'AME, plus précisément les résistances aux interfaces qui peuvent engendrer des pertes dans le système, ne suivent pas les mêmes variations pour toutes les électrodes mises au contact de la membrane électrolyte.

4.3. Assemblages avec du Nafion® 212 dans de l'acide sulfurique

Le Nafion 212® est une membrane conductrice protonique. Ceci justifie l'opération des AME dans de l'eau à laquelle sont ajoutées des charges ioniques, comme les protons, pour améliorer la conduction ionique à travers l'assemblage.

Dans cette partie, le Nafion® 212 a été immergé dans de l'acide sulfurique 0,5 M pendant 24 h avant son utilisation. Les résultats des valeurs de résistances des AME contenant des couches anodiques non dopées sont représentés sur la **Figure A2. 9**.

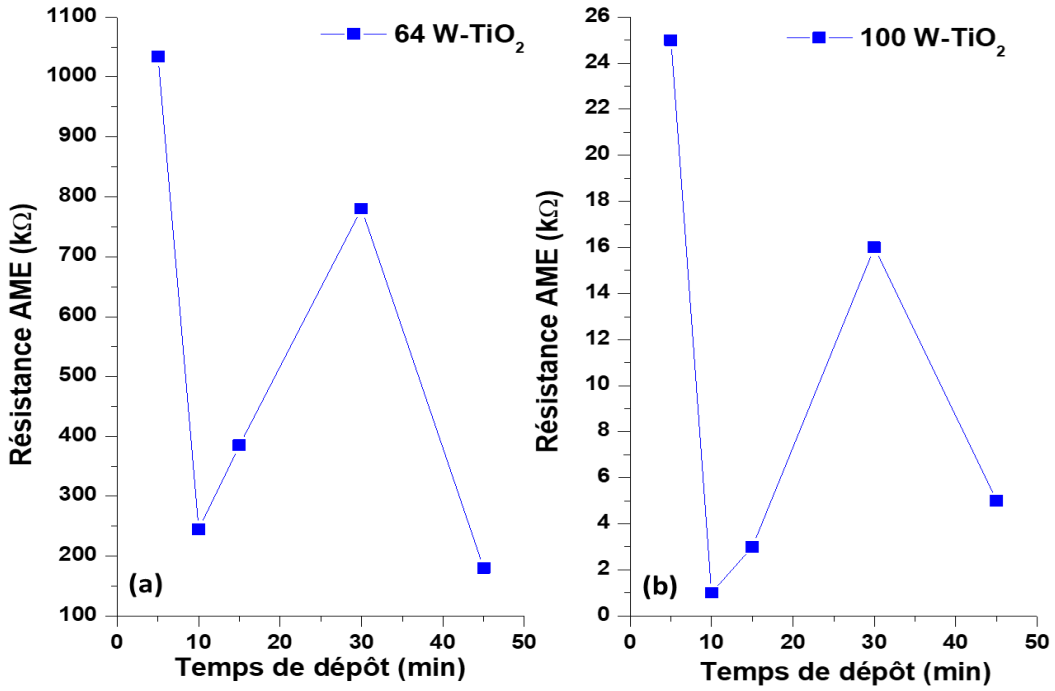

Figure A2. 9 : Valeurs des résistances globales des AME contenant le Nafion 212® pré-acidifié et des couches de TiO_2 déposées à (a) 64 W et (b) 100 W.

Les résistances globales des AME intégrants des couches de TiO_2 déposées à 100 W sont nettement inférieures à celles des AME intégrants des couches de TiO_2 préparées à 64 W. De plus, les résistances les plus élevées sont obtenues avec les dépôts de 5 min de platine confirmant l'hypothèse d'un contact tissu-polymère au lieu de métal-polymère. Ces observations sont en concordance avec les mesures effectuées avec le Nafion 212® non acidifié. Quelle que soit la puissance de décharge pour la préparation des couches de TiO_2, la résistance globale des AME subit une chute drastique à 10 min de dépôt de platine puis ré-augmente jusqu'à un maximum à 30 min pour diminuer de nouveau à 45 min. Si nous mettons cela en regard avec les morphologies des couches de platine présentées dans l'Annexe 1, à 10 min, plus de platine est dispersé dans le tissu en carbone par rapport à 5 min où le taux de platine est encore faible. De plus, cette couche à 10 min n'est pas encore très épaisse mais enrobe le tissu carboné. Au fur et à mesure que le temps de dépôt de platine augmente, la couche s'épaissit d'avantage pour former une couche continue de

platine. Les résistances globales augmentent alors. A 45 min, la teneur en platine est maximale mais la dispersion des particules métalliques est plus discontinue qu'à 15 min et 30 min. Cette dispersion métallique au sein du tissu, tout en créant des sites de conduction, fait que les résistances globales diminuent.

La **Figure A2. 10** présente les variations des résistances globales des AME avec les couches dopées à 5 Pa et déposées à 64 W et à 100 W.

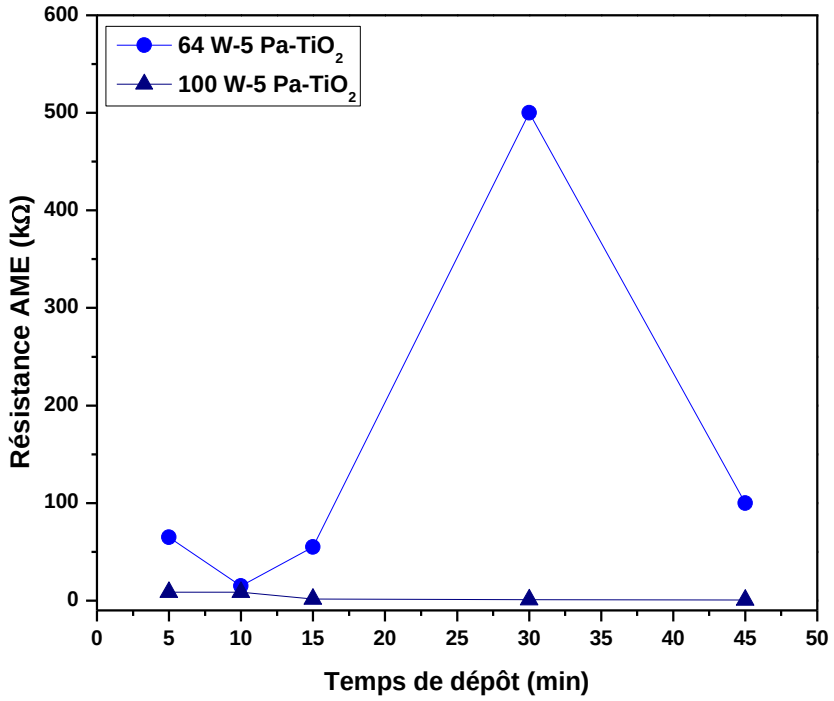

Figure A2. 10 : Valeurs des résistances globales des AME contenant le Nafion 212® pré-acidifié et des couches de TiO_2 dopées 5 Pa et déposées à 64 W ou à 100 W.

Pour les couches déposées à 64 W, les résistances des AME intégrant les couches dopées à 5 Pa suivent la même tendance que celles à base des couches non dopées mais avec des résistances globales bien plus faibles.. Ceci met en évidence le rôle positif du dopage. Le rôle positif de l'acidification du Nafion® dans la diminution des résistances globales des AME est également observé par comparaison des résultats des figures A2. 7 et A2. 10.

Pour les couches déposées à 100 W, la variation de la résistance des AME avec les couches dopées à 5 Pa est monotone comme dans le cas des AME intégrant du Nafion® non acidifié (Figure A2. 7). Ceci est encore une fois révélateur du caractère conducteur des couches à 100 W.

5. Bilan

Dans cette annexe est présenté le Nafion® 212 commercial. Ce matériau a été nettoyé puis caractérisé en morphologie et conductivité ionique pour utilisation comme membrane électrolyte standard dans les caractérisations des photo-anodes en cellule à deux compartiments. Une conductivité protonique pour ce Nafion® conforme à celles rapportées dans la littérature a été mesurée. Un dépôt de platine disposé à l'interface entre le Nafion® et les électrodes de mesure et l'opération de pré-conditionnement de la membrane en milieu acide font diminuer drastiquement les résistances inter-faciales, et permettent d'établir les conditions optimales de préparation des assemblages membrane-électrodes envisagées dans les photo-électrolyseurs visés dans cette étude. Les études dans des AME à base de TiO_2 comme anode, de carbone platiné comme cathode et de Nafion 212® comme électrolyte commercial, mettent en évidence le rôle positif du dopage et de l'acidification de la membrane conductrice protonique dans la diminution des résistances aux interfaces. Comme perspectives, des AME tout plasma seront préparés, assemblés et caractérisés du point de vue de leurs propriétés mécaniques et de conduction.

Références bibliographiques

[1] A. M. Fiore, D. J. Jacob, B. D. Field, D. G. Streets, S. D. Fernandes, and C. Jang, "Linking ozone pollution and climate change: The case for controlling methane," *Geophys. Res. Lett.*, vol. 29, no. 19, pp. 1919, **2002**.

[2] M. Bury, "LCAs provide answers for climate impacts & carbon-neutral power potential," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 44, pp. 7944–7949, **2010**.

[3] I. Kapdan and F. Kargi, "Bio-hydrogen production from waste materials," *Enzym. Microb. Technol.*, vol. 38, pp. 569–582, **2006**.

[4] W. Nicholson, *A Journal of Natural Philosophy, Chemistry and the Arts*, Ouvrage, Édition New York P. G. G. and J. Robinson, **1802**.

[5] O. Schmidt, A. Gambhir, I. Staffell, A. Hawkes, J. Nelson, and S. Fewa, "Future cost and performance of water electrolysis: An expert elicitation study," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 42, pp. 30470–30492, **2017**.

[6] Y. Ito, T. Ohto, D. Hojo, M. Wakisaka, Y. Nagata, L. Chen, K. Hu, M. Izumi, J. Fujita, and T. Adschiri, "Cooperation between holey graphene and NiMo alloy for hydrogen evolution in an acidic electrolyte," *ACS Catal.*, vol. 8, pp. 1–30, **2018**.

[7] A. Fujishima and K. Honda, "Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode," *Nature*, vol. 238, pp. 37–38, **1972**.

[8] V. Etacheri, C. Di Valentin, J. Schneider, D. Bahnemann, and S. Pillai, "Visible-light activation of TiO2 photocatalysts: Advances in theory and experiments," *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, vol. 25, pp. 1–29, **2015**.

[9] Y. Xiang, X. Wang, X. Zhang, H. Hou, K. Dai, Q. Huang, and H. Chen, "Enhanced visible light photocatalytic activity of TiO_2 assisted by organic semiconductors: a structure optimization strategy of conjugated polymers," *J. Mater. Chem. A*, vol. 6, pp. 153–159, **2018**.

[10] C. Liu, F. Wang, J. Zhang, K. Wang, Y. Qiu, Q. Liang, and Z. Chen, "Efficient Photoelectrochemical Water Splitting by g-C_3N4/TiO_2 Nanotube Array Heterostructures," *Nano-Micro Lett.*, vol. 10, no. 2, pp. 37 (1-13), **2018**.

[11] S. A. Ansari, M. M. Khan, M. O. Ansari, and M. H. Cho, "Nitrogen-doped titanium dioxide (N-doped TiO_2) for visible light photocatalysis," *New J. Chem.*, vol. 40, pp. 3000–3009, **2016**.

[12] L. D. Than, N. S. Luong, V. D. Ngo, N. M. Tien, T. N. Dung, N. M. Nghia, N. T. Loc, V.

T. Thu, and T. D. Lam, "Highly Visible Light Activity of Nitrogen Doped TiO_2 Prepared by Sol–Gel Approach," *J. Electron. Mater.*, vol. 46, pp. 158–166, **2017**.

[13] A. Isaev, R. Ilkanaev, and A. Idrisova, "Synthesis and investigation of photocatalytic activity nitrogen doped TiO_2 nanotubes," *Butlerov Commun.*, vol. 53, pp. 137–142, **2018**.

[14] W. Mekprasart, T. Khumtong, J. Rattanarak, W. Techitdheera, and W. Techitdheera, "Effect of Nitrogen Doping on Optical and Photocatalytic Properties of TiO_2 Thin Film Prepared by Spin Coating Process," *Energy Procedia*, vol. 34, pp. 746–750, **2013**.

[15] Z. Jedi-Soltanabadi, M. Ghoranneviss, Z. Ghorannevis, and H. Akbari, "Anodic growth of nitrogen-doped Titanium Dioxide nanotubes by anodization process of elemental Titanium in ethylene glycol based electrolyte solution with different water contents," *Vacuum*, vol. 155, pp. 1–15, **2018**.

[16] M. Zhou, "Novel Photocatalytic TiO_2-based Porous Membranes prepared by Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD) For Organic Pollutant Degradation in Water," Thèse de l'Université de Montpellier, **2015**.

[17] M. Zhou, S. Roualdès, J. Zhao, V. Autès, and A. Ayral, "Nanocrystalline TiO_2 thin film prepared by low-temperature plasma-enhanced chemical vapor deposition for photocatalytic applications," *Thin Solid Films*, vol. 589, pp. 770–777, **2015**.

[18] K. Baba, S. Bulou, M. Quesada-Gonzalez, S. Bonot, D. Collard, N. Boscher, and P. Choquet, "Significance of a Noble Metal Nanolayer on the UV and Visible Light Photocatalytic Activity of Anatase TiO_2 Thin Films Grown from a Scalable PECVD/PVD Approach," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, pp. 41200–41209, **2017**.

[19] D. Dogu and G. Karakas, "Photocatalytic Properties and Characterization of Praseodymium-doped Titanium Dioxide," *J. Adv. Oxid. Technol.*, vol. 21, pp. 1–12, **2018**.

[20] F. D. Duminica, F. Maury, and R. Hausbrand, "N-doped TiO_2 coatings grown by atmospheric pressure MOCVD for visible light-induced photocatalytic activity," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 201, pp. 9349–9353, **2007**.

[21] A. Zaleska, "Doped-TiO_2: A Review," *Recent Patents Eng.*, vol. 2, pp. 157–164, **2008**.

[22] X. Wang, K. Zhang, X. Guo, G. Shen, and J. Xiang, "Synthesis and characterization of N-doped TiO_2 loaded onto activated carbon fiber with enhanced visible-light photocatalytic activity," *New J. Chem.*, vol. 38, pp. 6139–6146, **2014**.

[23] S. Laursen, J. Chang, W. Medlin, N. Gürmen, and H. S. Fogler, "An extremely brief introduction to computational quantum chemistry," in *Molecular Modeling in Chemical Engineering*, pp. 1–5, **2004**.

[24] Overblog, "L'hydrogène, où ça en est?," Image web, **2014**.

[25] S. Zhang, Y. Zhang, J. Chen, X. Zhang, and X. Liu, "High yields of hydrogen production from methanol steam reforming with a cross-U type reactor," *PLoS One*, vol. 12, pp. e187807, **2017**.

[26] S. Z. Abbas, V. Dupont, and T. Mahmud, "Kinetics study and modelling of steam methane reforming process over a NiO/Al_2O_3 catalyst in an adiabatic packed bed reactor," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 42, pp. 2889–2903, **2017**.

[27] J.-M. Tarascon, "Filière hydrogène: de la production au stockage," in *Chaire Développement durable : Environnement, Énergie et Société*, pp. 1–68, **2011**.

[28] M. Bacchi, "Hydrogénases artificielles: nouveaux catalyseurs biosynthétiques pour la production d'hydrogène," Thèse de l'Université de Grenoble, **2013**.

[29] S. Chader, H. Hacene, M. Belhamel, and S. Agathos, "Etudes des procédés de production biologiques de l'hydrogène," *Rev. des Energies Renouvelables*, vol. 10, pp. 497–505, **2007**.

[30] L. Esteoulle and E. Rozwadowski, "Les Déchets Radioactifs," in *Atelier Les Déchets*, pp. 1–12, **2014**.

[31] D. Cheikh and B. M. Elamine, "Étude de possibilité de stockage de l'hydrogène par adsorption solaire," Rapport de Master de l'Université Kasdi Merbah d'Ouargla, **2017**.

[32] G. Hermosilla-Lara, "Stockage de l'hydrogène par adsorption sur charbon actif: Etude des effets thermiques lors de la charge dynamique d'un réservoir à lit fixe adsorbant," Thèse de l'Université de Grenoble, **2007**.

[33] A. S. Awad, D. Mereib, M. Zakhour, M. Nakhl, and J. L. Bobet, "Rapid and direct reactive synthesis of Ti–Al intermetallics by microwave heating of TiH_2 and Al powder without microwave susceptor," *J. Alloys Compd.*, vol. 720, pp. 182–186, **2017**.

[34] T. Tayeh, "Composés à base de magnésium pour le stockage et/ou la production délocalisée d'hydrogène," Thèse de l'Université de Bordeaux, **2014**.

[35] T. Tayeh, A. S. Awad, M. Nakhl, M. Zakhour, J. F. Silvain, and J. L. Bobet, "Production of hydrogen from magnesium hydrides hydrolysis," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, pp. 3109–3117, **2014**.

[36] L. Pall, "Stockage de l'hydrogène par des mélanges mécanochimiques à base de magnésium : Étude de composés intermétalliques ternaires à base de bore (structure et essais d'hydrogénation)," Thèse de l'Université de Bordeaux, **2012**.

[37] J. J. Reilly and G. D. Sandrock, "Hydrogen storage in metal hydrides," *Sci. Am.*, vol. 242, pp. 118–129, **1980**.

[38] Ludwig-Bölkow-Systemtechnik, "Hydrogen Refuelling Stations Worldwide," *https://www.netinform.net/H2/H2Stations/H2Stations.aspx?Continent=ME&StationID=-*

1, Image web, **2018**.

[39] S. Boucher and T. Alleau, “Le transport d’Hydrogène,” in *Memento de l'Hydrogène*, **2016**.

[40] F. Lapicque, M. Cassir, T. Chartier, P.-M. Geffroy, and L. Croguennec, “Procédés de conversion d’énergie : batteries, piles à combustible et procédés non électriques,” *Actual. Chim.*, vol. 338–339, pp. 81–91, **2010**.

[41] O. Barbaroux, M. Dutang, and C. Mandll, “La pile à combustible,” *Le magazine de la chronique scientifique*, pp. 1–4, **2005**.

[42] T. Alleau and F. Barbier, “Piles à Combustible,” *Actual. Chim.*, vol. 248, pp. 49–57, **2001**.

[43] P. Wellemen, “Cutaway illustration of a fuel cell car,” Image de Wikimedia, **2009**.

[44] J. Nowotny, C. Sorrell, L. R. Sheppard, and T. Bak, “Solar-hydrogen: Environmentally safe fuel for the future,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 30, pp. 521–544, **2005**.

[45] M. Fuhs, “Future PV: The feasibility of solar-powered hydrogen production,” *PV magazine*, pp. 1–3, **2017**.

[46] J. Koponen, A. Kosonen, and J. Ahola, “Review of water electrolysis technologies and design of renewable hydrogen production systems,” **2016**.

[47] N. Liu, M. Han, Y. Sun, C. Zhu, Y. Zhou, Y. Zhang, H. Huang, V. Kremnican, Y. Liu, Y. Lifshitz, and Z. Kang, “A g-C3N4 based photoelectrochemical cell using O_2/H_2O redox couples,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 11, pp. 1841–1847, **2018**.

[48] J.-Y. Lee, K.-T. Kim, J.-H. Park, and S.-Y. Oh, “Studies on the fabrication and characteristics of photoelectrochemical cells using IrO_2-coated TiO_2 photoanode for Z-scheme water splitting and perovskite solar cell bias,” *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, vol. 662, pp. 75–81, **2018**.

[49] M. R. Singh, K. Papadantonakis, C. Xiang, and N. S. Lewis, “An electrochemical engineering assessment of the operational conditions and constraints for solar-driven water-splitting systems at near-neutral pH,” *RSC Adv.*, vol. 8, pp. 2760–2767, **2015**.

[50] K. Xu, A. Chatzitakis, and T. Norby, “Solid-state photoelectrochemical cell with TiO_2 nanotubes for water splitting,” *RSC Adv.*, vol. 16, pp. 10–16, **2017**.

[51] A. J. Kinfack Leoga, L. Youssef, S. Roualdès, and V. Rouessac, “Phosphonic acid-based membranes as proton conductors prepared by a pulsed plasma enhanced chemical vapor deposition technique,” *Thin Solid Films*, vol. 660, pp. 506–515, **2018**.

[52] J. Bassil, “Développement par procédés plasma de polymères conducteurs protoniques de type phosphonique pour piles à combustible,” Thèse de l'Université de Montpellier, **2014**.

[53] P. Würfel and U. Würfel, "From basic principles to advanced concepts", in *Physics of Solar*

Cells, **2016**.

[54] A. McKevoy, T. Markvart, and L. Castaner, "Materials, Manufacture and Operation," *Sol. Cells*, pp. 1–615, **2013**.

[55] M. Grätzel, "Dye-sensitized solar cells," *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, vol. 4, pp. 145–153, **2006**.

[56] B. O'Regan and M. Grätzel, "A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 films," *Nature*, vol. 353, pp. 737–740, **1991**.

[57] Y. Bai, Y. Cao, J. Zhang, M. Wang, R. Li, P. Wang, S. M. Zakeeruddin, and M. Grätzel, "High-performance dye-sensitized solar cells based on solvent-free electrolytes produced from eutectic melts," *Nat. Mater.*, vol. 7, pp. 626–630, **2008**.

[58] J. Shaikh, N. Shaikh, A. Sheikh, S. Mali, A. Kale, P. Kanjanaboos, C. K. Hong, J. H. Kim, and P. Patil, "Perovskite solar cells: In pursuit of efficiency and stability," *Mater. Des.*, vol. 136, pp. 54–80, **2017**.

[59] I. Mesquita, L. Andrade, and A. Mendes, "Perovskite solar cells: Materials, configurations and stability," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 82, pp. 2471–2489, **2018**.

[60] A. B. Djurisic, F. Z. Liu, H. W. Tam, M. K. Wong, A. Ng, C. Surya, W. Chen, and Z. B. He, "Perovskite solar cells - An overview of critical issues," *Prog. Quantum Electron.*, vol. 53, pp. 1–37, **2017**.

[61] I. Azzouz, Y. G. Habba, M. Capochichi-Gnambodoe, F. Marty, J. Vial, Y. Leprince-Wang, and T. Bourouina, "Zinc oxide nano-enabled microfluidic reactor for water purification and its applicability to volatile organic compounds," *Microsystems Nanoeng.*, vol. 4, pp. 1–7, **2018**.

[62] R. Prihod'ko and N. Soboleva, "Photocatalysis: Oxidative Processes in Water Treatment," *J. Chemsitry*, vol. 2013, pp. 1–8, **2013**.

[63] R. Suthar and B. Gao, "Nanotechnology for Drinking Water Purification," in *Water Purification*, pp. 75–109, **2017**.

[64] M. N. Chong, B. Jin, C. Chow, and C. Saint, "Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review," *Water Res.*, vol. 44, pp. 2997–3027, **2010**.

[65] M. Grätzel, "Photoelectrochemical cells," *Nature*, vol. 414, pp. 338–343, **2001**.

[66] S. E. Lindquist and C. Fell, "Photoelectrolysis," *Fuels-Hydrogen Prod.*, no. 1, pp. 369–383, **2009**.

[67] V. S. Thoi, R. Usiskin, and S. Haile, "Platinum-decorated carbon nanotubes for hydrogen oxidation and proton reduction in solid acid electrochemical cells," *Chem. Sci.*, vol. 6, pp.

1570–1577, **2015**.

[68] M. Perdicakis, C. Piatnicki, and J. Bessière, "Proton reduction at a platinum ultramicroelectrode : the effect of supporting electrolyte on the limiting current," *J. Chim. Phys.*, vol. 89, pp. 2067–2072, **1992**.

[69] X. Lu and C. Zhao, "Electrodeposition of hierarchically structured three-dimensional nickel–iron electrodes for efficient oxygen evolution at high current densities," *Nat. Commun.*, vol. 6, pp. 1–7, **2015**.

[70] B. Martindale and E. Reisner, "Bi- Functional Iron- Only Electrodes for Efficient Water Splitting with Enhanced Stability through In Situ Electrochemical Regeneration," *Adv. Energy Mater.*, vol. 6, pp. 1502095, **2015**.

[71] F. Lyu, Q. Wang, H. Zhu, M. Du, L. Wang, and X. Zhang, "A host-guest approach to fabricate metallic cobalt nanoparticles embedded in silk-derived N-doped carbon fibers for efficient hydrogen evolution," *Green Energy Environ.*, vol. 2, pp. 151–159, **2017**.

[72] F. Armstrong, "Why did Nature choose manganese to make oxygen?," *Philos. Trans. R. Soc. B*, vol. 363, pp. 1263–1270, **2008**.

[73] A. Johansson and T. Brinck, "Mechanisms and energetics of surface reactions at the copper-water interface," Rapport technique SKB, **2012**.

[74] J. Augustyn´ski, B. D. Alexander, and R. Solarska, "Metal Oxide Photoanodes for Water Splitting," *Top. Curr. Chem.*, vol. 303, pp. 1–38, **2011**.

[75] R. H. Coridan, M. Shaner, C. Wiggenhorn, B. S. Brunschwig, and N. S. Lewis, "Electrical and Photoelectrochemical Properties of WO_3/Si Tandem Photoelectrodes," *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, pp. 6949–6957, **2013**.

[76] Y. Lin, C. Battaglia, M. Boccard, M. Hettick, Z. Yu, C. Ballif, J. W. Ager, and A. Javey, "Amorphous Si thin film based photocathodes with high photovoltage for efficient hydrogen production," *Nano Lett.*, vol. 13, pp. 5615–5618, **2013**.

[77] B. Kaiser, D. Fertig, J. Ziegler, J. Klett, S. Hoch, and W. Jaegermann, "Solar hydrogen generation with wide-band-gap semiconductors: GaP(100) photoelectrodes and surface modification," *ChemPhysChem*, vol. 13, pp. 3053–3060, **2012**.

[78] C. G. Morales-Guio, L. Liardet, M. T. Mayer, S. D. Tilley, M. Grätzel, and X. Hu, "Photoelectrochemical Hydrogen Production in Alkaline Solutions Using Cu_2O Coated with Earth-Abundant Hydrogen Evolution Catalysts," *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 54, pp. 664–667, **2015**.

[79] A. Paracchino, V. Laporte, K. Sivula, M. Grätzel, and E. Thimsen, "Highly active oxide photocathode for photoelectrochemical water reduction," *Nat. Mater.*, vol. 10, pp. 456–461,

2011.

[80] K. K. Fujii, Kusakabe, and K. Ohkawa, "Photoelectrochemical properties of InGaN for H_2 generation from aqueous water," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 44, pp. 7433–7435, **2005**.

[81] M. I. Diez-Garcia, V. Celorrio, L. Calvillo, D. Tiwari, R. Gomez, and D. Fermin, "YFeO_3 Photocathodes for Hydrogen Evolution," *Electrochim. Acta*, vol. 246, pp. 365–371, **2017**.

[82] H. Rabat, C. Andreazza, P. Brault, A. Caillard, F. Béguin, C. Charles, and R. Boswell, "Carbon/platinum nanotextured films produced by plasma sputtering," *Carbon N. Y.*, vol. 47, pp. 209–214, **2009**.

[83] M. Cavarroc, A. Ennajdaoui, M. Mougenot, P. Brault, R. Escalier, Y. Tessier, J. Durand, S. Roualdès, T. Sauvage, and C. Coutanceau, "Performance of plasma sputtered Fuel Cell electrodes with ultra-low Pt loadings," *Electrochem. commun.*, vol. 11, pp. 859–861, **2009**.

[84] B. Liu, X. Zhao, C. Terashima, A. Fujishima, and K. Nakata, "Thermodynamic and kinetic analysis of heterogeneous photocatalysis for semiconductor systems," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, p. 8751, **2014**.

[85] M. Anderman and J. H. Kennedy, "Iron oxide (Fe_2O_3)," in *Semiconductor electrodes*, pp. 147–202, **1988**.

[86] R. Candea, "Photoelectrochemical behavior of iron oxides thermally grown on Fe-Ni alloys," *Electrochim. Acta*, vol. 26, pp. 1803–1809, **1981**.

[87] J. Leland and A. Bard, "Photochemistry of colloidal semiconducting iron oxide polymorphs," *J. Phys. Chem.*, vol. 91, pp. 5076–5083, **1987**.

[88] F. Morin, "Electrical properties of a-Fe_2O_3," *Phys. Rev.*, vol. 93, pp. 1195–1199, **1954**.

[89] I. Cesar, K. Sivula, A. Kay, R. Zboril, and M. Gratzel, "Influence of feature size, film thickness, and silicon doping on the performance of nanostructured hematite photoanodes for solar water splitting," *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, pp. 772–782, **2009**.

[90] A. Kay, I. Cesar, and M. Gratzel, "New benchmark for water photooxidation by nanostructured a-Fe2O3 films," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 128, pp. 15714–15721, **2006**.

[91] F. Morin, "Electrical properties of a-Fe_2O_3 and a-Fe_2O_3 containing titanium," *Phys. Rev.*, vol. 83, pp. 1005–1010, **1951**.

[92] F. Morin, "Magnetic susceptibility of a-Fe_2O_3 and a-Fe_2O_3 with added titanium," *Phys. Rev.*, vol. 78, pp. 819–820, **1950**.

[93] V. Aroutiounian, V. Arakelyan, and G. Shahnazaryan, "Photo-electrochemistry of semiconductor electrodes made of solid solutions in the system Fe_2O_3:Nb_2O_5," *Sol. Energy*, vol. 80, pp. 1098–1111, **2006**.

[94] D. Zhong and D. Gamelin, "Photoelectrochemical water oxidation by cobalt catalyst ('Co-Pi')/a-Fe_2O_3 composite photoanodes: oxygen evolution and resolution of a kinetic bottleneck," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 132, pp. 4202–4207, **2010**.

[95] J. Sun, D. Zhong, and D. Gamelin, "Composite photoanodes for photoelectrochemical solar water splitting," *Energy Environ. Sci.*, vol. 3, pp. 1252–1261, **2010**.

[96] S. Sfaelou, L. C. Pop, O. Monfort, V. Dracopoulos, and P. Lianos, "Mesoporous WO_3 photoanodes for hydrogen production by water splitting and PhotoFuelCell operation," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 41, pp. 5902–5907, **2016**.

[97] J. Zhang, I. Salles, S. Pering, P. J. Cameron, D. Mattiaa, and S. Eslava, "Nanostructured WO_3 photoanodes for efficient water splitting via anodisation in citric acid," *R. Soc. Chem. Adv.*, vol. 7, pp. 35221–35227, **2017**.

[98] A. Kafizas, L. Francàs, C. Sotelo-Vazquez, M. Ling, Y. Li, E. Glover, L. McCafferty, C. Blackman, J. Darr, and I. Parkin, "Optimizing the Activity of Nanoneedle Structured WO_3 Photoanodes for Solar Water Splitting: Direct Synthesis via Chemical Vapor Deposition," *J. Phys. Chem.*, vol. 121, pp. 5983–5993, **2017**.

[99] A. Faid and N. Allam, "Stable solar-driven water splitting by anodic ZnO nanotubular semiconducting photoanodes," *R. Soc. Chem. Adv.*, vol. 6, pp. 80221–80225, **2016**.

[100] M. S. Islam, M. F. Hossain, and S. M. A. Razzak, "Enhanced photoelectrochemical performance of nanoparticle ZnO photoanodes for water-splitting application," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 326, pp. 100–106, **2016**.

[101] X. Yang, A. Wolcott, and G. Wang, "Nitrogen-doped ZnO nanowire arrays for photoelectrochemical water splitting," *Nano Lett.*, vol. 9, pp. 2331–2336, **2009**.

[102] Y. Sun, C. J. Murphy, and K. R. Reyes-Gil, "Carbon-doped In_2O_3 films for photoelectrochemical hydrogen production," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 33, pp. 5967–5974, **2008**.

[103] K. Sayama, A. Nomura, and T. Arai, "Photoelectrochemical decomposition of water into H_2 and O_2 on porous $BiVO_4$ thin-film electrodes under visible light and significant effect of Ag ion treatment," *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, pp. 11352–11360, **2006**.

[104] J. Su, L. Guo, S. Yoriya, and C. Grimes, "Aqueous growth of pyramidal-shaped $BiVO_4$ nanowire arrays and structural characterization: application to photoelectrochemical water splitting," *Cryst. Growth Des.*, vol. 10, pp. 856–861, **2010**.

[105] A. Iwase and A. Kudo, "Photoelectrochemical water splitting using visible-light-responsive $BiVO_4$ fine particles prepared in an aqueous acetic acid solution," *J. Mater. Chem.*, vol. 20, pp. 7536–7542, **2010**.

[106] M. Li, L. Zhao, and L. Guo, "Preparation and photoelectrochemical study of $BiVO_4$ thin films deposited by ultrasonic spray pyrolysis," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 35, pp. 7127–7133, **2010**.

[107] A. Tahir and K. Wijayantha, "Photoelectrochemical water splitting at nanostructured $ZnFe_2O_4$ electrodes," *J. Photochem. Photobiol. A*, vol. 216, pp. 119–125, **2010**.

[108] A. Chovet and P. Masson, *Cours de physique des semi-conducteurs*, École polytechnique universitaire de Marseille, **2007**.

[109] W. H. Preece, *On Electrical Conductors*, Ouvrage, Édition Print Book: English, **1883**.

[110] M. Dubois, "Matériaux conducteurs," in *Matériaux de l'électrotechnique*, pp. 1–48, **2006**.

[111] A. Tiwari, *Avanced Tropological Insulator Materials*. Ouvrage, Édition Wiley, **2018**.

[112] M. Gerl and J.-P. Issi, "Conductivité électrique des semi-conducteurs," in *Physique des Matériaux*, pp. 310–328, **1997**.

[113] C. Magne, S. Cassaignon, G. Lancel, and T. Pauporté, "Brookite TiO_2 nanoparticle films for dye-sensitized solar cells," *ChemPhysChem*, vol. 12, pp. 2467–2467, **2011**.

[114] S. Valencio, J. M. Marin, and G. Restrepo, "Study of the Bandgap of Synthesized Titanium Dioxide Nanoparticules Using the Sol-Gel Method and a Hydrothermal Treatment," *Open Mater. Sci. J.*, vol. 4, pp. 9–14, **2010**.

[115] A. A. Nada, M. F. Bekheet, S. Roualdes, A. Gurlo, and A. Ayral, "Functionalization of MCM-41 with titanium oxynitride deposited via PECVD for enhanced removal of methylene blue," *J. Mol. Liq.*, vol. 274, pp. 505–515, **2019**.

[116] J. Anthony, R. Bideaux, and K. Bladh, "Mineral Data Publishing (Anatase-Rutile-Brookite)," in *Handbook of Mineralogy (Version 1)*, pp. 1, **2001**.

[117] T. Esch, I. Gadaczek, and T. Bredow, "Surface structures and thermodynamics of low-index of rutile, brookite and anatase – A comparative DFT study," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 288, pp. 275–287, **2014**.

[118] P. Pu, "Étude életrochimique et photo-électrochimique des modes de conduction dans les films de TiO_2 nanostructurés," Thèse de l'Université Degti Studi di Trento, **2012**.

[119] H. N. Lazzarelli, *Blue Chart Gem Identification*, Gemdat. org, **2010**.

[120] W. A. Deer, R. A. Howie, and J. Zussman, *Rock-forming minerals*, Ouvrage, Édition Wiley: New York, **1962**.

[121] A. Gribb and J. F. Banfield, "Particle size effects on transformation kinetics and phase stability in nanocrystalline TiO_2," *Am. Mineral.*, vol. 82, pp. 717–728, **1997**.

[122] H. Zhang and J. F. Banfield, "Thermodynamic analysis of phase stability of nanocrystalline titania," *J. Mater. Chem.*, vol. 8, pp. 2073–2076, **1998**.

[123] C.-S. Kim, I.-M. Kwon, B. K. Moon, J. H. Jeong, B.-C. Choi, J. H. Kim, H. Choi, S. S. Yi, D. H. Yoo, K. S. Hong, J. H. Park, and H. S. Lee, "Synthesis and particle size effect on the phase transformation of nanocrystalline TiO_2," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 27, pp. 1343–1346, **2007**.

[124] N. Nolan, M. K. Seery, and S. S. Pillai, "Spectroscopic Investigation of the Anatase-to-Rutile Transformation of Sol−Gel-Synthesized TiO_2 Photocatalysts," *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, pp. 16151–16157, **2009**.

[125] S. C. Pillai, P. Periyat, R. George, D. E. McCormack, M. K. Seery, H. Hayden, J.Colreavy, D. Corr, and S. J. Hinder, "Synthesis of High-Temperature Stable Anatase TiO_2 Photocatalyst," *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, pp. 1605–1611, **2007**.

[126] V. Etacheri, M. K. Seery, S. J. Hinder, and S. C. Pillai, "Oxygen Rich Titania: A Dopant Free, High Temperature Stable, and Visible- Light Active Anatase Photocatalyst," *Adv. Funtional Mater.*, vol. 11, pp. 3744–3752, **2011**.

[127] N. Sakai, A. Fujishima, T. Watanabe, and K. Hashimoto, "Enhancement of the Photoinduced Hydrophilic Conversion Rate of TiO_2 Film Electrode Surfaces by Anodic Polarization," *J. Phys. Chem. B*, vol. 105, pp. 3023–3026, **2001**.

[128] A. Da Paola, M. Bellardita, and L. Palmisano, "Brookite, the Least Known TiO_2 Photocatalyst," *Catalysts*, vol. 3, pp. 36–73, **2013**.

[129] R. Bhave, "Synthesis and photocatalysis study of Brookite phase titanium dioxide nanoparticles," Thèse de l'Université de Clemson, **2007**.

[130] H. Liao and T. Reitberger, "Generation of Free OHaq Radicals by Black Light Illumination of Degussa (Evonik) P25 TiO_2 Aqueous Suspensions," *Catalysts*, vol. 3, pp. 418–443, **2013**.

[131] B. Ohtani, O.O., Prieto-Mahaney, D. Li, and R. Abe, "What is Degussa (Evonik) P25? Crystalline composition analysis, reconstruction from isolated pure particles and photocatalytic activity test," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 216, pp. 179–182, **2010**.

[132] C. Deiana, E. Fois, S. Coluccia, and G. Martra, "Surface Structure of TiO_2 P25 Nanoparticles: Infrared Study of Hydroxy Groups on Coordinative Defect Sites," *J. Phys. Chem. C*, vol. 49, pp. 21531–21538, **2010**.

[133] D. C. Hurum, K. A. Gray, T. Rajh, and M. C. Thurnauer, "Photoinitiated Reactions of 2,4,6 TCP on Degussa P25 Formulation TiO2: Wavelength-Sensitive Decomposition," *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, pp. 16483–16487, **2004**.

[134] A. Wisitsoraat, T. A, E. Comini, G. Sberveglieri, and W. Wlodarski, "Characterization of n-type and p-type semiconductor gas sensors based on NiO_x doped TiO_2 thin films," *Thin Solid Films*, vol. 517, pp. 2775–2780, **2009**.

[135] J. Zhao and X. Yang, "Photocatalytic oxidation for indoor air purification: a literature review," *Build. Environ.*, vol. 38, pp. 645–654, **2003**.

[136] N. Mufti, I. K. R. Laila, H. Fuad, and A. Fuad, "The effect of TiO_2 thin film thickness on self- cleaning glass properties," *Int. Conf. Phys. Instrum. Adv. Mater.*, vol. 853, pp. 1–7, **2017**.

[137] R. Bergamasco, F. Da Silva, F. Arakawa, N. Yamaguchi, M. Miranda Reis, C. Tavares, M. T. De Amorim, and C. R. Tavares, "Drinking water treatment in a gravimetric flow system with TiO2 coated membranes," *Chem. Eng. J.*, vol. 174, pp. 102–109, **2011**.

[138] H. Choi, E. Stathatos, and D. Dionysiou, "Photocatalytic TiO_2 films and membranes for the development of efficient wastewater treatment and reuse systems," *Desalination*, vol. 202, pp. 199–206, **2007**.

[139] J. P. Mericq, J. Mendret, S. Brosillon, and C. Faur, "High performance PVDF-TiO_2 membranes for water treatment," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 123, pp. 283–291, **2015**.

[140] D. Friedmann, C. Mendive, and D. Bahnemann, "TiO_2 for water treatment: Parameters affecting the kinetics and mechanisms of photocatalysis," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 99, pp. 398–406, **2010**.

[141] S. Lee and S. Park, "TiO_2 photocatalyst for water treatment applications," *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 19, pp. 1761–1769, **2013**.

[142] G. Rothenberger, P. Comte, and M. Gratzel, "A contribution to the optical design of dye-sensitized nanocrystalline solar cells," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 58, pp. 321–336, **1999**.

[143] M. Nazeeruddin, E. Baranoff, and M. Grätzel, "Dye-sensitized solar cells: A brief overview," *Sol. Energy*, vol. 85, pp. 1172–1178, **2011**.

[144] P. J. Lu, S. C. Huang, Y. P. Chen, L. C. Chiueh, and D. Shih, "Analysis of titanium dioxide and zinc oxide nanoparticles in cosmetics," *J. Food Drug Anal.*, vol. 23, pp. 587–594, **2015**.

[145] J. Jacobs, I. De Poel, and P. Osseweijer, "Sunscreens with Titanium Dioxide (TiO_2) Nano-Particles: A Societal Experiment," *Nanoethics*, vol. 4, pp. 103–113, **2010**.

[146] D. A. Worsley and J. R. Searle, "Photoactivity test for TiO_2 pigment photocatalysed polymer degradation," *Mater. Sci. Technol.*, vol. 18, pp. 681–684, **2002**.

[147] X. Chai, H. Zhang, and C. Cheng, "3D FTO Inverse Opals@Hematite@TiO2 hierarchically structured Photoanode for Photoelectrochemical Water Splitting," *Semicond. Sci. Technol.*,

vol. 31, pp. 114003, **2017**.

[148] H. Han, F. Riboni, F. Karlicky, S. Kment, A. G. P. S. Yoo, W. O. Haderka, L. Tomanec, M. P. Ondrej, C. Terashima, A. Fujishima, P. Schmuki, and R. Zboril, "α-Fe_2O_3/TiO_2 3D hierarchical nanostructures for enhanced photoelectrochemical water splitting," *Nanoscale*, vol. 9, pp. 134–142, **2017**.

[149] A. Realpe, D. Núñez, I. Carbal, M. T. Acevedo, and G. De Avila, "Preparation and Characterization of Titanium Dioxide Photoelectrodes for Generation of Hydrogen by Photoelectrochemical Water Splitting," *Int. J. Eng. Technol.*, vol. 2, pp. 753–759, **2015**.

[150] M. Lazar, S. Varghese, and S. Nair, "Photocatalytic Water Treatment by Titanium Dioxide: Recent Updates," *Catalysts*, vol. 2, pp. 572–601, **2012**.

[151] D. Chen and A. K. Ray, "Photodegradation kinetics of 4-nitrophenol in TiO_2 suspension," *Water Res.*, vol. 32, pp. 3223–3234, **1998**.

[152] J. NY, L. J, K. SJ, H. Sh, P. HM, Y. WS, Y. M, and S. NW, "Preparation of an aqueous suspension of stabilized TiO2 nanoparticles in primary particle form.," *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 13, pp. 6153–6159, **2013**.

[153] B. Yoo, K. Kim, D.-K. Lee, M. J. Ko, H. Lee, Y. H. Kim, W. M. Kim, and N.-G. Park, "Enhanced charge collection efficiency by thin-TiO_2-film deposition on FTO-coated ITO conductive oxide in dye-sensitized solar cells," *J. Mater. Chem.*, vol. 20, pp. 4392–4398, **2010**.

[154] Y. Q. Fu, "Thin film shape memory alloys and microactuators," *Int. J. Comput. Mater. Sci. Surf. Eng.*, vol. 2, pp. 208–226, **2009**.

[155] P. Kajitvichyanukul, J. Ananpattarachai, and S. Pongpom, "Sol–gel preparation and properties study of TiO_2 thin film for photocatalytic reduction of chromium(VI) in photocatalysis process," *Sci. Technol. Adv. Mater.*, vol. 6, pp. 352–358, **2005**.

[156] H. Yang, K. Zhang, R. Shi, X. Li, X. Dong, and Y. Yu, "Sol–gel synthesis of TiO_2 nanoparticles and photocatalytic degradation of methyl orange in aqueous TiO_2 suspensions," *J. Alloys Compd.*, vol. 413, pp. 302–306, **2006**.

[157] C. B. D. Marien, C. Marchal, A. Koch, D. Robert, and P. Drogui, "Sol-gel synthesis of TiO_2 nanoparticles: effect of Pluronic P123 on particle's morphology and photocatalytic degradation of paraquat," *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 24, pp. 12582–12588, **2016**.

[158] D. P. Macwan, P. N. Dave, and S. Chaturvedi, "A review on nano-TiO_2 sol–gel type syntheses and its applications," *J. Mater. Sci.*, vol. 46, pp. 3669–3686, **2011**.

[159] N. Liu, X. Chen, J. Zhang, and J. Schwank, "A review on TiO_2-based nanotubes synthesized via hydrothermal method: Formation mechanism, structure modification, and photocatalytic

applications," *Catal. Today*, vol. 225, pp. 34–51, **2014**.

[160] F.-B. Zhang and H.-L. Li, "Hydrothermal synthesis of TiO_2 nanofibres," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 27, pp. 80–82, **2007**.

[161] Y. Li, M. Guo, M. Zhang, and X. Wang, "Hydrothermal synthesis and characterization of TiO_2 nanorod arrays on glass substrates," *Mater. Res. Bull.*, vol. 44, pp. 1232–1237, **2009**.

[162] X. Xu and J. Zhu, "Hydrothermal Synthesis of TiO_2 Nanoparticles for Photocatalytic Degradation of Ethane: Effect of Synthesis Conditions," *Recent Patents Chem. Eng.*, vol. 5, pp. 134–142, **2012**.

[163] T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, and K. Niihara, "Formation of titanium oxide nanotube," *Langmuir*, vol. 14, pp. 3160–3163, **1998**.

[164] M. A. Zavala, S. . Morales, and M. Santos, "Synthesis of stable TiO_2 nanotubes: effect of hydrothermal treatment, acid washing and annealing temperature," *Heliyon*, vol. 3, pp. 1–18, **2017**.

[165] C. T. Nam, W.-D. Yang, and L. M. Duc, "Solvothermal Synthesis of TiO_2 Photocatalysts in Ketone Solvents with Low Boiling Points," *J. Nanomater.*, vol. 2013, pp. 1–11, **2013**.

[166] C. S. Kim, B. K. Moon, J. H. Park, B. C. Choi, and H. J. Seo, "Solvothermal synthesis of nanocrystalline TiO_2 in toluene with surfactant," *J. Cryst. Growth*, vol. 257, pp. 309–315, **2003**.

[167] R. Wahi, Y. Liu, J. C. Falkner, and V. L. Colvin, "Solvothermal synthesis and characterization of anatase TiO_2 nanocrystals with ultrahigh surface area," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 302, pp. 530–536, **2006**.

[168] M. M. Momeni, Y. Ghayeb, and M. Davarzadeh, "Single-step electrochemical anodization for synthesis of hierarchical WO_3–TiO_2 nanotube arrays on titanium foil as a good photoanode for water splitting with visible light," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 739, pp. 149–155, **2015**.

[169] M. Barghi, Ahmed El Ruby Shahzad and S. Rohani, "N- and C-Modified TiO_2 Nanotube Arrays: Enhanced Photoelectrochemical Properties and Effect of Nanotubes Length on Photoconversion Efficiency," *Nanomaterials*, vol. 8, p. 198 (1-16), **2018**.

[170] B. Endrodi, E. Kecsenovity, K. Rajeshwar, and C. Janáky, "One-step Electrodeposition of Nanocrystalline TiO_2 Films with Enhanced Photoelectrochemical Performance and Charge Storage," *ACS Appl. Energy Mater.*, vol. 1, pp. 851–858, **2018**.

[171] N. S. Mohamed Hadis, A. M. Abd, and S. H. Hana, "Comparison on TiO_2 thin film deposition method for fluidic based glucose memristor sensor," in *International Circuits and Systems Symposium*, pp. 36–39, **2015**.

[172] D. Manova, L. F. Arias, A. Hofele, S. Mandl, I. Alani, A. Kleiman, U. Decker, A. Marquez, and I. Asenova, "Nitrogen incorporation during PVD deposition of TiO_2:N thin films," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 312, pp. 61–65, **2017**.

[173] H. Hu, B. Dong, H. Hu, F. Chen, M. Kong, Q. Zhang, T. Luo, L. Zhao, Z. Guo, J. Li, Z. Xu, S. Wang, D. Eder, and L. Wan, "Atomic Layer Deposition of TiO_2 for a High-Efficiency Hole-Blocking Layer in Hole-Conductor-Free Perovskite Solar Cells Processed in Ambient Air," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, pp. 17999–18007, **2016**.

[174] R. L. Wilson, C. E. Simion, C. S. Blackman, C. J. Carmalt, A. Stanoiu, F. Di Maggio, and J. A. Covington, "The Effect of Film Thickness on the Gas Sensing Properties of Ultra-Thin TiO_2 Films Deposited by Atomic Layer Deposition," *Sensors*, vol. 18, pp. 735–748, **2018**.

[175] T. Yamaki, T. Sumita, S. Yamamoto, and A. Miyashita, "Preparation of epitaxial TiO_2 films by PLD for photocatalyst applications," *J. Cryst. Growth*, vol. 237–239, pp. 574–579, **2002**.

[176] F. Gámez, A. Plaza-Reyes, P. Hurtado, E. Guillén, J. A. Anta, B. Martínez-Haya, S. Pérez, M. Sanz, M. Castillejo, J. G. Izquierdo, and L. Bañares, "Nanoparticle TiO_2 Films Prepared by Pulsed Laser Deposition: Laser Desorption and Cationization of Model Adsorbates," *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, pp. 17409–17415, **2010**.

[177] S. Agarwal, M. S. Haseman, K. D. Leedy, D. J. Winarski, P. Saadatkia, E. Doyle, L. Zhang, T. Dang, V. S. Vasilyev, and F. A. Selim, "Tuning the Phase and Microstructural Properties of TiO2 Films Through Pulsed Laser Deposition and Exploring Their Role as Buffer Layers for Conductive Films," *J. Electron. Mater.*, vol. 47, pp. 2271–2276, **2018**.

[178] F. Maury and J. Mungkalasiri, "Chemical Vapor Deposition of TiO_2 for Photocatalytic Applications and Biocidal surfaces," *Key Eng. Mater.*, vol. 415, pp. 1–4, **2009**.

[179] C. Sarantopoulos, A. N. Gleizes, and F. Maury, "Chemical vapor infiltration of photocatalytically active TiO_2 thin filmson glass microfibers," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 201, pp. 9354–9358, **2007**.

[180] F.-D. Duminica, F. Maury, and R. Hausbrand, "Growth of TiO_2 thin films by AP-MOCVD on stainless steel substrates for photocatalytic applications," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 201, pp. 9304–9308, **2007**.

[181] Y. Jouane, "Contribution of interfacial layers based on zinc oxide deposited by sputtering in the performance of organic photovoltaic cells compatible with flexible substrates," Thèse de l'Université de Strasbourg, **2012**.

[182] L. M. Liz-Marzan, "Tailoring Surface Plasmons through the Morphology and Assembly of Metal Nanoparticles," *Langmuir*, vol. 22, pp. 32–41, **2006**.

[183] S. Bakhti, "Étude théorique des résonances plasmon de nanostructures métalliques et leur inscription lithographique par Microscopie à Force Atomique," Thèse de lUniversité Jean

Monnet de Saint-Étienne, **2014**.

[184] E.Grabowska, M.Marchelek, T.Klimczuk, G.Trykowski, and A.Zaleska-Medynska, "Noble metal modified TiO_2 microspheres: Surface properties and photocatalytic activity under UV–vis and visible light," *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 423, pp. 191–206, **2016**.

[185] L. Clarizia, D. Spasiano, I. Di Somma, R. Marotta, R. Andreozzi, and D. D. Dionysiou, "Copper modified-TiO2 catalysts for hydrogen generation through photoreforming of organics. A short review," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, pp. 166812–16831, **2014**.

[186] S. Sohrabi and F. Akhlaghian, "Surface investigation and catalytic activity of iron-modified TiO2," *J. Nanostructure Chem.*, vol. 6, pp. 93–102, **2016**.

[187] M. Lezner and A. Z. Ewelina Grabowska, "Preparation and photocatalytic activity of Iron-modified titanium dioxide photocatalyst," *Physicochem. Probl. Miner. Process.*, vol. 48, pp. 193–200, **2012**.

[188] Y.-H. Tseng and B.-K. Huang, "Photocatalytic Degradation of Using Ni-Containing TiO_2," *Int. J. Photoenergy*, vol. 2012, pp. 1–7, **2012**.

[189] W. Chen, T. Wang, J. Xue, S. Li, Z. Wang, and S. Sun, "Cobalt–Nickel Layered Double Hydroxides Modified on TiO2 Nanotube Arrays for Highly Efficient and Stable PEC Water Splitting," *Small*, vol. 13, p. 1602420, **2017**.

[190] H. N. T. Phung, "Effect of Co-Doping and Tri-Doping with Transition Metals and a Nonmetal on Photocatalytic Activity in Visible Light of TiO_2 Thin Film," *J. Korean Phys. Soc.*, vol. 70, pp. 995–1000, **2017**.

[191] R. Kaur, P. Singla, and K. Singh, "Transition metals (Mn, Ni, Co) doping in TiO_2 nanoparticles and their effect on degradation of diethyl phthalate," *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, pp. 1–10, **2017**.

[192] J. Reszczyńska, T. Grzyb, J. W. Sobczak, W. Lisowski, M. Gazda, B. Ohtani, and A. Zaleska, "Lanthanide co-doped TiO_2: The effect of metal type and amount on surface properties and photocatalytic activity," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 307, pp. 333–345, **2014**.

[193] L. Gomathi Devi and R. Kavitha, "A review on non metal ion doped titania for the photocatalytic degradation of organic pollutants under UV/solar light: Role of photogenerated charge carrier dynamics in enhancing the activity," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 140–141, pp. 559–587, **2013**.

[194] D. Chen, D. Yang, Q. Wang, and Z. Jiang, "Effects of Boron Doping on Photocatalytic Activity and Microstructure of Titanium Dioxide Nanoparticles," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 45, pp. 4110–4116, **2006**.

[195] B. Wang, F. Zhao, G. Du, S. Porter, Y. Liu, P. Zhang, Z. Cheng, H. Liu, and Z. Huang,

"Boron-Doped Anatase TiO2 as a High-Performance Anode Material for Sodium-Ion Batteries," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, pp. 16009–16015, **2016**.

[196] N. Begum, H. M. Ahmed, and O. M. Hussein, "Characterization and photocatalytic activity of boron-doped TiO_2 thin films prepared by liquid phase deposition technique," *Bull. Mater. Sci.*, vol. 31, pp. 741–745, **2008**.

[197] N. P. Xekoukoulotakis, D. Mantzavinos, R. Dillert, and D. Bahnemann, "Synthesis and photocatalytic activity of boron-doped TiO2 in aqueous suspensions under UV-A irradiation," *Water Sci. Technol.*, vol. 61, pp. 2501–2506, **2010**.

[198] D. H. Quiñones, A. Rey, P. M. Álvarez, F. J. Beltrán, and G. Li Puma, "Boron doped TiO_2 catalysts for photocatalytic ozonation of aqueous mixtures of common pesticides: Diuron, o-phenylphenol, MCPA and terbuthylazine," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 178, pp. 74–81, **2015**.

[199] W. Mai, F. Wen, D. Xie, Y. Leng, and Z. Mu, "Structure and composition study of carbon-doped titanium oxide film combined with first principles," *J. Adv. Ceram.*, vol. 3, pp. 49–55, **2014**.

[200] S. Sakthivel and H. Kisch, "Daylight photocatalysis by carbon-modified titanium dioxide," *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 42, pp. 4908–4911, **2003**.

[201] J. Lu, Y. Daia, M. Guo, L. Yu, K. Lai, and B. Huang, "Chemical and optical properties of carbon-doped TiO_2: A density-functional study," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 100, pp. 102–114, **2012**.

[202] Y. Yang, D. Ni, Y. Yao, Y. Zhong, Y. Ma, and J. Yao, "High photocatalytic activity of carbon doped TiO_2 prepared by fast combustion of organic capping ligands," *RSC Adv.*, vol. 5, pp. 93635–93643, **2015**.

[203] S. K. Park, J. Jeong, T. Yun, and J. Bae, "Preparation of Carbon-Doped TiO_2 and Its Application as a Photoelectrodes in Dye-Sensitized Solar Cells.," *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 15, pp. 1529–1532, **2015**.

[204] E. Rockafellow, L. Stewart, and W. Jenks, "Is sulfur-doped TiO_2 an effective visible light photocatalyst for remediation?," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 91, pp. 554–562, **2009**.

[205] H. Natori, K. Kobayashi, and M. Takahashi, "Preparation and photocatalytic property of phosphorus-doped TiO_2 particles.," *J. Oleo Sci.*, vol. 58, pp. 389–394, **2009**.

[206] D.-D. Qin, Q.-H. Wang, J. Chen, C.-H. He, Y. Li, C.-H. Wang, J.-J. Quan, C.-L. Tao, and X.-Q. Lu, "Phosphorus-doped TiO_2 nanotube arrays for visible-light-driven photoelectrochemical water oxidation," *Sustain. Energy Fuels*, vol. 1, pp. 248–253, **2017**.

[207] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, and E. Al., "Visible light photocatalysis in nitrogen

doped titanium oxides," *Science (80-.).*, vol. 293, pp. 269–271, **2001**.

[208] N. Nolan, D. Synnott, M. Seery, S. Hinder, and A. Wassenhaven, "Effect of N-Doping on the Photo-catalytic Activity of Sol-Gel TiO_2," *J. Hazard. Mater.*, vol. 211–212, pp. 88–94, **2012**.

[209] O. Linnik, N. Chorna, N. Smirnova, A. Eremenko, O. Korduban, N. Stefan, C. Ristoscu, G. Socol, M. M. Mihailescu, and I. N., "Pulsed Laser-Deposited TiO_2-based Films: Synthesis, Electronic Structure and Photocatalytic Activity," in *Semiconductor Photocatalysis - Materials, Mechanisms and Applications*, pp. 136–161, **2016**.

[210] H. Feraudy, "Les Plasmas du Système Solaire et de l'Univers," in *Plasmas Froids : Astrophysique-Aérospatial-Environnement-Biologie-Nanomatériaux*, pp. 13–14, **2006**.

[211] J. Tyczkowski, "Cold Plasma – A Promising Tool for the Development of Electrochemical Cells," in *Electrochemical Cells – New Advances in Fundamental Researches and Applications*, pp. 1–35, **2012**.

[212] J. Raimbault, "Introduction à la Physique des Plasmas," Cours de Master 2 de l'Université Paris Sud 11, **2013**.

[213] H. Alfvén and C.-G. Fälthammar, *Cosmical electrodynamics: fundamental principles*, Ouvrage, Oxford University Press, **1963**.

[214] D. Benzeggouta, "Etude de procédés de dépôts de films minces par décharge magnétron fortement ionisée," Thèse de l'Université Paris-Sud, **2008**.

[215] L. In-Sun, K. Jong-Wha, Y. Chang-Joo, P. Sang-Kyu, and H. Yoon-Bong, "Preparation and characterization of TiO_2 thin films by PECVD on Si substrate," *Korean J. Chem. Eng.*, vol. 13, pp. 473–477, **1996**.

[216] J. M. Rax, *Basic Plasma Physics*, 2nd Edition, **2008**.

[217] M. Haacké, "Membranes PECVD à base de a-SiC_xN_y : H pour la séparation de l'hydrogène," Thèse de l'Université de Montpellier, **2015**.

[218] J. J. H. H. Yasuda, M. O. Bumgarner, "Some Aspects of Plasma Polymerization Investigated by Pulsed R.F.Discharge," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 19, pp. 1403–1408, **1975**.

[219] I.-S. Lee, K. Jong-Wha, Y. Chang-Joo, P. Sang-Kyu, and H. Yoon-Bong, "Preparation and Characterization of TiO_2 Thin Films by PECVD on Si substrate," *Korean J. Chem. Eng.*, vol. 13, pp. 473–477, **1996**.

[220] P. McCurdy, L. Sturgess, S. Kohli, and E. Fisher, "Investigation of the PECVD TiO_2-Si (100) interface," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 233, pp. 69–79, **2004**.

[221] A. Borras, J. Cotrino, and A. Gonzalez-Elipe, "Type of Plasmas and Microstructures of

TiO_2 Thin films Prepared by Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 154, pp. 152–157, **2007**.

[222] S. Yamauchi, H. Suzuki, and R. Akutsu, "Plasma-Assisted Chemical Vapor Deposition of Titanium Oxide Layer at Room-Temperature," *J. Cryst. Process Technol.*, vol. 4, pp. 20–26, **2014**.

[223] S. H. Szczepankiewicz, J. A. Moss, and M. R. Hoffmann, "Slow Surface Charge Trapping Kinetics on Irradiated TiO2," *J. Phys. Chem. B*, vol. 106, pp. 2922–2927, **2002**.

[224] D. Cho, H. Min, J. H. Kim, G.-S. Cha, G.-S. Kim, B. H. Kim, and S.-H. Ohk, "Photocatalytic Characteristics of TiO_2 Thin Films Deposited by PECVD," *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 13, pp. 434–437, **2007**.

[225] Y. K. Chae, S. Mori, and M. Suzuki, "Visible-light photocatalytic activity of anatase TiO_2 treated with argon plasma," *Thin Solid Films*, vol. 517, pp. 4260–4263, **2009**.

[226] D. Li, M. Carette, A. Granier, J. P. Landesman, and A. Goullet, "Effect of ion bombardment on the structural and optical properties of TiO2 thin films deposited from oxygen/titanium tetraisopropoxide inductively coupled plasma," *Thin Solid Films*, vol. 589, pp. 783–791, **2015**.

[227] H. Huang, X. Gu, J. Zhou, K. Ji, H. Liu, and Y. Feng, "Photocatalytic degradation of Rhodamine B on TiO2 nanoparticles modified with porphyrin and iron-porphyrin," *Catal. Commun.*, vol. 11, pp. 58–61, **2009**.

[228] S. Aldrich, "Titanium (IV) isopropoxide." Fiche technique, **2017**.

[229] X. Meng, D. Geng, J. Liu, R. Li, and X. Sun, "Controllable synthesis of graphene-based titanium dioxide nanocomposites by atomic layer deposition," *Nanotechnology*, vol. 22, no. 16, p. 165602, **2011**.

[230] ChemSpider, "Tetraisopropoxytitanium (IV)." Fiche technique, **2015**.

[231] A. Brevet, "Les premiers instants de la croissance de films minces d'oxydes métalliques par MOCVD : caractérisation physico-chimique de l'interface film/substrat," Thèse de l'Université de Bourgogne, **2006**.

[232] D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, Édition Daniel Zwillinger, **2006**.

[233] W. M. Haynes, "Ionization Energies of Atoms and Atomic Ions," in *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, pp. 10–203, **2011**.

[234] M. van Hest, J. R. Haartsen, M. van Weert, D. C. Shram, and M. van de Sanden, "Analysis of the expanding thermal argon–oxygen plasma gas phase," *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 12, pp. 539–553, **2003**.

[235] P. Gaucherel and B. Rowe, “Measurement of rates of charge exchange and dissociative recombination reactions in Ar-N_2, Ar-H_2 and Ar-O_2 mixtures,” *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, vol. 25, pp. 211–227, **1977**.

[236] J. B. Hasted, *Physics of Atomic Collisions*, Ouvrage, Édition Butterwoth Washington D.C., **1964**.

[237] A. Fridman, “Dissociation of Ammonia in Non-Equilibrium Plasma: Mechanism of the Process in Low Discharge,” in *Plasma Chemistry*, pp. 337–338, **2008**.

[238] S. Zipper, “Monsanto to Sell Silicon Wafer Firm,” *Electron. News*, pp. 1, **1988**.

[239] T. Abrisa, “Corning® 0211 Microsheet Flexible Thin Glass.” Fiche technique, **2015**.

[240] L. Rossignol, “Disques borosilicatés.” Fiche technique, **2016**.

[241] I. SCHOTT North America, “SCHOTT CoralPor ® Porous Glass Product Information.” Fiche technique, **2013**.

[242] Fuel Cell Earth, “Carbon Cloth CC4 Plain.” Fiche technique, pp. 1, **2018**.

[243] F. Scarpelli, T. Mastropietro, T. Poerio, and N. Godbert, “Mesoporous TiO_2 Thin Films: State of the Art,” in *Titanium Dioxide - Material for a Sustainable Environment*, IntechOpen, pp. 57–80, **2018**.

[244] P. Scherrer, “Determination of the size and internal structure of colloidal particles using X-rays,” *Nachr Ges Wiss Goettingen, Math-Phys K*, vol. 2, pp. 98–100, **1918**.

[245] T. Baudin, “Analyse EBSD Principe et cartographies d’orientations,” *Techniques de l’ingénieur*, vol. 33. pp. 1–17, **2010**.

[246] ThermoNicolet, “Theory of Infrared Spectroscopy Instrumentation.” pp. 1–2, **2002**.

[247] A. Bonneau, “Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR),” *Assoc. des Archéologues du Québec*, **2017**.

[248] M. Dalibart and L. Servant, “Spectroscopie dans l’infrarouge,” *Techniques de l’ingénieur*. pp. 1–26, **2000**.

[249] J. Goldstein, D. E. Newbury, P. Echlin, C. E. Lyman, D. C. Joy, E. Lifshin, L. C. Sawyer, and J. R. Michael, “Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis,” *Springer Verlag*, vol. 10, p. 1983, **1992**.

[250] J. Ruste, “Microscopie électronique à balayage- Principe et équipement,” *Techniques de l’ingénieur*. pp. 865, **2013**.

[251] F. R. Charlot, A. L. Crisci, L. A. Maniguet, F. L. Robaut, and F. R. Roussel-dherbey, “Le point sur la microanalyse X,” *SPECTRA ANALYSE 256*, pp. 22–43, **2007**.

[252] JEOL, *Energy table for EDS analysis*, vol. 100., pp. 14001, **2017**.

[253] V. Rouessac, "Contribution à l'étude microstructurale des couches minces supportées a-SiO_XC_Y:H et autres membranes poreuses," Mémoire HDR, **2007**.

[254] A. Van Der Lee, "Diffusion, diffraction, réflectométrie et fluorescence de rayons-X à la PAC," in *International Year of Crystallography*, pp. 1–35, **2013**.

[255] K. Sing, "The use of nitrogen adsorption for the characterisation of porous materials," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp. 187–188 3–9*, vol. 187–188, pp. 3–9, **2001**.

[256] G. Grévillot, "Traitement d'air chargé en composés organiques volatils par adsorption sur solides microporeux," *Culture-Sciences Chimie*, **2004**.

[257] P. Auger and J. L. Boulmier, *La porosimétrie au mercure et son application aux échantillons de poudres*, Ouvrage, Département Minéralogie Géochimie Analyses, **1986**.

[258] J. Daïan, "Le modèle XDQ," in *Porométrie au mercure*, pp. 1–9, **2007**.

[259] N. Vayer, T. H. Nguyen, D. Grosso, C. Boissiere, M. A. Hillmyer, and C. Sinturel, "Characterization of nanoporous polystyrene thin films by environmental ellipsometric porosimetry," *Macromolecules*, vol. 44, p. 8892, **2011**.

[260] W. Ogieglo, L. Upadhyaya, M. Wessling, A. Nijmeijer, and N. E. Benes, "Effects of time, temperature, and pressure in the vicinity of the glass transition of a swollen polymer," *J. Memb. Sci.*, vol. 464, pp. 80, **2014**.

[261] V. Rouessac, R. Coustel, F. Bosc, J. Durand, and A. Ayral, "Characterisation of mesostructured TiO_2 thin layers by ellipsometric porosimetry," *Thin Solid Films*, vol. 495, p. 232, **2006**.

[262] A. van Der Lee, "Analyse structurale de couches minces par réflectometrie de rayons-X," Présentation de conférence, **2012**.

[263] C. Nordling, E. Sokolowski, and K. Siegbahn, "Evidence of Chemical Shifts of the Inner Electronic Levels in a Metal Relative to Its Oxides (Cu, Cu_2O, CuO," *Ark. Fysic*, vol. 13, pp. 483, **1958**.

[264] E. Sokolowski, C. Nordling, and K. Siegbahn, "Chemical Shift Effect in Inner Electronic Levels of Cu Due to Oxidation," *Phys. Rev.*, vol. 110, pp. 776, **1958**.

[265] L. Douillard, "Spectrométrie de photoélectrons X.", Cours Iramis-CEA, **2003**.

[266] A. Gautam, A. Kshirsagar, R. Biswas, S. Banerjee, and P. Khanna K, "Photodegradation of Organic Dyes Based on Anatase and Rutile TiO_2 Nano-Particles," *R. Soc. Chem. Adv.*, vol. 6, pp. 2746–2759, **2016**.

[267] A. Sclafani, "Comparison of the Photoelectronic and Photocatalytic Activities of Various

Anatase and Rutile Forms of Titania in Pure Liquid Organic Phases and in Aqueous Solutions," *J. Phys. Chem.*, vol. 100, pp. 13655–13661, **1996**.

[268] J. Barbillat, D. Bougeard, G. Buntinx, M. Delhaye, P. Dhamelincourt, and F. Fillaux, "Spectrométrie Raman," *Techniques de l'ingénieur*. pp. 2865, **1999**.

[269] P. Gall Borrut, "Microscope à Force Atomique (AFM)," in *Microscopies à Champs de Force*, Cours, pp. 1–12, **2015**.

[270] G. F. Lothian, *Absorption spectrophotometry*, Ouvrage, Édition Hilger, **1969**.

[271] T. Germer, J. Zwinkels, and B. Tsai, *Spectrophotometry: Accurate Measurement of Optical Properties of Materials*, Ouvrage, 1st Edition, **2014**.

[272] J. Tauc, "Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si," *Mater. Res. Bull.*, vol. 3, pp. 37–46, **1968**.

[273] E. A. Davis and N. F. Mott, "Conduction in non-crystalline systems V. Conductivity, optical absorption and photoconductivity in amorphous semiconductors," *Philos. Mag.*, vol. 22, pp. 903–922, **1970**.

[274] J. B. Jorcin, "Spectroscopie d'Impédance Électrochimique Locale : Caractérisation de la délamination des peintures de la corrosion des alliages Al-Cu," Thèse de l'INP-Université de Toulouse, **2007**.

[275] ApplicationNote, "Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy," *Gamry Instruments*, pp. 1–17, **2010**.

[276] M. Rahul, "Photoelectrochemical (PEC) and Electrical Studies on Tungsten and Molybdenum Heteropolyoxometalate Thin Films," Thèse de l'Université de Shivaji, **2010**.

[277] E. Belgsir, M. Hachkar, Y. Duhirel, G. Juhel, and B. Kokoh, "Initiation aux expériences de voltammétrie," Cours DEA Unviersité de Poitiers, **2000**.

[278] C. Christophe, "Intégration de microcapteurs électrochimiques en technologies 'Silicium et Polymères' pour l'étude du stress oxydant. Application à la biochimie cutanée," Thèse de l'Université Paul Sabatier Toulouse III, **2010**.

[279] T. Kalaivani and P. Anilkumar, "Role of Temperature on the Phase Modification of TiO_2 Nanoparticles Synthesized by the Precipitation Method," *Silicon*, vol. 10, pp. 1679–1686, **2018**.

[280] P.-Y. Li, H.-W. Liu, T.-H. Chen, C.-H. Chang, Y.-S. Lu, and D.-S. Liu, "Characterization of an Amorphous Titanium Oxide Film Deposited onto a Nano-Textured Fluorination Surface," *Materials (Basel).*, vol. 9, pp. 429–440, **2016**.

[281] C. Pecharromán, F. Gracía, J. P. Holgado, M. Ocaña, A. R. González-Elipe, J. Bassas, J.

Santiso, and A. Figueras, "Determination of texture by infrared spectroscopy in titanium oxide–anatase thin films," *J. Appl. Phys.*, vol. 93, p. 4634, **2003**.

[282] S. F. Resende, E. H. M. Nunes, M. Houmard, and W. L. Vasconcelos, "Simple Sol-gel Process to Obtain Silica-coated Anatase Particles With Enhanced TiO_2-SiO_2 Interfacial Area," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 433C, pp. 211–217, **2014**.

[283] W. Zeng, T. Liu, Z. Wang, S. Tsukimoto, M. Saito, and Y. Ikuhara, "Oxygen Adsorption on Anatase TiO_2 (101) and (001) Surfaces from First Principles," *Mater. Trans.*, vol. 51, pp. 171–175, **2010**.

[284] H. Jensen, A. Soloviev, Z. Li, and G. Erik, "XPS and FTIR investigation of the surface properties of different prepared titania nano-powders," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 246, pp. 239–249, **2005**.

[285] J. Long and X. Yongfu, "Different roles of water in secondary organic aerosol formation from toluene and isoprene," *Atmos. Chem. Phys.*, vol. 18, pp. 8137–8154, **2018**.

[286] M. C. Mathpal, P. Kumar, A. K. Tripathi, R. Balasubramaniyan, M. K. Singh, J. S. Chung, and A. Agarwala, "Facile deposition and plasmonic resonance of Ag–Au nanoparticles in titania thin film," *New J. Chem.*, vol. 39, pp. 6522–6530, **2015**.

[287] M. Fernandez Garcia, C. Belver, J. Hanson, X. Wang, and J. Rodriguez, "Anatase-TiO_2 Nanomaterials: Analysis of Key Parameters Controlling Crystallization," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 129, pp. 13604–13612, **2007**.

[288] T. . Huyen, H. Kosslick, I. Farook, A. Schulz, U. Bentrup, T. Vuong, N. Liem, and C. Fischer, "Photocatalytic Performance of Highly Active Brookite in the Degradation of Hazardous Organic Compounds Compared to Anatase and Rutile," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 200, pp. 647–658, **2017**.

[289] D. M. Savory, "ATR-IR Spectroscopic Studies of Trapped Electrons in Titanium Dioxide," Thèse de l'Université d'Otago, **2014**.

[290] S. Nosheen, F. Galasso, and S. Suib, "Role of Ti-O bonds in phase transitions of TiO_2," *Langmuir*, vol. 25, pp. 7623–7630, **2009**.

[291] S. Ratzsch, E.-B. Kley, A. Tünnermann, and A. Szeghalmi, "Influence of the oxygen plasma parameters on the atomic layer deposition of titanium dioxide," *Nanotechnology*, vol. 26, p. 24003, **2015**.

[292] S. Kimiagar and M. Mohammadizadeh Reza, "N-doped TiO_2 nanothin films: photocatalytic and hydrophilicity properties," *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, vol. 61, pp. 1–5, **2013**.

[293] R. Valencia-Alvarado, A. de la Piedad-Beneitez, R. López-Callejas, B. G. R.- Méndez, A. Mercado-Cabrera, R. Peña-Eguiluz, A. E. Muñoz-Castro, and J. M. de la Rosa-Vázquez,

"Sequential Processes to Produce N-TiO_2 Films Through RF Plasmas," *MATEC Web Conf.*, vol. 67, pp. 1–9, **2016**.

[294] J. Vlassak, *Thin Film Mechanics*, Ouvrage, Université de Harvard, **2004**.

[295] K. Aite, R. Koekoek, J. Holleman, and J. Middelhoek, "Characterization of intrinsic stresses of PECVD silicon nitride films deposited in a hot-wall reactor," *J. Phys.*, vol. 50, pp. 323–331, **1989**.

[296] K.Aite, J.Holleman, J. Middelhoek, and R. Koekoek, "The relationship between intrinsic stress of silicon nitride films and ion generation in a 50 kHz RF discharge," in *MRS Fall Meeting*, pp. 130, **1988**.

[297] M. T. Swihart, M. D. Allendorf, and M. Meyyappan, *Fundamental Gas-Phase and Surface Chemistry of Vapor-Phase Deposition II and Process Control, Diagnostics and Modeling in Semiconductor Manufacturing IV*, **2001**.

[298] A. V. Novak and V. R. Novak, "Evolution of morphology of surface during film growth of polycrystalline silicon with hemispherical grains," *Tech. Phys. Lett.*, vol. 40, pp. 549–552, **2014**.

[299] P. Y. Zheng, T. Zhou, B. J. Engler, J. S. Chawla, R. Hull, and D. Gall, "Surface roughness dependence of the electrical resistivity of W(001) layers," *J. Appl. Phys.*, vol. 122, pp. 095304, **2017**.

[300] Y. Du, A. Kumar, H. Pan, K. Zeng, S. Wang, P. Yang, and A. T. S. Wee, "The resistive switching in TiO_2 films studied by conductive atomic force microscopy and Kelvin probe force microscopy," *AIP Adv.*, vol. 3, pp. 082107 (1-8), **2013**.

[301] A. V. Novak and V. R. Novak, "Roughness of amorphous, polycrystalline and hemispherical-grained silicon films," *Tech. Phys. Lett.*, vol. 39, no. 10, pp. 858–861, **2013**.

[302] D. Wang, L. Jia, X. Wu, L. Lu, and A. Xu, "One-step hydrothermal synthesis of N-doped TiO_2/C nanocomposites with high visible light photocatalytic activity.," *Nanoscale*, vol. 4, pp. 572–584, **2012**.

[303] K. Yanagisawa and J. Ovenstone, "Crystallization of Anatase from Amorphous Titania Using the Hydrothermal Technique: Effects of Starting Material and Temperature," *J. Phys. Chem. B*, vol. 103, pp. 7781–7787, **1999**.

[304] B. Prasai, B. Cai, M. K. Underwood, J. P. Lewis, and D. A. Drabold, "Properties of amorphous and crystalline titanium dioxide from first principles," *J. Mater. Sci.*, vol. 47, pp. 7515, **2012**.

[305] M. W. Barsoum, C. J. Rawn, T. El-Raghy, A. T. Procopio, W. D. Porter, H. Wang, and C. R. Hubbard, "Thermal properties of Ti4AlN3," *J. Appl. Phys.*, vol. 87, pp. 8407, **2000**.

[306] N. Saha and H. Tompkins, "Titanium nitride oxidation chemistry: An x- ray photoelectron spectroscopy study," *J. Appl. Phys.*, vol. 72, pp. 3072–3079, **1992**.

[307] L. S. Yuan, N. S. H. Razali, and H. Nur, "Fine-tuning the local structure and catalytic activity of titanium-amine functionalized silica in oxidation of limonene by aqueous hydrogen peroxide," *Catal. Commun.*, vol. 20, pp. 85–88, **2012**.

[308] B. Buchholcza, H. Haspel, A. Oszkób, A. Kukoveczac, and Z. Kónya, "Titania nanotube stabilized BiOCl nanoparticles in visible-light photocatalysis," *RSC Adv.*, vol. 7, pp. 16410–16422, **2017**.

[309] R. Quesada-Cabrera, C. Sotelo-Vázquez, M. Quesada-González, E. P. Melián, N. Chadwick, and I. P. Parkin, "On the apparent visible-light and enhanced UV-light photocatalytic activity of nitrogen-doped TiO_2 thin films," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 333, pp. 49–55, **2017**.

[310] M. Muhibbullah and A. Abdel Haleem, "Estimation of the Open Circuit Voltage of a pn Junction Based on Photo-electrochemical Measurements," *Trans. Mater. Res. Soc. Japan*, vol. 40, pp. 247–252, **2015**.

[311] M. Muhibbullah, M. Golam Mowla Choudhury, and S. M. Mominuzzaman, "An equation of the width of the depletion layer for a step heterojunction," *Trans. Mater. Res. Soc. Japan*, vol. 37, pp. 405–408, **2012**.

[312] H. Li, X. Wang, Q. Wei, X. Liu, Z. Qian, and B. Hou, "Enhanced photocathodic protection performance of Ag/graphene/TiO_2 composite for 304SS under visible light," *Nanotechnology*, vol. 28, pp. 1–31, **2017**.

[313] H. Jie, W. Song-Tao, C. Xiao-Li, C. Zhen-Wei, Y. Xi-Liang, and Z. Zhuang-Jian, "Photoelectrochemical Characteristics of Nano-Titanium Dioxide Thin Films Prepared by RF Magnetron Sputtering," *Acta Physico-Chimica Sin.*, vol. 20, pp. 1191–1195, **2004**.

[314] E. J. Kelly, "Anodic Dissolution and Passivation of Titanium in Acidic Media (Chloride Solutions)," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 126, pp. 2064, **1979**.

[315] L. K. Preethi, R. P. Antony, T. Mathews, L. Walczak, and C. S. Gopinath, "A Study on Doped Heterojunctions in TiO_2 Nanotubes: An Efficient Photocatalyst for Solar Water Splitting," *Sci. Rep.*, vol. 7, no. 1, pp. 1–15, **2017**.

[316] W. Xie, R. Li, and Q. Xu, "Enhanced photocatalytic activity of Se-doped TiO_2 under visible light irradiation," *Sci. Rep.*, vol. 8, pp. 8752, **2018**.

[317] S. Hoang, S. Guo, N. T. Hahn, A. J. Bard, and C. B. Mullins, "Visible Light Driven Photoelectrochemical Water Oxidation on Nitrogen-Modified TiO_2 Nanowires," *Nano*

Lett., vol. 12, pp. 26–32, **2012**.

[318] E. M. Samsudin, S. B. A. Hamid, J. C. Juan, W. J. Basirun, A. E. Kandjani, and S. K. Bhargava, "Controlled nitrogen insertion in titanium dioxide for optimal photocatalytic degradation of atrazine," *RSC Adv.*, vol. 5, pp. 44041–44052, **2015**.

[319] S. Roy and G. G. Botte, "Perovskite solar cell for photocatalytic water splitting with a TiO_2 /Co-doped hematite electron transport bilayer," *RSC Adv.*, vol. 8, pp. 5388–5394, **2018**.

[320] Z. Wang, X. Li, H. Ling, C. K. Tan, L. P. Yeo, A. C. Grimsdale, and A. Tok, "3D FTO/FTO-Nanocrystal/TiO_2 Composite Inverse Opal Photoanode for Efficient Photoelectrochemical Water Splitting," *Small*, vol. 14, pp. 1800395, **2018**.

[321] P. Plonczak, A. Bieberle-Hutter, M. S. Ogaard, T. Ryll, J. Martynzuk, P. V. Hendrisken, and L. J. Gauckler, "Tailoring of $La_xSr_{1-x}Co_yFe_{1-y}O_{3-\delta}$ nanostructure by pulsed laser deposition," *Adv. Funtional Mater.*, vol. 21, pp. 2764–2775, **2011**.

[322] U. P. Muecke, D. Beckel, A. Bieberle-Hutter, S. Graf, A. Infortuna, P. Muller, J. L. Rupp, J. Schneider, and L. J. Gauckler, "Micro solid oxide fuel cells on glass ceramic substrates," *Adv. Funtional Mater.*, vol. 18, pp. 3158–3168, **2008**.

[323] C. He, S. Desai, G. Brown, and S. Bolepalli, "PEM Fuel Cell Catalysts: Cost, Performance, and Durability," *Electrochem. Soc. Interface*, vol. 14, pp. 41–44, **2005**.

[324] A. Caillard, P. Brault, J. Mathias, C. Charles, R. Boswell, and T. Sauvage, "Deposition and diffusion of platinum nanoparticles in porous carbon assisted by plasma sputtering," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 200, pp. 391–394, **2005**.

[325] P. Brault, C. Josserand, J. M. Bauchire, A. Caillard, C. Charles, and R. Boswell, "Anomalous Diffusion Mediated by Atom Deposition into a Porous Substrate," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 102, pp. 1–4, **2009**.

[326] P. Brault, A. Caillard, S. Baranton, M. Mougenot, S. Cuynet, and C. Coutanceau, "One-step synthesis and chemical characterization of Pt/C nanowire composites by plasma sputtering," *ChemSusChem*, vol. 6, pp. 1168–1171, **2013**.

[327] Y. Zhou, K. Neyerlin, T. S. Olson, S. Pylypenko, J. Bult, H. N. Dihn, T. Gennet, Z. Shao, and R. O'hayre, "Enhancement of Pt and Pt-Alloy Fuel Cell Catalyst Activity and Durability via Nitrogen-Modified Carbon Supports," *Energy Environ. Sci.*, vol. 3, pp. 1437–1446, **2010**.

[328] L. Xie, P. Brault, C. Coutanceau, J. M. Bauchire, A. Caillard, S. Baranton, J. Berndt, and E. C. Neyts, "Efficient amorphous platinum catalyst cluster growth on porous carbon : A combined molecular dynamics and experimental study," *Appl. Catal. B Environ. B Environ.*, vol. 162, no. 21–26, **2015**.

[329] L. Petrick, "Pt Nanophase supported catalysts and electrode systems for water electrolysis," Thèse de l'Université de Western Cape, **2008**.

[330] A. J. Feichtinger, A. Lammer, and M. Riess, "Platinum, the view from South Africa," in *Mining Energy*, pp. 91–95, **1988**.

[331] P. Blazy and E.-A. Jdid, "Métallurgie des platinoïdes - Minerais et procédés," *Techniques de l'ingénieur*. pp. 1–20, **2003**.

[332] K. Burak Ucer, "Sputtering," in *Thin Film Fabrication*, pp. 1–23, **2010**.

[333] C. Hood, "Coating Methods for Use with the Platinum Metals," *Platin. Met. Rev.*, vol. 20, pp. 48–52, **1976**.

[334] T. Hyde, "Crystallite Size Analysis of Supported Platinum Catalysts by XRD," *Platin. Met. Rev.*, vol. 52, pp. 129–130, **2008**.

[335] A. Ennajdaoui, "Optimisation des conditions de synthèse par CVD plasma de membranes conductrices de protons pour piles à combustible," Thèse de l'Université d'Orléans, **2009**.

[336] R. LaCroix, J.-P. Guerlet, and J.-L. Vignes, "Platine et Platinoïdes," *Encyclopædia Universalis*. pp. 1–5, 2018.

[337] B. Ergul, M. Begum, N. N. Kariuki, D. J. Myers, and T. Karabacak, "Oxygen Reduction Reaction Activity of Platinum Thin Films with Different Densities," *ECS Trans.*, vol. 80, pp. 847–852, 2017.

[338] K. Mauritz and R. Moore, "Sate of Understanding Nafion," *Chem. Rev.*, vol. 104, pp. 4535–4585, **2004**.

[339] X. Zhang and Y. Ding, "Thickness-dependent structural and transport behaviors in the platinum–Nafion interface: a molecular dynamics investigation," *RSC Adv.*, vol. 4, pp. 44214–44222, **2014**.

[340] Q. A. Acton, "Electrochemical Research," in *Issues in Specialized Chemical and Chemistry Topics: 2012 Edition*, 2012, pp. 83–84, **2012**.

[341] D. Caldwell, "Production of Chlorine," in *Comprehensive Treatise of Electrochemistry: Electrochemical Processing*, pp. 135–137, **2013**.

[342] W. Mabrouk, "Synthèse et caractérisations de nouvelles membranes protoniques. Applications en pile à combustible échangeuses de protons", Thèse de la Faculté des Sciences de Tunis et du Cnam Rhônes-Alpes, **2012**.

[343] H. Ben Attia, "Elaboration et caractérisation des membranes à base de Nafion®/H_3 et Nafion®/H_1 pour les piles à combustible," **2013**.

[344] C. Wang, D. W. Shin, S. Y. Lee, N. R. Kang, G. P. Robertson, Y. M. Lee, and M. D. Guiver,

"A clustered sulfonated poly(ether sulfone) based on a new fluorene-based bisphenol monomer," *J. Mater. Chem.*, vol. 22, pp. 25093–25101, **2012**.[345] M. S. Çögenli, S. Mukerjee, and A. B. Yurtcan, "Membrane Electrode Assembly with Ultra Low Platinum Loading for Cathode Electrode of PEM Fuel Cell by Using Sputter Deposition," *Fuel Cells*, vol. 2, pp. 288–297, **2015**.

[346] H. Liang, H. Su, B. G. Pollet, V. Linkov, and S. Pasupathi, "Membrane electrode assembly with enhanced platinum utilization for high temperature proton exchange membrane fuel cell prepared by catalyst coating membrane method," *J. Power Sources*, vol. 266, pp. 107–113, **2014**.

Liste des contributions scientifiques

Cette partie expose un résumé de toutes les contributions de type communications orales, posters, journées doctorales, séminaires et organisation d'évènements scientifiques menées conjointement au travail de thèse. Les productions scientifiques issues des travaux du projet sont de même listées.

Doctoriales® de Sète (Mars 2016) : organisées par le Collège Doctoral du Languedoc Roussillon. Premier prix du meilleur projet innovant 'Tap-E, fini les prises de têtes' consistant en l'invention et la commercialisation d'un clavier piézoélectrique pouvant recharger la batterie des ordinateurs portables en tapant sur celui-ci.
Projet présenté par l'équipe (L. Youssef, E. Soteras, B. Briou, K. Kossi, P.A. Wasner, C. Bouvet) en mai 2016 devant la SATT AxLR (Accélération du Transfert de Technologies) du Campus Saint-Priest (Montpellier) pour évaluation par des spécialistes en gestion et économie.

Journée des doctorants de l'IEM (Mai 2016) : organisée par l'Association des Doctorants 2A3M. Communication orale 'Développement par PECVD de couches minces TiO_2 multifonctionnelles pour la photo-électrolyse de l'eau par voie solaire' et participation à un poster présenté par A.J. Kinfack Leoga 'Development by PECVD process of proton conducting membranes for hydrogen production by water splitting'.

Conférence internationale SPEA9-9th European Meeting on Solar Chemistry and Photocatalysis: Environmental Applications (Juin 2016) : organisée à Strasbourg, France. Poster intitulé 'Innovative N-doped TiO_2 photo-catalytic layer integrated in a plasma multi-layered system for Hydrogen generation by solar energy'.

26ème Journée de Chimie Grand Sud-Ouest GSO (novembre 2016) : organisée par la Société Chimique de France (SCF) à Bordeaux, France. Communication orale 'Développement par procédé PECVD-Basse Fréquence de films minces de TiO_2 dopés à l'azote pour la photo-oxydation de l'eau sous lumière solaire'.

12èmes Journées de l'École Doctorale Sciences Chimiques Balard (décembre 2016) : organisée par la direction de l'École Doctorale (SCB) à Montpellier, France. Présentation orale du retour des Doctoriales® de Sète avec l'équipe le 5 décembre 2016 (Journée de rentrée EDSCB) et

communication orale ‘Développement par procédé PECVD-Basse Fréquence de films minces de TiO_2 dopés à l’azote pour la photo-oxydation de l’eau sous lumière solaire’ le 6 décembre 2016 à l’Institut de Botanique.

Journée des doctorants de l’IEM (Mai 2017) : organisée par l’Association des Doctorants IEM-YCN (Young Chemists Network) déclarée officiellement à la préfecture de Montpellier en 2017 (dont j’étais membre actif d’octobre 2016 à octobre 2017).
Communication orale ‘Development by Low-Frequency Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD) process of N-doped TiO_2 and Plasma sputtering Pt-C Thin Films for Water splitting by Solar Energy and their integration in a Standard Photo-electrochemical cell for Hydrogen Generation’ présentée en anglais au cours de la journée.

Conférence internationale European Materials Research Society (Mai 2017) : organisée à Strasbourg, France. Communication orale ‘Development by Low-Frequency Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD) process of Nitrogen-doped TiO_2 Thin Films for Water Photo-oxidation by Solar Energy and their integration in a Standard Photo-electrochemical cell for Hydrogen Generation’ présentée en anglais dans le symposium ‘Photocatalytic Materials for Energy and Environment’.

Journées des Carburants Solaires (Mai-Juin 2017) : organisées à Autrans, Rhônes-Alpes, France par le Groupe de Recherche Franco-européen (GDR-Solar Fuels).
Communication orale ‘Development by Low-Frequency Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD) process of Nitrogen-doped TiO_2 Thin Films for Water Photo-oxidation by Solar Energy and their integration in a Standard Photo-electrochemical cell for Hydrogen Generation’. Présentation de 2 posters : un scientifique spécifique au projet de thèse sous le titre ‘Innovative N-doped TiO_2 photocatalytic and Pt/E-Tek® layers integrated in a plasma multi-layered system for Hydrogen production from water by solar energy’ et un poster général représentatif de l’équipe et de ses travaux.

Forum Doctoral de Beyrouth (septembre 2017) : organisé par la direction de l’École Doctorale Sciences et Technologies (EDST) à Beyrouth, Liban. Présentation d’un poster intitulé ‘Development by Plasma processes of Membrane-Electrodes multilayered Assemblies for Hydrogen generation and separation by solar energy’.

Journées de l'École Doctorale Sciences Chimiques Balard (décembre 2017) : organisées par le Pôle Chimie Balard à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier. Présentation d'un poster récapitulatif des travaux de thèse sous le titre 'Development by Low-Frequency PECVD process of Nitrogen-doped TiO_2 Thin Films for Water Photooxidation by Solar Energy'.

Forum Doctoral de Beyrouth (mai 2018) : organisé par la direction de l'École Doctorale Sciences et Technologies (EDST) à Beyrouth, Liban. Présentation orale intitulée 'Développement par procédé plasma de films minces de TiO_2 dopés à l'azote pour la génération d'hydrogène par photo-électrolyse de l'eau sous lumière solaire'.

***Publication scientifique parue dans le journal 'Journal of European Ceramic Society' (en mai 2017) intitulée 'Optimization of N-doped TiO_2 multifunctional thin layers by low frequency PECVD process'** (par *L. Youssef, A.J. Kinfack Leoga, S. Roualdès, J. Bassil, M. Zakhour, V. Rouessac, A. Ayral, M. Nakhl*).

***Publication scientifique parue dans le journal 'Journal of Applied Electrochemistry' intitulée 'Effect of plasma power on the semiconducting behavior of low frequency PECVD TiO_2 and Nitrogen doped TiO_2 anodic thin coatings: photo-electrochemical studies in a single compartment cell for Hydrogen generation by solar water splitting'** (par *L. Youssef, S. Roualdès, J. Bassil, M. Zakhour, V. Rouessac, C. Lamy, M. Nakhl*).

***Article pédagogique classé niveau supérieur (recherche par *L. Youssef*) intitulé 'TiO_2, une céramique semi-conductrice d'avenir' dans la section Chimie du journal CultureSciences (octobre 2017).** Article adapté par Dr. Olivier Durupthy (UPMC, Sorbonne Universités-Paris) et publié par Claire Vilain, professeur agrégée à l'École Normale Supérieure-Montrouge et responsable éditoriale du site CultureSciences-Chimie.

***Animation d'ateliers plasmas froids (PECVD basses et radiofréquences, Pulvérisation cathodique)** au cours des visites d'étudiants du lycée, du master chimie de l'Université de Montpellier et de l'école d'ingénieur chimiste de Montpellier (ENSCM).

Résumé de la thèse

Le couplage direct de la séparation et de la photo-catalyse en utilisant des membranes à base de dioxyde de titane, est une approche intéressante habituellement appliquée dans les dispositifs de traitement de l'eau, et récemment envisagée pour d'autres applications, telle que la production d'hydrogène par photo-électrolyse de l'eau. En effet, le dioxyde de titane (TiO_2) est bien connu pour ses propriétés photo-catalytiques. En outre, s'il est immobilisé sur support membranaire plutôt qu'utilisé en suspension, son intégration en procédé de séparation est facilitée, sans compter les gains apportés au procédé en termes de compacité, d'intégrité et de capacité séparative. Pour une telle application, des cellules originales sous forme de multicouches sont requises. Certains systèmes sont décrits dans la littérature mais aucun d'entre eux n'est réellement intégré (c'est-à-dire basé sur une géométrie de type multicouche micro-architecturée), ni formé de couches minces obtenus par procédés plasma. Or les procédés plasma sont généralement compétitifs pour l'obtention de systèmes multicouches de hautes intégrité et compacité. Dans le cadre de récents travaux menés à l'IEM, différents types de couches minces ont été préparés par PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition), à savoir des films de TiO_2 connus pour leurs propriétés photo-catalytiques et des membranes phosphoniques de conduction protonique avérée. En outre, des films minces de platine efficaces pour la réduction catalytique des protons en hydrogène peuvent être également déposés par un autre procédé plasma, la pulvérisation cathodique. Au cours de ce travail de thèse, des films de TiO_2 obtenus par PECVD Basse Fréquence sont optimisés en termes d'activité photo-catalytique et de propriétés séparatives; cette optimisation, qui concerne le dopage à l'azote du TiO_2 (permettant le déplacement de la bande interdite de la région UV vers la région visible), est le premier objectif de ce projet de thèse. Les films minces sont caractérisés du point de vue de leurs propriétés structurales et fonctionnelles. Le second objectif de la thèse est de montrer l'intérêt de ces films de TiO_2 dans la production/séparation d'hydrogène par voie solaire. Dans ce but, la photo-activité des films dans le noir, sous UV et sous visible est étudiée dans une cellule mono-compartiment où les deux électrodes baignent dans un électrolyte liquide. Des études électrochimiques plus poussées en présence d'une membrane électrolyte commerciale et d'une cathode de platine (dont les caractérisations en propre sont portées en annexes de ce travail), sont aussi abordées. Le dernier objectif de cette thèse est le transfert de la technologie des procédés plasma de l'Institut Européen des Membranes de l'Université de Montpellier vers le Laboratoire Chimie-Physique des Matériaux de l'Université Libanaise. Les détails de l'installation du réacteur au Liban font l'objet du dernier chapitre de la thèse ainsi que les résultats des premiers tests de dépôt sur la base de conditions opératoires précédemment optimisées à l'Institut Européen des Membranes.

Mots clés : Procédés plasmas, hydrogène, production, séparation, solaire, photo-électrolyse, TiO_2, dopage à l'azote, eau, intégration, cellules photo-électrochimiques, transfert technologique.

Thesis summary

Direct coupling of separation and photo-catalysis using membranes based on titanium dioxide, is an interesting approach usually applied in water treatment devices, and recently considered for other applications, such as hydrogen production by water photo-electrolysis. Indeed, titanium dioxide (TiO_2) is well-known for its photo-catalytic properties. In addition, if it is immobilized on membrane supports rather than used in suspensions, its integration in the separation process is facilitated and some advantages of the process in terms of compactness, integrity and separation capacity are provided. For such an application, original multilayered cells are required. Some systems are described in the literature but none of them is truly integrated (that is to say based on a micro-architecture geometry of multi-layer type) or formed of thin layers obtained by plasma processes. Now plasma processes are generally competitive for obtaining multilayered systems with high integrity and compactness. As part of recent works at IEM, various types of thin films were prepared by PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) to include TiO_2 films known for their photo-catalytic properties and phosphonic acid membranes with average protons conductivity. In addition, effective platinum thin films for the protons catalytic reduction into hydrogen could also be deposited by another plasma process, sputtering. In this work, TiO_2 films obtained by Low Frequency PECVD are optimized in terms of photo-catalytic activity and separation properties; this optimization, regarding the nitrogen doping of TiO_2 (for the band gap shifting from the UV region to the visible region), is the first objective of this thesis project. The thin films structural and functional properties are characterized.
The second aim of this thesis is to demonstrate the competitiveness of these films for the Hydrogen production/separation by solar energy. To this end, the layers photo-response has been tested in the dark, under UV and under visible light in a mono-compartment cell where both electrodes are immersed in a liquid electrolyte. Further studies integrating the TiO_2 layers in contact with a commercial electrolyte membrane and a platinum counter-electrode (whose characterizations are presented in annexes), are also performed. The last aim of this work is the plasma technological transfer from the European Membrane Institute of University of Montpellier to the Laboratory of Physical Chemistry of Materials of Lebanese University. The installation and configuration details are presented in the last chapter as well as the results of the first depositions based on operating conditions optimized at European Membrane Institute yet.

Keywords: Plasma processes, hydrogen, production, separation, solar, photo-electrolysis, TiO_2, nitrogen doping, water, integration, photo-electrochemical cells, technological transfer.