



AVERTISSEMENT

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

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

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

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

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

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

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

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE
Ecole des Mines de Nancy
Ecole doctorale « Energie, Mécanique, Matériaux » (ED 409)
LABORATOIRE DE SCIENCE ET GENIE DES SURFACES – UMR 7570

Etude des relations entre les propriétés physicochimiques et photocatalytiques de revêtements nanostructurés de dioxyde de titane synthétisés par pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive

THÈSE
présentée par

Eric AUBRY

devant l'Institut National Polytechnique de Lorraine
pour l'obtention du titre de

DOCTEUR DE L'I.N.P.L.
Spécialité : Science et Ingénierie des Matériaux

Soutenue publiquement le 14 décembre 2007 devant la commission d'examen :

Président : **M. Pierre PICHAT** Directeur de Recherche
Laboratoire Ingénierie et Fonctionnalisation des Surfaces, Lyon

Rapporteurs : **M. Francis MAURY** Directeur de Recherche
Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des MATériaux, Toulouse

M. Nicolas MARTIN Maître de Conférences
Laboratoire de Microanalyse des Surfaces, Besançon

Examineurs : **M. Nouari CHAOUI** Maître de Conférences
Laboratoire de Spectrométrie de Masse et de Chimie Laser, Metz

M. Alain BILLARD Professeur
Laboratoire d'Etudes et de Recherches sur les Matériaux, les Procédés et les Surfaces, Belfort-Montbéliard

M^{lle} Valérie DEMANGE Chargée de Recherche
Laboratoire de Science et Génie des Surfaces, Nancy

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE
Ecole des Mines de Nancy
Ecole doctorale « Energie, Mécanique, Matériaux » (ED 409)
LABORATOIRE DE SCIENCE ET GENIE DES SURFACES – UMR 7570

Etude des relations entre les propriétés physicochimiques et photocatalytiques de revêtements nanostructurés de dioxyde de titane synthétisés par pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive

THÈSE
présentée par

Eric AUBRY

devant l'Institut National Polytechnique de Lorraine
pour l'obtention du titre de

DOCTEUR DE L'I.N.P.L.
Spécialité : Science et Ingénierie des Matériaux

Soutenue publiquement le 14 décembre 2007 devant la commission d'examen :

Président : **M. Pierre PICHAT** Directeur de Recherche
Laboratoire Ingénierie et Fonctionnalisation des Surfaces, Lyon

Rapporteurs : **M. Francis MAURY** Directeur de Recherche
Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des MATériaux, Toulouse

M. Nicolas MARTIN Maître de Conférences
Laboratoire de Microanalyse des Surfaces, Besançon

Examineurs : **M. Nouari CHAOUI** Maître de Conférences
Laboratoire de Spectrométrie de Masse et de Chimie Laser, Metz

M. Alain BILLARD Professeur
Laboratoire d'Etudes et de Recherches sur les Matériaux, les Procédés et les Surfaces, Belfort-Montbéliard

M^{lle} Valérie DEMANGE Chargée de Recherche
Laboratoire de Science et Génie des Surfaces, Nancy

Remerciements

Cette étude a été réalisée au Laboratoire de Science et Génie des Surfaces de l'Ecole des Mines de Nancy, dirigé par Messieurs H. Michel puis J.-P. Bauer auxquels j'exprime ma gratitude pour m'avoir accueilli et fait confiance suite au départ de mon directeur de thèse.

Je tiens à remercier Monsieur P. Pichat, Directeur de Recherche au Laboratoire d'Ingénierie et Fonctionnalisation des Surfaces, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider le jury de cette thèse.

Que Messieurs F. Maury, Directeur de Recherche au Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux, et N. Martin, Maître de Conférences au Laboratoire de Microanalyse des Surfaces, trouvent ici l'expression de mes plus vifs remerciements pour le temps consacré à la correction de ce manuscrit en acceptant d'en être les rapporteurs.

Je remercie également Monsieur N. Chaoui, Maître de Conférences au Laboratoire de Spectrométrie de Masse et de Chimie Laser, pour avoir accepté de prendre part au jury et pour la collaboration active qui fût menée au cours de ces trois années.

Je souhaite adresser mes plus sincères remerciements à Alain Billard, Professeur au Laboratoire d'Etudes et de Recherches sur les Matériaux, les Procédés et les Surfaces, pour ses conseils, nos échanges, sa vision d'esprit et pour m'avoir accueilli dans son équipe lors de mon stage de DEA et par la suite en thèse.

Ces remerciements s'adressent également à Valérie Demange, Chargée de Recherche au Laboratoire de Science et Génie des Surfaces, qui fût d'une aide précieuse à travers ses commentaires et sa rigueur.

Je remercie également Messieurs D. Robert et M. N. Ghazzal du Laboratoire de Chimie et Applications, S. Weber et P. Miska du Laboratoire de Physique des Matériaux, pour les analyses de photocatalyse, de SNMS et d'AFM, ainsi que les membres du laboratoire qui ont pu participer de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Quant aux ex et actuels membres de la PVD TEAM (Fred P, Nounours, squal, Wise, Le maillon faible, Jeff et Dave) et aux thésards (Laure, Côffret, Nico, Aurore, Noura et Oliver), je les remercie pour les bonnes rigolades et leurs conseils.

Enfin, à la famille (mes parents, mes sœurs et la nouvelle génération) et aux potes (Jeff, Coco, Fred, Caz et Manue) qui me supportent déjà depuis tant d'années, un grand merci, pour leur soutien...

SOMMAIRE

Introduction générale.....	3
1 Propriétés photo-induites de films de dioxyde de titane	7
1.1 Introduction	7
1.2 La photocatalyse hétérogène	8
1.2.1 La réaction catalytique photo-assistée.....	8
1.2.1.1 Mécanismes réactionnels.....	8
1.2.1.2 Paramètres cinétiques	11
1.2.2 Rappels de physique des semi-conducteurs	13
1.2.2.1 Modèle de bande d'énergie	13
1.2.2.2 Densité de porteurs de charge à l'équilibre.....	14
1.2.2.3 Phénomène de transport de charges	16
1.2.2.4 Recombinaison des porteurs de charge.....	17
1.2.3 Approche thermodynamique de la photocatalyse	17
1.2.3.1 Concept du niveau de Fermi.....	17
1.2.3.2 Interface solide/liquide :.....	18
1.2.3.3 Excitation photonique (semi-conducteur hors-équilibre)	19
1.2.4 Choix du catalyseur : le dioxyde de titane.....	22
1.3 La superhydrophilie.....	24
1.3.1 Aspect théorique	24
1.3.2 Un phénomène de surface	24
1.4 Méthodes expérimentales de caractérisation de l'activité photocatalytique ...	26
1.4.1 Estimation qualitative de l'activité photocatalytique.....	27
1.4.2 Développement d'un photoréacteur	28
1.4.3 Etalonnage et validation du photoréacteur	30
1.5 Conclusions.....	32
1.6 Références bibliographiques	33

2 Genèse de revêtements céramiques par pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive.....	37
2.1 <i>Introduction</i>	37
2.2 <i>Synthèse par pulvérisation cathodique magnétron</i>	38
2.2.1 Principe général	38
2.2.2 Création d'une source de vapeur métallique	40
2.2.2.1 <i>Le mécanisme de pulvérisation</i>	40
2.2.2.2 <i>Distributions énergétique et spatiale des espèces éjectées</i>	42
2.2.3 Transport en phase gazeuse	42
2.2.4 Condensation de la vapeur sur le substrat	44
2.2.4.1 <i>Germination et croissance des films</i>	44
2.2.4.2 <i>Microstructure des revêtements</i>	46
2.3 <i>La pulvérisation réactive</i>	48
2.3.1 Approche phénoménologique	48
2.3.2 Empoisonnement différentiel d'une cathode magnétron	49
2.3.3 Effet de la vitesse de pompage	50
2.3.4 Effet du courant ionique appliqué à la cible	51
2.4 <i>Etat de l'art sur la synthèse de revêtements de TiO₂ à propriétés photo-induites par pulvérisation réactive</i>	52
2.4.1 Influence des paramètres de synthèse sur les propriétés photocatalytiques	52
2.4.1.1 <i>Structure cristallographique</i>	52
2.4.1.2 <i>Pression totale ou débit d'argon</i>	52
2.4.1.3 <i>Température de substrat</i>	53
2.4.1.4 <i>Température du post-recuit</i>	53
2.4.1.5 <i>Pression partielle d'oxygène</i>	54
2.4.1.6 <i>Épaisseur des revêtements de TiO₂</i>	54
2.4.1.7 <i>Nature du substrat : empoisonnement du catalyseur</i>	54
2.4.1.8 <i>Récapitulatifs des conditions de synthèse</i>	55
2.4.2 Propriétés hydrophiles de revêtements de TiO₂ élaborés par pulvérisation	55
2.5 <i>Conclusions</i>	57
2.6 <i>Références bibliographiques</i>	58

3 Etude et optimisation des conditions d'élaboration à haute pression de revêtements de TiO₂ 65

<i>3.1 Introduction</i>	65
<i>3.2 Dispositif expérimental</i>	66
3.2.1 Présentation du réacteur de pulvérisation	66
3.2.2 Homogénéité en épaisseur : conception d'un porte-substrat rotatif.....	66
3.2.3 Comportement de la décharge	68
<i>3.3 Empoisonnement du catalyseur</i>	71
3.3.1 Conditions d'élaboration des films de TiO ₂ déposés sur verre	71
3.3.2 Caractérisation des couches de TiO ₂	72
3.3.3 Propriétés photocatalytiques	80
3.3.4 Annihilation de l'empoisonnement par intercalation d'une barrière de diffusion.....	81
<i>3.4 Géométrie du dispositif : gradient de propriétés</i>	87
3.4.1 Introduction	87
3.4.2 Paramètres d'élaboration	88
3.4.3 Propriétés structurales	89
3.4.4 Morphologie des couches de TiO ₂	92
3.4.5 Spécificités de la surface	93
3.4.6 Propriétés mécaniques	95
3.4.7 Activité photocatalytique	99
<i>3.5 Conclusions</i>	100
<i>3.6 Références bibliographiques</i>	101

4 Dépendance des propriétés photo-induites de revêtements de TiO₂ déposés à haute pression	105
4.1 Introduction	105
4.2 Effet de la température de recuit.....	106
4.2.1 Paramètres d'élaboration	106
4.2.2 Propriétés microstructurales.....	106
4.2.3 Propriétés photo-induites.....	111
4.3 Effet de la pression totale couplée à l'épaisseur	115
4.3.1 Conditions d'élaboration	115
4.3.2 Propriétés microstructurales des films.....	116
4.3.3 Propriétés photocatalytiques	123
4.4 Synthèse d'un catalyseur TiO_{2-x}N_y actif dans le visible	125
4.4.1 Mécanisme d'incorporation de l'azote	125
4.4.1.1 Propriétés électriques de la décharge Ar, O ₂ et N ₂	125
4.4.1.2 Structure et composition chimique de revêtements TiO _{2-x} N _y	127
4.4.2 Synthèse de films de TiO_{2-x}N_y cristallisés <i>in situ</i> à haute pression.....	129
4.4.2.1 Pré-requis opératoires.....	129
4.4.2.2 Propriétés physico-chimiques et photocatalytiques	131
4.5 Conclusions.....	140
4.6 Références bibliographiques	142
 Conclusion générale	 147

Introduction générale

Introduction générale

La prise de conscience récente, que l'essor mondial ne peut survenir sans une protection de l'environnement de plus en plus drastique, amène le développement d'utilisation de sources d'énergie dite propres. Le respect environnemental passe notamment par un traitement exhaustif des déchets anthropiques. Parmi les techniques de dépollution émergentes, la photocatalyse est distinguée car elle ne requiert aucun apport d'énergie thermique. Ce procédé économique d'oxydation avancée est activé par un rayonnement lumineux ultra-violet ou visible (solaire). En outre, il offre une excellente minéralisation des polluants, minimisant ainsi les rejets secondaires, et ne nécessite pas l'utilisation de co-produits. Elle repose sur le principe qu'une réaction chimique peut être accélérée au contact d'un catalyseur irradié en mettant en œuvre des intermédiaires de réaction qui consomment moins d'énergie. La compréhension des phénomènes de surface avec le développement des techniques du vide a permis l'appréhension des mécanismes de réaction chimique sur une surface solide, participant à la diversification des domaines d'applications. La photocatalyse se pratique principalement dans le traitement de l'air, de l'eau, la désodorisation, le traitement antibactérien et les surfaces auto-nettoyantes.

Généralement, le catalyseur est employé sous forme de poudre en raison d'une grande surface de contact. Cependant, l'étape de séparation des produits du catalyseur s'avère relativement délicate. C'est pourquoi la synthèse de films catalytiques fait l'objet de recherches intensives. En outre, l'application de surfaces auto-nettoyantes ne peut se faire qu'au travers de la synthèse de revêtements, en dépit d'une perte de surface spécifique. Les techniques par voie chimique (sol-gel, dip-coating, spin coating, ...) sont les plus avancées dans ce domaine, car ces revêtements sont connus pour leur caractère poreux. Cependant, ces techniques présentent quelques inconvénients, comme une tenue mécanique déficiente, que les procédés de synthèse en phase gazeuse n'ont pas. C'est pourquoi ils connaissent à leur tour un engouement, notamment la pulvérisation cathodique magnétron. Cette dernière offre davantage de degrés de liberté dans le choix des conditions de dépôt, autorisant un contrôle aisé de la structure et des propriétés physicochimiques et catalytiques des couches, associées à une bonne tenue mécanique des revêtements. Ceux-ci peuvent être élaborés à grande échelle et leur synthèse sur des matériaux non réfractaires est également possible du fait de la faible température du substrat.

Les activités de recherche sur la synthèse de revêtements catalyseurs par pulvérisation cathodique ont débuté depuis plus d'une dizaine d'années et ont démontré la faisabilité d'un tel projet. Néanmoins, les liens entre les propriétés physicochimiques et photocatalytiques du catalyseur ne sont pas tout à fait compris. C'est dans ce contexte que s'inscrivent ces travaux de recherche.

Après un rappel des notions élémentaires de physique des semi-conducteurs, une description des mécanismes des propriétés photo-induites fait l'objet du premier chapitre de ce manuscrit. Le choix du catalyseur y est également justifié et les dispositifs expérimentaux utilisés pour caractériser les propriétés photocatalytiques des revêtements y sont enfin traités.

Un second chapitre est consacré aux phénomènes physiques participant à la synthèse de revêtements céramiques par pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive. Une attention particulière est portée à l'effet de la pression dans le réacteur. En outre, un état de l'art de la synthèse de TiO_2 par cette technique est détaillé.

Le troisième chapitre est le fruit des premières séries de manipulations. Elles ont contribué à étudier et à optimiser les conditions d'élaboration. Le dispositif expérimental et les modifications qui y ont été apportées sont d'abord présentés. Ensuite, l'empoisonnement du catalyseur par le sodium du substrat en verre durant sa synthèse a été mis en évidence et l'efficacité de sa prévention au moyen d'une barrière de diffusion est vérifiée. Un dernier paragraphe démontre que, malgré l'homogénéité en épaisseur des revêtements, ces derniers présentent des distributions de propriétés en fonction de leur position par rapport à la source de vapeur métallique permettant d'expliquer une mauvaise reproductibilité des activités photocatalytiques.

Enfin, avant de conclure, le dernier chapitre développe les dépendances des propriétés photo-induites des revêtements de TiO_2 en fonction de quelques paramètres principaux, à savoir la température de recuit, l'épaisseur des films et la pression totale. Le dernier paragraphe de ce chapitre est dédié à l'introduction d'azote dans les films de TiO_2 dans l'objectif de modifier sa structure de bande et d'obtenir une activité dans le visible.

Chapitre 1

Propriétés photo-induites de films de dioxyde de titane

1 Propriétés photo-induites de films de dioxyde de titane

1.1 Introduction

Depuis la découverte de la décomposition de l'eau en hydrogène par des électrodes de TiO_2 rutile irradiées sous rayonnement ultra-violet (UV) par Fujishima et Honda en 1972, l'étude des propriétés photo-induites de TiO_2 fait l'objet de nombreuses recherches [1]. Ces propriétés sont la photoconductivité, la photocatalyse et la superhydrophilie. Cette dernière fût reportée plus récemment par Wang *et al.* en 1997 et repose sur le fait que la surface de TiO_2 illuminée par des photons UV devient très hydrophile, c'est-à-dire que l'angle de contact d'une goutte d'eau déposée sur la surface du matériau tend vers 0° [2]. La photocatalyse s'applique dans divers domaines comme la purification de l'eau, le traitement de l'air, la stérilisation, la thérapie cancéreuse [3][4]. La superhydrophilie est à l'origine du développement de miroirs anti-condensation [5]. La combinaison de ces 2 propriétés a permis la réalisation de verres auto-nettoyants [6][7]. Ce premier chapitre a donc pour principaux objectifs d'expliquer les différents facteurs à l'origine des propriétés photo-induites. Tout d'abord, le principe général de la photocatalyse est détaillé. Après un bref rappel sur quelques notions de la physique des semi-conducteurs, une approche thermodynamique de la photocatalyse est présentée. La justification du choix du catalyseur fait l'objet de la section suivante. Le troisième paragraphe est dédié à une description concise des mécanismes de superhydrophilie. Pour clore ce chapitre, les différentes méthodes expérimentales consacrées à la détermination de l'activité photocatalytique sont décrites.

1.2 La photocatalyse hétérogène

1.2.1 La réaction catalytique photo-assistée

1.2.1.1 Mécanismes réactionnels

La catalyse consiste à accélérer une réaction chimique, thermodynamiquement possible mais inhibée cinétiquement. Il existe deux types de catalyse : la catalyse hétérogène, où le catalyseur et les réactifs sont des phases de nature différente, et la catalyse homogène où catalyseur et réactifs sont de même nature. La photocatalyse relève du premier type et diffère de la catalyse hétérogène classique par son mode d'activation photonique en remplacement de l'activation thermique. Elle résulte de la double aptitude à absorber des photons d'énergie supérieure au gap du semi-conducteur (SC) et, simultanément, à adsorber les réactants. Le principe macroscopique, schématisé sur la figure 1-1, peut être décomposé, selon Herrmann, en 5 étapes indépendantes [8] :

1) Diffusion des réactifs au sein du fluide vers la surface du catalyseur

L'adsorption des réactifs et la formation de produits créent un gradient de concentration à l'interface solide/fluide qui est à l'origine de la diffusion des espèces vers la surface.

2) Adsorption spontanée sur un site actif du catalyseur

Deux réactions d'adsorption peuvent être distinguées. La première, appelée physisorption, met en jeu des liaisons de faibles énergies (0,5 à 30 kJ/mol ou $< 0,3$ eV) de type Van der Waals. Les espèces adsorbées sont libres de diffuser parallèlement à la surface jusqu'à ce qu'elles soient réémises dans le fluide ou tombent dans des puits de potentiel plus profonds pour se lier à un centre actif (100 à 500 kJ/mol, soit de 1 à 5 eV). Ce phénomène est nommé chimisorption. Ces centres sont difficilement identifiables. Cependant, les ruptures de symétrie liées à la présence de défauts surfaciques (crans, marches, impuretés, lacunes, ...) génèrent des ions particulièrement réactifs suivant leur degré d'insaturation. Par ailleurs, une illumination adéquate du matériau élève les concentrations des porteurs de charge en surface, affectant l'adsorption des espèces chargées [9].

3) Réaction en phase adsorbée

3.1) Absorption de photons d'énergie supérieure au gap

Simultanément à l'adsorption des réactifs, le semi-conducteur est irradié par des photons dont l'énergie $h\nu$ (h constante de Planck : $6,63 \cdot 10^{-34}$ J.s, ν fréquence de la radiation en Hz) est supérieure ou équivalente à la largeur de la bande interdite E_g du semi-conducteur (différence d'énergie entre la bande de valence et la bande de conduction).

3.2) Création de paires électrons (e^-)/trous (h^+)

L'absorption des photons se traduit par l'excitation d'un électron de la bande de valence (BV) vers la bande de conduction (BC), en générant un trou dans la bande de valence. Ces paires e^-/h^+ se séparent pour devenir des porteurs libres à condition que la vitesse de séparation sur les pièges (défauts) soit supérieure à celle de recombinaison.

3.3) Diffusion des photo-porteurs et réactions de transfert de charge

La mise en contact du semi-conducteur avec la phase fluide provoque la courbure des bandes d'énergie en surface. Le champ électrique généré par la courbure induit la migration des porteurs à la surface. Les pouvoirs réducteur du photo-électron et oxydant du photo-trou sont définis respectivement par la position des bandes de conduction et de valence. Selon les potentiels des adsorbats, des réactions d'oxydation ou de réduction auront lieu.

4) Désorption des produits

La photodésorption des espèces adsorbées ayant réagi implique l'interaction d'une photo-charge de signe opposé et autorise la régénération de la surface [9].

5) Diffusion des produits dans le fluide

Le gradient de concentration entre la zone interfaciale et la phase fluide génère un courant de diffusion vers le fluide.

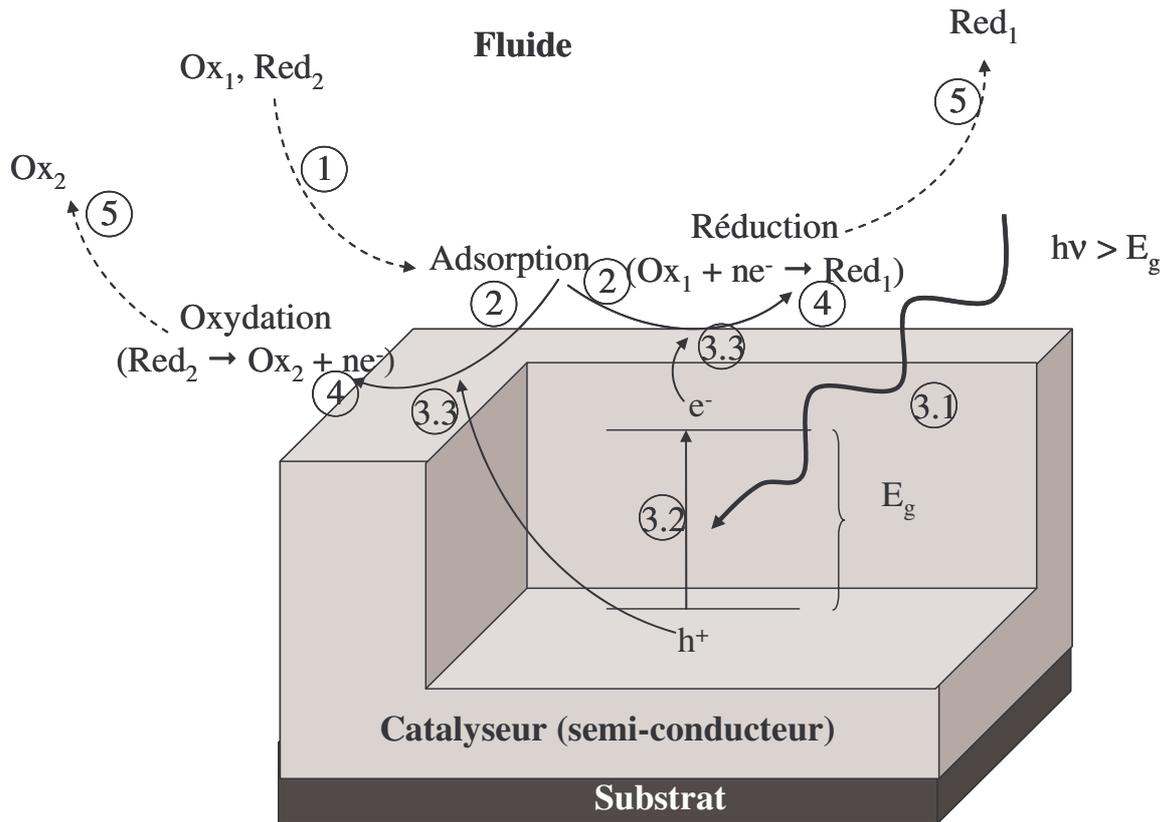
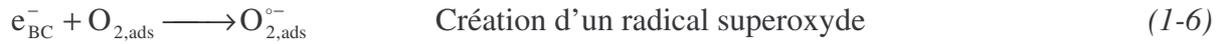
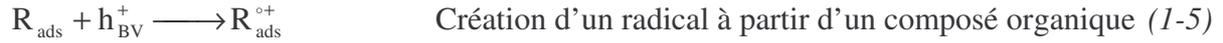
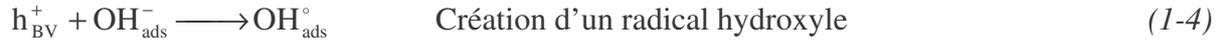


Figure 1-1 : Mécanismes réactionnels photocatalytiques

Ainsi, l'irradiation du semi-conducteur par une lumière adaptée permet son excitation et bouleverse les populations de porteurs de charge en surface. Ces photo-porteurs ont la possibilité soit de se recombiner, soit de réagir avec les espèces adsorbées afin de créer des espèces intermédiaires appelées radicaux libres. Ces derniers sont particulièrement réactifs en raison de leur instabilité et présentent une énergie d'activation faible. Le mécanisme réactionnel est alors plus rapide mais plus complexe. La forte augmentation de concentration de porteurs de charge surfaciques est donc à l'origine de l'effet catalytique *via* l'amélioration des vitesses de transfert des photo-porteurs aux espèces adsorbées, donc de la concentration en radicaux libres [10]. En raison de leur nombre et de leur faible durée de vie, il est relativement difficile de caractériser ces radicaux et de comprendre les mécanismes de dégradation. Ils peuvent être formés soit directement à partir de la molécule à dégrader, soit indirectement à partir d'espèces présentes dans le fluide comme H₂O et O₂ par exemple. Ci-après sont décrits plusieurs mécanismes initiaux en phase adsorbée couramment rencontrés et donnant lieu à la formation de radicaux. Ces derniers peuvent ensuite réagir soit en phase adsorbée, soit dans le fluide avec le composé à dégrader :



La réaction totale de dégradation d'un composé organique conduit à sa complète minéralisation. Les produits sont alors constitués de CO_2 , H_2O et d'acides minéraux :



1.2.1.2 Paramètres cinétiques

Au vu de la compréhension du mécanisme réactionnel, on peut aisément citer les facteurs gouvernant la cinétique de la réaction, à savoir [8][11] :

- le flux de photons : au-delà d'un certain flux, la vitesse dépend de celui-ci suivant une loi en racine carrée,

- la concentration initiale en réactants : la vitesse de minéralisation r suit une loi de Langmuir-Hinshelwood :

$$r = -\frac{dC}{dt} = k\theta \quad (1-9)$$

avec k , constante de vitesse, θ , taux de recouvrement et C , concentration (g.l^{-1}).

À l'équilibre :

$$\theta = \frac{KC}{1 + KC} \quad (1-10)$$

où K est la constante d'adsorption.

Pour les faibles concentrations, $KC \ll 1$. La vitesse peut alors être simplifiée :

$$r = kKC \quad (1-11)$$

L'ordre apparent est 1. Pour les fortes concentrations, l'ordre est 0 et la vitesse de réaction devient maximale,

- le pH du milieu liquide : comme l'indiquent les réactions (1-4) et (1-7), le pH peut favoriser les vitesses de réaction. Les groupements de surface sont également fonction du pH du milieu liquide et du point de charge zéro qui caractérise le pH pour lequel le potentiel de surface est nul. Par exemple, pour le TiO_2 , on a :



A pH basique, la libération d'un proton entraîne le chargement négatif de la surface de TiO_2 , repoussant les anions qui souhaiteraient s'adsorber. Ce phénomène induit un ralentissement des cinétiques de réaction,

- la pression partielle d'oxygène : la réaction (1-6) montre que les photo-électrons sont piégés par l'oxygène adsorbé. La réduction de cette entité favoriserait la recombinaison des photo-porteurs,

- la surface exposée du catalyseur : le nombre d'espèces dégradées est directement proportionnel à celui des sites actifs,

- la température : bien que la photocatalyse ne requière pas d'apport de chaleur, l'optimum est souvent compris entre 20 et 80°C. En effet, en-deçà de cette gamme de température, l'étape limitante est la désorption des produits et au-delà, l'adsorption devient l'étape gouvernant la vitesse,

- le catalyseur : sa structure cristallographique, sa distribution en tailles des grains, sa porosité et son épaisseur, lorsqu'il est sous forme de film, sont autant de paramètres agissant sur la génération des photo-porteurs, leur diffusion et leur migration, le nombre de sites actifs et, par conséquent, sur les vitesses de réaction.

1.2.2 Rappels de physique des semi-conducteurs

1.2.2.1 Modèle de bande d'énergie

Les interactions des orbitales atomiques d'un très grand nombre d'atomes contenus dans un cristal conduisent à la formation de bandes d'énergie permises séparées par des bandes d'énergie non autorisées. Leur largeur dépend de la périodicité du cristal, autrement dit de la structure cristallographique. Les bandes d'énergie les plus élevées sont respectivement la bande de valence (BV) et la bande de conduction (BC), séparées par une bande d'énergie non permise E_g , appelée gap. Pour les oxydes des métaux de transition, le recouvrement des orbitales O 2p est à l'origine de la bande de valence, tandis que la formation de la bande de conduction relève des interactions entre les orbitales cationiques s et d. Le niveau de Fermi E_f définit l'énergie potentielle maximale que peuvent atteindre les électrons au zéro absolu [12].

Dans les semi-conducteurs, E_f se situe dans E_g , ce qui permet d'expliquer le caractère isolant de ces matériaux à 0 K. Avec l'agitation thermique, les électrons de la bande de valence acquièrent suffisamment d'énergie pour être excités dans la bande de conduction. Ils laissent des trous chargés positivement (h^+) dans la bande de valence (figure 1-2). Puisque ces bandes sont partiellement remplies, les porteurs de charge peuvent diffuser sous l'application d'un champ électrique. La conduction électronique est alors une contribution des deux types de porteurs.

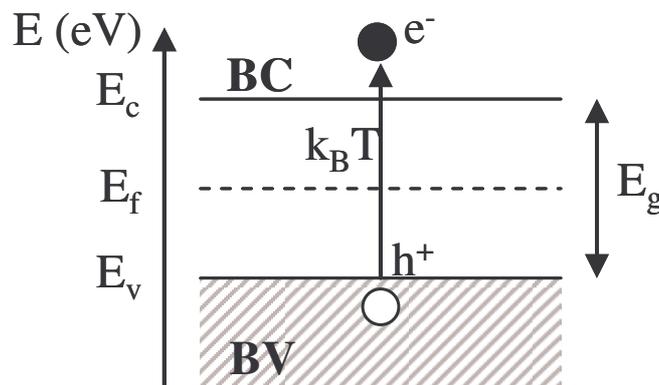


Figure 1-2 : Création de paires e^-/h^+ dans une structure de bande

1.2.2.2 Densité de porteurs de charge à l'équilibre

Dans un semi-conducteur intrinsèque, la densité de porteurs est définie par le produit de la densité d'états d'énergie dans la bande $N(E)$ par la probabilité du taux d'occupation de chaque état (statistique de distribution de Fermi-Dirac, $f(E)$). Les densités d'électrons n_e et de trous n_t sont respectivement [13] :

$$n_e = \int_{E_C}^{\infty} N(E)f(E)dE = N_C \exp\left(\frac{-E_C - E_f}{k_B T}\right) \quad (1-14)$$

$$n_t = \int_{-\infty}^{E_V} N(E)(1 - f(E))dE = N_V \exp\left(\frac{E_V - E_f}{k_B T}\right) \quad (1-15)$$

N_C et N_V représentent les densités d'états d'énergie dans la bande de conduction et dans la bande de valence, E_C et E_V , les énergies potentielles du niveau le plus bas de la bande de conduction et du niveau le plus haut de la bande de valence, k_B , la constante de Boltzmann ($1,38.10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$) et enfin T , la température.

La neutralité électrique et l'égalité des masses effectives des électrons et des trous donnent l'égalité suivante :

$$n_e \cdot n_t = n_i^2 = N_C N_V \exp\left(\frac{-E_g}{k_B T}\right) \quad (1-16)$$

Cette relation est appelée loi d'action de masse et permet de définir n_i , la densité de porteurs intrinsèques. D'autre part, la position du niveau de Fermi peut être déterminée à partir de l'équation de neutralité électrique ($n_e = n_t$) :

$$E_f = \frac{E_C + E_V}{2} - \frac{k_B T}{2} \ln\left(\frac{N_V}{N_C}\right) \quad (1-17)$$

Cependant, l'énergie thermique à température ambiante, de l'ordre de 0,025 eV, par comparaison avec E_g (1,1 eV pour le silicium), est insuffisante pour obtenir une conductivité électronique appréciable. Les semi-conducteurs sont alors « dopés » en substituant en faible proportion un atome étranger de valence différente. L'électron (ou le trou) supplémentaire est faiblement lié à l'atome donneur D (ou au centre accepteur A) avec une énergie E_d (ou E_a), induisant N_d (ou N_a) états d'énergie localisés dans le gap (figure 1-3). L'ordre de grandeur de ces énergies de liaison étant de 0,01 à 0,05 eV, tous les donneurs sont pratiquement ionisés à température ambiante. De ce fait, ces porteurs sont dits quasi-libres et peuvent être activés avec une énergie thermique faible.

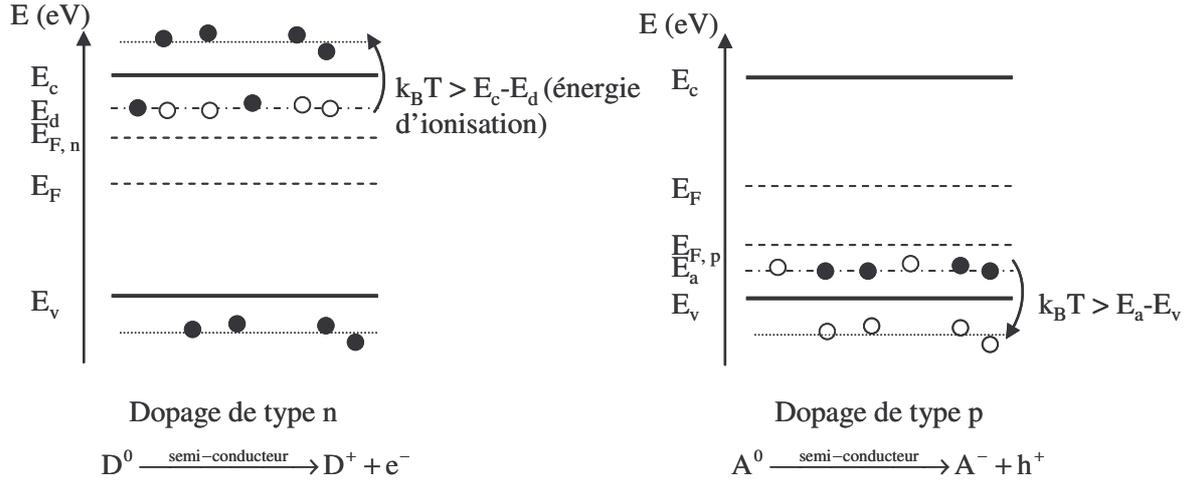


Figure 1-3 : Principe du dopage

Puisque le semi-conducteur reste globalement neutre, on a l'égalité suivante :

$$n_e + N_a^- = n_t + N_d^+ \quad (1-18)$$

où N_a^- et N_d^+ sont les densités de centres ionisés. Ils sont définis par les relations suivantes :

$$N_d^+ = \frac{N_d}{1 + 2 \exp\left(\frac{E_f - E_d}{k_B T}\right)} \quad (1-19)$$

$$N_a^- = \frac{N_a}{1 + 4 \exp\left(\frac{E_a - E_f}{k_B T}\right)} \quad (1-20)$$

Pour un dopage n, $N_a^- = 0$ et $n_t \ll N_d^+$. L'égalité (1-18) se simplifie alors en $n_e \approx N_d^+$ et les électrons deviennent les porteurs majoritaires. La loi d'action de masse qui relie la densité de porteurs à la densité intrinsèque, à T donnée, permet de définir les concentrations en porteurs minoritaires, soit [13] :

$$n_t = \frac{n_i^2}{N_d^+} \quad (1-21)$$

Les oxydes acceptent facilement des écarts à la stœchiométrie. C'est le cas, par exemple, du dioxyde de titane qui présente une tolérance lacunaire anionique. Ces lacunes (V) se comportent comme des centres donneurs facilement ionisables, en accord avec l'équation réactionnelle suivante [14] :



Les semi-conducteurs utilisés en photocatalyse sont caractérisés par un gap élevé (cf. paragraphes 1.2.3.1 et 1.2.3.3). Par conséquent, l'énergie des photons doit être importante. Comme cela a été décrit précédemment, le dopage autorise la réduction du gap et donc, celle de l'énergie d'activation. Cet enjeu fait l'objet de recherches intensives (cf. paragraphe 4.4).

1.2.2.3 Phénomène de transport de charges

La conduction électronique σ est une contribution des deux types de porteurs, définie par la relation :

$$\sigma = n_e |e| \mu_e + n_t |e| \mu_t \quad (1-23)$$

où e est la charge élémentaire d'un électron et μ_e et μ_t sont respectivement les mobilités des électrons et des trous. Celles-ci dépendent des masses effectives (m_e et m_t) et des temps de relaxation moyen ($\tilde{\tau}_e$ et $\tilde{\tau}_t$) :

$$\mu_e = \frac{|e| \tilde{\tau}_e}{m_e} \quad (1-24)$$

$$\mu_t = \frac{|e| \tilde{\tau}_t}{m_t} \quad (1-25)$$

La diffusion des porteurs par les phonons, les centres d'impuretés ou les interactions entre charges, sont à l'origine de la perte de mobilité des charges [12]. Le transport des porteurs de charge vers la surface peut être imputé à différents facteurs, comme un champ électrique ou un gradient de concentration. Dans ce dernier cas, la densité de courant induit par leur déplacement implique une diffusion suivant la loi de Fick [15] :

$$J_e = e D_e \left(\frac{dn_e}{dx} \right) \quad (1-26)$$

où le coefficient de diffusion D_e est relié à la mobilité μ_e par la relation :

$$D_e = \frac{\mu_e k_B T}{e} \quad (1-27)$$

Ainsi, la densité totale de courant correspond à :

$$J_e = e \left[\mu_e n_e E + D_e \left(\frac{dn_e}{dx} \right) \right] \quad (1-28)$$

et pour les trous :

$$J_t = |e| \left[\mu_t n_t E + D_t \left(\frac{dn_t}{dx} \right) \right] \quad (1-29)$$

1.2.2.4 Recombinaison des porteurs de charge

L'excitation d'un électron dans la bande de conduction perturbe l'équilibre thermodynamique. Le système tend alors à retrouver son équilibre par recombinaison des porteurs de charge. Contrairement aux métaux, la structure de bande des semi-conducteurs retarde cette recombinaison, du fait de l'existence du gap, ce qui assure un temps de vie des porteurs suffisant pour migrer en surface et participer aux réactions de transfert [16]. Les processus de recombinaison peuvent être directs (recombinaison de bande à bande) ou indirects *via* des pièges « profonds » dont les niveaux d'énergie se situent au centre du gap. Les recombinaisons peuvent être volumiques ou surfaciques, faisant intervenir des défauts du réseau cristallin comme des interstitiels, lacunes, dislocations, impuretés chimiques, marches, crans, adsorbats, *etc.* Après la capture d'un électron par un niveau profond, cet électron peut soit se recombiner avec un trou (centre de recombinaison), soit être réémis vers la bande de conduction. Comme cet électron a simplement été retenu, on parle alors de piège. Les énergies mises en jeu dans ces transitions sont plus faibles que dans le cas de transitions directes. Elles ont donc plus de probabilités de se produire [17].

1.2.3 Approche thermodynamique de la photocatalyse

1.2.3.1 Concept du niveau de Fermi

Le potentiel électrochimique d'un électron contenu dans un électrolyte représente la conversion à l'échelle molaire de l'énergie de Fermi de l'électron dans un métal [18]. Ainsi, le potentiel par rapport à l'électrode normale à l'hydrogène (ENH) d'un couple redox (E_{redox}) peut être exprimé en une énergie de Fermi ($E_{f,\text{redox}}$) par rapport au niveau énergétique du vide. En électrochimie des semi-conducteurs, la valeur de référence pour l'électrode normale à l'hydrogène est de -4,5 eV. Les potentiels redox peuvent alors être exprimés en eV en accord avec la relation [13] :

$$E_{f,\text{redox}} = -4,5 - eE_{\text{redox}} \quad (1-30)$$

Cette relation est utile en photocatalyse car elle permet de représenter sur un même axe les positions des bandes de valence et de conduction de divers semi-conducteurs, donc leurs pouvoirs oxydant et réducteur, et les potentiels d'oxydoréduction de différents couples à dégrader (figure 1-4 d'après [3][14][19]).

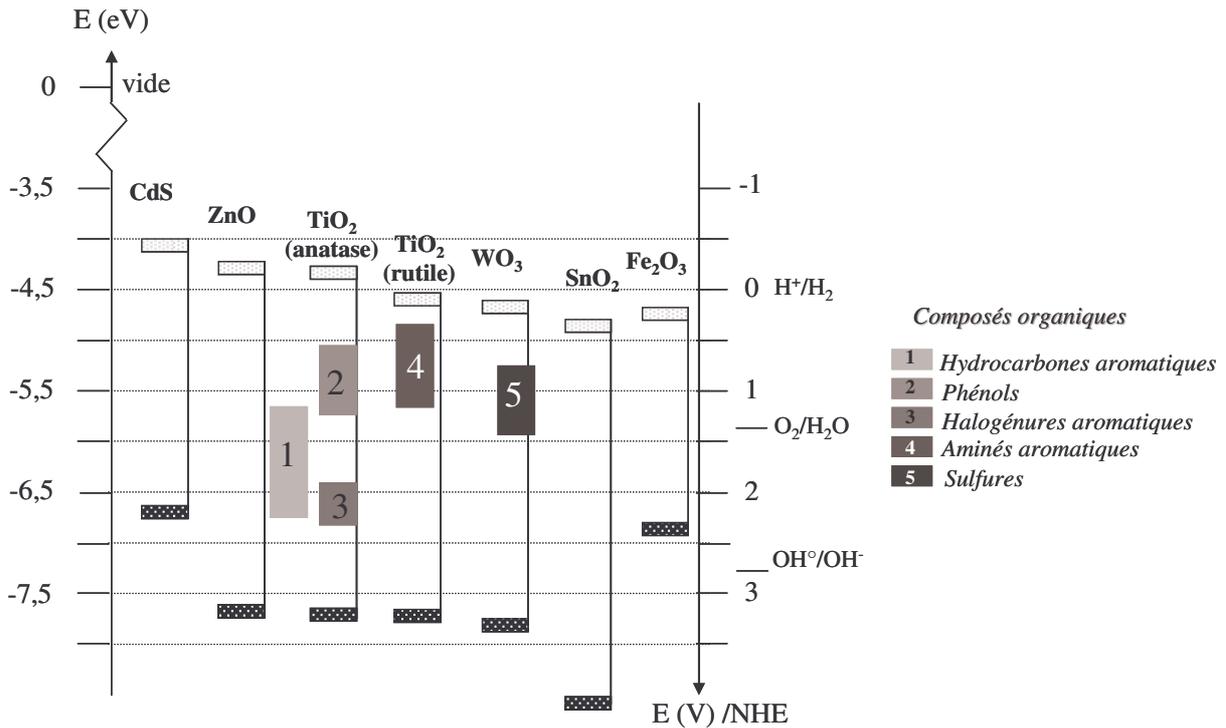


Figure 1-4 : Position des bandes de valence et de conduction de plusieurs semi-conducteurs et de quelques potentiels redox de composés organiques (d'après [3][14][19])

1.2.3.2 Interface solide/liquide :

Lorsque une électrode semi-conductrice dopée n est placée au contact d'une solution aqueuse contenant un couple A^+/A , avec par exemple $E_f > E_{f, A^+/A}$, une jonction se produit. La figure 1-5 traduit la mise en équilibre des niveaux de Fermi ($E_f = E_{f, A^+/A}$) via un transfert électronique à travers l'interface. Un flux électronique s'établit de la bande de conduction (potentiel plus élevé) vers les espèces redox en solution (potentiel plus faible), simultanément au flux entre les espèces redox et la bande de valence. Les processus continuent jusqu'à l'égalisation des potentiels. La zone affectée par le transfert électronique se nomme la couche de charge d'espace. Son épaisseur W est proportionnelle à la constante diélectrique ϵ du matériau suivant la relation [20] :

$$W = \sqrt{\left(\frac{2\epsilon\epsilon_0 V}{eN_D}\right)} \quad (1-31)$$

avec ϵ_0 , constante diélectrique du vide, V , potentiel de surface, e , charge de l'électron et N_D , nombre d'états d'énergie donneurs.

Le transfert électronique a pour effet d'appauvrir cette zone en électrons qui devient chargée positivement, et est ainsi appelée couche de déplétion. Il en résulte une courbure des bords de bandes vers les énergies potentielles plus élevées. Du fait du gradient de potentiel entre la surface et le matériau massif, un champ électrique apparaît, favorisant la séparation des porteurs de charge et la migration des trous vers la surface. Au-delà de cette distance, les photo-porteurs peuvent être amenés à la surface par diffusion, mais la probabilité de subir une recombinaison augmente [15].

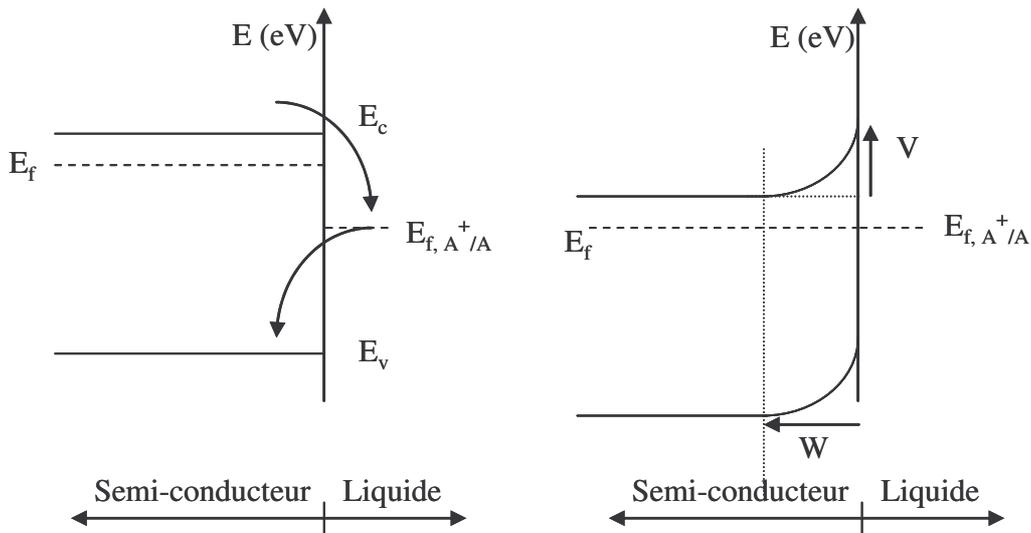


Figure 1-5 : Processus d'équilibre des potentiels électrochimiques à travers une interface semi-conducteur/liquide

1.2.3.3 Excitation photonique (semi-conducteur hors-équilibre)

Pour un semi-conducteur intrinsèque à grand gap, la densité de porteurs de charge est négligeable à température ambiante (cf. 1.2.2.2). Cependant, il est possible de perturber la densité de porteurs de charge en surface par irradiation du semi-conducteur. L'absorption de photons d'énergie $h\nu$ supérieure à l'énergie de la bande interdite E_g excite un électron de la bande de valence dans la bande de conduction. Le temps de création est de l'ordre de la nanoseconde. Par exemple, le TiO_2 anatase possède un gap de 3,23 eV (384 nm), ce qui correspond au proche ultra-violet (UV). Par conséquent, l'excitation du semi-conducteur est possible grâce à un rayonnement UV. Lorsque l'énergie des photons est supérieure au seuil d'absorption, l'excès d'énergie est dissipé en énergie vibrationnelle ou en chaleur. Le coefficient d'absorption $\alpha(E)$ est défini par le rapport de l'intensité lumineuse transmise à l'intensité incidente suivant la relation :

$$I/I_0 = \exp [-\alpha(E)l] \quad (1-32)$$

où l est l'épaisseur du solide

Pour un semi-conducteur à gap indirect (TiO_2), l'absorption nécessite la participation d'un phonon, ce qui explique que les coefficients d'absorption sont plus faibles que pour les semi-conducteurs à gap direct. Ainsi, la profondeur de pénétration des photons $1/\alpha(E)$ est relativement grande [15]. Le rendement quantique est défini par le rapport de la vitesse de réaction, en molécules par seconde, au flux photonique exprimé en photons par seconde. Ce rendement devient maximal lorsque la profondeur de pénétration des photons est inférieure à la largeur de la couche de charge d'espace et de la longueur de diffusion, ce qui signifie que pratiquement toutes les paires e^-/h^+ sont séparées par le champ électrique et que les photo-porteurs peuvent migrer ou diffuser à la surface pour réagir avec une espèce adsorbée.

La création de paires e^-/h^+ a pour effet de modifier les densités de porteurs de charge dans la zone affectée par l'irradiation. L'excès de porteurs de charge opposée est équivalent ($\Delta n = \Delta p$) et proportionnel à l'intensité lumineuse. Un semi-conducteur dopé n (cas du TiO_2 sous-stœchiométrique) verra alors sa concentration en électrons n_0 peu modifiée ($n_0 > \Delta n$). A l'inverse, le nombre de porteurs minoritaires p_0 sera fortement augmenté ($p_0 < \Delta p$). L'augmentation de la concentration en porteurs minoritaires est donc à l'origine de l'effet catalytique. Nous avons vu à travers les équations réactionnelles (1-3) et (1-4), que les trous sont des éléments clefs pour la formation de radicaux hydroxyles possédant un pouvoir oxydant supérieur à celui des oxydants traditionnels. En outre, ils participent à la désorption des espèces ionisées de signes contraires.

Il est alors pratique de différencier le niveau de Fermi en deux quasi-niveaux de Fermi $E_{f,n}$ et $E_{f,p}$ comme l'illustre la figure 1-6 [13]. Le quasi-niveau de Fermi associé aux électrons, pour un semi-conducteur de type n, est peu modifié par rapport à E_f , $E_f \approx E_{f,n}$. Par contre, $E_{f,p}$ est fortement déplacé vers la bande de valence. Ce concept permet de définir les énergies potentielles électrochimiques des photo-porteurs. Le pouvoir oxydant du photo-trou est défini par $E_{f,p}$ et le pouvoir réducteur du photo-électron par $E_{f,n}$. Les valeurs maximales de ces potentiels correspondent respectivement à E_c et E_v .

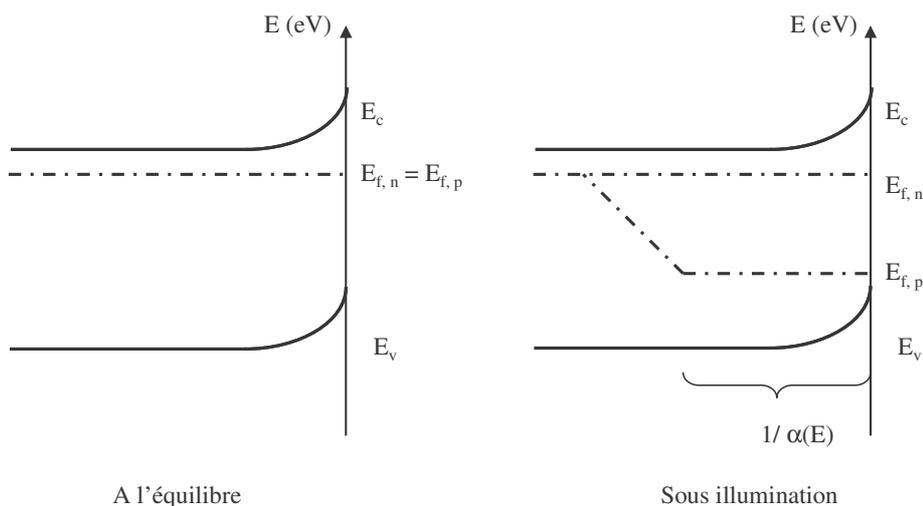


Figure 1-6 : Formation des quasi-niveaux de Fermi à l'équilibre et sous irradiation

La différence $E_{f,n} - E_{f,p}$ est similaire à la force électromotrice d'une cellule. Une réduction est possible à condition que le potentiel de l'accepteur (oxydant) soit plus négatif que celui de l'électron et, inversement, l'oxydation est possible si le potentiel du trou est plus négatif que celui de l'espèce réductrice [13]. Si les électrons et les trous impliqués réagissent avec la même espèce présente sous les formes oxydée et réductrice, respectivement C et C⁻, la réaction photocatalytique ne peut avoir lieu. On est en présence d'un phénomène de recombinaison car il n'y a pas de modification chimique du système (figure 1-7). Pour qu'une réaction photocatalytique ait lieu, les photo-porteurs doivent être piégés par des espèces chimiques de natures différentes [9].

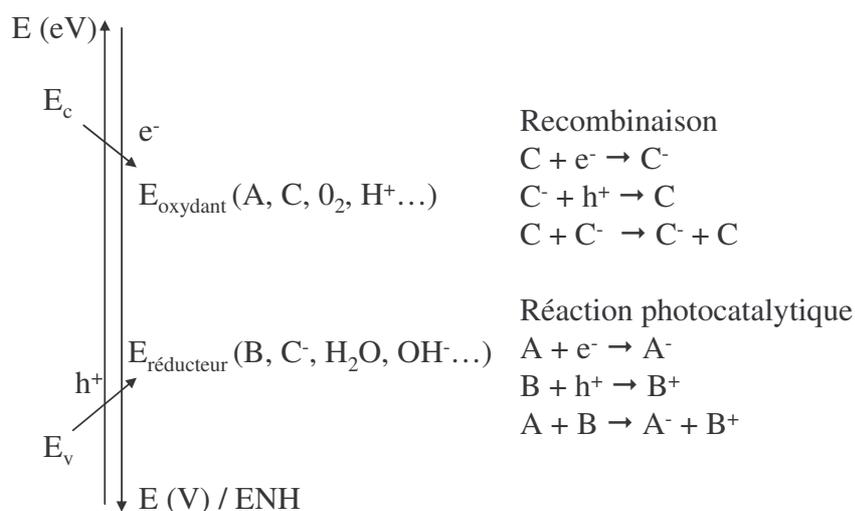


Figure 1-7 : Position des énergies électrochimiques pour un transfert thermodynamique

1.2.4 Choix du catalyseur : le dioxyde de titane

Les semi-conducteurs catalyseurs employés sont généralement des oxydes (TiO_2 , ZnO , WO_3 , SrTiO_3 , Fe_2O_3 , ...) ou des sulfures (CdS , GaS , ZnS , ...). En accord avec la figure 1-4, de nombreux composés organiques possèdent des potentiels électrochimiques compris entre les niveaux E_c et E_v de plusieurs semi-conducteurs. Le TiO_2 a la particularité de posséder une bande interdite centrée autour des énergies électrochimiques de la plupart des composés organiques, ce qui lui donne la faculté de pouvoir les dégrader. En outre, les rendements quantiques sont souvent maximaux avec ce matériau [8]. Par ailleurs, sa non-toxicité, sa stabilité sur une large gamme de pH et son faible coût en font un matériau de choix, c'est pourquoi il est le catalyseur le plus utilisé. Cet oxyde existe sous 5 formes allotropiques, dont les principales sont représentées figure 1-8 [21] :

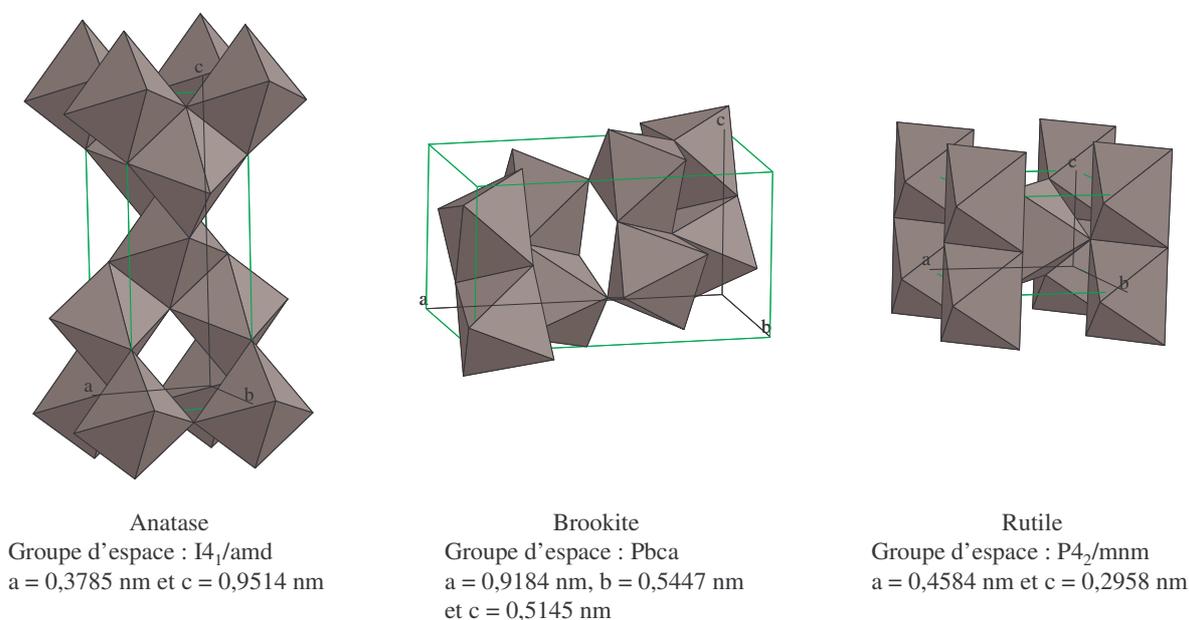


Figure 1-8 : Structures cristallographiques des principales formes allotropiques du TiO_2

L'anatase cristallise selon une structure quadratique allongée suivant l'axe c , contenant des octaèdres d'oxygènes irréguliers possédant 4 arêtes en communs. La brookite présente une structure orthorhombique, constituée de chaînes d'octaèdres ayant 3 arêtes communes. Le rutile, également quadratique, possède un réseau tétraédrique de cations entourés d'octaèdres anioniques alignés suivant l'axe c . L'anatase et la brookite sont deux phases métastables, cinétiquement privilégiées, contrairement à la phase rutile qui est stable à haute température ($T > 600\text{-}700^\circ\text{C}$ selon la méthode de préparation). La transformation polymorphique anatase-rutile est irréversible. Chaque symétrie cristallographique résulte en

diverses structures de bandes d'énergie. Ainsi la différence d'énergie entre la bande de valence et la bande de conduction (gap) est de 3,23 et 3,02 eV, soit 384 et 411 nm, respectivement pour les phases anatase et rutile [11]. De ce fait, les photo-porteurs de charge dans l'anatase présentent des pouvoirs oxydant et réducteur plus élevés que ceux produit dans le rutile. D'autre part, la structure anatase possède une plus grande mobilité électronique et une constante diélectrique plus élevée, c'est pourquoi cette structure autorise la dégradation d'un plus grand nombre de polluants que le rutile dans la plupart des cas [22][23]. Du fait de son gap élevé, l'anatase est un isolant à température ambiante et est transparente. Elle est considérée comme un semi-conducteur extrinsèque de type n en raison de la présence de lacunes d'oxygène (cf. 1.2.2.2).

1.3 La superhydrophilie

1.3.1 Aspect théorique

Les études menées jusqu'à présent sur la superhydrophilie ont porté principalement sur le rutile. Ce matériau possède des propriétés naturelles hydrophobes et oléophiles mais son irradiation par un rayonnement d'énergie $E > E_g$ modifie la structure de surface, rendant celle-ci hydrophile [24]. Il a été montré dans la première partie de ce chapitre que l'excitation d'un semi-conducteur tel que le TiO_2 par des photons ayant une énergie supérieure au gap, permettait de perturber le nombre de porteurs de charge minoritaires (h^+). Les photo-porteurs agissent simultanément sur la surface mais de différentes façons (figure 1-9). En effet, les électrons interagissent avec les cations Ti(IV) pour les réduire en Ti(III) , alors que les h^+ oxydent les anions O^{2-} présents en surface. Le piégeage des photo-trous affaiblit les liaisons entre les ions Ti^{4+} et O^{2-} , provoquant la libération d'un atome d'oxygène et donc la création d'une lacune. Au contact d'un environnement aqueux, les molécules d'eau peuvent alors s'adsorber préférentiellement sur ces sites, en se dissociant pour produire des groupements OH qui rendent la surface superhydrophile [6]. Ce mécanisme est réversible, c'est-à-dire que la superhydrophilie se maintient aussi longtemps que le semi-conducteur est éclairé. Il retrouve ensuite des propriétés hydrophobes par remplacement des groupements OH par de l'oxygène [25].

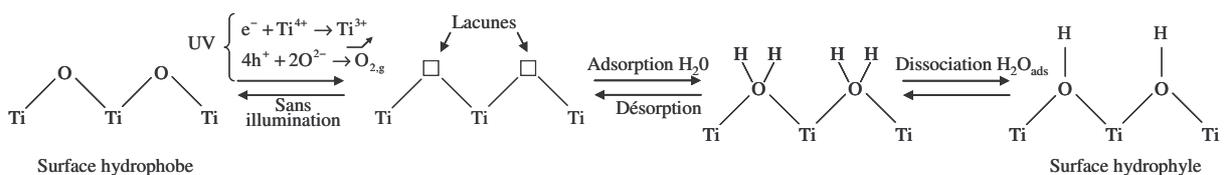


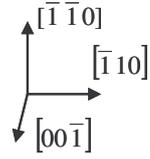
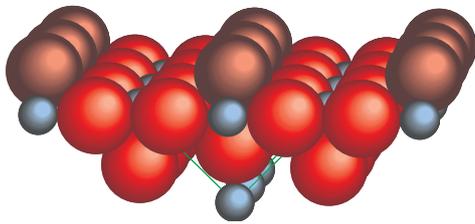
Figure 1-9 : Mécanismes d'hydrophilie photo-induite

1.3.2 Un phénomène de surface

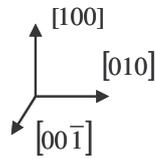
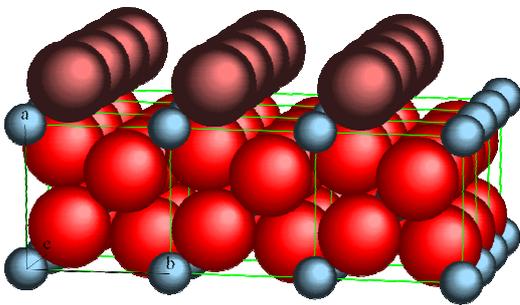
Ce phénomène est donc fonction de la structure cristallographique de la surface. Les faces cristallographiques privilégiant les sites O en position de pont, faiblement liés, possèdent des vitesses de mouillabilité plus élevées (figure 1-10) [7]. Par exemple, le plan (001) du rutile, déficient en oxygène en position de pont, présente une vitesse de mouillabilité

plus faible que celle des plans (110) et (100). L'activité photocatalytique autorise aussi la libération de sites actifs, sur lesquels des groupements OH pourront alors s'adsorber et faciliter ainsi la mouillabilité.

Plan (110)



Plan (100)



Plan (001)

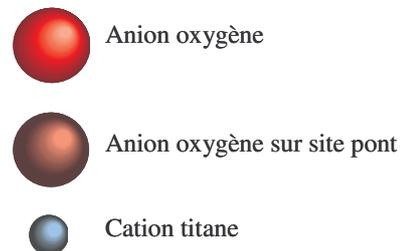
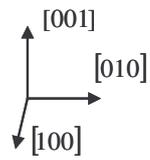
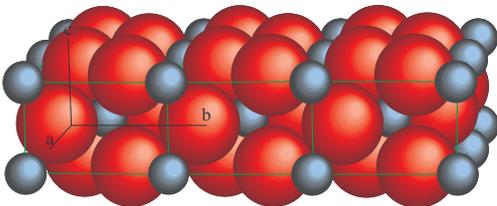


Figure 1-10 : Arrangements atomiques de différentes surfaces idéales du rutile

1.4 Méthodes expérimentales de caractérisation de l'activité photocatalytique

Une mesure idéale de l'activité est le rendement quantique. Cependant, la détermination de ce rendement est délicate à mettre en œuvre. Il s'agit ici de développer au sein du laboratoire une méthode de mesure simple, quantitative et à moindre coût. Cette technique physique consiste à suivre l'évolution, en fonction du temps, de la dégradation d'une molécule colorante, en mesurant l'absorption de la solution. L'Orange II ou AO7, dont la formule chimique est illustrée sur la figure 1-11, a été choisi comme modèle de polluant.

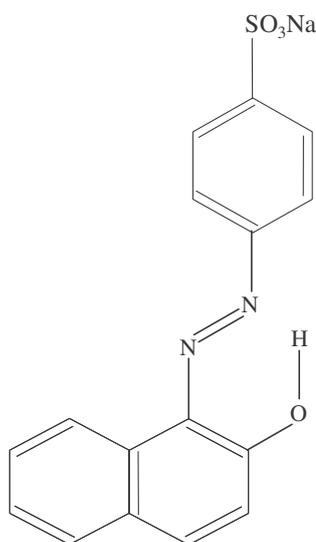


Figure 1-11 : Formule chimique de l'Orange II [26]

Cet agent de teinture, utilisé dans l'industrie textile, est relâché dans les effluents. Non seulement il a un effet dramatique sur l'environnement (coloration des eaux usées, perturbation du milieu aquatique, ...), mais il est aussi fortement cancérigène. Parmi les procédés d'oxydation avancée, la photocatalyse hétérogène est une technique émergente menant à la complète dégradation de polluants organiques. De récentes études ont montré qu'il était possible de dégrader ce colorant par photocatalyse [26][27]. Lors du traitement, sa coloration disparaît progressivement et il est complètement minéralisé. De plus, l'Orange II ne peut être dégradé par photolyse. Ce colorant anionique possède un pH naturel proche de 9, supérieur au point de charge zéro du TiO_2 ($\text{pH} = 6,5$) [28]. C'est la raison pour laquelle il ne s'adsorbe pas à la surface du TiO_2 (cf. 1.2.1.2). Par conséquent, sa dégradation n'est possible que *via* les intermédiaires de réaction (OH° , OOH°). De ce fait, la réaction de dégradation est indépendante de sa vitesse d'adsorption sur le TiO_2 . Il a été démontré que la cinétique de dégradation respecte le modèle de Langmuir-Hinshelwood (cf. 1.2.1.2) [29].

Pour de faibles concentrations, l'intégration de l'équation (1-11), entre C_0 (concentration initiale) et C (concentration à l'instant t) donne :

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = kKt = K't \quad (1-33)$$

avec K' , constante de vitesse apparente (min^{-1}).

1.4.1 Estimation qualitative de l'activité photocatalytique

Une méthode simple a été tout d'abord expérimentée afin d'estimer qualitativement l'activité photocatalytique. Elle consiste à déposer une goutte de solution d'Orange II sur un revêtement de TiO_2 à l'aide d'une seringue, puis d'irradier la goutte par une lumière UV. Après un même temps d'irradiation, la comparaison de la couleur de la goutte reposant sur le revêtement avec une goutte déposée sur un substrat en verre permet d'estimer visuellement l'efficacité du photocatalyseur. Le tableau 1 expose quelques résultats obtenus pour des revêtements de TiO_2 élaborés à différentes pressions totales. Au vu de ces résultats, cette méthode qualitative, basée sur l'observation, a rapidement montré ses limites, puisqu'elle ne permet pas une différenciation aisée de l'activité photocatalytique. Ainsi, il a été nécessaire de développer une méthode autorisant une plus grande précision.

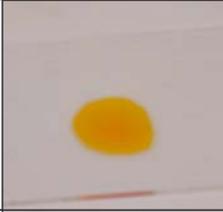
	Verre	Films TiO_2 élaborés à différentes pressions totales (Pa)		
		3	7	10
Avant illumination				
Après illumination				

Tableau 1 : Estimation de l'activité photocatalytique par la méthode de la goutte sur verre et sur revêtements de TiO_2 déposés sur verre à différentes pressions totales

Cette seconde méthode consiste à suivre l'évolution de la transmission de la solution en fonction du temps de dégradation. Pour cela, nous avons placé une lame de verre revêtue d'un film de TiO_2 dans un bécher contenant une solution d'Orange II. La lampe UV est placée sous le bécher. La solution est continûment aérée grâce à un bulleur. Le temps total d'irradiation est de 8 heures. Des spectres de transmission intermédiaires sont effectués à partir d'un prélèvement de la solution. Toutefois, cette méthode n'a pas montré de résultats satisfaisants, car les comparaisons avec une lame de verre n'ont pas révélé, une nouvelle fois, de différences marquantes. Dans le but de fiabiliser les mesures d'activité, un photoréacteur en boucle fermée qui autorise le suivi de la dégradation en temps réel a donc été conçu.

1.4.2 Développement d'un photoréacteur

Ce type de montage a d'abord été réalisé au Laboratoire de Chimie et Applications (LCA) de l'Université Paul Verlaine à Metz, puis a été adapté dans notre laboratoire.

L'absorption d'une lumière monochromatique par une espèce simple est exprimée par la loi de Beer-Lambert [30] :

$$\text{Log} (I_i/I_t) = \epsilon Cl = A \quad (1-34)$$

avec I_i et I_t , intensités du faisceau lumineux incident et transmis, ϵ , coefficient d'absorption molaire en $\text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^2$, C , concentration en $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$, l , profondeur de cuve en m et A , coefficient d'absorption. L'équation (1-34) montre que l'absorption évolue linéairement avec la concentration. L'estimation de l'activité photocatalytique est basée sur le principe que la dégradation du colorant s'accompagne d'une diminution de sa concentration, donc de l'absorption. Par conséquent, le rapport de l'absorption à $t = 0$ (A_0) à l'absorption à l'instant t (A) équivaut à :

$$\frac{A_0}{A} = \frac{C_0}{C} \quad (1-35)$$

avec C_0 , la concentration initiale et C , la concentration à l'instant t .

L'équation (1-33) devient :

$$\ln (C_0/C) = K't = \ln (A_0/A) \quad (1-36)$$

Le logarithme de A_0/A en fonction du temps est donc une droite dont la pente correspond à la constante de vitesse apparente K' . L'activité photocatalytique peut donc être quantifiée à partir de K' .

La figure 1-12 illustre le schéma du montage expérimental. Un b cher contenant 100 ml de solution de colorant fait office de réservoir. La concentration initiale en Orange II est fixée à 10 mg.l⁻¹. La solution est injectée dans une cellule en PVC où repose une lame de verre (75 x 25 mm²), préalablement revêtue d'un film catalyseur de TiO₂. Ce dernier est soumis à un rayonnement UV-visible (VIS) assuré par une lampe au xénon de marque Lot-Oriel dont le spectre est représenté sur la figure 1-13 [31]. La puissance délivrée à la lampe est de 140 W. Le temps d'irradiation est de 2h. L'inclinaison (2,5 ) de la cellule assure la formation d'un film mince de solution au-dessus du dépôt de TiO₂ ainsi qu'une circulation vers l'extrémité de la cellule, laquelle est reliée à une cuve en quartz placée dans un spectrophotomètre monofaisceau. L'absorption de la solution est mesurée toutes les 24 secondes. Un ordinateur raccordé au spectrophotomètre récupère les données, à savoir l'absorption en fonction du temps. Une fois l'absorption de la solution mesurée, celle-ci est injectée à nouveau dans le réservoir, grâce à une pompe péristaltique autorisant un débit de 1,5 gouttes par seconde. La solution dans la cellule est soumise à la pression atmosphérique, donc à une pression d'oxygène constante. Les écarts de température dans la salle sont estimés à $\pm 3^\circ\text{C}$.

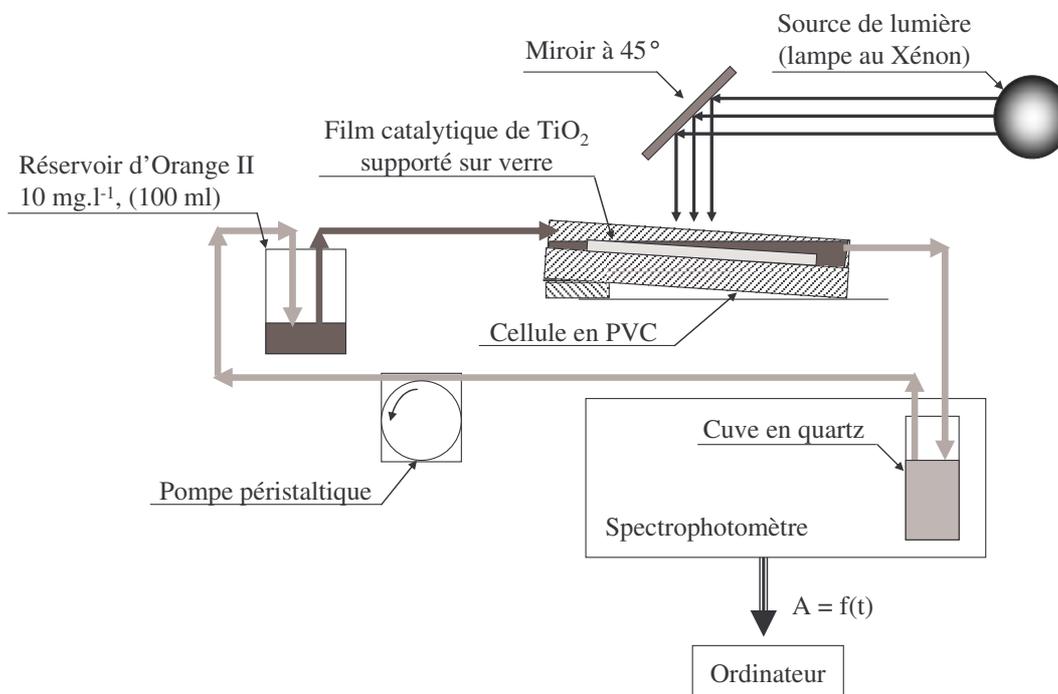


Figure 1-12 : Schéma du montage expérimental autorisant une mesure efficace de l'activité photocatalytique

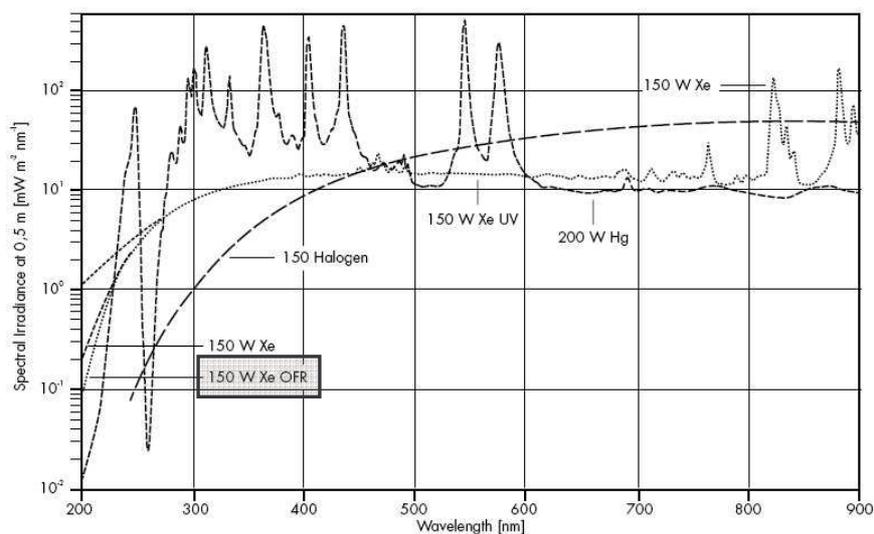


Figure 1-13 : Spectre d'irradiance de différentes lampes (en encadré : lampe au xénon utilisée expérimentalement) [31]

1.4.3 Etalonnage et validation du photoréacteur

La figure 1-14 représente le spectre d'absorption de l'Orange II. Trois pics d'absorption apparaissent centrés sur 250, 325 et 485 nm. Les deux premiers pics correspondent aux aromatiques benzène C_6H_6 et naphthalène $C_{10}H_8$. Le pic à 485 nm, responsable de la coloration orangée de la solution, est dû à la liaison chromophore azo ($-N=N-$) [26]. Le suivi de l'absorption de la solution d'Orange II a donc été fixé pour toutes les manipulations à 485 nm. La précision des mesures d'absorption est de $\pm 0,001$. La figure 1-15 montre que la loi de Beer-Lambert (équation (1-34)) est vérifiée, c'est-à-dire que l'absorption est proportionnelle à la concentration en Orange II.

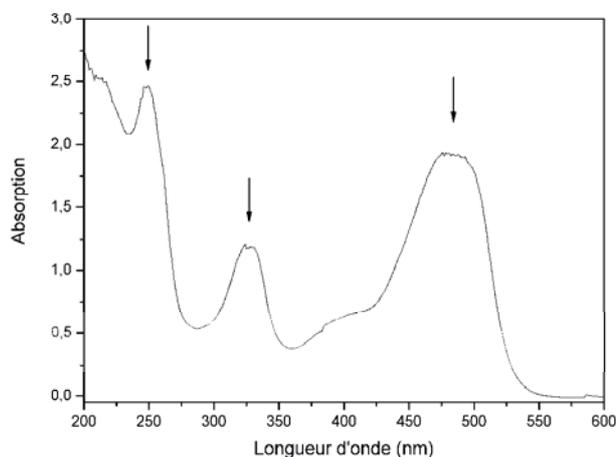


Figure 1-14 : Spectre d'absorption de l'Orange II concentré à 50 mg.l^{-1}

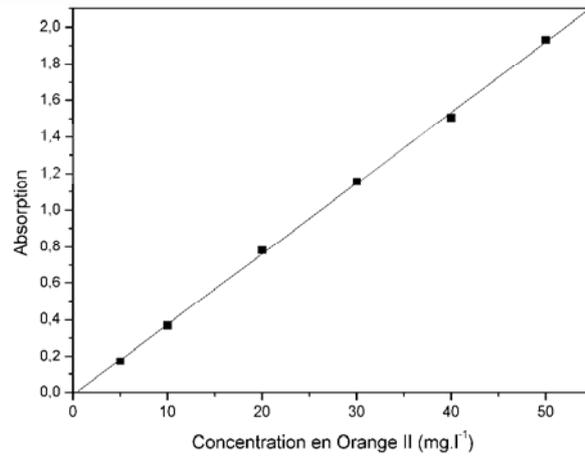


Figure 1-15 : Courbe d'étalonnage de l'absorption ($\lambda = 485 \text{ nm}$) en fonction de la concentration en Orange II

Afin de prendre en compte l'évaporation de l'eau au cours de la réaction ou de l'adsorption de l'Orange II par les surfaces du réacteur, une première mesure est effectuée sur une lame de verre nue irradiée. Ensuite, les mesures sont effectuées sur les lames de verre revêtues. Pour chaque lame, le rapport C_0/C est calculé. Ce rapport est divisé par le rapport C_0/C obtenu avec une lame de verre nue. La droite d'équation $\ln[(C_0/C)_{\text{TiO}_2}/(C_0/C)_{\text{verre}}]$ est tracée en fonction du temps et sa pente peut être estimée (figure 1-16). Cette manipulation permet de s'affranchir de la contribution intrinsèque du réacteur.

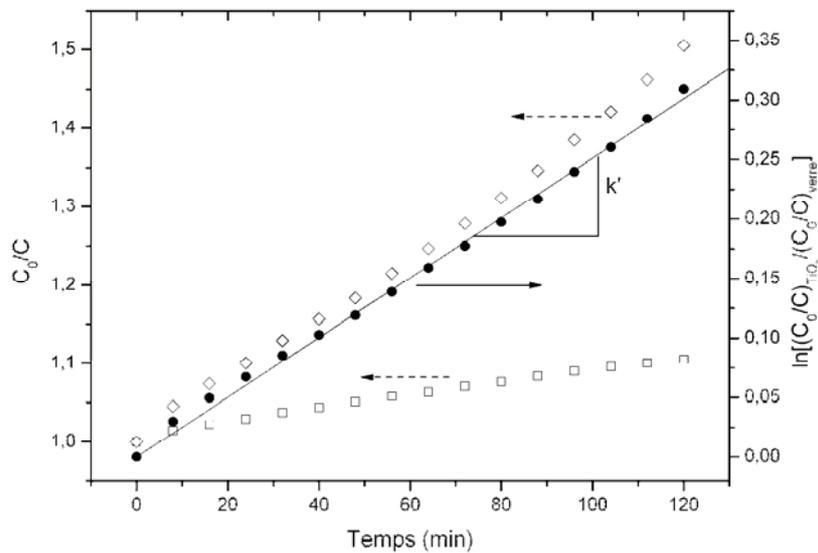


Figure 1-16 : Prise en compte de la contribution intrinsèque du réacteur (\square mesures d'absorption réalisées avec une lame de verre non revêtue, \diamond mesures d'absorption réalisées sur une lame de verre revêtue, \bullet tracé de la droite $\ln[(C_0/C)_{\text{TiO}_2}/(C_0/C)_{\text{verre}}]$ en fonction du temps)

1.5 Conclusions

Dans ce chapitre, une description macroscopique de la photocatalyse a montré les phénomènes globaux mis en jeu. Dans une approche plus détaillée, le rôle que joue l'illumination du semi-conducteur au niveau de la densité de porteurs de charge minoritaires a été mis en évidence. Cette augmentation permet de combler le déficit initial de ces porteurs. Ils peuvent alors participer aux réactions d'échanges interfaciales, à l'origine de la création de radicaux particulièrement réactifs et de la désorption des produits. Les groupements hydroxyles participent aux 2 mécanismes de propriétés photo-induites. Le TiO_2 sous sa forme cristallographique anatase est un matériau particulièrement intéressant pour la synthèse de revêtements photocatalyseurs. En outre, il possède la capacité de contrôler la mouillabilité de sa surface. Afin d'estimer l'activité photocatalytique des revêtements de TiO_2 , un montage expérimental a été développé autorisant une mesure quantitative de l'activité à travers la constante de vitesse apparente, au moyen du suivi de l'absorption d'une solution contenant un colorant. Outre le grand nombre de paramètres intervenant lors d'une réaction photocatalytique, les propriétés physico-chimiques du revêtement doivent également être prises en compte. La présentation du procédé d'élaboration ainsi que la formation des films fait l'objet du chapitre suivant.

1.6 Références bibliographiques

- [1] A. Fujishima, K. Honda, Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrodes, *Nature* 238 (1972) 37
- [2] R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, E. Kojima, A. Kitamura, M. Shimohogoshi, T. Watanabe, Light induced amphiphilic surfaces, *Nature* 388 (1997) 431
- [3] A. Mills, S.-K. Lee, A web-based of semiconductor photochemistry-based current commercial applications, *J. Photochem. Photobiol. A : Chem.* 152 (2002) 233
- [4] J.-M. Herrmann, Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications, *Top. Catal.* 34 (2005) 49
- [5] S. Hata, Y. Kai, I. Yamanaka, H. Oosaki, K. Hirota, S. Yamazaki, Development of hydrophilic outside mirror coated with titania photocatalyst, *JSAE Rev.* (2000) 97
- [6] A. Fujishima, T. N. Rao, D. A. Tryk, Titanium dioxide photocatalysis, *J. Photochem. Photobiol. C : Photochem. Rev.* 1 (2000) 1
- [7] T. Watanabe, A. Nakajima, R. Wang, M. Minabe, S. Koizumi, A. Fujishima, K. Hashimoto, Photocatalytic activity and photoinduced hydrophilicity of titanium dioxide coated glass, *Thin Solid Films* 351 (1999) 260
- [8] J.-M. Herrmann, Heterogeneous photocatalysis : fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, *Catal. Today* 53 (1999) 115
- [9] S. Roy Morrison, *The chemical physics of surfaces*, 2nd Edition, 1990, Plenum
- [10] H. H. Kung, *Transition metal oxides : surface chemistry and catalysis*, Series : Studies in surface science and catalysis, vol. 45, 1989, Elsevier Science Ltd
- [11] A. Piscopo, *Chimie solaire et traitements photocatalytiques des eaux polluées : applications aux traitements sélectifs et exemples d'utilisation de catalyseurs supportés*, 2002, Thèse de l'université de Metz
- [12] M. Gerl, *Phénomènes de transport*, Techniques de l'Ingénieur, A 247
- [13] R. Memming, *Semiconductor electrochemistry*, 2000, Wiley
- [14] O. Carp, C. L. Huisman, A. Reller, Photoinduced reactivity of titanium dioxide, *Prog. Solid State Chem.* 32 (2004) 33
- [15] N. S. Lewis, M. L. Rosenbluth, Theory of semiconductor materials, in *Photocatalysis : Fundamentals and applications* edited by N. Serpone, E. Pelizetti, 1989, Wiley
- [16] M. A. Fox, M. T. Dulay, Heterogeneous photocatalysis, *Chem. Rev.* 93 (1993) 341
- [17] www.eudil.fr/eudil/bbsc/sc00a.htm

- [18] F. Miomandre, S. Sadki, P. Audebert, R. Méallet-Renault, *Electrochimie : Des concepts aux applications*, 2005, Dunod
- [19] A. L. Linsebigler, G. Lu, J. T. Yates Jr, *Photocatalysis on TiO₂ surfaces : Principles, mechanisms, and selected results*, *Chem. Rev.* 95 (1995) 735
- [20] M. Schiavello, A. Sclafani, *Thermodynamic and kinetic aspects in photocatalysis*, in *Photocatalysis : Fundamentals and applications* edited by N. Serpone, E. Pelizzetti, 1989, Wiley
- [21] P. Villars, L. D. Calvert, *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases*, Vol. 3, 1985, American Society for Metals
- [22] T. Sumita, H. Otsuka, H. Kubota, M. Nagata, Y. Honda, R. Miyagawa, T. Tsurushima, T. Sadoh, *Ion-beam modification of TiO₂ film to multilayered photocatalyst*, *Nucl. Instr. and Meth. B* 148 (1999) 758
- [23] K. I. Okamoto, Y. Yamamoto, H. Tanaka, M. Tanaka, A. Itaya, *Heterogeneous Photocatalytic Decomposition of Phenol over TiO₂ powder*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 58 (1985) 2015
- [24] U. Diebold, *The surface science of titanium dioxide*, *Surf. Sci. Rep.* 48 (2003) 53
- [25] R. Wang, N. Sakai, A. Fujishima, T. Watanabe, K. Hashimoto, *Studies of surface wettability conversion on TiO₂ single-crystal surfaces*, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 2188
- [26] M. Styliidi, D. I. Kondarides, X. E. Verykios, *Pathways of solar light induced photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous TiO₂ suspensions*, *Appl. Catal. B : Environ.* 40 (2003) 271
- [27] H. Lachheb, E. Puzenat, A. Houas, M. Ksibi, E. Elaloui, C. Guillard, J.-M. Herrmann, *Photocatalytic degradation of various types of dyes (Alizarin S, Crocein Orange G, Methyl Red, Congo Red, Methylene Blue) in water by UV-irradiated titania*, *Appl. Catal. B : Environ.* 39 (2002) 75
- [28] K. Bourikas, M. Styliidi, D. I. Kondarides, X. E. Verykios, *Adsorption of acid orange 7 on the surface of titanium dioxide*, *Langmuir* 21 (2005) 9222
- [29] Y. Chen, K. Wang, L. Lou, *Photodegradation of pollutants on silica gel supported TiO₂ particles under visible light irradiation*, *J. Photochem. Photobiol. A : Chem.* 163 (2004) 281
- [30] S. Logan, *Introduction à la cinétique chimique*, 1998, Dunod
- [31] www.lot-oriel.fr

Chapitre 2

Genèse de revêtements céramiques par pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive

2 Genèse de revêtements céramiques par pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive

2.1 Introduction

La pulvérisation cathodique (ou sputtering) permet la réalisation de revêtements métalliques ou céramiques à partir de la condensation d'une vapeur sur un substrat. Cette technique est largement utilisée pour la synthèse de films de TiO_2 en optique et en microélectronique. Ces films nécessitent d'être denses, sans défauts, présentant une surface spéculaire, appauvrie en sites actifs. Pour des applications catalytiques, un nombre important de sites actifs en surface est un facteur clef. L'accès à une telle caractéristique est possible en travaillant à des pressions élevées. Ce chapitre a donc pour objectifs d'explicitier la formation des films par cette technique et de fournir des relations entre les paramètres du procédé et les propriétés résultantes des films en accentuant le rôle de la pression. Aussi, dans un premier temps, le principe même de la formation de films est détaillé en soulignant les mécanismes de création de la vapeur métallique, son transport et sa condensation sur le substrat. Un second paragraphe est consacré à la synthèse de revêtements céramiques en condition réactive à travers une approche phénoménologique. Enfin, en guise de synthèse de ces deux premiers chapitres, l'état de l'art des films de TiO_2 pulvérisés dédiés aux propriétés photocatalytiques et d'hydrophilie est exposé.

2.2 Synthèse par pulvérisation cathodique magnétron

2.2.1 Principe général

La figure 2-1 illustre le principe général de la synthèse de revêtements par pulvérisation cathodique magnétron. A l'intérieur d'un bâti métallique relié à la terre, un vide secondaire ($< 10^{-4}$ Pa) est réalisé grâce à un groupe de pompage. Un plasma, ou décharge lumineuse, est obtenu par l'application d'une différence de potentiel entre la cible (matériau que l'on souhaite déposer) et les parois du réacteur dans une atmosphère raréfiée (quelques pascals) de gaz chimiquement neutre comme l'argon. La décharge contient donc des ions argon qui sont attirés par la cathode (cible) sous l'effet du champ électrique et entrent en collision avec les atomes du matériau constituant la cible. Ils communiquent leur quantité de mouvement, provoquant la pulvérisation des atomes essentiellement sous forme de particules neutres qui se condensent sur le substrat. La formation du film s'effectue selon plusieurs mécanismes qui dépendent des forces d'interaction entre le substrat et le film.

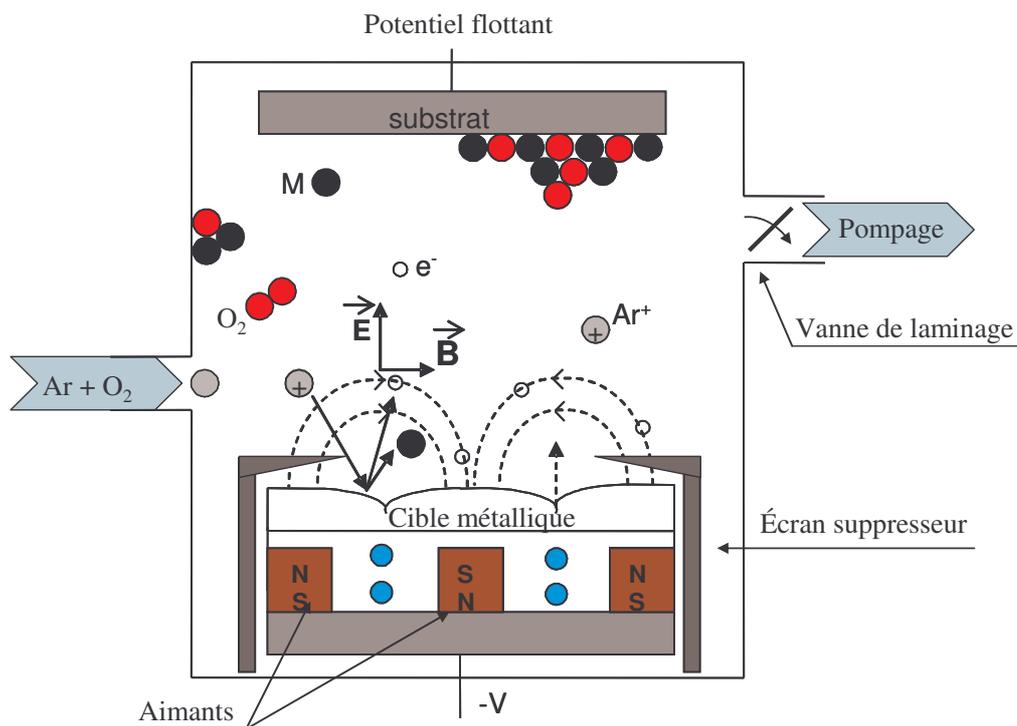


Figure 2-1 : Principe du procédé de pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive

Afin d'augmenter la densité ionique, la cathode est équipée d'un dispositif magnétron. Deux aimants permanents cylindriques de polarité inverse sont situés sous la cible. La présence de champs électrique \vec{E} et magnétique \vec{B} croisés crée une force de Lorentz \vec{F} :

$$\vec{F} = m \times \frac{d\vec{v}}{dt} = e \times (\vec{E} + \vec{v} \wedge \vec{B}) \quad (2-1)$$

avec m et e , respectivement la masse et la charge de l'électron, t , le temps et v , la vitesse.

Les électrons piégés par les lignes de champ se trouvent alors confinés près de la cathode. Leur temps de séjour dans le plasma s'accroît et, par conséquent, l'efficacité d'ionisation augmente. La qualité des dépôts est également améliorée : les particules incidentes au substrat sont plus énergétiques du fait de collisions moins nombreuses lors de leur parcours entre la cible et le substrat, car la décharge peut être auto-entretenu à plus basse pression.

Il existe deux phénomènes collisionnels qui gouvernent la décharge : les interactions élastiques avec échange d'énergie cinétique et les interactions inélastiques où l'énergie potentielle est prise en compte. Pour des collisions élastiques, la quantité de mouvement et l'énergie cinétique globale sont conservées. La quantité d'énergie transférée, exprimée par la fonction de transfert $f(E)$, autorise une redistribution de l'énergie aidant à l'établissement d'un équilibre thermique dans le plasma. Pour des collisions élastiques binaires entre 2 particules de masses M_1 (mobile) et M_2 (fixe) et d'énergies E_1 et E_2 , on a :

$$\frac{E_2}{E_1} = \frac{4M_1M_2}{(M_1 + M_2)^2} \cos^2 \theta \quad (2-2)$$

où θ est l'angle de déviation.

Pour des collisions entre particules de masse similaire, du type électron-électron, ion-ion ou neutre-neutre, la fonction de transfert d'énergie devient :

$$f(E) = \frac{4M_1M_2}{(M_1 + M_2)^2} = 1 \quad (2-3)$$

Toute l'énergie est transférée à la masse M_2 et M_1 reste immobile.

Par contre, lors de collisions électron-ion, électron-neutre ($M_2 \gg M_1$), la fonction de transfert équivaut à :

$$f(E) \approx 4M_1/M_2 \quad (2-4)$$

Peu d'énergie est transférée à M_2 . Les électrons, qui ont acquis leur énergie dans le champ électrique, transmettent peu d'énergie aux ions et aux atomes. On considère que l'on a

un gaz chaud électronique dans un gaz froid atomique. Avec l'augmentation de la pression, le nombre de collisions augmente, réduisant la température des électrons.

Les collisions inélastiques se retrouvent dans les phénomènes d'excitation, d'ionisation ou de dissociation, où une partie de l'énergie cinétique ($1/2M_1v_1^2$) est transférée en énergie potentielle E_p . Il est nécessaire de prendre en compte la variation d'énergie interne. L'équation (2-2) devient alors :

$$\frac{\Delta E_p}{\frac{1}{2}M_1v_1^2} = \frac{M_2}{(M_1 + M_2)} \cos^2 \theta \quad (2-5)$$

Si $M_1 \ll M_2$ et $\cos\theta \approx 1$, alors :

$$\frac{\Delta E_p}{\frac{1}{2}M_1v_1^2} \approx 1 \quad (2-6)$$

Toute l'énergie cinétique est transférée à M_2 sous forme d'énergie potentielle. Ces processus sont à l'origine de l'entretien de la décharge (ionisation de l'argon par les électrons secondaires émis par la cible) et de la création d'espèces réactives (excitation de l'azote par exemple).

2.2.2 Création d'une source de vapeur métallique

2.2.2.1 Le mécanisme de pulvérisation

L'application d'une différence de potentiel entre la cible et les parois du réacteur entraîne l'accélération des ions Ar^+ en direction de la cible, polarisée négativement, dans la gaine cathodique (zone de chute du potentiel). L'énergie des ions incidents dépend de leur masse, de leur charge et du potentiel appliqué. La pulvérisation résulte du transfert d'énergie cinétique des ions incidents aux atomes de la cible (figure 2-2). Un ion entrant en collision avec un atome de la cible va transférer son énergie en repoussant l'atome vers l'intérieur de la cible. Pour qu'il y ait éjection de particules de la cible, une cascade de collisions se produit. L'expulsion des atomes superficiels s'effectue lorsque l'énergie transférée est supérieure à l'énergie de liaison de surface (~ 15 à 30 eV).

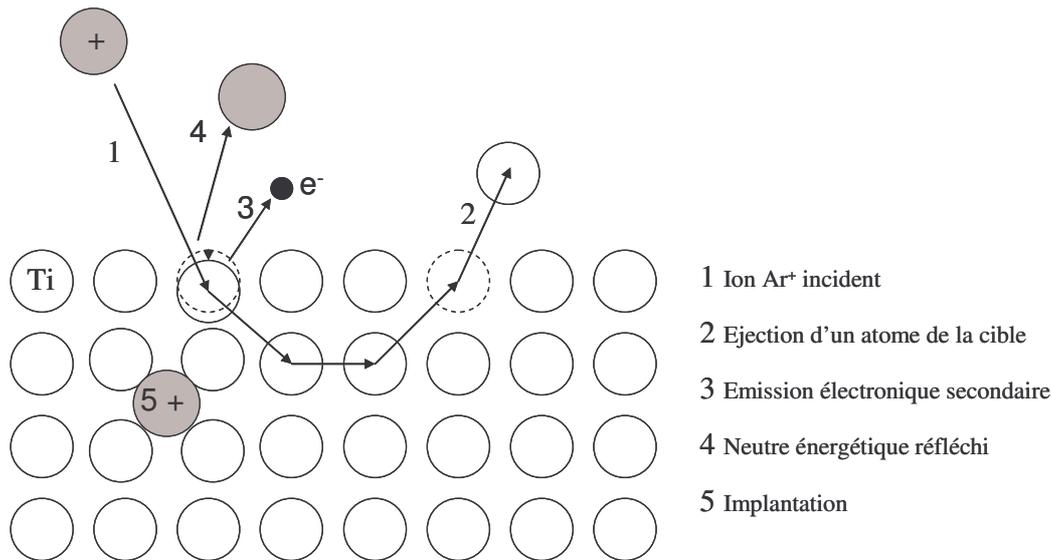


Figure 2-2 : Mécanisme de pulvérisation par transfert d'énergie cinétique

Des phénomènes supplémentaires peuvent perturber la pulvérisation (figure 2-2). Les ions ont une probabilité non négligeable d'être neutralisés lors de leur impact élastique sur la cible. Ils sont alors réfléchis par celle-ci sous forme de neutres énergétiques. A basse pression, les ions incidents qui percutent la cible contribuent à son échauffement [1]. Un ion incident peut également être implanté. La collision d'un ion avec un atome peut enfin induire l'émission d'un électron qui pourra ensuite interagir avec les atomes d'argon afin d'auto-entretenir la décharge. On définit le coefficient d'émission électronique secondaire comme le nombre d'électrons émis par ion incident.

Le rendement de pulvérisation est exprimé par le rapport du nombre d'atomes émis au nombre d'ions incidents. Il dépend de la masse, de l'énergie cinétique et de l'angle de l'ion incident, mais aussi de l'énergie de liaison des atomes de la cible et de leur masse. Ce rapport S s'exprime suivant la relation [2] :

$$S = \frac{3\alpha}{4\pi^2} \frac{4M_1M_2}{(M_1 + M_2)^2} \frac{E_1}{E_b} \quad (2-7)$$

où α est une grandeur sans dimension dépendant du rapport entre M_1 et M_2 , qui sont respectivement la masse de l'ion incident et celle de l'atome pulvérisé. E_1 est l'énergie de l'ion incident et E_b l'énergie de liaison des atomes de la surface de la cible.

Dans notre étude, les ions incidents sont Ar⁺ et la cible est constituée de titane. Par conséquent, le rendement dépend principalement de l'énergie des ions incidents, donc du potentiel appliquée à la cible.

2.2.2.2 Distributions énergétique et spatiale des espèces éjectées

Pour une incidence normale, les atomes sont éjectés aléatoirement, du fait de collisions multiples à l'intérieur de la cible. Ils présentent donc une distribution de type $\cos^n x$, symétrique par rapport à la normale à la surface de la cible [1]. L'augmentation de l'énergie de l'ion incident conduit à une moindre dispersion du flux d'atomes pulvérisés, provoquant des gradients d'épaisseur plus prononcés de la couche déposée [3].

La distribution énergétique des atomes suit une loi maxwellienne, où la majorité des atomes possède une énergie comprise entre 0 et 10 eV et une plus faible proportion, entre 10 et 40 eV. La position du pic, contrairement à son intensité, est insensible à l'énergie des ions incidents [4].

2.2.3 Transport en phase gazeuse

Les atomes émis de la cible vont ensuite venir se condenser sur le substrat à travers la phase gazeuse constituée d'atomes neutres ou excités, d'ions et d'électrons. Les atomes vont subir des chocs qui modifient leur trajectoire et leur énergie. La fréquence de collisions dépend essentiellement de la pression d'argon. Le libre parcours moyen λ (lpm) définit la distance parcourue par une particule entre 2 collisions successives suivant la relation [2] :

$$\lambda = \frac{k_B T_G}{\sqrt{2}(\pi r_g^2 + \pi r_M^2)P} \quad (2-8)$$

où k_B représente la constante de Boltzmann, T_G , la température du gaz (K), r_g et r_M , les rayons atomiques du gaz et du métal (m) et P , la pression dans le réacteur (Pa).

La figure 2-3 représente l'évolution du libre parcours moyen en fonction de la pression d'argon, simulée à partir de l'équation (2-8). Le calcul a été réalisé avec une température du gaz de 300 K, r_{Ar} et r_{Ti} équivalant respectivement à $1,8 \cdot 10^{-10}$ et $1,475 \cdot 10^{-10}$ m. Le lpm est inversement proportionnel à la pression d'argon. Il décroît fortement aux basses pressions (< 3 Pa) puis diminue plus progressivement aux pressions plus élevées. Le nombre de collisions durant le trajet cible-substrat augmente linéairement avec la pression, mais également avec l'éloignement du substrat par rapport à la cathode.

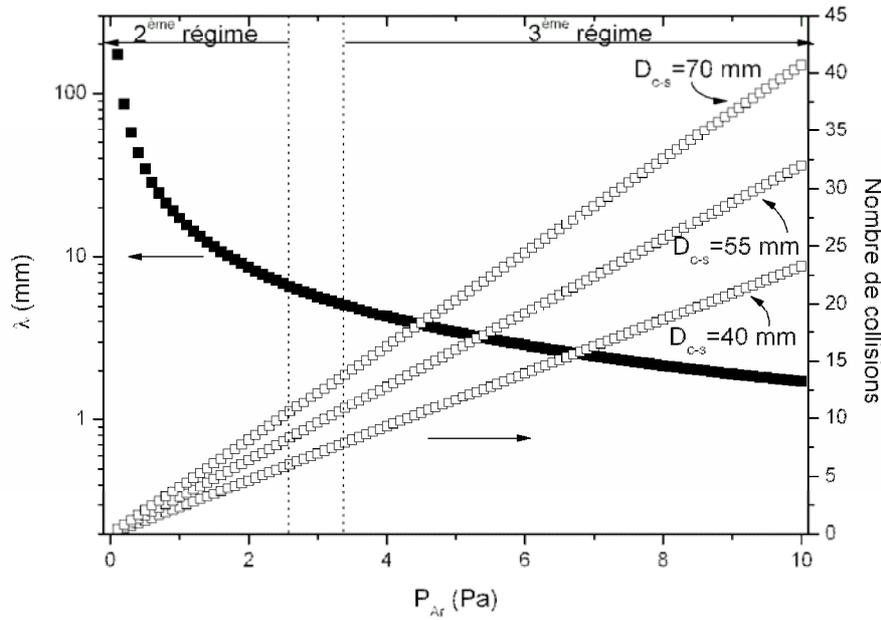


Figure 2-3 : Evolution du libre parcours moyen λ et du nombre de collisions pour différentes distances cible-substrat D_{c-s} en fonction de la pression d'argon régnant dans l'enceinte

Plusieurs régimes de transport des atomes pulvérisés peuvent être distingués en fonction de la pression régnant dans l'enceinte [5]. A basse pression ($P < 0,1$ Pa), les atomes atteignent le porte-substrat sans collision, puisque le lpm est supérieur à D_{c-s} . Ce domaine est caractéristique des procédés de pulvérisation améliorés, comme la pulvérisation assistée par faisceau d'ions. Dans ce cas, les propriétés du revêtement sont fortement dépendantes des distributions angulaires et énergétiques des atomes incidents.

La seconde région correspond aux pressions intermédiaires, jusqu'à 3 Pa approximativement. La diffusion des particules par le gaz de l'enceinte est un processus majeur mais non dominant. Dans ce cas, une fraction des atomes pulvérisés n'est pas en l'équilibre avec le gaz d'argon. Par conséquent, l'énergie cinétique des espèces incidentes au substrat dépend de la fréquence de collisions, donc de la pression. L'énergie finale moyenne E_F des particules frappant le substrat peut être estimée à partir de l'équation (2-9) [6]. Cette formule est basée sur la théorie cinétique des gaz et tient compte de la perte d'énergie occasionnée par un choc :

$$E_F = (E_0 - k_B T_G) \exp \left[n \ln \left(\frac{E_f}{E_i} \right) \right] + k_B T_G \quad (2-9)$$

avec E_0 , énergie des particules pulvérisées lorsqu'elles quittent la cible.

Le nombre de collisions n est défini par la relation :

$$n = \frac{dP\sigma}{k_B T_G} \quad (2-10)$$

où d est la distance parcourue, P , la pression et σ , la section efficace de collision pour des sphères rigides.

Enfin, E_f/E_i est le rapport des énergies de la particule avant et après une collision, soit :

$$\frac{E_f}{E_i} = 1 - \frac{2\gamma}{(1+\gamma)^2} \quad (2-11)$$

où γ est le rapport des masses atomiques des particules en collision.

Le dernier domaine est relatif aux pressions supérieures à 3 Pa. Cette valeur est arbitraire et dépend des paramètres d'élaborations. Ici, le lpm devient très inférieur au centimètre. La distribution maxwellienne initiale est fortement modifiée et ne présente plus de queue relative aux particules énergétiques [7]. La perte d'énergie peut s'étendre jusqu'à la thermalisation des atomes, c'est-à-dire que ceux-ci atteignent une température voisine de celle de la phase gazeuse [8]. La thermalisation des atomes est atteinte à une certaine distance de la cathode diminuant avec l'augmentation de la pression totale [9]. Le transport des atomes vers le substrat est alors dominé par la diffusion en phase gazeuse.

2.2.4 Condensation de la vapeur sur le substrat

2.2.4.1 Germination et croissance des films

La formation du film résulte de la condensation des atomes à la surface du substrat (schématisée sur la figure 2-4). Une particule incidente physisorbée diffuse à la surface du substrat jusqu'à un site dit énergétiquement favorable où elle se chimisorbe. Sinon, elle est ré-émise dans la phase gazeuse. La température du substrat favorise la diffusion superficielle mais également la ré-évaporation des particules. Le coefficient de collage décrit le rapport du nombre d'atomes se liant à la surface au nombre de particules frappant cette dernière. La création d'un germe provient de la rencontre de plusieurs atomes. Celui-ci devient viable lorsqu'il dépasse une taille critique. Dans le cas contraire, il se dissocie. Les germes croissent ensuite en intégrant d'autres atomes ou par coalescence (combinaison avec d'autres germes)

jusqu'à former un réseau de clusters connectés, séparés par des vides [10]. La densité de germes joue un rôle primordial sur les propriétés futures des films, notamment au niveau de leur cristallinité.

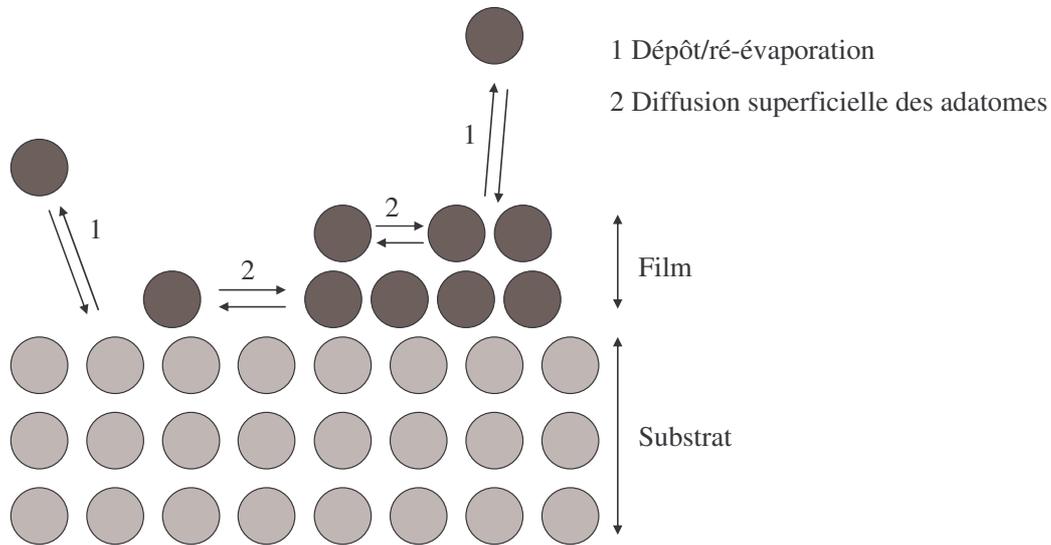


Figure 2-4 : Principales interactions gaz/surface régissant les mécanismes de nucléation

Trois types de formation des films sont généralement distingués selon les interactions du film avec le substrat et la mobilité superficielle des adatoms. Lorsque les liaisons entre les atomes du film sont plus stables que celles se produisant entre le film et le substrat, un mode de croissance par formation d'îlots (Volmer-Weber) prend place. Dans le cas contraire, on parle de croissance couche par couche (Frank-Van der Merwe). Entre ces deux cas extrêmes, se produit une croissance mixte (Stranski-Krastanov). D'autre part, une seconde condition, liée à la mobilité des adatoms satisfait un mode de croissance couche par couche. En effet, il est nécessaire que les adatoms se condensant sur un îlot en formation puissent se déplacer suffisamment rapidement pour atteindre l'extrémité de l'îlot avant l'arrivée d'adatoms supplémentaires. Ce type de croissance est également favorisé par la mobilité des atomes, donc gouverné par leur énergie cinétique, la température du substrat et le bombardement énergétique du film en croissance. En effet, les neutres réfléchis par la cathode ainsi que les ions positifs accélérés par le champ électrique appliqué au substrat frappent le film en croissance, participant à son échauffement [10].

2.2.4.2 Microstructure des revêtements

Lorsque les films deviennent plus épais, ils développent une microstructure en fonction de la cinétique de germination et/ou de croissance. Plusieurs modèles d'évolution microstructurale des couches pulvérisées ont été proposés dont le plus connu, formulé par Thornton, est représenté sur la figure 2-5 [11].

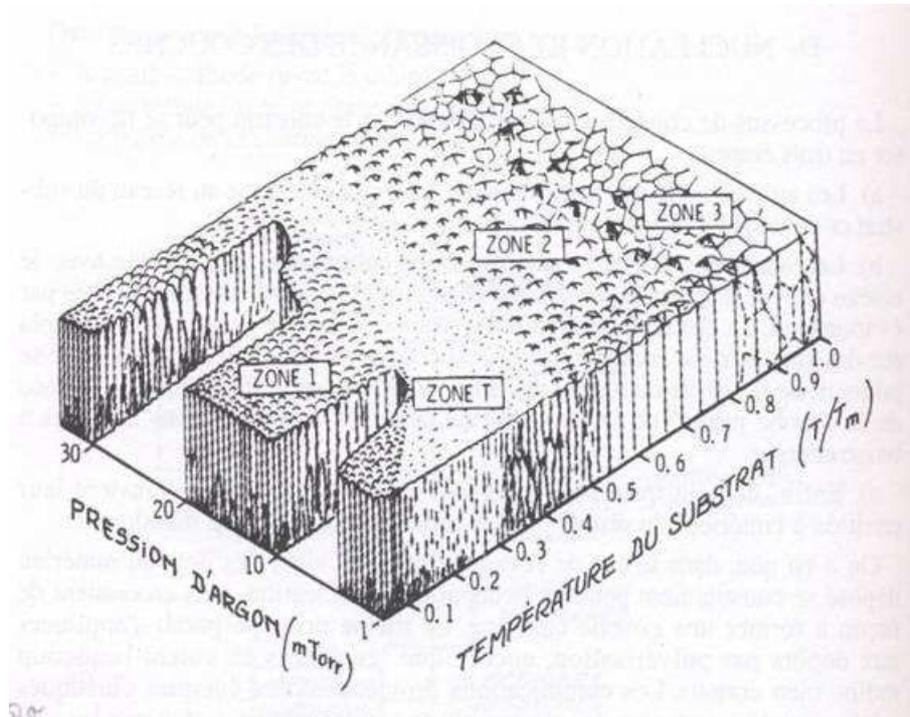


Figure 2-5 : Diagramme de zones selon Thornton (T_m température de fusion) [11]

Plusieurs microstructures y sont distinguées. La microstructure de zone 1 est favorisée par une diffusion insuffisante des adatoms pour annuler les effets d'ombrage. Les sommets des clusters reçoivent un flux d'atomes plus important que les vallées, engendrant la formation d'une morphologie caractérisée par des colonnes séparées par des joints ouverts (vide) et dont les sommets sont en forme de dôme. Ce type de morphologie résultant d'un effet d'ombrage, l'angle d'incidence a un effet non négligeable. En effet, une incidence oblique favorise l'élargissement des joints inter-colonnaires, diminuant la densité des films [12]. Ainsi, la formation d'une telle morphologie est promue par la diffusion des particules en phase gazeuse, phénomène amplifié par une pression totale importante ou par la rugosité du substrat qui stimulent l'effet d'ombrage. Les techniques d'investigation avec un haut pouvoir de résolution ont permis de révéler que les colonnes sont composées de nanograins équiaxes d'une taille comprise entre 5 et 20 nm. La morphologie de surface, à faible température de

substrat, résulte de la forme des grains initiaux à l'interface puisqu'aucun mécanisme diffusionnel n'est mis en jeu.

L'augmentation de la température de substrat induit d'autres types de microstructures. La zone 2 est caractérisée par des grains colonnaires séparés par des joints intercrystallins denses. Le sommet des colonnes est facetté. Le processus de croissance est dominé par la diffusion superficielle, en accord avec les énergies d'activation.

Entre les zones 1 et 2, se situe un domaine de transition où les dépôts présentent une morphologie dense et fibreuse. Avec l'augmentation de la diffusion superficielle, les atomes incidents acquièrent suffisamment d'énergie pour atteindre des sites thermodynamiquement stables. Les grains initiaux peuvent alors croître suivant un processus appelé « épitaxie granulaire » [13]. L'effet d'ombrage est minimal et le rapport T/T_m reste relativement faible.

Enfin, pour les hautes températures de substrat, des phénomènes de diffusion volumique apparaissent (zone 3). La microstructure correspondante est formée de grains équiaxes. Les phénomènes de recristallisation et/ou de restauration dépendent de l'énergie accumulée par les contraintes.

Grovenor *et al.* ont proposé une description phénoménologique de la croissance des grains basée sur la variation de mobilité des joints de grains [13]. Il apparaît trois régimes selon la température de substrat T_s , développant trois microstructures correspondant grossièrement à celles observées par Thornton. Cependant, la microstructure de transition serait constituée d'une distribution bimodale des grains. Ce modèle ne tient pas compte des différences de réseaux et de coefficients de dilatation thermique entre le substrat et le revêtement. Les contraintes issues de l'impact des atomes incidents fournissent des forces motrices additionnelles à la migration des joints de grains, modifiant les températures de transition entre les différents régimes.

Messier *et al.* ont montré que la microstructure et la nanostructure de films amorphes de semi-conducteurs synthétisés par pulvérisation avec une faible mobilité de surface ($T/T_M < 0,5$) sont en réalité plus complexes [14]. Les auteurs décrivent un modèle de zone structurale tenant compte de l'effet du bombardement du film induit par la tension de polarisation du substrat. Les films possèdent une morphologie anisotrope composée de macro, micro et nano-colonnes entourées de pores dont la distribution en taille est similaire. L'évolution de chaque niveau microstructural et morphologique n'est pas linéaire avec l'épaisseur du film mais semble plutôt présenter une dépendance logarithmique. Cette distribution en taille résulte des différentes étapes de croissance du film.

2.3 La pulvérisation réactive

2.3.1 Approche phénoménologique

La synthèse de composés céramiques est possible soit en ajoutant un gaz réactif au gaz porteur (O_2 pour un oxyde, N_2 pour un nitrure, ...), soit en pulvérisant une cible céramique (dans notre cas de TiO_2 , TiO_{2-x} ou TiO). Nous nous limiterons ici à la description de la première méthode.

Le gaz réactif interagit avec les différentes surfaces disponibles de la chambre de dépôt (substrat, parois et cibles). Les espèces réagissant avec la cible sont pulvérisées sous l'effet du bombardement par les ions Ar^+ et contribuent également à l'enrichissement de la couche en métalloïde. La modification physicochimique des différentes surfaces induit celle de l'impédance du système plasma-surfaces et donc des paramètres électriques de la décharge. La composition du film en métalloïde, la vitesse de dépôt, la pression partielle de gaz réactif et la tension appliquée à la cible suivent des variations non linéaires avec le débit de gaz réactif en fonction de l'affinité entre le gaz et le métal. Ces effets peuvent se traduire par des instabilités électriques (formation de micro-arcs) et des instabilités du régime de pulvérisation. Pour les systèmes fortement réactifs (O_2 avec la plupart des métaux), les instabilités apparaissent sous la forme d'une hystérésis (figure 2-6).

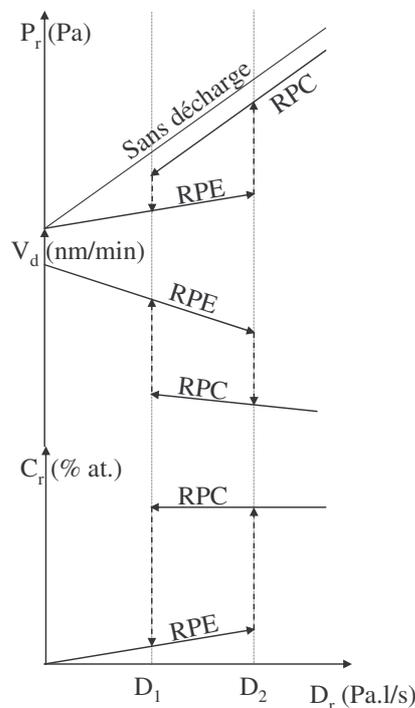


Figure 2-6 : Phénomènes d'hystérésis de la pression partielle de gaz réactif P_r , de la vitesse de dépôt V_d et de la composition en métalloïde dans le film C_r , dues à l'instabilité du régime de pulvérisation avec le débit de gaz réactif D_r

La pente de la courbe $P_r = f(D_r)$ sans décharge est égale à l'inverse de la vitesse de pompage, V_p . Pour les faibles débits de gaz réactif, les espèces sont consommées sur les sites vacants des différentes surfaces réceptrices. La pression partielle reste alors relativement faible et la cible est peu contaminée. Par conséquent, la vitesse de dépôt est élevée et la teneur en métalloïde dans le revêtement est faible. On parle de régime de pulvérisation élémentaire (RPE). Quand il n'y a plus suffisamment de sites d'adsorption disponibles, la pression partielle en gaz réactif subit une brusque augmentation pour un débit critique de gaz réactif D_2 . On se trouve en régime de pulvérisation de composé (RPC) où toute la surface de la cible est contaminée. L'empoisonnement complet de la cible perturbe le rendement de pulvérisation, causant la chute de la vitesse de dépôt. Néanmoins le composé formé sur le substrat est stœchiométrique [3]. La transition de RPC vers RPE se produit pour un débit D_1 inférieur à D_2 .

2.3.2 Empoisonnement différentiel d'une cathode magnétron

Pour une cathode magnétron, la densité du plasma au-dessus de sa surface est non uniforme et est localisée au droit de la zone d'érosion, c'est-à-dire de l'entrefer des aimants placés sous la cible. En conséquence, les vitesses de pulvérisation V_{pulv} et d'oxydation V_{ox} sont en compétition à la surface de la cible. Il en résulte des taux de recouvrement en oxyde θ_{ox} différents (figure 2-7). Le flux d'ions argon est élevé par la proximité du plasma à l'entrefer ($x=0$). Le rapport des vitesses de pulvérisation y est donc proche de 1 et décroît fortement dès que l'on s'éloigne de l'entrefer. Par ailleurs, les travaux de Sanchette *et al.* indiquent que, du fait de l'effet de vent de pulvérisation, les zones externes de la cible se contaminent plus rapidement que la zone centrale [15]. On peut néanmoins considérer par souci de simplification que ce paramètre est négligeable au regard de l'importance des flux d' Ar^+ et de gaz réactif dans les mécanismes d'empoisonnement de la cible. La vitesse d'oxydation de la cible serait alors peu sensible à la distance x . En conséquence, une couche d'oxyde est continûment en formation et détruite au niveau de l'entrefer. Avec l'éloignement de la zone d'érosion, l'oxydation de la cible devient le processus dominant à l'origine d'une couche continue de composé. L'accroissement de la puissance appliquée à la cible, accompagné d'une chute de la pression partielle de gaz réactif, favorise la diminution du taux de recouvrement en composé jusqu'à tendre vers 0, ce qui correspond à l'apparition d'une zone métallique. En dépit d'un empoisonnement différent de la cible selon la position

considérée, les phénomènes d'instabilité sont également observés avec des cathodes magnétrons [16]. Plusieurs paramètres peuvent influencer l'effet d'hystérésis, notamment la vitesse de pompage et l'intensité de la cible.

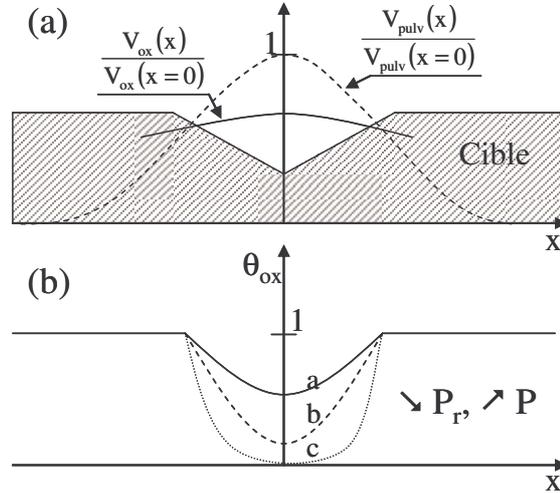


Figure 2-7 : (a) Représentation schématique des vitesses de pulvérisation et d'oxydation normalisées par rapport à celles au centre de la zone d'érosion en fonction de la distance x à l'entrefer, (b) Taux de recouvrement en oxyde en fonction de x . Il décroît pour des valeurs décroissantes de pression partielle et croissantes de la puissance appliquée à la cible (a à c)

2.3.3 Effet de la vitesse de pompage

Le débit de gaz réactif D_r , en Pa.l.s^{-1} , est consommé soit par effet Getter ($D_{\text{piégé}}$), soit par le groupe de pompage [17]. L'équilibre s'écrit :

$$D_r = D_{\text{piégé}} + P_r \cdot V_p \quad (2-12)$$

où P_r est la pression partielle de gaz réactif et V_p correspond à la vitesse de pompage (l.s^{-1}).

L'instabilité se produit lorsqu'une augmentation de P_r résulte d'une diminution de la consommation en gaz réactif, ce qui peut se traduire par :

$$dD_r/dP_r < 0 \quad (2-13)$$

Le critère de stabilité est donc :

$$dD_r/dP_r = dD_{\text{piégé}}/dP_r + V_p > 0 \quad (2-14)$$

et la vitesse critique de pompage est :

$$V_{pc} = -dD_{\text{piégé}}/dP_r \quad (2-15)$$

Pour une vitesse de pompage supérieure à V_{pc} le système est stable, c'est-à-dire qu'il y a suppression de l'hystérésis. Malheureusement, ces valeurs critiques sont souvent élevées.

Dans la présente étude, la réduction de la vitesse de pompage nécessaire à l'augmentation de la pression, accroît l'instabilité du système.

2.3.4 Effet du courant ionique appliqué à la cible

La vitesse d'érosion de la cible augmente avec le courant ionique. Par conséquent, il est nécessaire d'augmenter le débit de gaz réactif afin de maintenir une composition identique dans le revêtement. Cependant, la contamination de la cible et le débit de gaz réactif suivent une évolution sensiblement linéaire [18]. Autrement dit, une augmentation du courant ionique provoque un élargissement de l'hystérésis, qui ne permet pas d'éliminer l'instabilité du régime de pulvérisation. Néanmoins, l'augmentation de l'intensité de la décharge permet d'augmenter la teneur en métalloïde en régime élémentaire, au voisinage du débit critique (débit D_2) [2].

2.4 Etat de l'art sur la synthèse de revêtements de TiO₂ à propriétés photo-induites par pulvérisation réactive

2.4.1 Influence des paramètres de synthèse sur les propriétés photocatalytiques

Les recherches basées sur la synthèse par pulvérisation réactive, RF ou DC, de photocatalyseur de TiO₂ supporté, ont commencé en 1995 [19]. Depuis, cette activité n'a cessé de s'accroître, notamment avec le développement de couches de TiO₂ dopé. Cependant, une telle comparaison bibliographique s'avère relativement délicate car les moyens de caractérisation de l'activité photocatalytique diffèrent selon les auteurs, notamment au niveau du modèle de polluant : éthanol, phénol, éthylène, trichloroéthylène, acétaldéhyde et colorants comme Orange de méthyle, Rhodamine B ou bleu de méthylène. Or, les mécanismes de dégradation diffèrent selon la molécule utilisée.

2.4.1.1 Structure cristallographique

T. Wang *et al.*, en 1998, montrent que la forme cristalline anatase est préférable à une phase amorphe [20]. La forte concentration en défauts associés au désordre structural serait à l'origine de la faible activité. Cet effet a aussi été relaté par Takeda *et al.*, en 2001 [21]. Par ailleurs, en 2002, Zeman *et al.* concluent que la présence de rutile est également néfaste à l'activité [22].

2.4.1.2 Pression totale ou débit d'argon

En augmentant la pression de 0,18 à 2,04 Pa, l'activité croît grâce à une surface plus ouverte et donc, selon Zeman *et al.* (2002), présentant davantage de sites actifs [22]. La même année, T. M. Wang *et al.* mesurent une activité décroissante pour une variation de P_t de 2 à 8 Pa, ce qui peut être imputé à une augmentation des défauts de surface avec la pression de dépôt [23]. Cependant, les activités restent relativement proches.

Yamagishi *et al.* [24] en 2003 et Noguchi *et al.* [25] en 2004, ont une approche similaire. L'énergie finale des espèces énergétiques Ar⁰ et O⁻ incidentes au substrat a été calculée par la formule de Kevin-Meyer (cf. paragraphe 2.2.3) en fonction de la pression totale (0,3 à 3 Pa et 1 à 5 Pa, respectivement). Ces calculs montrent une chute drastique de l'énergie finale jusqu'à 3 Pa, puis une stabilisation, synonyme de thermalisation des espèces pulvérisées. Le nombre de défauts, induits par le bombardement énergétique, diminue jusqu'à

3 Pa pour ne pratiquement plus évoluer pour des pressions supérieures. Ces résultats ont été confirmés par photoluminescence. Il a été démontré que l'activité photocatalytique est corrélée au transport des particules énergétiques Ar^0 et O^- . De plus, Noguchi *et al.* précisent que les défauts sont des lacunes d'oxygène. Par ailleurs, l'expansion de l'aire développée de la surface des revêtements a été vérifiée par microscopie à force atomique AFM.

Zheng *et al.* en 2004, observent une évolution similaire à celle observée par T. M. Wang *et al.*, pour une gamme de pression identique [26]. Une diminution de P_t de 6 à 2 Pa améliore l'activité de films recuits à 500°C. Cet effet serait lié aux propriétés de surface (couche de charge d'espace et état de surface). Dans une gamme de pression différente (0,33 à 0,56 Pa), Zhang *et al.*, en 2004, remarquent qu'une augmentation du débit d'Ar améliore l'activité par l'augmentation de l'aire de surface revêtue et d'une plus grande absorption de photons UV [27]. Enfin, en 2006, Eufinger *et al.* observent également une augmentation de l'activité pour une pression évoluant de 0,1 à 1 Pa [28].

2.4.1.3 Température de substrat

En 1998, H. Wang *et al.* ont fait varier T_s de 100 à 400°C [29]. Ces auteurs ont déterminé un pic d'activité à 250°C car, d'une part, le film est plus fortement orienté qu'à 200°C et, d'autre part, la taille des particules est plus faible qu'à 300°C, ce qui induit une plus grande surface spécifique.

2.4.1.4 Température du post-recuit

Plusieurs auteurs effectuent des recuits de leurs échantillons afin d'en améliorer la cristallinité. En 2001, Zheng *et al.* démontrent l'effet bénéfique d'un post-recuit d'échantillons élaborés à $T_s = 200^\circ\text{C}$ [30]. Selon eux, le recuit relaxe les contraintes internes et les distorsions du réseau. Eufinger *et al.* constatent une moindre activité des films recuits à 400 et 450°C comparés à celle des films bruts d'élaboration [28]. Les films doivent être recuits à 500°C pour observer un effet bénéfique. Ils attribuent ce phénomène à la compétition entre la cristallisation de l'anatase et la diffusion d'éléments alcalins et alcalino-terreux contenus dans le substrat en verre durant le recuit. Liu *et al.*, en 2006, font évoluer la température de recuit de 300 à 550°C, pour des dépôts réalisés sur verre [31]. Une activité plus grande est observée pour des températures supérieures à 450°C du fait d'une adsorption plus importante de radicaux OH et de la rugosité de surface accrue.

2.4.1.5 Pression partielle d'oxygène

En 2001, Takeda *et al.* concluent que la pression partielle d'oxygène est un facteur clef gouvernant l'activité [21]. Les calculs de structure électronique révèlent que le changement de coordination des ions Ti^{4+} entourés de lacunes d'oxygène génère des défauts structuraux associés à des niveaux d'énergie localisés dans le milieu du gap, favorisant la recombinaison des paires électrons-trous. En 2004, Noguchi *et al.* montrent qu'une diminution de la pression partielle d'oxygène en régime de composé induit une élévation de la concentration lacunaire, confirmée par photoluminescence [32]. La recombinaison des porteurs de charge est alors favorisée, ce qui induit une diminution de l'activité photocatalytique. En dernier lieu, Liu *et al.* observent le même phénomène, en 2005, mais l'expliquent par une meilleure adsorption de groupements OH, vérifié par XPS, avec l'élévation de la pression partielle d'oxygène [33].

2.4.1.6 Epaisseur des revêtements de TiO_2

En 2003, Zeman *et al.* font varier l'épaisseur des dépôts pour 2 pressions totales différentes [34]. Ils démontrent qu'à basse pression (0,92 Pa), l'activité photocatalytique évolue peu avec l'épaisseur des films au-delà de 100 nm. En revanche, à plus haute pression (2,77 Pa), elle croît avec l'épaisseur jusqu'à 470 nm. Ce comportement à basse pression est lié à une plus forte densité du revêtement tandis qu'à plus haute pression, l'ouverture de la morphologie avec l'épaisseur entraîne une augmentation du nombre de sites actifs. De ce fait, un dépôt de TiO_2 de 450 nm élaboré à 2,77 Pa est deux fois plus actif qu'un film d'épaisseur double synthétisé à basse pression.

2.4.1.7 Nature du substrat : empoisonnement du catalyseur

Certains auteurs utilisent des substrats en verre sans préparation particulière. Dans le paragraphe 2.4.1.4, la difficulté d'utilisation d'un tel support a été abordée. En effet, ces verres sont constitués d'un réseau désordonné de tétraèdres de silice (formateurs), dans lequel s'intercalent des oxydes de sodium ou de calcium, appelés modificateurs. Cette description du verre a été donnée en 1932 par Zachariasen [35]. Ces oxydes sont particulièrement mobiles à des températures moyennes et diffusent allégrement à travers des canaux de diffusion formés par les tétraèdres de SiO_4 . Or, l'élaboration de revêtements de TiO_2 anatase requiert un apport d'énergie thermique à une étape donnée de leur fabrication. Le chauffage des échantillons active donc la diffusion des éléments alcalins et alcalino-terreux contenus dans le verre vers le

revêtement catalyseur et l'empoisonne. Selon la teneur en sodium et les caractéristiques des films de TiO_2 , les effets diffèrent. Le sodium agirait soit comme un centre de recombinaison [36][37][38], soit en favorisant la formation de brookite ou d'un titanate de sodium, au détriment de la phase photo-active anatase [39][40]. Cependant, Nam *et al.* ont montré que l'hypothèse conventionnelle d'un centre de recombinaison est erronée pour des films synthétisés par sol-gel. En effet, l'introduction de Na retarderait la cristallisation de la phase anatase mais augmenterait la taille des grains [41].

2.4.1.8 Récapitulatifs des conditions de synthèse

La formation d'anatase *in situ* ou *ex situ* est essentielle pour l'obtention d'une activité photocatalytique. Pour cela, il est nécessaire de travailler avec une pression totale relativement élevée pour éviter la cristallisation de rutile. L'augmentation de la pression va dans le même sens qu'un développement de la surface. Il semblerait qu'une augmentation de la pression dans une gamme de 0,1 à 3 Pa soit favorable à l'activité. L'effet de la température de substrat ou de recuit est délicat à interpréter en raison de la pollution des catalyseurs. Une diminution de la taille des nano-grains favorise le développement de la surface. Toutefois, cela entraînerait une augmentation du nombre de défauts dans les joints de grains. L'élévation de température de *post* recuit augmente la cristallinité et favorise la relaxation des contraintes. L'utilisation de substrats en verre, sans précaution particulière, s'avère rédhibitoire, car les éléments alcalins et alcalino-terreux diffusent dans le film pour l'empoisonner. La pression partielle d'oxygène doit être relativement éloignée de la limite de transition RPE-RPC. L'augmentation d'épaisseur des dépôts semble être positive.

2.4.2 Propriétés hydrophiles de revêtements de TiO_2 élaborés par pulvérisation

L'hydrophilie photo-induite sur TiO_2 ayant été découverte depuis une dizaine d'années, les recherches dans ce domaine n'en sont qu'à leur début. En 2002, Sirghi *et al.* suivent l'évolution de l'angle de goutte en fonction de la pression totale (0,13 à 1,3 Pa) [42]. Un film amorphe déposé à 1,3 Pa possède une meilleure mouillabilité qu'un film mixte rutile-amorphe déposé à plus basse pression (0,13 Pa). Une plus forte concentration en ponts d'oxygène en surface de la phase amorphe semble être la cause de cet effet. En 2003, Takeuchi *et al.* ont une approche différente [43]. L'irradiation de la surface par un faisceau d'ions Ar^+ améliorerait l'hydrophilie des films en augmentant la concentration en lacunes

d'oxygène. Ces lacunes pourraient jouer le rôle de pièges à électrons. En 2005, Glöß *et al.* montrent qu'un film cristallisé *in situ* présente une meilleure mouillabilité grâce à une rugosité plus importante au détriment de la cristallinité [44]. La même année, Zhao *et al.* font varier la puissance d'une décharge radiofréquence de 50 à 200 W [45]. Pour la puissance la plus élevée, la structure est mixte, anatase et rutile. En revanche, pour les puissances inférieures, seul le rutile est présent. A 200 W, les films possèdent une meilleure mouillabilité, du fait de la présence de la phase anatase dans laquelle les porteurs ont une plus grande durée de vie. L'augmentation de la pression partielle d'oxygène lors de la mesure d'angles de goutte favorise la mouillabilité [46]. En effet, l'oxygène adsorbé piège les photo-trous, ce qui facilite la séparation des paires électron-trou. Enfin, Ye *et al.* étudient l'influence de la température de recuit, jusqu'à 800°C, sur les propriétés hydrophiles de TiO₂ [47]. Jusqu'à 400°C, la mouillabilité est légèrement améliorée par l'étuvage des revêtements puis, pour des températures allant jusqu'à 650°C, la superhydrophilie, attribuée à la phase anatase, apparaît et enfin, pour des températures supérieures, la mouillabilité est détériorée en raison de la transition de phase anatase-rutile.

En conclusion, les faits observés semblent être corrélés au mécanisme de la superhydrophilie photo-induite (cf. paragraphe 1.3.1). D'autre part, la présence de la phase anatase semble à nouveau déterminante.

2.5 Conclusions

Au cours de ce chapitre, le mécanisme global de pulvérisation cathodique a été détaillé en mettant l'accent sur la synthèse de films à haute pression. Les différentes étapes intervenant dans la synthèse du film, création d'une phase vapeur, transport en phase gazeuse et condensation de la vapeur, ont été décrites. Le transport en phase gazeuse est dominé par la pression totale qui détermine la distribution énergétique des particules incidentes au substrat. Les propriétés intrinsèques des films sont régies par la diffusion superficielle des atomes incidents, donc par leur énergie cinétique. Toutefois, il est possible de promouvoir le déplacement des adatoms en apportant de l'énergie sous forme thermique (chauffage du substrat) et/ou mécanique (bombardement du substrat). La synthèse de revêtements céramiques par pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive a également été abordée. Pour des systèmes fortement réactifs (métal-oxygène), le phénomène de pulvérisation présente des instabilités caractérisées par un effet d'hystérésis en fonction du débit de gaz réactif. Deux modes y sont distingués : régime métallique pour les faibles débits de gaz réactif et régime de composé pour les débits plus élevés. La diminution de la vitesse de pompage et du courant ionique accentuent cet effet. Enfin, un état de l'art de la synthèse par pulvérisation de revêtements de TiO_2 à propriétés photo-induites a été effectué. La nécessité de synthétiser la phase anatase a été démontrée. L'augmentation de la pression et de l'épaisseur des films semble bénéfique. Toutefois, les résultats sur l'effet de la température sont beaucoup plus contrastés, notamment à cause de la diffusion d'éléments alcalins contenus dans les substrats en verre.

2.6 Références bibliographiques

- [1] A. Richardt, A.-M. Durand, *Le vide : Les couches-minces, les couches dures*, 1994, Ed. In Fine
- [2] D. Merces, *Effet de la température de la cible ou d'une modulation à basse fréquence de l'intensité de la décharge sur l'instabilité du processus de pulvérisation réactive du titane ou du zirconium par un plasma Ar/N₂ ou Ar/O₂*, 2001, Thèse de l'Institut National Polytechnique de Lorraine
- [3] A. Billard, F. Perry, *Pulvérisation cathodique magnétron*, *Techniques de l'Ingénieur*, M 1654
- [4] W. D. Westwood, *Glow discharge sputtering*, *Prog. Surf. Sci.* 7 (1977) 71
- [5] S. M. Rosnagel, *Sputtered atom transport processes*, *IEEE Transactions on plasma science* 18 (1990) 878
- [6] K. Meyer, I. K. Schuller, C. M. Falco, *Thermalization of sputtered atoms*, *J. Appl. Phys.* 52 (1981) 5803
- [7] N. Martin, A. M. E. Santo, R. Sanjinés, F. Lévy, *Energy distribution of ions bombarding TiO₂ thin films during sputter deposition*, *Surf. Coat. Technol.* 138 (2001) 77
- [8] T. Nakano, S. Baba, *Simulation of particle transport in high pressure sputtering*, *Vacuum* 51 (1998) 485
- [9] A. Gras-Marti, J. A. Valles-Abarca, *Slowing down and thermalization of sputtered particle fluxes : Energy distributions*, *J. Appl. Phys.* 54 (1983) 1071
- [10] W. Ensinger, *Low-energy ion assist during deposition – an effective tool for controlling thin film microstructure*, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* 127/128 (1997) 796
- [11] J. A. Thornton, *The microstructure of sputter-deposited coatings*, *J. Vac. Sci. Technol. A* 4 (1986) 3059
- [12] A. G. Dirks, H. J. Leamy, *Columnar microstructure in vapor-deposited thin films*, *Thin Solid Films* 47 (1977) 219
- [13] C. R. M. Grovenor, H. T. G. Hentzell, D. A. Smith, *The development of grain structure during growth of metallic films*, *Acta Metall.* 32 (1984) 773
- [14] R. Messier, A. P. Giri, R. A. Roy, *Revised structure zone model for thin film physical structure*, *J. Vac. Sci. Technol. A* 2 (1984) 500
- [15] F. Sanchette, T. Czerwiec, A. Billard, C. Frantz, *Surf. Coat. Technol.* 96 (1997) 184
- [16] I. Safi, *Recent aspects concerning DC reactive magnetron sputtering of thin films: a review*, *Surf. Coat. Technol.* 127 (2000) 203

- [17] F. Lapostolle, Caractérisation de revêtements TiO_x ($0 \leq x \leq 2$) élaborés sur métal ou sur verre par pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive, 2001, Thèse de l'Institut National Polytechnique de Lorraine
- [18] S. Berg, T. Nyberg, Fundamental understanding and modeling of reactive sputtering processes, *Thin Solid Films* 476 (2005) 215
- [19] B. R. Weinberger, R. B. Garber, Titanium dioxide photocatalysts produced by reactive magnetron sputtering, *Appl. Phys. Lett.* 66 (1995) 2409
- [20] T. Wang, H. Wang, P. Xu, X. Zhao, Y. Liu, S. Chao, The effect of properties of semiconductor oxide thin films on photocatalytic decomposition of dyeing waste water, *Thin Solid Films* 334 (1998) 103
- [21] S. Takeda, S. Suzuki, H. Odaka, H. Hosono, Photocatalytic TiO_2 thin film deposited onto glass by DC magnetron sputtering, *Thin Solid Films* 392 (2001) 338
- [22] P. Zeman, S. Takabayashi, Effect of total and oxygen partial pressures on structure of photocatalytic TiO_2 films sputtered on unheated substrate, *Surf. Coat. Technol.* 153 (2002) 93
- [23] T. M. Wang, S. K. Zheng, W. C. Hao, C. Wang, Studies on photocatalytic activity and transmittance spectra of TiO_2 thin films prepared by r.f. magnetron sputtering method, *Surf. Coat. Technol.* 155 (2002) 141
- [24] M. Yamagishi, S. Kuriki, P. K. Song, Y. Shigesato, Thin film TiO_2 photocatalyst deposited by reactive magnetron sputtering, *Thin Solid Films* 442 (2003) 227
- [25] D. Noguchi, Y. Kawamata, T. Nagatomo, Effects of sputtered high-energy particles on the structure and photocatalytic performance of TiO_2 films prepared by a DC reactive sputtering method, *Jpn. J. Appl. Phys.* 43 (2004) 4355
- [26] S. K. Zheng, G. Xiang, T. M. Wang, F. Pan, C. Wang, W. C. Hao, Photocatalytic activity studies of TiO_2 thin films prepared by r.f. magnetron reactive sputtering, *Vacuum* 72 (2004) 79
- [27] W. Zhang, Y. Li, S. Zhu, F. Wang, Influence of argon flow rate on TiO_2 photocatalyst film deposited by dc reactive magnetron sputtering, *Surf. Coat. Technol.* 182 (2004) 192
- [28] K. Eufinger, E. N. Janssen, H. Poelman, D. Poelman, R. De Gryse, G. B. Marin, The effect of argon pressure on the structural and photocatalytic characteristics of TiO_2 thin films deposited by d.c. magnetron sputtering, *Thin Solid Films* 515 (2006) 425
- [29] H. Wang, T. Wang, P. Xu, Effects of substrate temperature on the microstructure and photocatalytic reactivity of TiO_2 films, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 9 (1998) 327
- [30] S. K. Zheng, T. M. Wang, G. Xiang, C. Wang, Photocatalytic activity of nanostructured TiO_2 thin films prepared by dc magnetron sputtering method, *Vacuum* 62 (2001) 361

- [31] B. Liu, X. Zhao, Q. Zhao, The influence of annealing temperature on the structure and properties of TiO₂ films prepared by sputtering, *J. Wuhan Univ. Technol. Mater. Sci. Ed.* 21 (2006) 72
- [32] D. Noguchi, Y. Kawamata, T. Nagatomo, Relationship between the photocatalytic characteristics and the oxygen partial pressure of TiO₂ thin films prepared by a DC reactive sputtering method, *Jpn. J. Appl. Phys.* 43 (2004) 1581
- [33] B. Liu, X. Zhao, Q. Zhao, C. Li, X. He, The effect of O₂ partial pressure on the structure and photocatalytic property of TiO₂ films prepared by sputtering, *Mat. Chem. Phys.* 90 (2005) 207
- [34] P. Zeman, S. Takabayashi, Nano-scaled photocatalytic TiO₂ thin films prepared by magnetron sputtering, *Thin Solid Films* 433 (2003) 57
- [35] W. H. Zachariasen, The atomic arrangement in glass, *J. Am. Ceram. Soc.* 54 (1932) 3841
- [36] A. Fernández, G. Lassaletta, V. M. Jiménez, A. Justo, A. R. González-Elipe, J. M. Herrmann, H. Tahiri, Y. Ait-Ichou, Preparation and characterization of TiO₂ photocatalysts supported on various rigid supports (glass, quartz and stainless steel). Comparative studies of photocatalytic activity in water purification, *Appl. Cat. B: Environmental* 7 (1995) 49
- [37] J. M. Herrmann, H. Tahiri, C. Gaillard, P. Pichat, Photocatalytic degradation of aqueous hydroxy-butandioic acid (malic acid) in contact with powdered and supported titania in water, *Catal. Today* 54 (1999) 131
- [38] Y. Paz, A. Heller, Photo-oxidatively self-cleaning transparent titanium dioxide films on soda lime glass: The deleterious effect of sodium contamination and its prevention, *J. Mater. Res.* 12 (1997) 2759
- [39] H. Schroeder, Oxide layers deposited from organic solutions, in *Physics of Thin Films* edited by G. Hass, R. E. Thun, vol. 5, 1969, Academic Press
- [40] Y. Paz, Z. Luo, L. Radenberg, A. Heller, Photooxidative self-cleaning transparent titanium dioxide films on glass, *J. Mater. Res.* 10 (1995) 2842
- [41] H.-J. Nam, T. Amemiya, M. Murabayashi, K. Itoh, Photocatalytic activity of sol-gel TiO₂
- [42] L. Sirghi, T. Aoki, Y. Hatanaka, Hydrophilicity of TiO₂ thin films obtained by radio frequency magnetron sputtering deposition, *Thin Solid Films* 422 (2002) 55
- [43] M. Takeuchi, Y. Onozaki, Y. Matsumura, H. Uchida, T. Kuji, Photoinduced hydrophilicity of TiO₂ thin film modified by Ar ion beam irradiation, *Nucl. Instr. and Meth. Phys. Res. B* 206 (2003) 259

- [44] D. Glöß, P. Frach, O. Zywitzki, T. Modes, S. Klinkenberg, C. Gottfried, Photocatalytic titanium dioxide thin films prepared by reactive pulse magnetron sputtering at low temperature, *Surf. Coat. Technol.* 200 (2005) 967
- [45] X.-T. Zhao, K. Sakka, N. Kihara, Y. Takada, M. Arita, M. Masuda, Structure and photo-induced features of TiO₂ thin films prepared by RF magnetron sputtering, *Microelectron. J.* 36 (2005) 549
- [46] X.-T. Zhao, K. Sakka, N. Kihara, Y. Takada, M. Arita, M. Masuda, Hydrophilicity of TiO₂ thin films obtained by RF magnetron sputtering deposition, *Curr. Appl. Phys.* 6 (2006) 931
- [47] Q. Ye, P. Y. Liu, Z. F. Tang, L. Zhai, Hydrophilic properties of nano-TiO₂ thin films deposited by RF magnetron sputtering, *Vacuum* 81 (2007) 627

Chapitre 3

Etude et optimisation des conditions d'élaboration à haute pression de revêtements de TiO₂

3 Etude et optimisation des conditions d'élaboration à haute pression de revêtements de TiO₂

3.1 Introduction

Les résultats figurant dans ce chapitre font suite à des travaux préliminaires (non présentés ici) sur des dépôts qui présentaient une activité catalytique faible et non reproductible. Dans ce contexte, un photo-réacteur a été développé (cf. paragraphe 1.4) et le dispositif de pulvérisation a subi de fortes modifications. D'autres sources de non reproductibilité, comme l'échauffement de la cible ou la présence d'un gradient thermique dans le four utilisé pour les recuits, ont pu être solutionnées. Dans ce chapitre, le dispositif expérimental de pulvérisation est d'abord détaillé ainsi que les modifications qui y ont été apportées afin d'homogénéiser l'épaisseur des revêtements. Dans le paragraphe suivant, l'activité photocatalytique des films de TiO₂ déposés sur lames de verre est présentée. La faible activité observée est attribuée à la diffusion de Na au cours des recuits et une solution alternative basée sur l'intercalation d'une barrière de diffusion est proposée. Enfin, les gradients de propriétés des revêtements de TiO₂ selon leur position sur le porte-substrat sont mis en évidence.

3.2 Dispositif expérimental

3.2.1 Présentation du réacteur de pulvérisation

Le réacteur de pulvérisation schématisé sur la figure 3-1 est constitué d'une chambre de pulvérisation de 30 l. Un vide limite est produit à l'aide d'un système de pompage composé d'une pompe secondaire à diffusion d'huile reliée à une pompe primaire à palettes. Une vanne de laminage, placée entre le groupe de pompage et l'enceinte du réacteur, autorise l'ajustement de la pression de travail, mesurée au moyen d'une jauge Baratron. La distance entre la cible et le porte-substrat fixe peut être ajustée. Les débits de gaz sont contrôlés grâce à des débitmètres digitaux MKS. Le débit d'argon est fixé à 30 sccm (standard cubic centimetre per minute, 1 sccm = 1,67 Pa.l.s⁻¹). La cible de titane, équipée d'un magnétron équilibré, est refroidie par eau. Son diamètre est de 51 mm et son épaisseur de 3 mm. Elle est alimentée par un générateur de courant continu Advanced Energy délivrant une puissance maximale de 1,5 kW. Les substrats sont des lames de microscopie en verre de dimensions 75 x 25 x 1 mm³. Préalablement à leur recouvrement, les lames sont simplement nettoyées à l'eau savonneuse puis rincées avant d'être séchées avec un papier.

3.2.2 Homogénéité en épaisseur : conception d'un porte-substrat rotatif

Initialement, le réacteur de pulvérisation était constitué d'un unique magnétron et d'un porte-substrat fixe. La synthèse de revêtements homogènes en épaisseur n'est alors possible qu'à des distances D_{c-s} relativement élevées, au détriment du flux de particules incidentes (diminution de la vitesse de dépôt). De plus, la vitesse de dépôt est d'autant plus faible que la pression totale est élevée. Afin de pallier ces difficultés, un porte-substrat rotatif a été conçu. Il a été reconnu que la mise en rotation du porte-substrat excentré par rapport au magnétron permettait de s'affranchir des problèmes liés à l'inhomogénéité en épaisseur des couches [1].

La figure 3-1 représente le réacteur après modification. L'axe du porte-substrat est relié à un moteur équipé d'un variateur de vitesse. Le porte-substrat est au potentiel flottant, comme les écrans suppresseurs, car ils sont isolés électriquement du bâti métallique qui est à la terre. L'axe est muni d'un bras télescopique autorisant l'ajustement de D_{c-s} . Un second magnétron a été ajouté, afin soit d'augmenter la vitesse de dépôt en plaçant une autre cible de Ti, soit de doper les couches de TiO₂. L'axe de chaque magnétron est excentré de 50 mm de celui du porte-substrat et la distance séparant le substrat de chaque cible peut être modifiée

indépendamment. Le second magnétron est alimenté par un générateur Pinnacle+, en courant continu ou en courant pulsé, selon les expériences.

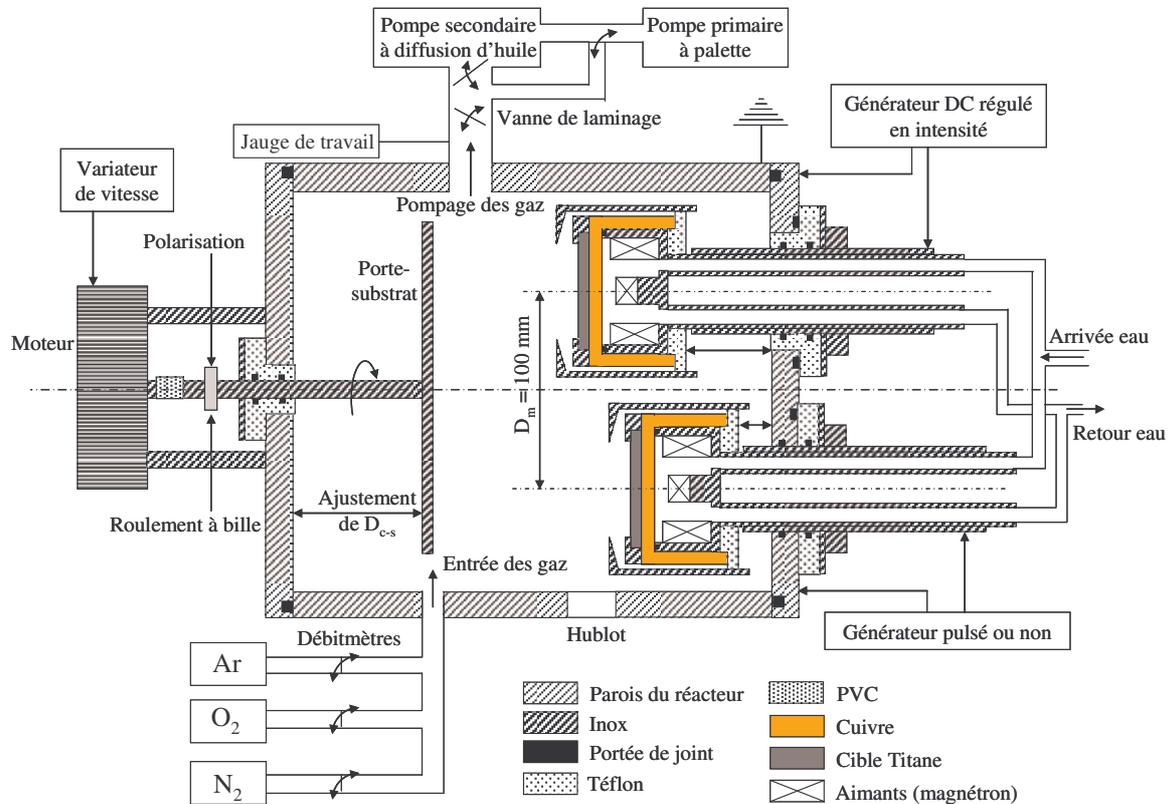


Figure 3-1 : Vue en coupe du dispositif expérimental de pulvérisation cathodique magnétron

La figure 3-2 met en évidence l'effet bénéfique de la mise en rotation du porte-substrat sur l'homogénéité en épaisseur des dépôts. Sans rotation, le gradient d'épaisseur en face de la cible est très élevé, atteignant 100 nm.cm^{-1} . La vue schématique du dessus du porte-substrat montre que la synthèse d'un dépôt homogène en épaisseur sur un substrat de dimensions $75 \times 25 \times 1 \text{ mm}^3$ est impossible. Avec la rotation et après optimisation de D_{c-s} (55 mm) et de la vitesse de rotation de l'axe ($5,65 \text{ rad.s}^{-1}$), le gradient d'épaisseur chute et un disque homogène en épaisseur s'étend sur 100 mm de diamètre, centré sur l'axe du porte-substrat. La variation d'épaisseur d'un revêtement déposé sur une lame de verre est de l'ordre $\pm 20 \text{ nm}$ à 5,2 Pa et 0,6 A pour une épaisseur nominale de 200 nm. La synthèse simultanée de revêtements de TiO₂ sur 3 substrats en verre est alors possible. Néanmoins, le flux moyen de particules incidentes participant à la couche en formation décroît lors de la rotation du porte-substrat. La vitesse de dépôt maximale est par conséquent 3,5 fois plus faible que celle obtenue avec un porte substrat fixe.

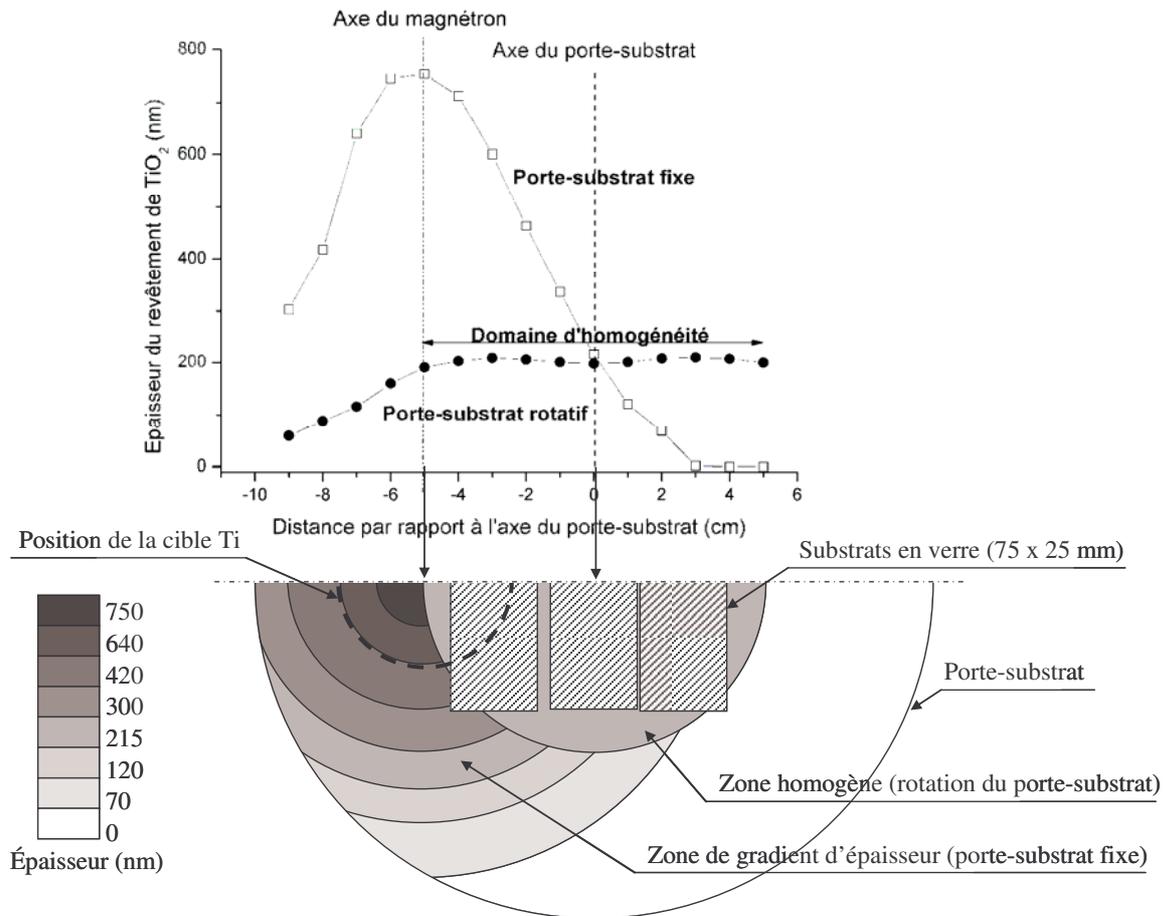


Figure 3-2 : Mise en évidence de l'effet bénéfique de la mise en rotation du porte-substrat sur l'homogénéité en épaisseur des films de TiO₂ : profils d'épaisseur en fonction de la distance à l'axe du porte-substrat accompagnés d'une vue schématique du porte-substrat ($I=0,6$ A, $D O_2 = 3$ sccm, $P_1 = 5,2$ Pa, $t = 60$ min)

3.2.3 Comportement de la décharge

Afin de cerner le comportement de la cible de Ti au sein d'une atmosphère réactive d'argon et de dioxygène, des courbes caractéristiques ont été réalisées pour des intensités et des vitesses de pompage différentes (figure 3-3 et figure 3-4).

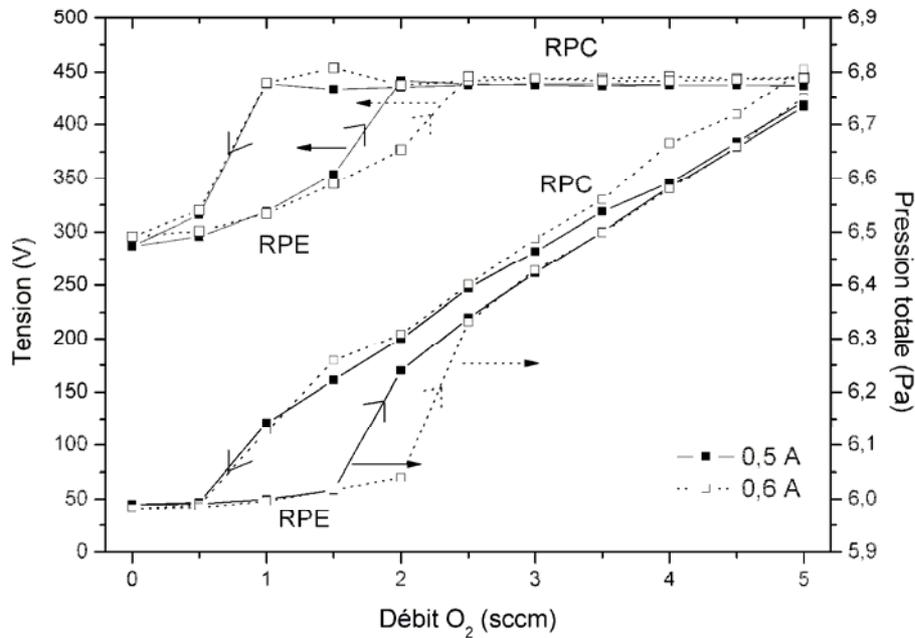


Figure 3-3 : Evolution de la tension de décharge et de la pression totale en fonction du débit de dioxygène pour 2 intensités de 0,5 et 0,6 A ($P_{Ar} = 6 Pa$)

La présence d'une hystérésis confirme l'instabilité du régime de pulvérisation et la forte interactivité entre les atomes de titane et d'oxygène (cf. 2.3.1). En régime de pulvérisation élémentaire RPE, la tension augmente progressivement avec la contamination de la cible. Lorsque cette dernière devient complètement contaminée (transition RPE-RPC), une brusque augmentation de la tension se produit. Lorsque le régime de pulvérisation de composé RPC est atteint, la tension se stabilise. L'augmentation de tension entre les domaines RPE et RPC s'expliquerait par une diminution du coefficient électronique secondaire. L'oxygène étant piégé par effet Getter en RPE, la pression varie peu avec le débit d'oxygène. Elle croît brutalement lors de la transition RPE-RPC. En RPC, tous les sites d'adsorption étant alors occupés, la pression augmente linéairement avec le débit d'oxygène, suivant une pente inversement proportionnelle à la vitesse de pompage. L'élévation de l'intensité appliquée à la cible génère une extension du phénomène d'hystérésis (cf. 2.3.4). En absence d'oxygène, le flux de métal pulvérisé F_M est lié à l'intensité de la décharge I suivant la relation [2] :

$$F_M = Y_M \frac{I}{(1 + \gamma_e)e} \quad (3-1)$$

avec Y_M , rendement de pulvérisation du métal considéré, γ_e , coefficient d'émission électronique secondaire, e , charge d'un électron. Ainsi, l'augmentation de l'intensité induit

celle du flux de métal pulvérisé. Or, la zone d'érosion est le siège d'une compétition entre les vitesses d'oxydation et de pulvérisation (cf. paragraphe 2.3.2). L'augmentation du flux d'atomes pulvérisés entraîne la régénération plus prononcée des sites d'adsorption. Le régime de pulvérisation de composé s'établit donc pour des pressions partielles en O₂ plus élevées.

Sur la figure 3-4, on remarque qu'une faible diminution de la vitesse de pompage, à débit d'argon constant, favorise l'instabilité du régime de pulvérisation (cf. paragraphe 2.3.3). En effet, la cible reste oxydée pour de plus faibles pressions partielles d'O₂. La diminution de la tension est attribuée à l'augmentation de la pression résultant d'une diminution de la vitesse de pompage. Du fait de la polarisation continue de la décharge, les lois classiques de l'électricité peuvent s'appliquer :

$$U = I \cdot Z \quad (3-2)$$

où U est la tension, I, l'intensité et Z, l'impédance totale (plasma et électrodes). Le système étant régulé en intensité (I fixe), une réduction de la tension, avec l'élévation de la pression totale, traduit par conséquent une diminution de l'impédance totale. La décharge est auto-entretenue à plus faible tension, du fait de l'augmentation du nombre d'espèces ionisées.

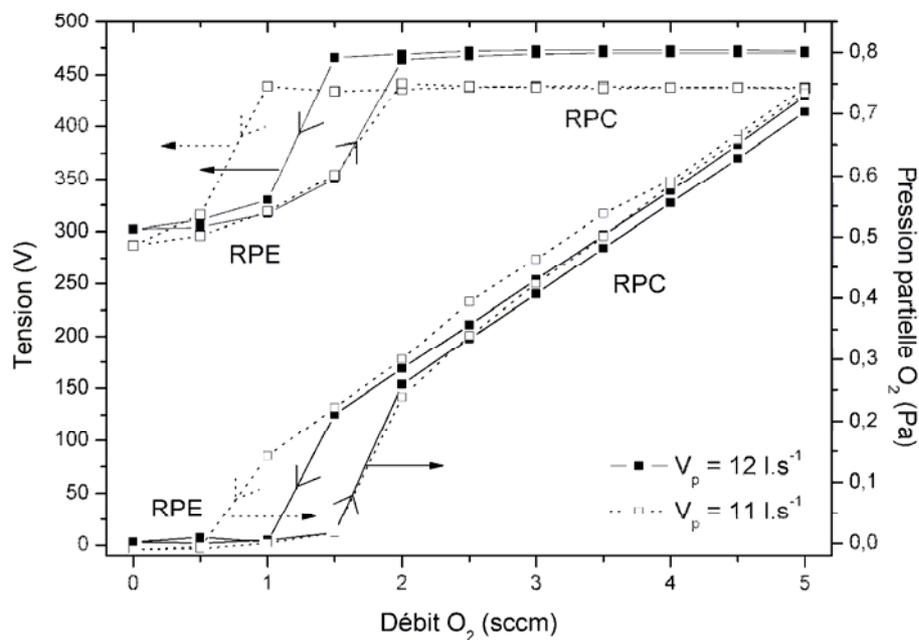


Figure 3-4 : Evolution de la tension de décharge et de la pression partielle d'O₂ en fonction du débit de dioxygène pour 2 vitesses de pompage 12 et 11 l.s⁻¹ (I = 0,5 A)

3.3 Empoisonnement du catalyseur

3.3.1 Conditions d'élaboration des films de TiO₂ déposés sur verre

Les substrats sont des lames de microscopie en verre de dimensions 75 x 25 x 1 mm³. Ce choix est fondé d'une part par le caractère économique de ce matériau et d'autre part par l'application visée (verres auto-nettoyants). En dépit de son caractère isolant, la composition chimique d'un substrat (figure 3-5) a pu être déterminée par spectroscopie en dispersion d'énergie (EDS) à l'aide d'un spectromètre EDAX couplé à un microscope électronique à balayage (MEB) Philips XL 30S équipé d'une pointe à effet de champ. En plus des éléments majoritaires du verre (silicium et oxygène), ces substrats contiennent une quantité importante de sodium (15 % at.) ainsi que d'autres éléments alcalino-terreux (magnésium et calcium) en moindre quantité.

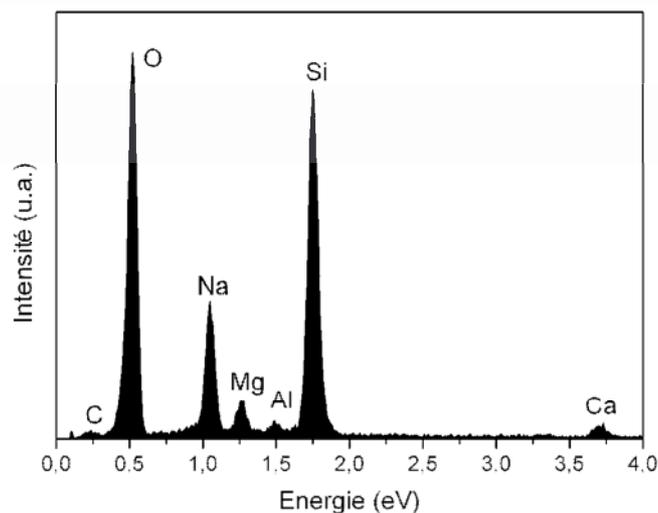


Figure 3-5 : Spectre EDS d'un substrat en verre

Les paramètres de synthèse des couches de TiO₂ sont listés dans le tableau 3-1. Les revêtements d'oxyde bruts d'élaboration sont amorphes en raison de la pression totale élevée régnant dans l'enceinte et de la faible température de substrat, car le porte-substrat n'est pas équipé d'un dispositif chauffant. Par conséquent, les échantillons ont subi un *post* recuit à différentes températures sous air ambiant pendant 2h.

Débit d'oxygène D O ₂ (sccm)	Pression totale P _t (Pa)	Intensité I (A)	Tension U (V)	Durée de dépôt (h)
4	3,36	0,5	500 ± 10	3

Tableau 3-1 : Paramètres d'élaboration des couches de TiO₂ déposées sur des substrats en verre

3.3.2 Caractérisation des couches de TiO₂

Les dépôts recuits à différentes températures ont été analysés par diffraction des rayons X à l'aide d'un diffractomètre Siemens D500 en configuration Bragg-Brentano muni d'une anticathode en cobalt. Une poudre de silicium standard a été déposée en surface des revêtements, permettant la calibration des diffractogrammes. L'indexation des pics de diffraction a été effectuée à partir de la fiche JCPDS 00-021-1272.

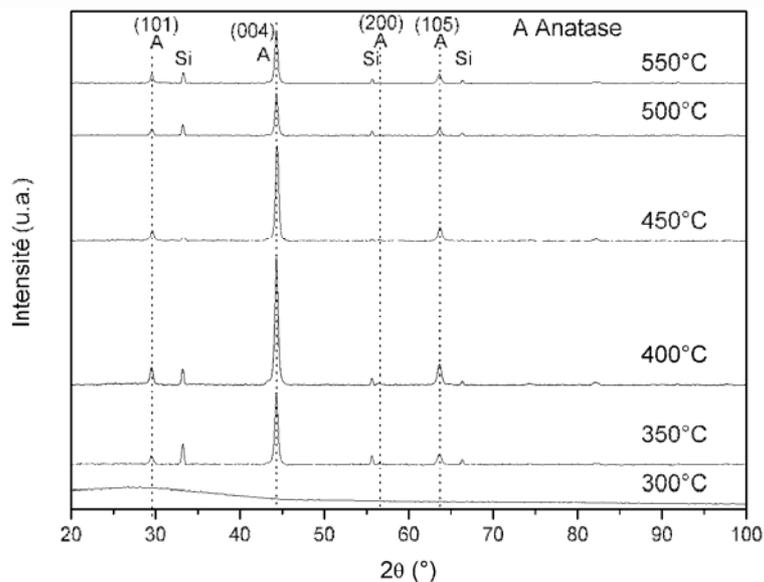


Figure 3-6 : Diffractogrammes des rayons X calibrés avec de la poudre de silicium des films de TiO₂ déposés sur verre recuits à différentes températures

A 300°C, les revêtements restent amorphes. La cristallisation de la structure anatase se produit entre 300 et 350°C. Quelle que soit la température de cristallisation, les diffractogrammes montrent une orientation préférentielle [001], ce qui signifie que l'axe c des mailles cristallines est normal à la surface et l'axe a parallèle à celle-ci pour un grand nombre de cristallites. La température de cristallisation diffère de celle trouvée dans la littérature qui est inférieure à 300°C [3][4]. Cet écart pourrait être lié à l'introduction dans le dépôt de

sodium provenant du substrat par diffusion lors du recuit. Les rapports d'intensités de diffraction $I_{(004)}/I_{(101)}$ et $I_{(004)}/I_{(105)}$ sont présentés figure 3-7. Les valeurs théoriques de ces rapports d'après la fiche JCPDS 00-021-1272 sont 0,2 et 1 respectivement. L'écart relativement important des rapports expérimentaux avec les valeurs théoriques confirme l'effet d'orientation préférentielle selon [001]. Au-delà de 450°C, le rapport $I_{(004)}/I_{(101)}$ chute brusquement de 8,5 à 6,5, ce qui est manifeste d'une détérioration de l'orientation préférentielle. D'autre part, les largeurs à mi-hauteur des réflexions les plus intenses, inversement proportionnelles à la taille des grains (équation (3-7)), indiquent que cette dernière augmente avec la température quelle que soit la direction cristallographique observée (figure 3-8).

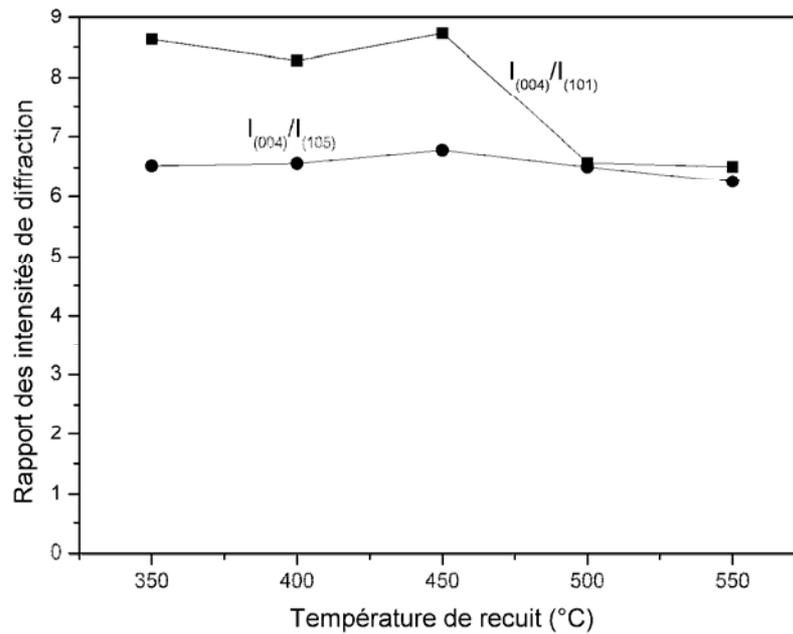


Figure 3-7: Rapport des intensités de diffraction $I_{(004)}/I_{(101)}$ et $I_{(004)}/I_{(105)}$ en fonction de la température de recuit

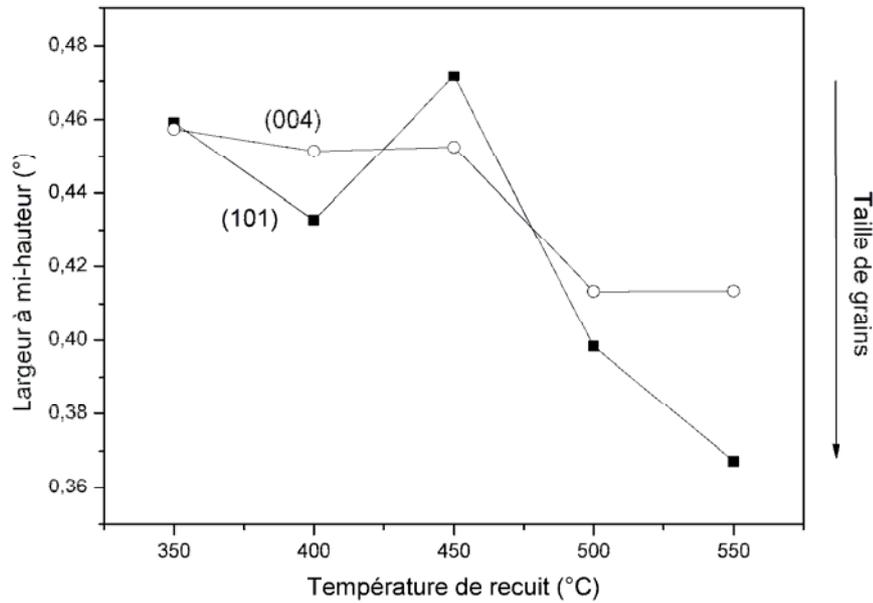


Figure 3-8 : Evolution de la largeur à mi-hauteur des réflexions (101) et (004) avec la température de recuit

Les paramètres de maille a et c ont été calculés à partir des équations (3-3), (3-4) et (3-5) valables pour une symétrie quadratique. Leur évolution avec la température est présentée dans la figure 3-9.

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{(h+k)^2}{a^2} + \frac{1}{c^2}}} \quad (3-3)$$

donc

$$c = 4 \times d_{004} \quad (3-4)$$

et

$$a = \frac{d_{101} \times 4d_{004}}{\sqrt{16d_{004}^2 - d_{101}^2}} \quad (3-5)$$

De 350 à 450°C, le paramètre a est supérieur à sa valeur théorique, ce qui signifie une mise en extension des films du fait de la texture [001]. Au-delà de 500°C, a subit une brusque élévation. L'évolution de c est similaire. Toutefois, les valeurs sont toutes inférieures à $c_{théorique}$, excepté à 550°C.

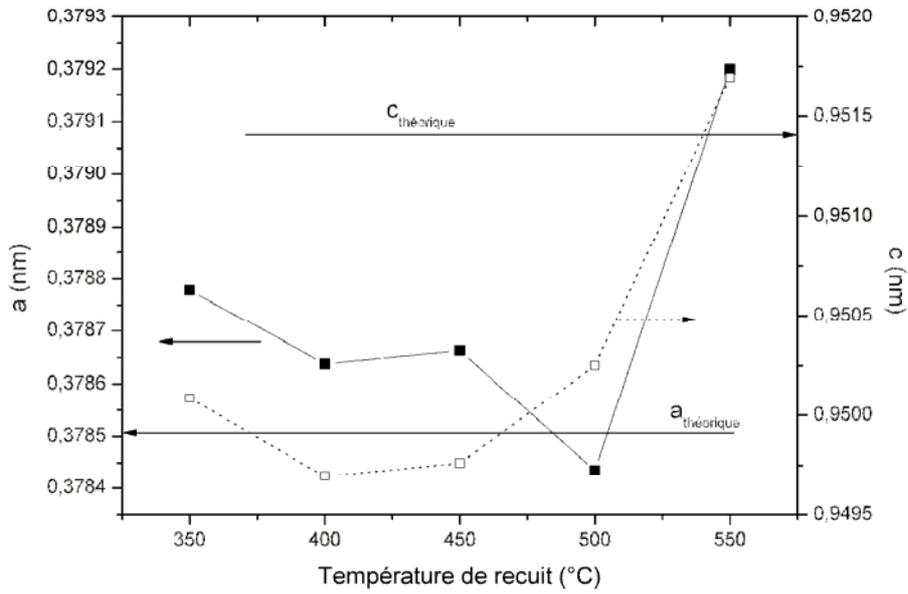


Figure 3-9 : Variation des paramètres de maille a et c en fonction de la température de recuit

Au vu de ces premiers résultats, nous avons cherché à déterminer de manière plus précise l'évolution de la taille de grains en appliquant la méthode de Williamson et Hall simplifiée [5]. L'élargissement d'une raie de diffraction est le fruit d'un effet de taille de cristallites et de distorsion du réseau. Cette méthode permet de distinguer la contribution de chaque phénomène. Elle repose sur l'hypothèse que la taille limitée des cristaux et la présence de distorsions génèrent des distributions d'intensité correspondant à des fonctions de Cauchy. Il a été montré que le produit de convolution de deux fonctions de Cauchy est elle-même une fonction de Cauchy et, de plus, que sa largeur β est une somme des largeurs élémentaires induites par la taille des cristallites β_T et des microdéformations β_D , soit :

$$\beta = \beta_T + \beta_D \quad (3-6)$$

La largeur de la raie induite par la distribution en taille est définie par la loi de Scherrer :

$$\beta_T = \frac{K_f \lambda}{L \cos \theta} \quad (3-7)$$

où λ est la longueur d'onde du rayonnement X, L , la taille des cristallites, θ , l'angle de diffraction et K_f , le facteur de forme, choisi comme étant égal à l'unité.

La largeur induite par les microdéformations est équivalente à :

$$\beta_D = \eta \tan \theta \quad (3-8)$$

où η est appelé contrainte apparente.

Ainsi l'expression de β devient :

$$\frac{\beta \cos \theta}{\lambda} = \frac{1}{L} + \eta \frac{\sin \theta}{\lambda} \quad (3-9)$$

avec :

$$\beta^* = \frac{\beta \cos \theta}{\lambda} \quad (3-10)$$

$$d^* = \frac{2 \sin \theta}{\lambda} \quad (3-11)$$

Pour chaque température, β^* peut être représenté en fonction de d^* . La pente de la droite obtenue donne accès aux valeurs de microdéformations, alors que l'ordonnée à l'origine nous permet d'estimer une taille de cristallites. Les droites de Williamson et Hall ont été tracées, sur la figure 3-10, à partir des trois réflexions les plus intenses, pour chaque température de recuit. Les tailles de grains calculées à partir des ordonnées à l'origine sont répertoriées dans le tableau 3-2.

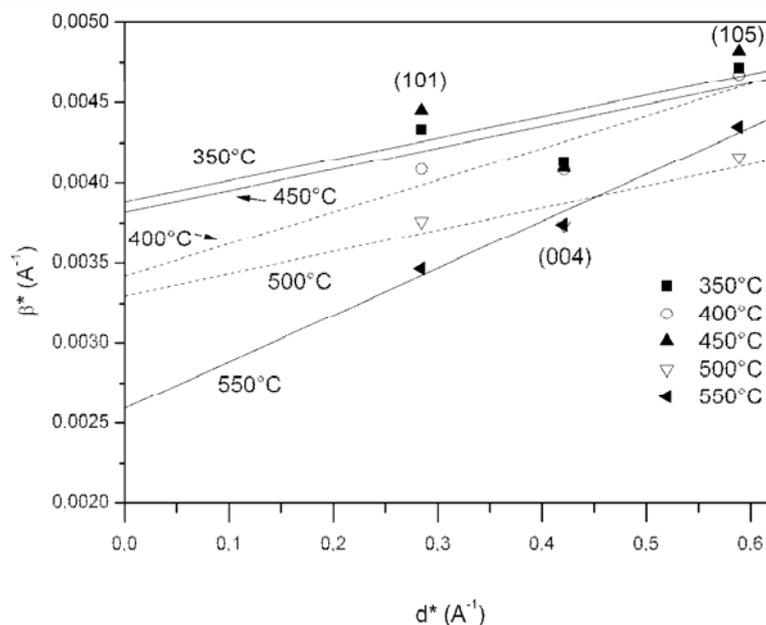


Figure 3-10 : Tracés de Williamson et Hall à partir des réflexions les plus intenses pour différentes températures de recuit

Température de recuit (°C)	β^* (Å ⁻¹)	Taille des cristallites L (nm)
350	0,00388	26
400	0,00342	29
450	0,00382	26
500	0,00329	30
550	0,00259	39

Tableau 3-2 : Tailles de grains calculées à partir des ordonnées à l'origine des tracés de Williamson et Hall

La taille des cristallites est relativement stable jusqu'à 500°C et croît au-delà de cette température. L'augmentation de la largeur à mi-hauteur de 350 à 500°C observée sur la figure 3-8 peut donc être attribuée essentiellement à des microdéformations. D'autre part, les points servant aux tracés de Williamson et Hall correspondant aux faibles températures (350 à 450°C), sont dispersés autour des droites de régression. Ceci démontre que les effets agissant sur l'élargissement des raies ne sont pas isotropes et dépendent des indices de Miller des plans considérés. On peut alors supposer que les nanocristaux ne sont pas sphériques mais plutôt allongés suivant l'axe c. Il n'a pas été possible de déterminer la forme et les dimensions exactes des cristallites en raison du faible nombre de pics diffractants. Le tracé d'une droite passant par les points correspondant aux réflexions (200) et (400) permettrait de calculer la taille des cristallites parallèlement à la surface. La même procédure peut être appliquée pour les plans (004) et (008). Pour les températures supérieures à 500°C, l'alignement des points suivant les droites de régression est sensiblement amélioré. Ceci est synonyme d'une tendance à la sphéroïdisation des cristallites.

L'étude morphologique de la surface (figure 3-11) et de sections transverses (figure 3-12) a été réalisée par MEB. Pour s'affranchir des effets de charges, les échantillons sont métallisés à l'or et fixés sur la platine avec une laque à l'argent. D'une manière générale, les couches sont formées par des colonnes qui débouchent à la surface, en accord avec la pression totale élevée et la faible température de substrat (cf. 2.2.4.2). La déformation positive de a est également cohérente avec cette morphologie. Par ailleurs, l'anisotropie des grains observée auparavant s'explique par la texture [001] et la croissance colonnaire. La topographie de surface est donc constituée de nodules correspondant aux sommets des colonnes. La taille latérale de ces nodules croît avec la température. Elle est d'une soixante de nanomètres à 300°C pour atteindre approximativement 120 nm à 550°C. En outre, des fissures transversales

apparaissent à 400°C, probablement du fait des contraintes d'extension exercées durant la cristallisation des films. L'augmentation de la température de recuit induit une coalescence de ces grains et un phénomène de globularisation, visible à 550°C, ce qui concorde avec les tracés de Williamson et Hall et avec l'atténuation de l'orientation préférentielle.

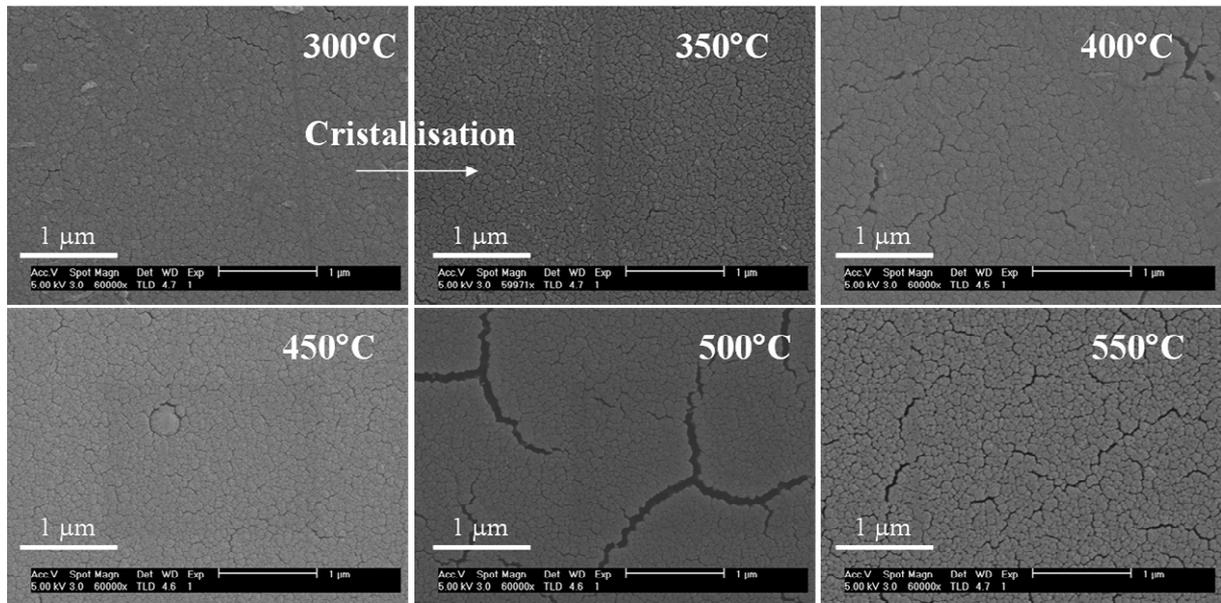


Figure 3-11 : Micrographies de surface des films de TiO₂ recuits à différentes températures

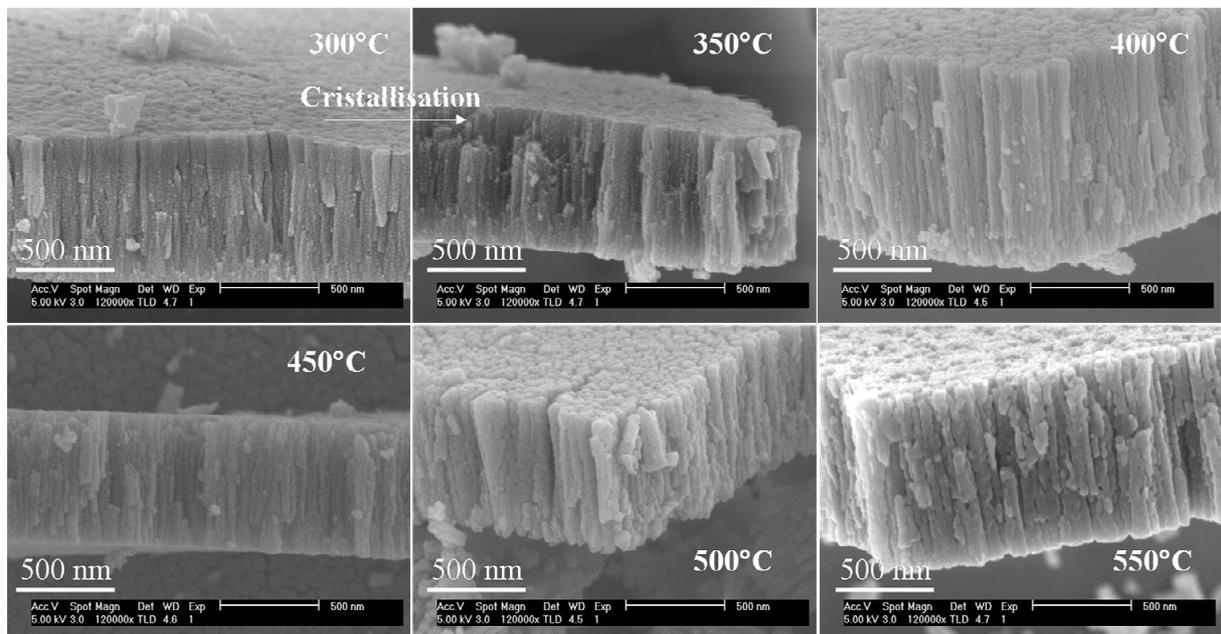


Figure 3-12 : Micrographies des coupes transverses des films de TiO₂ recuits à différentes températures

Afin de vérifier l'hypothèse d'une diffusion du sodium à travers la couche de TiO₂ durant le recuit, la composition chimique a été mesurée par spectroscopie de photoémission X (XPS). Du fait de la forte mobilité du sodium sous un faisceau électronique, cette technique s'est avérée être l'une des rares capable d'estimer sa concentration. Le spectromètre est de type Kratos Axis ultra TLD munis d'une source de rayons X en aluminium K_α (1486,6 eV). La surface analysée est de 0,3 x 0,7 mm². L'émission de photoélectrons crée des lacunes chargées positivement sur la surface isolante du TiO₂. C'est pourquoi un neutraliseur de charges a été utilisé. Ceci induit un déplacement de l'ensemble des pics qui nécessitent un calibrage des spectres sur le pic 1s du carbone de contamination (284,6 eV). Le déplacement des pics a été estimé à 1,9 – 2 eV. Les spectres bruts ont été déconvolués à l'aide du logiciel Vision 2.2.6 en utilisant des fonctions gaussiennes avec 30 % de lorentziennes. La concentration en Na est calculée à partir de l'aire de son pic 1s en prenant en compte la section efficace de photoionisation qui dépend de l'élément (relative sensitive factor RSF). De plus, la teneur est légèrement surestimée, du fait de l'élargissement du pic Na 1s (1071,7 eV) par la présence du pic Auger Ti_{LMM} (1072,7 eV). Les résultats de ces analyses sont présentés dans la figure 3-13.

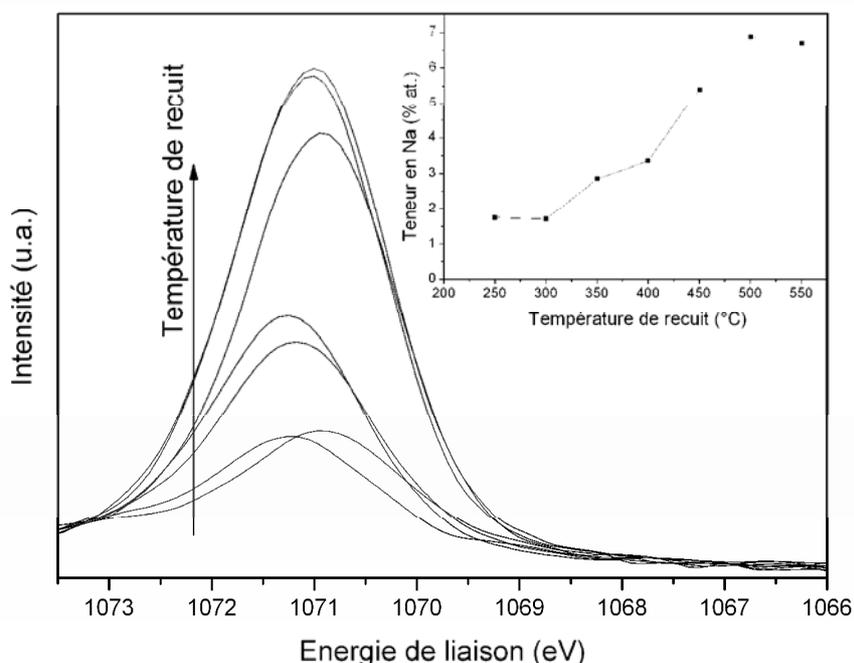


Figure 3-13 : Evolution du pic Na 1s du sodium à 1071,7 eV en fonction de la température de recuit. En encart : teneur en sodium mesurée par XPS en surface de films de TiO₂ en fonction de la température de recuit ($I = 0,8$ A, $D_{O_2} = 5$ sccm, $P_t = 5,7$ Pa et $e = 1300 \pm 50$ nm)

Il apparaît clairement que la teneur en Na à la surface des films de TiO₂ dépend de la température de recuit, dans un domaine compris entre 300 et 500°C. En-deçà, les films sont contaminés à 1,7 % at. et au-delà, la teneur en Na stagne à 6,5 % at. Une diffusion importante de cet élément alcalin contenu dans les verres a lieu durant le recuit, jusqu'à contaminer la surface du catalyseur. L'augmentation de la teneur en Na dans les films de TiO₂ explique les observations faites par diffraction des rayons X, à savoir une augmentation de la température de recuit (par rapport à [3][4]), une coalescence des grains, une atténuation de l'orientation préférentielle et une modification morphologique des grains (globularisation). L'introduction de sodium durant la cristallisation de l'anatase jouerait le rôle d'un agent de frittage [6][7].

L'augmentation de la température de cristallisation avec l'addition de Na montre que cet élément inhibe cette réaction par l'augmentation de son énergie d'activation. Ceci suggère la présence de sodium aux joints de grains, lieu où l'enthalpie libre de germination est favorable. De plus, la présence de sodium en surface, en des quantités non négligeables, traduit l'importance du phénomène diffusionnel. En effet, il est bien connu que les milieux limités (interfaces, joints de grains, dislocations, ...) sont considérés comme des courts-circuits de diffusion [8]. Le coefficient de diffusion est généralement supérieur à celui du matériau exempt de défauts et l'énergie d'activation étant plus faible, l'effet des courts-circuits est prépondérant aux basses températures. Or, les films sont constitués de colonnes séparées par des joints ouverts. Il est donc fortement probable que ces défauts agissent comme des « autoroutes » de diffusion au sodium. Cette hypothèse corrobore l'idée de la présence de Na aux joints de grains évoquée ci-dessus.

3.3.3 Propriétés photocatalytiques

L'activité photocatalytique de ces revêtements est exprimée en terme de constante de vitesse apparente K' en suivant la dégradation de l'Orange II (figure 3-14). Le film recuit à 300°C de structure amorphe ne possède pas d'activité significative. Sa constante de vitesse apparente reste relativement faible, de l'ordre de 10^{-4} min^{-1} . Le film cristallisé à 350°C montre une constante 9 fois plus élevée. Pour des températures supérieures à 350°C, K' décroît progressivement avec l'augmentation de la température de recuit, donc, de la teneur en Na dans les films. L'introduction de sodium est par conséquent néfaste à l'activité, d'autant plus que la contamination est importante, malgré la cristallisation de la structure anatase. Pour des températures inférieures à 500°C, peu de variations morphologiques ou microstructurales ont été observées malgré l'augmentation de la teneur en Na. L'introduction de sodium aux joints

de grains générerait des microdéformations susceptibles de perturber le mouvement des photo-porteurs en les recombinant. Au-delà, de 500°C, l'activité se stabilise mais reste assez faible ($K' \approx 4.10^{-4} \text{ min}^{-1}$). A plus haute température de recuit, la réduction du nombre de joints de grains, donc de défauts, par coalescence, pourrait être à l'origine de la stabilisation de l'activité photocatalytique.

Le comportement photocatalytique diffère de ceux observés par Eufinger et Liu (cf. paragraphe 2.4.1.4). Ces auteurs ont mis en évidence, pour des revêtements déposés également sur du verre, la présence d'un optimum d'activité aux alentours de 500°C. Cette différence résulte probablement d'une pression de travail plus élevée, dans notre cas, qui induit le développement d'une morphologie plus ouverte. Les films contiendraient alors beaucoup plus de sodium, ce qui pourrait expliquer qu'il n'y ait pas d'amélioration de l'activité avec la température de recuit pour des systèmes TiO₂/verre.

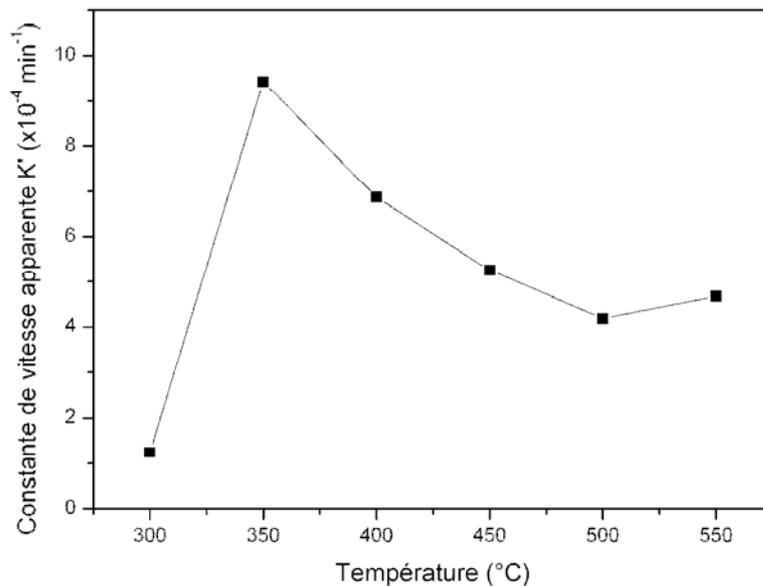


Figure 3-14 : Evolution de la constante apparente K' en fonction de la température de recuit

3.3.4 Annihilation de l'empoisonnement par intercalation d'une barrière de diffusion

Il est possible de s'affranchir du problème de l'empoisonnement par le sodium en utilisant des substrats en silice fondue, ce qui ne s'avère pas une solution exploitable au vu du prix élevé de ce matériau. Une seconde solution consiste à empêcher la contamination du catalyseur au moyen d'une barrière de diffusion également synthétisée par pulvérisation. Deux natures de barrières transparentes et amorphes ont été testées. L'oxyde de silicium qui

est déjà utilisé en photocatalyse fait office de référence [9] et le nitrure de silicium qui a montré sa propension à bloquer le sodium en microélectronique [10]. Ces barrières sont synthétisées dans un bâti de 100 l Alcatel SCM 600 équipé de trois cibles de diamètre 200 mm alimentées par un générateur de courant pulsé Pinnacle+ Advanced Energy et d'un porte-substrat rotatif. La cible utilisée pour la synthèse de ces barrières est en silicium dopé au bore. Les paramètres d'élaboration de ces barrières sont résumés dans le tableau 3-3 . Des revêtements de TiO₂ ont ensuite été élaborés avec les conditions suivantes : I = 0,8 A, P_t = 5,7 Pa, D O₂ = 3 sccm et T_r = 450°C.

Nature de la barrière de diffusion	Débit de Ar (sccm)	Débit de O ₂ (sccm)	Débit de N ₂ (sccm)	Pression totale (Pa)	Intensité (A)	Tension (V)	Distance cible-substrat (mm)
SiN _x	20	–	12	0,3	3	330	170
SiO ₂	20	10	–	0,3	3	220	170

Tableau 3-3 : Paramètres de déposition des barrières en SiN_x et SiO₂

La figure 3-15 démontre clairement l'intérêt d'intercaler une barrière. En effet, pour un revêtement directement synthétisé sur verre et recuit à 450°C, la constante de vitesse apparente reste faible ($0,75 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$). L'intercalation d'une barrière en oxyde de silicium élève la constante, mais ne conduit pas à des résultats satisfaisants. Une barrière en nitrure de silicium offre un plus grand intérêt. En effet, par comparaison avec une barrière de SiO₂ de même épaisseur, la constante K' est multipliée par un facteur de 2,65. Au vu de ces résultats, nous nous sommes plus particulièrement intéressés à la barrière de SiN_x. Différentes épaisseurs ont été testées. De 100 à 1000 nm, K' plafonne à des valeurs élevées comprises entre $2,6 \cdot 10^{-3}$ et $2,9 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. A 2000 nm, les contraintes engendrées dans la barrière sont à l'origine de la mauvaise tenue mécanique des revêtements SiN_x et TiO₂ et, par conséquent, de la chute de l'activité photocatalytique.

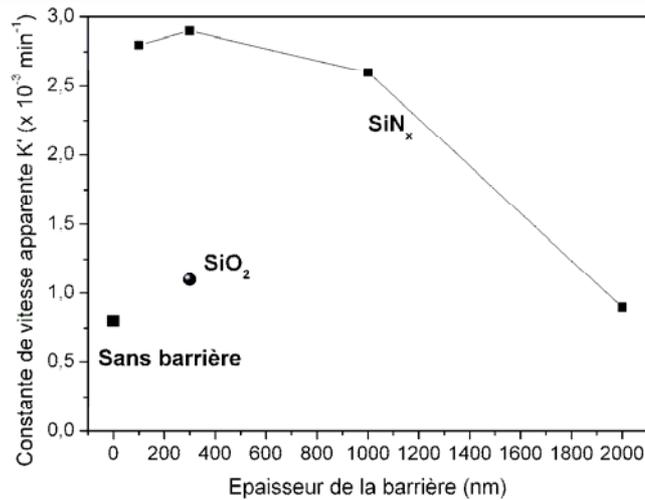


Figure 3-15 : Influence de la nature de la barrière de diffusion et de son épaisseur sur la constante K'

Afin de vérifier l'effet bloquant de la barrière, des profils de concentration ont été réalisés par spectrométrie de masse de neutres secondaires (SNMS) (figure 3-16). Le faisceau primaire est constitué d'ions Ar⁺. La profondeur du cratère d'érosion est ensuite mesurée par profilométrie, ce qui permet d'estimer l'épaisseur du film. Pour le système TiO₂/verre (figure 3-16a), les profils de concentration confirment la diffusion du Na durant le traitement de cristallisation. La contamination est active dans toute l'épaisseur du dépôt ($\approx 5 \pm 1\%$ at.). De plus, ces analyses révèlent la présence d'autres contaminants comme le magnésium et le calcium mais dans des proportions inférieures au pourcent. Avec l'intercalation d'une barrière de silice (figure 3-16b), la teneur en Na dans le film de TiO₂ diminue à $1,9 \pm 0,1\%$ at., démontrant que cette barrière est encore perméable à la diffusion de cet élément, ce qui explique la faible amélioration de l'activité. Pour le système TiO₂/SiN_x/verre (figure 3-16c), la teneur en sodium dans le film de TiO₂ est inférieure au pourcent démontrant l'efficacité d'une telle barrière.

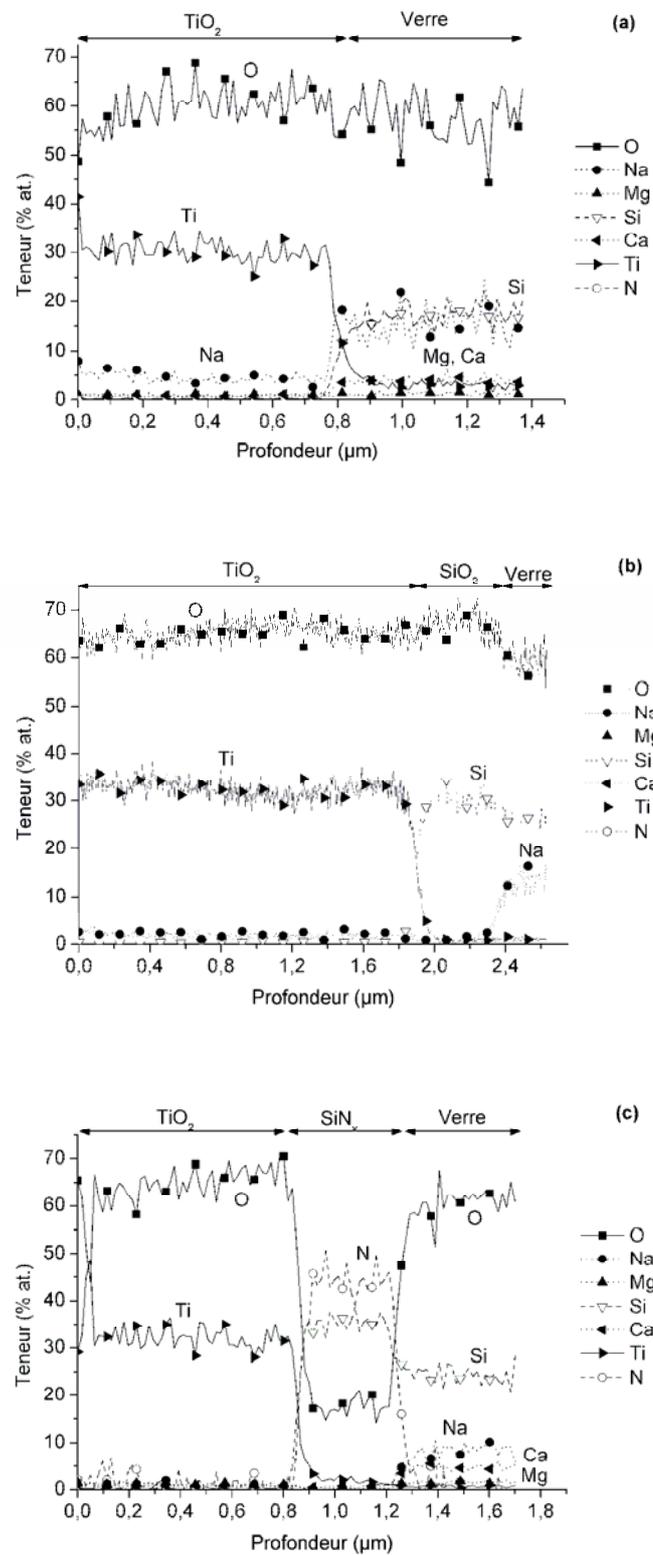


Figure 3-16 : Profils de concentrations SNMS sans barrière de diffusion (a), avec l'intercalation de barrières de 300 nm d'épaisseur de SiO_2 (b) ou de SiN_x (c) après recuit à 450°C

Par ailleurs, les analyses SNMS révèlent une pénétration de l'oxygène dans la couche de SiN_x (figure 3-16c). La concentration en Na dans le revêtement de TiO₂ croît malgré l'augmentation d'épaisseur de la barrière pour une température de recuit fixe (figure 3-17). Ce résultat, assez surprenant, pourrait s'expliquer par la diffusion d'oxygène dans la couche barrière. En effet, plus l'épaisseur de cette dernière est faible, plus la teneur en O est grande. L'effet bloquant de la barrière serait donc lié à l'introduction d'oxygène qui augmenterait la densité de la barrière et favoriserait l'obstruction de la diffusion du Na dans le revêtement catalyseur. Cette hypothèse s'appuie également sur une publication relative aux revêtements d'oxynitride de silicium utilisés comme films barrières aux gaz [11]. Ces auteurs ont montré que l'introduction d'azote augmente la densité des films de silice et leurs propriétés de barrières. Cette hypothèse explique la faible réduction de l'activité photocatalytique observée figure 3-15 pour une barrière en SiN_x de 1000 nm. Néanmoins au regard de la dégradation des barrières de 2000 nm d'épaisseur, mentionnée préalablement, on ne peut pas exclure l'effet d'une fissuration des couches de SiN_x les plus épaisses qui ne joueraient plus correctement leur rôle de barrière.

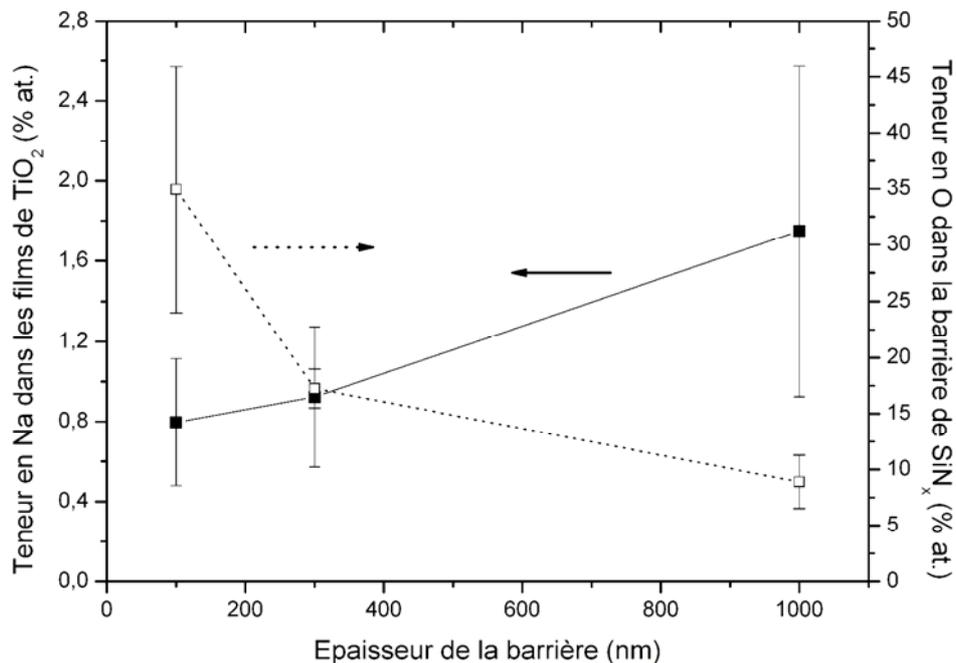


Figure 3-17 : Concentrations moyennes en Na déterminées à partir des profils SNMS dans les films de TiO₂ et en O dans les barrières de SiN_x en fonction de leur épaisseur pour une température de recuit fixée à 450°C

L'évolution des teneurs en Na dans TiO₂ et en O dans SiN_x en fonction de la température de recuit de couches de dioxyde de titane déposées sur une barrière de SiN_x de 300 nm d'épaisseur est présentée figure 3-18. Quelle que soit la température de recuit, la teneur en O dans la barrière de SiN_x semble stabilisée autour de 20 %. Par ailleurs, la barrière est relativement efficace jusqu'à 450°C. En revanche, elle devient perméable au Na pour des températures supérieures, en raison soit de l'augmentation du coefficient de diffusion du Na, soit de sa fissuration.

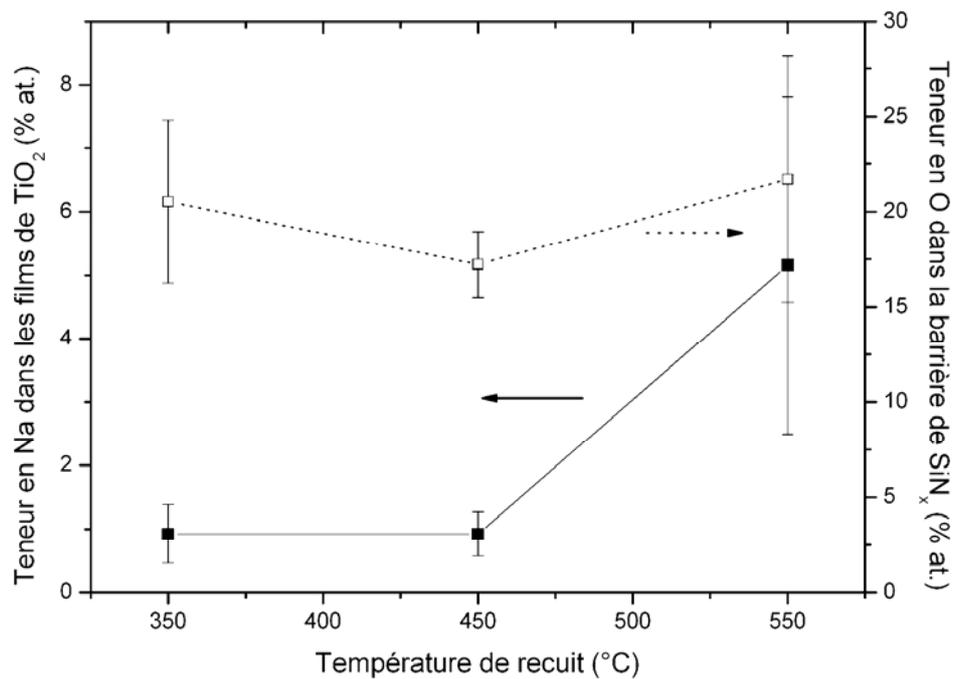


Figure 3-18 : Compositions moyennes estimées par SNMS en Na dans les films de TiO₂ et en O dans les barrières de SiN_x d'épaisseurs 300 nm en fonction de la température de recuit

3.4 Géométrie du dispositif : gradient de propriétés

3.4.1 Introduction

Le paragraphe 3.2.2 a montré que la mise en rotation du porte-substrat autorisait la synthèse de revêtements homogènes en épaisseur sur un disque de 100 mm de diamètre. Cependant, selon la position du substrat dans cette zone, des différences d'activité photocatalytique des films ont pu être mises en évidence. La position de l'échantillon sur le porte-substrat est repérée par l'angle d'incidence α (ou la distance cible-point considéré du substrat D_{c-s}), comme l'indique la figure 3-19a. Cet angle est défini par l'angle entre la normale au centre de la cible et la direction vers la zone étudiée du porte-substrat. Par conséquent, plus cette zone est éloignée de la normale au centre de la cible, plus D_{c-s} et α seront élevés. Avec l'augmentation de D_{c-s} , le nombre de collisions et la probabilité de thermalisation des atomes augmentent également (cf. paragraphe 2.2.3).

La mise en rotation du porte-substrat entraîne une fluctuation des paramètres D_{c-s} et α pour une même zone. Un raisonnement plus approfondi démontre que seule la partie centrale du porte-échantillon reçoit un flux continu de particules ayant la même incidence ($\approx 42^\circ$), alors que, loin du centre, ces fluctuations deviennent plus importantes. En effet, une zone passant à proximité de la normale à la cible reçoit un flux important de particules avec une incidence presque nulle ($\alpha \sim 0$) et lorsque cette zone s'éloigne de la normale par la rotation du porte-substrat, elle reçoit un flux plus faible avec une incidence de plus en plus élevée, correspondant à un angle α pouvant atteindre 50° . Le revêtement est alors formé à partir d'une succession continue de flux d'incidence plus ou moins oblique et énergétique. Néanmoins, la construction de la couche pour cette position sur le porte-substrat se fait essentiellement lorsque le substrat passe au dessus de la cible, c'est-à-dire avec une incidence nulle et une énergie des particules incidentes la plus élevée. Etant donné les dimensions d'une lame de microscopie faisant office de substrat, il est alors évident qu'un revêtement présente des gradients de propriétés.

L'énergie des particules incidentes est définie indirectement au moyen de l'angle d'incidence α , où α est déterminé, par convention, dans le plan passant simultanément par le centre de la cible et celui du porte-substrat (cf. vue en coupe). La position des lames, donc α , est enfin déterminée par rapport à leur centre.

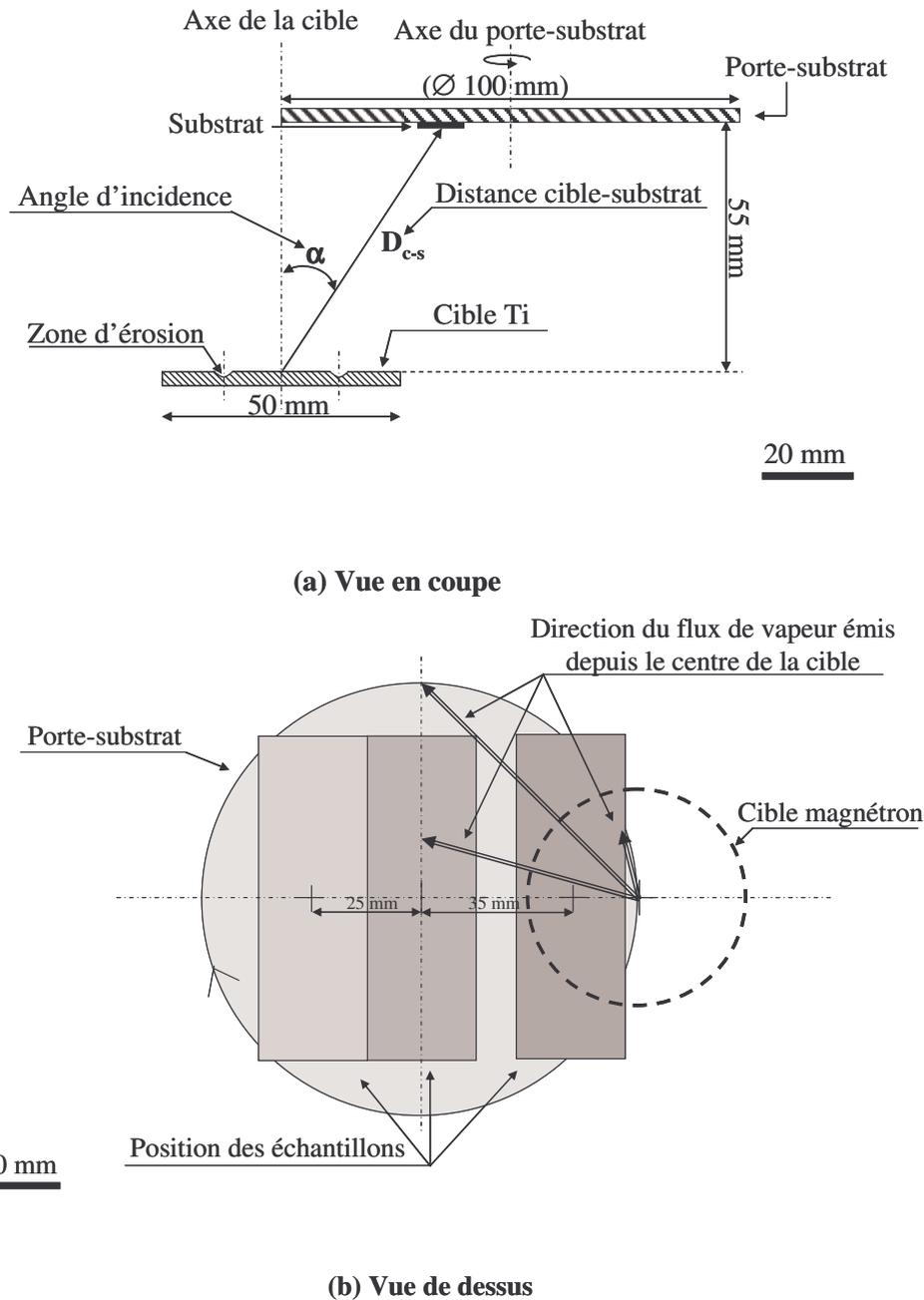


Figure 3-19 : Représentation schématique du dispositif expérimental : a) vue en coupe et b) vue de dessus. La position relative des substrats par rapport à la cible définit l'angle d'incidence des particules

3.4.2 Paramètres d'élaboration

Trois lames de verre, préalablement revêtues de SiN_x, sont placées à différentes positions sur le porte-substrat. Une fois le dépôt de dioxyde de titane réalisé, elles sont systématiquement recuites à 450°C. Par ailleurs, afin d'apprécier l'état de contrainte des revêtements de TiO₂, des substrats (poutres) en silicium ont été également utilisés. Leurs dimensions sont 5 x 50 x 0,38 mm³. Les poutres en Si ont été nettoyées à l'acétone, puis

plongées dans un bain d'eau savonneuse sous ultra-sons avant d'être rincées à l'éthanol et séchées sous un flux d'air froid. Les paramètres expérimentaux sont résumés dans le tableau 3-4.

Substrats	Epaisseur de la barrière SiN _x (nm)	Angle d'incidence α (°)	Distance cible-substrat D _{c-s} (mm)	Pression de travail P _t (Pa)	Intensité I (A)	Tension V (V)
Verre	1000	15	56,9	3,36 ± 0,02	0,5	491 ± 12
Verre	1000	24	60,0	3,36 ± 0,02	0,5	491 ± 12
Verre	1000	42	74,0	3,36 ± 0,02	0,5	491 ± 12
Si	-	5	55,2	3,34 ± 0,01	0,5	501 ± 12
Si	-	20	58,5	3,34 ± 0,01	0,5	501 ± 12
Si	-	32	64,8	3,34 ± 0,01	0,5	501 ± 12
Si	-	42	74,0	3,34 ± 0,01	0,5	501 ± 12

Tableau 3-4 : Conditions opératoires en fonction de la nature des substrats

3.4.3 Propriétés structurales

Suite au traitement thermique à 450°C, les revêtements de TiO₂ déposés sur des substrats SiN_x/verre sont cristallisés selon la structure anatase. Les diffractogrammes de la figure 3-20 montrent que l'orientation préférentielle selon [001] est conservée, que l'incidence des particules soit orthogonale à la surface du substrat ou oblique. Aucune trace de la cristallisation des couches de SiN_x n'a pu être relevée. La largeur à mi-hauteur de la réflexion la plus intense du dioxyde de titane (004) montre une légère augmentation avec l'obliquité de l'angle, de 0,389° pour $\alpha = 15^\circ$ à 0,432° pour $\alpha = 42^\circ$, ce qui manifeste une diminution de la taille des cristallites perpendiculairement à la surface du film. L'évolution des paramètres de maille a et c, calculés en calibrant les diffractogrammes avec de la poudre de silicium, est présentée figure 3-21. Les paramètres a et c sont tous deux inférieurs aux valeurs théoriques, ce qui atteste de la présence de contraintes biaxiales de compression parallèlement à la surface. De plus, ils augmentent fortement pour une incidence oblique, révélant que les dépôts sont d'autant moins soumis à des contraintes de compression.

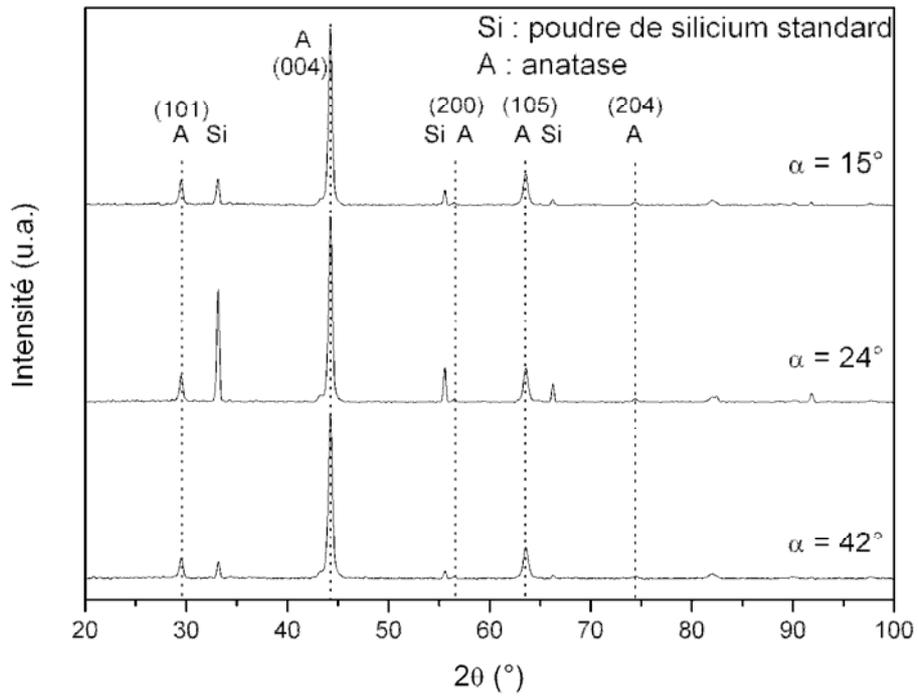


Figure 3-20 : Diffractogrammes des rayons X de revêtements de TiO₂ synthétisés sur des substrats SiN₄/verre après recuit à 450°C selon différents angles d'incidence

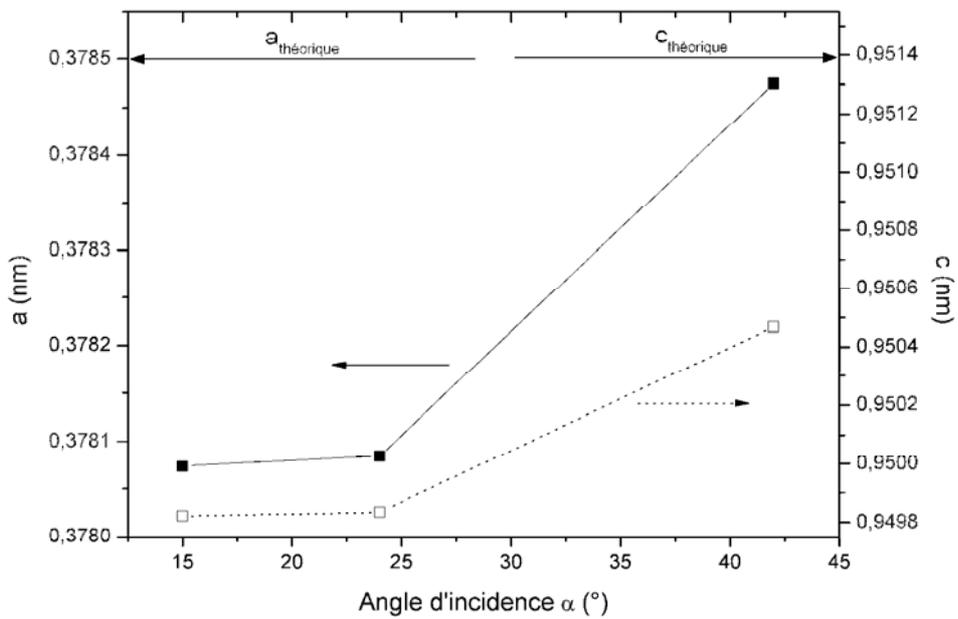


Figure 3-21 : Variation des paramètres de maille avec l'angle d'incidence

Une analyse par microscopie électronique en transmission confirme l'orientation préférentielle de certaines cristallites. Un cliché de diffraction en aire sélectionnée d'une colonne de TiO₂ recuite (figure 3-22) met en évidence la présence de la seule phase anatase. Le cliché d'anneaux présente des points plus intenses caractéristiques d'un effet de texture. Un champ noir est réalisé sur une tâche associée au plan de diffraction (004) (cercle blanc repéré par la flèche sur le cliché de diffraction). La rotation entre le cliché de diffraction et l'image étant de 39°, la direction [001] des cristallites sélectionnées correspond à la direction de croissance d'une colonne. La taille des grains dans cette direction est comprise entre 25 et 60 nm, contre 20 nm environ dans la direction orthogonale, en adéquation avec les résultats du paragraphe 3.3.2.

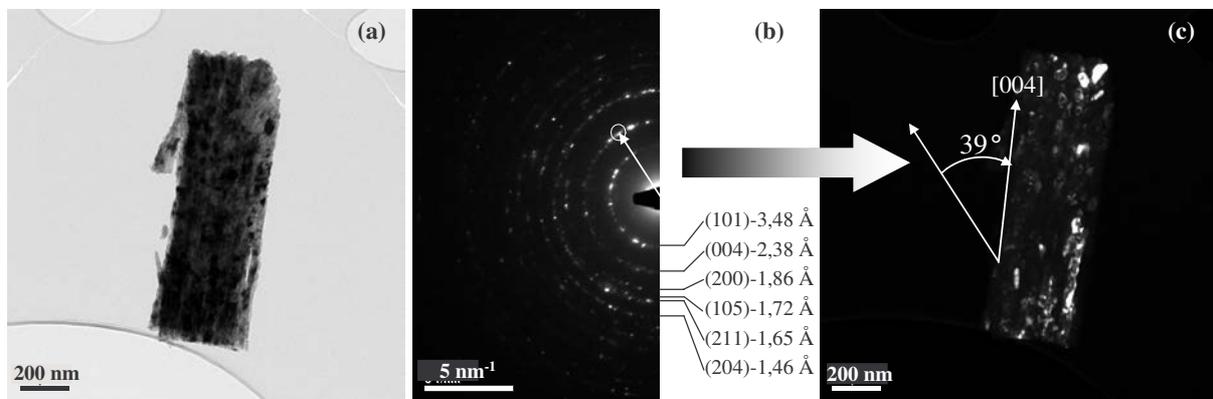


Figure 3-22 : Micrographie en champ clair d'une colonne de TiO₂ (a), cliché de diffraction en aire sélectionnée associé (b) et micrographie en champ sombre réalisée sur la tâche encerclée (c)

L'utilisation d'un diffractomètre 4 cercles, équipé d'une anticathode de cuivre afin de limiter la fluorescence liée au titane, a permis de faire diffracter la famille de plans {200} en faisant varier l'angle polaire χ dont l'axe de rotation passe par la surface de l'échantillon. Les diffractogrammes en fonction de χ avec un pas de 5° sont montrés figure 3-23. Une rotation de χ d'un angle supérieur à 45° est nécessaire pour faire diffracter les plans {200} susceptibles de fournir des informations en liaison avec la taille latérale des grains, qui devrait plus ou moins accroître la surface réelle. Toutefois, le fait que cette largeur soit importante ainsi que la faible intensité du pic comparée à celle du bruit de fond, font que cette technique est difficilement exploitable pour étudier les caractéristiques latérales des grains.

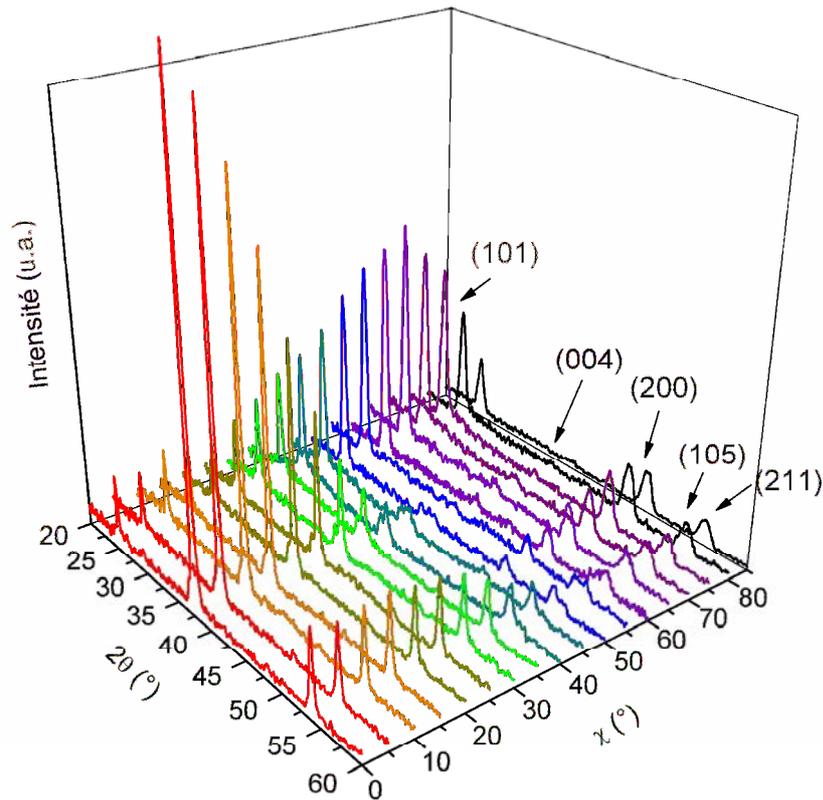


Figure 3-23 : Diffractogrammes des rayons X en fonction de l'angle polaire χ d'une couche de TiO₂ déposée sur un substrat SiN_x/verre

3.4.4 Morphologie des couches de TiO₂

Les morphologies surfacique et transversale des revêtements de TiO₂ après recuit peuvent être visualisées sur la figure 3-24. En accord avec la pression de travail (3,36 Pa) et la faible température de substrat, les films sont constitués par des colonnes ainsi que l'étude par MET l'a montré. Celles-ci débouchent à la surface du dépôt en formant des nodules. Les surfaces du revêtement et des colonnes pour un angle α de 42° semblent plus rugueuses. Les micrographies MEB montrent que la porosité s'accroît avec l'angle d'incidence α et la diminution associée de l'énergie moyenne des particules incidentes. Par ailleurs, la largeur, la longueur et le nombre des fissures grandissent avec l'angle d'incidence α .

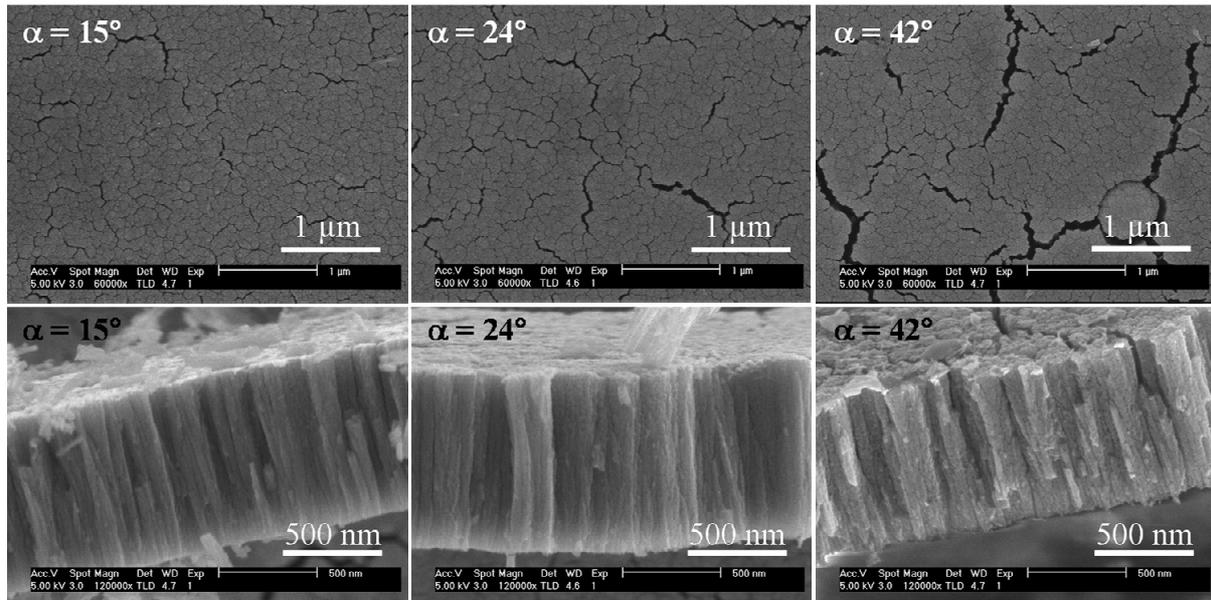


Figure 3-24 : Micrographies MEB de la surface et de la section transverse des revêtements de TiO₂ synthétisés sur des substrats SiN_x/verre après recuit à 450°C selon l'angle d'incidence

3.4.5 Spécificités de la surface

Afin d'approfondir cette étude, des analyses de la surface ont été effectuées par microscopie à force atomique (AFM) Dimension 3100 en mode non contact. Les micrographies relatives à la surface des films placés à différentes positions sur le porte-substrat sont présentées figure 3-25. Ces micrographies confirment les observations par MET, à savoir la présence de grains de tailles nanométriques à l'intérieur des colonnes. D'autre part, les micrographies réalisées à plus fort grandissement indiquent que les grains et les colonnes ne sont pas toujours parfaitement jointifs et, par conséquent, qu'une porosité ouverte de dimension nanométrique existe entre ces éléments (cf. paragraphe 2.2.4.2).

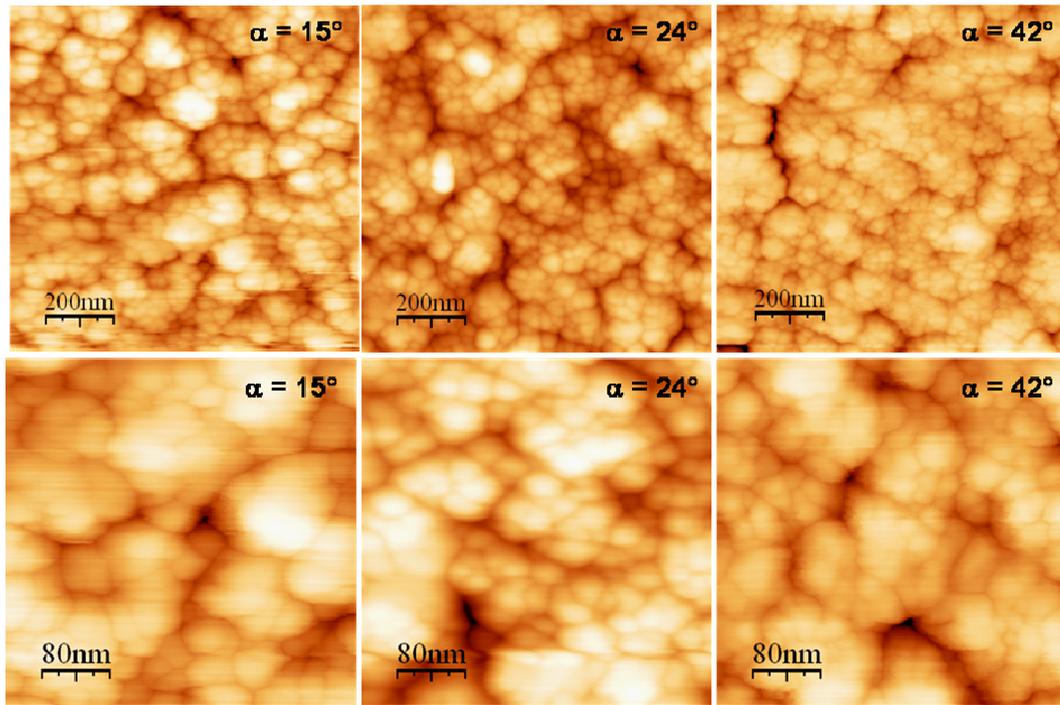


Figure 3-25 : Micrographies AFM de la surface des dépôts de TiO₂ déposés sur des substrats SiN_x/verre avec différents angles incidents après recuit à 450°C

L'évolution de la taille latérale moyenne en fonction de l'angle des particules incidentes est présentée figure 3-26. Le développement du mécanisme d'ombrage avec l'angle d'incidence α et la diminution de l'énergie des atomes favorisent la formation de grains de plus en plus fins. En rapportant ce résultat à l'augmentation de largeur à mi-hauteur mentionnée dans le paragraphe 3.4.3, nous pouvons conclure que le volume des grains réduit avec l'accentuation de l'effet d'ombrage et la diminution de l'énergie des particules.

Par ailleurs, en considérant la surface reconstruite à partir des micrographies AFM comme étant une succession de points dont les coordonnées (x, y, z) sont connues, il est alors possible de calculer l'aire apparente de la surface (figure 3-26). Cette estimation a pu se faire à l'aide d'un logiciel libre WsXM adapté au traitement d'images AFM. L'approche est basée sur la triangulation de la micrographie, où chaque coordonnée des points de mesures définit un sommet. L'aire de chaque triangle élémentaire peut donc être déterminée et l'aire totale de la surface correspond à la somme des aires élémentaires. Ce calcul a été réalisé à partir de micrographies de dimensions 1 x 1 μm^2 . Si la surface était complètement plate, l'aire de la surface réelle serait de 1 μm^2 . Là encore, plus l'angle d'incidence α devient grand, plus l'aire réelle de la surface croît. Ce graphique confirme qu'une corrélation existe entre la taille latérale des grains et l'aire réelle de la surface.

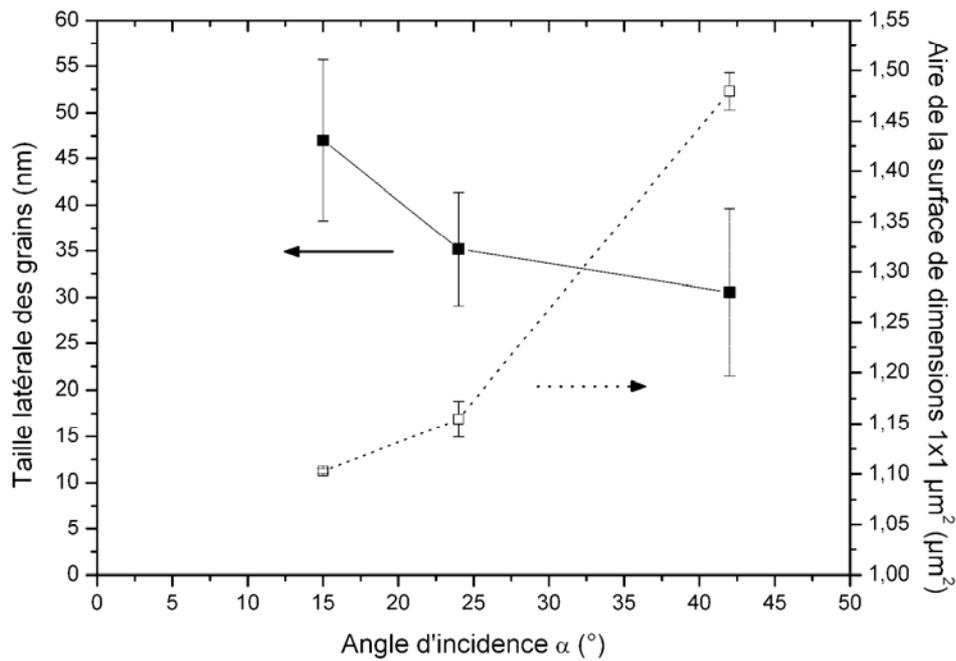


Figure 3-26 : Variation de la taille latérale des grains et de l'aire d'une surface de dimension $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ de revêtements de TiO₂ élaborés avec différents angles incidents sur des substrats en SiN_x/verre et recuits à 450°C

3.4.6 Propriétés mécaniques

Les contraintes biaxiales σ_f ont été estimées à partir de la formule de Stoney simplifiée en mesurant le rayon de courbure des poutres de Si avant et après l'étape de dépôt.

$$\sigma_f = \frac{E_s h_s^2}{6R(1-\nu_s)h_f} \quad (3-12)$$

où E_s , ν_s , h_s , h_f et R sont respectivement, le module de Young, le coefficient de Poisson, l'épaisseur du substrat et du film et le rayon de courbure de la poutre. Les critères de simplification ont été respectés [12]. La figure 3-27 représente l'état de contrainte des revêtements de TiO₂ déposés sur des substrats en Si avant et après recuit. Dans les films bruts d'élaboration, seules des contraintes intrinsèques au procédé apparaissent du fait de la faible température de substrat. Les contraintes résiduelles sont de nature extensive, à l'exception de celles déterminées pour $\alpha = 20^\circ$. En effet, l'apparition de contraintes de compression pour cette position est liée au bombardement de la couche par des particules énergétiques, directement émises de la zone d'érosion de la cible, qui subissent alors un minimum de collisions [13]. Pour expliquer l'origine des contraintes d'extension, une approche basée sur le modèle des joints de grains est souvent utilisée. En effet, les interactions à travers les joints de

grains constituant des films diélectriques jouent un rôle essentiel dans le développement des contraintes. L'attraction de deux grains à travers le vide formé durant le processus d'élaboration donne naissance à des contraintes d'extension localisées [14]. L'angle d'incidence α , lié à l'énergie des particules, a un effet identique à celui de la pression totale [13].

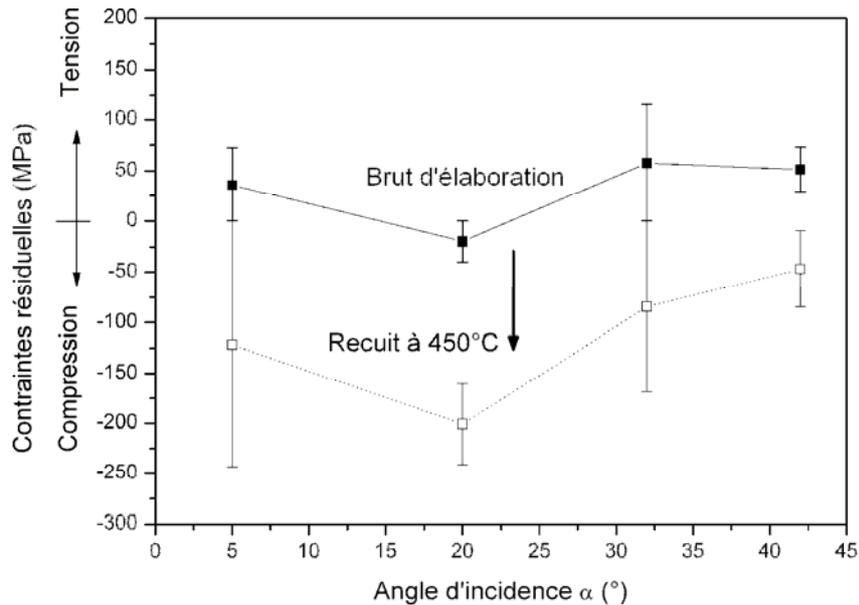


Figure 3-27 : Effet du recuit à 450°C sur l'évolution des contraintes dans les revêtements de TiO₂ déposés sur des poutres Si pour différents angles d'incidences

Le traitement de cristallisation induit un déplacement des contraintes internes vers des contraintes de compression d'une amplitude de 100 à 200 MPa. Autrement dit, l'amplitude des contraintes de compression après recuit est d'autant moins forte que les contraintes intrinsèques d'élaboration sont extensives. Ce résultat est en adéquation avec l'accroissement de la porosité avec l'angle α observé sur les micrographies MEB. Les contraintes thermiques engendrées dans le film sont dues à la différence des coefficients de dilatation thermique du film et du substrat et sont définies par la relation :

$$\sigma_{th} = \frac{E_f}{(1-\nu_f)} (\alpha_f - \alpha_s) \Delta T \quad (3-13)$$

où E_f , ν_f , ΔT , α_s et α_f sont respectivement le module de Young (290 GPa), le coefficient de Poisson (0,28), l'écart de température entre la température ambiante et celle du four, les coefficients de dilatation thermique du silicium (3.10^{-6} K^{-1}) et du film ($7,6.10^{-6} \text{ K}^{-1}$)

selon le paramètre a de la maille) [15]. Par conséquent, la montée en température induirait la création de contraintes compressives alors que des contraintes d'extension prendraient place lors du refroidissement de l'échantillon. En outre, la cristallisation de l'anatase crée une réduction du volume générant des contraintes d'extension dans le film. Par conséquent, la mise en compression des revêtements est en contradiction avec les observations faites sur la cristallisation de revêtements d'oxydes par *post* recuit [16][17]. Les recuits ayant été réalisés sous atmosphère ambiante, il est possible que l'adsorption de vapeur d'eau par capillarité le long des espaces ouverts entre colonnes puisse jouer un rôle non négligeable [16]. L'introduction d'eau dans ces espaces pourrait réduire l'énergie libre des surfaces et les interactions entre grains, donc diminuer les contraintes d'extension, voire entraîner la formation de contraintes de compression. Ce phénomène semble assez marqué pour des couches poreuses. Il est également envisageable qu'une différence de coefficients de dilatation thermique entre les phases amorphe et cristalline, ou une oxydation du substrat, puissent être à l'origine de cet effet. Enfin, la mise en compression des films avec le recuit explique les valeurs des paramètres de mailles inférieures aux valeurs théoriques et leur augmentation avec l'angle d'incidence α .

La faible amplitude des contraintes d'extension avant recuit peut s'expliquer d'une part par le caractère amorphe des revêtements [14] et, d'autre part, par un phénomène de relaxation au sein des revêtements, produits par leur fissuration transversale. La figure 3-28 représente l'évolution du nombre de fissures, mesuré à partir des micrographies MEB de la surface de TiO₂, en fonction de l'angle d'incidence α avant et après recuit. A l'état brut d'élaboration, le nombre de fissures augmente assez fortement avec α . Ce premier type de fissuration est donc lié aux contraintes d'extension intrinsèques à la méthode de synthèse à haute pression. Par conséquent, les contraintes d'extension sont supposées être plus importantes avec l'angle d'incidence α croissant. En raison de la faible mobilité surfacique des particules incidentes, il s'ensuit un accroissement de l'effet d'ombrage lorsque α augmente. Les contraintes d'extension s'expriment alors d'autant plus que le nombre et/ou la taille des vides entre grains sont plus grands. Par ailleurs, le traitement thermique accroît le nombre de fissures par unité de longueur du fait de la diminution volumique induite par la cristallisation.

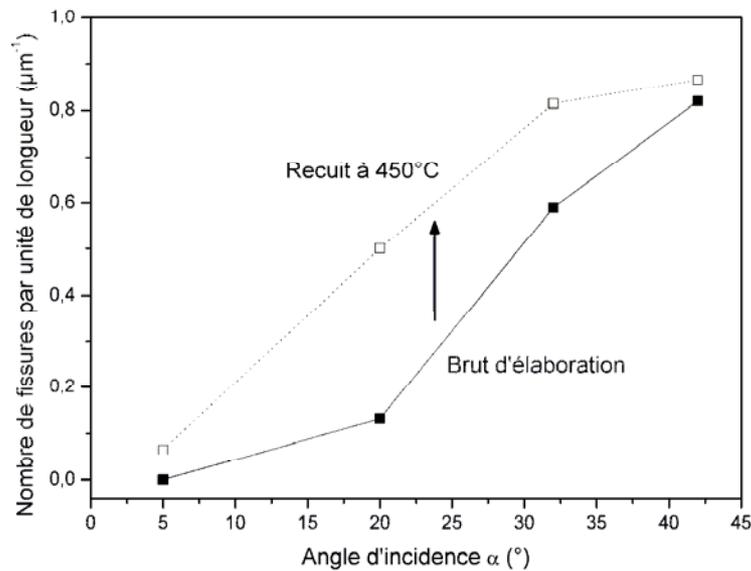


Figure 3-28 : Variation du nombre de fissures dans les films de TiO₂ avec l'angle d'incidence α avant et après traitement thermique

Ce dernier résultat nous informe que la zone étudiée (disque homogène en épaisseur), n'est pas d'homogène en contraintes (figure 3-29). En effet, les contraintes d'extension augmentent avec l'angle d'incidence α , alors que des contraintes compressives apparaissent dans le revêtement dans une zone située en face de la zone d'érosion, légèrement décalée vers le centre du porte-substrat. Ce type de contraintes informe également que les particules incidentes ne seraient pas complètement thermalisées.

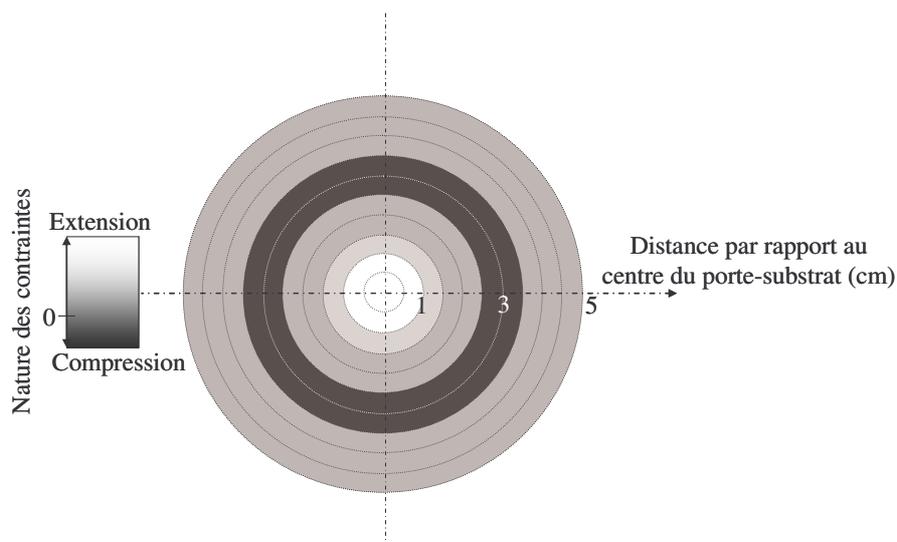


Figure 3-29 : Vue représentative de la répartition des contraintes sur la zone homogène en épaisseur du porte-substrat

3.4.7 Activité photocatalytique

Les revêtements de TiO₂ synthétisés sur les substrats SiN_x/verre et recuits à 450°C ont été testés en photocatalyse. Les résultats sont montrés figure 3-30. Une faible augmentation de la constante K' est observée avec l'augmentation de l'angle d'incidence. Cette amélioration d'activité est à rapprocher de celle de l'augmentation de l'aire spécifique et de la diminution des contraintes de compression à incidence oblique. L'évolution modeste de l'activité (16 %) avec l'angle comparée à celles liées à l'aire réelle (25 %) et aux contraintes (40 %) vient probablement du fait que le revêtement est constitué d'une moyenne de nombreuses incidences résultant en une distribution des propriétés microstructurales et morphologiques. Ces résultats démontrent qu'un positionnement différent entre des échantillons d'une même série sur le porte-substrat est une source d'erreur lors des analyses des propriétés des revêtements de TiO₂ malgré leur homogénéité en épaisseur.

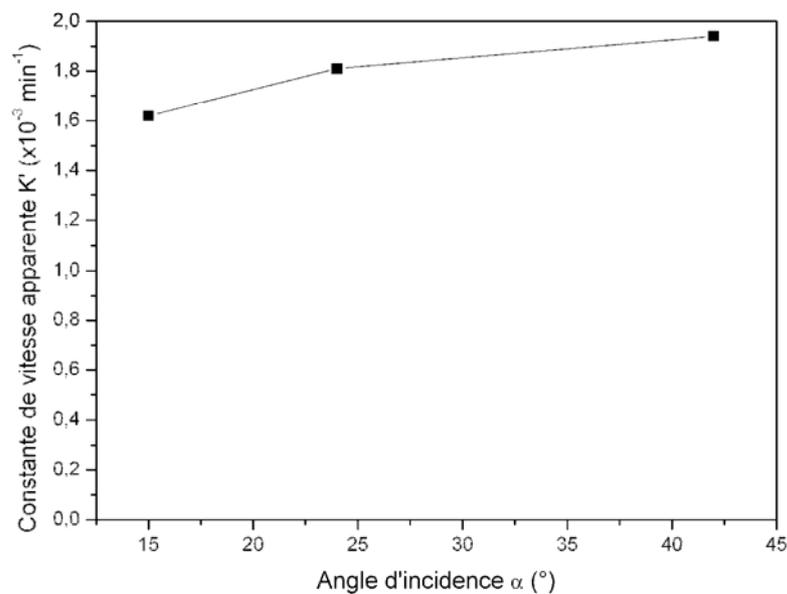


Figure 3-30 : Evolution de K' des revêtements de TiO₂ synthétisés sur substrats SiN_x/verre avec différents angles d'incidence

3.5 Conclusions

Les revêtements de TiO₂ synthétisés à 3,36 Pa sont amorphes bruts d'élaboration et nécessitent un *post* traitement thermique afin de cristalliser la phase anatase photo-active. Ils développent une morphologie colonnaire constituée de nanocristallites allongées et orientées suivant la direction de croissance des colonnes.

L'activité photocatalytique des films de TiO₂ déposés sur verre est relativement faible en raison de leur contamination par le sodium. La pollution provient de la diffusion de cet élément à travers des courts-circuits de diffusion le long des colonnes, au cours du traitement thermique nécessaire à la cristallisation de l'anatase. La présence de Na au niveau des joints de grains élève la température de cristallisation de l'anatase mais abaisse l'énergie d'activation de croissance. Dès lors, pour une température suffisante, les cristallites tendent à se globulariser. La mauvaise activité catalytique des revêtements empoisonnés est attribuée au grand nombre de défauts (centres de recombinaison) induits par la diffusion du Na aux joints de grains. L'intercalation d'une barrière de diffusion transparente et amorphe en nitrure de silicium est un moyen efficace de s'affranchir de ce problème. La présence de ce matériau en particulier permet l'obtention d'une meilleure activité qu'avec une barrière de silice. La diffusion de l'oxygène dans la barrière durant le traitement thermique contribuerait à sa densification et amplifierait l'effet bloquant à la diffusion du sodium au travers de celle-ci.

La modification du dispositif expérimental par la mise en rotation du porte-substrat autorise la formation de couches de TiO₂ homogènes en épaisseur. D'autre part, la présence de contraintes de compression dans les échantillons non recuits informe que les atomes frappant la couche en croissance ne sont pas complètement thermalisés pour une pression totale équivalente à 3,36 Pa. Les variations de D_{c-s} et d'angle d'incidence avec la position des lames impliquent des fluctuations des flux énergétiques entraînant la formation de gradients microstructuraux à l'origine de la non reproductibilité des propriétés photocatalytiques des revêtements selon leur position sur le porte-substrat. L'activité photocatalytique d'un film de TiO₂ déposé sur une lame de verre résulte d'une moyenne des gradients microstructuraux et morphologiques rencontrés sur une même lame.

Grâce à l'obtention d'une activité photocatalytique acceptable, de l'amélioration de la reproductibilité et de la compréhension des mécanismes de formation des revêtements, l'interprétation des relations entre propriétés des films et paramètres d'élaboration peut être abordée dans le chapitre suivant.

3.6 Références bibliographiques

- [1] P. Briois, Synthèse par pulvérisation cathodique et caractérisation d'électrolytes solides en couches minces pour piles à combustible à oxydes solides (SOFC) fonctionnant à température intermédiaire, 2005, Thèse de l'Institut National Polytechnique de Lorraine
- [2] D. Mercks, Effet de la température de la cible ou d'une modulation à basse fréquence de l'intensité de la décharge sur l'instabilité du processus de pulvérisation réactive du titane ou du zirconium par un plasma Ar/N₂ ou Ar/O₂, 2001, Thèse de l'Institut National Polytechnique de Lorraine
- [3] N. Martin, C. Rousselot, D. Rondot, F. Palmino, R. Mercier, Microstructure modification of amorphous titanium oxide thin films during annealing treatment, *Thin Solid Films* 300 (1997) 113
- [4] Y.-Q. Hou, D.-M. Zhuang, G. Zhang, M. Zhao, M.-S. Wu, Influence of annealing temperature on the properties of titanium oxide thin film, *Appl. Surf. Sci.* 218 (2003) 97
- [5] R. Guinebrière, Diffraction des rayons X sur échantillons polycristallins, Instrumentation et étude de la microstructure, 2006, Hermes Science Publications
- [6] M.-S. Kim, D.-S. Lee, E.-C. Park, S.-J. Jeong, J.-S. Song, Effect of Na₂O additions on the sinterability and piezoelectric properties of lead-free 95(Na_{0,5}K_{0,5})NbO₃-5LiTaO₃ ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* 27 (2007) 4121
- [7] Z. Tatli, D. P. Thompson, Low temperature densification of silicon nitride materials, *J. Eur. Ceram. Soc.* 27 (2007) 791
- [8] J. Philibert, Diffusion et transport de matière dans les solides, 1985, Edp Sciences
- [9] J. Yu, X. Zhao, Effect of substrates on the photocatalytic activity of nanometer TiO₂ thin films, *Mater. Res. Bull.* 35 (2000) 1293
- [10] A. Berthold, L. Nicola, P. M. Sarro, M. J. Vellekoop, Glass-to-glass anodic bonding with standard IC technology thin films as intermediate layers, *Sens. Actuators, A* 82 (2000) 224
- [11] S. Iwamori, Y. Gotoh, K. Moorthi, Characterization of silicon nitride gas barrier films, *Vacuum* 68 (2003) 113
- [12] A. Mézin, Coating internal stress measurement through the curvature method. A geometry based criterion delimiting the relevance of Stoney's formula, *Surf. Coat. Technol.* 200 (2006) 5259
- [13] J. A. Thornton, D. W. Hoffman, Stress-related effects in thin films, *Thin Solid Films* 171 (1989) 5

- [14] R. W. Hoffman, Stresses in thin films: the relevance of grain boundaries and impurities, *Thin Solid Films* 34 (1976) 185
- [15] N. Jagtap, M. Bhagwat, P. Awati, V. Ramaswamy, Characterization of nanocrystalline anatase titania: an in situ HTXRD study, *Thermochim. Acta* 427 (2005) 37
- [16] G. Atanassov, J. Turlo, J. K. Fu, Y.S. Dai, Mechanical, optical and structural of TiO₂ and MgF₂ thin films deposited by plasma ion assisted deposition, *Thin Solid Films* 342 (1999) 83
- [17] T. Sasabayashi, N. Ito, E. Nishimura, M. Kon, P. K. Song, K. Utsumi, A. Kaijo, Y. Shigesato, Comparative study on structure and internal stress in-doped indium oxide and indium –zinc oxide deposited by r.f. magnetron sputtering, *Thin Solid Films* 445 (2003) 219

Chapitre 4

Dépendance des propriétés photo-induites de revêtements de TiO_2 déposés à haute pression

4 Dépendance des propriétés photo-induites de revêtements de TiO₂ déposés à haute pression

4.1 Introduction

La recherche bibliographique sur la synthèse de photocatalyseurs de TiO₂ par pulvérisation cathodique a été présentée au chapitre 2. Elle a montré que les études des paramètres d'élaboration sur l'activité photocatalytique sont avancées. Toutefois, certains points restent à développer. L'effet de la température de recuit n'a pu être analysé de manière convenable du fait de la pollution des catalyseurs par le sodium. D'autre part, la plupart des travaux portant sur l'influence de la pression totale sont restreints à des pressions relativement faibles, inférieures à 3 Pa. Les rares auteurs travaillant à des pressions plus élevées ont étudié des dépôts de faible épaisseur (≈ 200 nm). Or, il a été remarqué qu'une augmentation d'épaisseur est favorable à l'activité catalytique. Dans ce chapitre, un premier paragraphe est donc dédié à l'étude de l'effet de la température de recuit sur des revêtements de TiO₂ élaborés sur verre revêtu d'une barrière de diffusion en SiN_x. Un second paragraphe fait l'objet de l'étude de l'influence de la pression totale sur leurs propriétés physico-chimiques et catalytiques pour diverses épaisseurs de revêtements. Enfin, une dernière section est consacrée à l'enrichissement de TiO₂ par de l'azote avec pour objectif l'obtention d'une activité photocatalytique dans le visible.

4.2 Effet de la température de recuit

4.2.1 Paramètres d'élaboration

Les revêtements de TiO₂ ont été élaborés dans des conditions identiques suivant les paramètres présentés dans le tableau 4-1. Chaque lame TiO₂/SiN_x/verre a ensuite subi un traitement thermique sous air ambiant à une température de recuit comprise entre 200 et 550°C, avec un temps de maintien de 2h. Les vitesses de montée en température et de refroidissement sont respectivement 6,5°C/min et 1°C/min. Un thermocouple additionnel a été fixé dans la tôle supportant les lames de verre afin de prendre en compte l'écart de température entre le thermocouple de consigne et la température de la tôle. Cet écart s'accroît avec la température de consigne et peut atteindre 25°C à T = 550°C. Chaque lame de verre a été disposée au même endroit dans le four afin d'éviter toute influence du gradient thermique durant le recuit.

Substrat	Épaisseur de la barrière SiN _x (nm)	Angle d'incidence α (°)	Intensité I (A)	Tension V (V)	Débit d'oxygène D O ₂ (sccm)	Pression totale P _t (Pa)	Épaisseur (nm)
Verre	300	15	0,5	497 ± 10	4	3,36 ± 0,07	1120 ± 55

Tableau 4-1 : Paramètres d'élaboration des revêtements de TiO₂

4.2.2 Propriétés microstructurales

Les prélèvements, pour les analyses de ces propriétés, ont été effectués dans une zone de 25 x 20 mm², située au centre des lames, afin de minimiser les gradients de propriétés du film. Ce protocole a été appliqué pour toutes les caractérisations de ce chapitre.

La figure 4-1 montre les diffractogrammes des rayons X pour chaque température de recuit (géométrie Bragg-Brentano). Le revêtement recuit à 200°C atteste que les films de TiO₂ bruts d'élaboration sont amorphes. Tous les films recuits au-delà de 250°C sont cristallisés selon la structure anatase et présentent toujours l'orientation préférentielle [001].

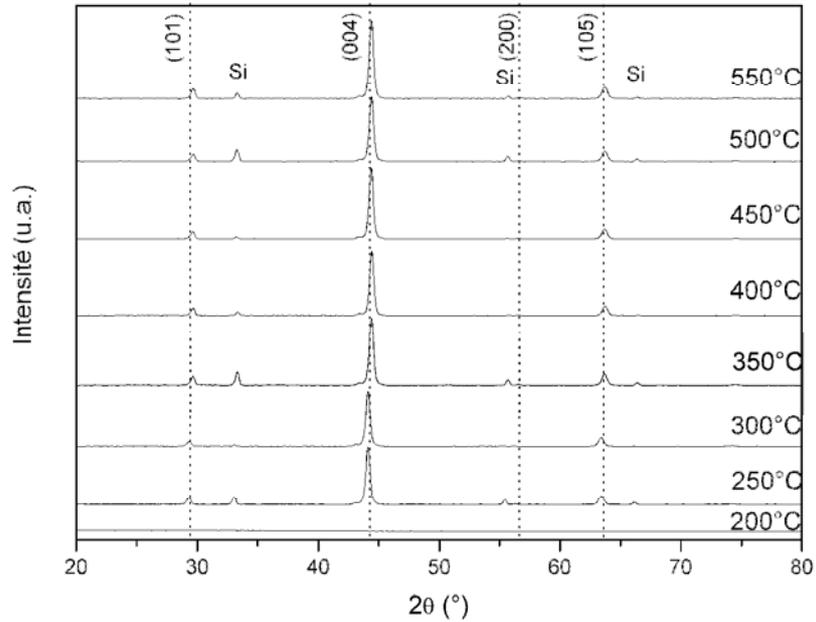


Figure 4-1 : Diffractogrammes des rayons X calibrés avec de la poudre de silicium des revêtements de TiO₂ déposés sur une barrière de SiN_x pour différentes températures de recuit

Les rapports d'intensités $I_{(004)}/I_{(101)}$ et $I_{(004)}/I_{(105)}$ ne montrent pas de variations importantes relatives à l'orientation préférentielle des revêtements, avec l'augmentation de la température de recuit (figure 4-2).

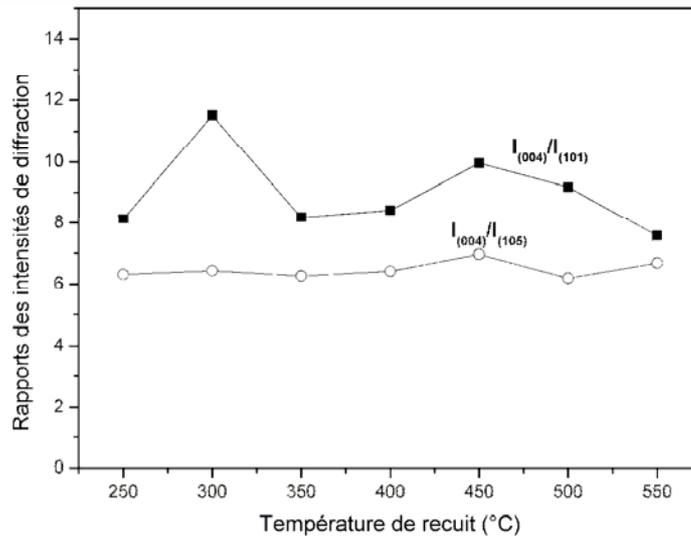


Figure 4-2 : Rapport des intensités de diffraction $I_{(004)}/I_{(101)}$ et $I_{(004)}/I_{(105)}$ en fonction de la température de recuit

Par ailleurs, les largeurs à mi-hauteur de plusieurs raies de diffraction sont rapportées figure 4-3. Là encore, les grains ne subissent pas de modification significative de leur taille avec la température de recuit. Ces résultats sont en accord avec ceux observés dans la littérature pour des couches de TiO₂ non contaminées et déposées sur des substrats en silicium ou en quartz [1][2].

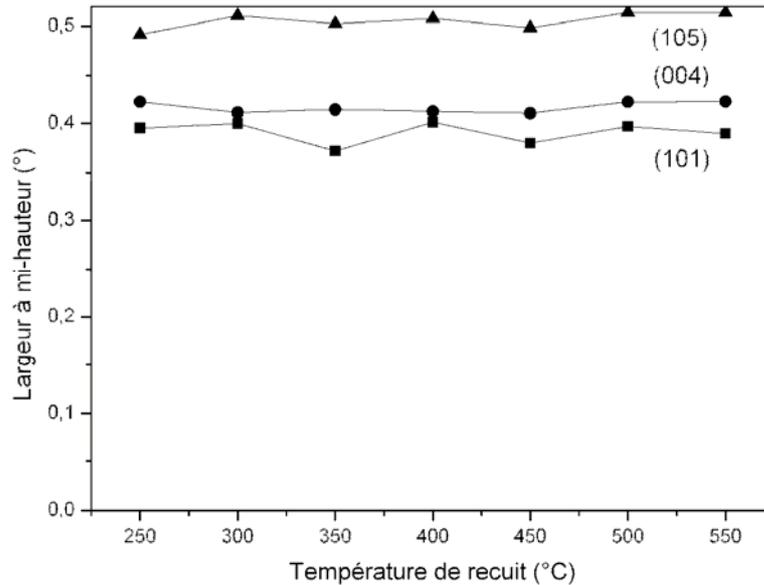


Figure 4-3 : Largeur à mi-hauteur des raies de diffraction (101), (004) et (105) pour différentes températures de recuit

Grâce à la calibration des diffractogrammes avec de la poudre de silicium, le déplacement des pics de diffraction a pu être analysé. Les paramètres de maille présentés sur la figure 4-4 ont été calculés à partir des distances interréticulaires d_{101} et d_{004} et comparés aux valeurs théoriques (fiche JCPDS 00-021-1272). D'une manière générale, les paramètres a et c décroissent avec l'augmentation de la température de recuit. De 250 à 350°C, le paramètre a chute jusqu'à sa valeur théorique, traduisant une diminution des contraintes d'extension liées à la microstructure des revêtements déposés à haute pression. Il s'ensuit un palier autour de cette valeur théorique, puis, au-delà de 400°C, ce paramètre diminue à nouveau du fait d'une mise en compression des revêtements. Pour des températures supérieures à 450°C, il se stabilise. Quant au paramètre c , son évolution est similaire à celle de a , mais il reste toujours inférieur à sa valeur théorique. Le système étudié (TiO₂/SiN_x/verre) diffère de celui de TiO₂/Si (paragraphe 3.4.6). Par conséquent, l'évolution des contraintes thermiques lors du

recuit présente un comportement inverse du fait des coefficients de dilatation thermique différents ($9,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ pour un verre au sodium et $3,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ pour le Si₃N₄). Ainsi, durant le chauffage, des contraintes d'extension thermiques apparaissent ainsi que des contraintes d'extension dues à la cristallisation et le refroidissement génère des contraintes de compression. Pourtant, l'état de contrainte final (après recuit) tend vers une mise en compression des revêtements de TiO₂ quel que soit le système étudié, d'autant plus prononcée que la température de recuit est élevée. L'hypothèse de l'adsorption capillaire de vapeur d'eau abordée au paragraphe 3.4.6 est confortée [3]. En effet, la diminution des contraintes d'extension, puis la mise en compression suite à des recuits entre 250 et 450°C, s'expliquerait par une adsorption de vapeur d'eau de plus en plus importante. Lors de la montée en température durant le traitement, les contraintes d'extension thermiques ajoutées aux contraintes d'extension liées à la cristallisation favoriseraient une ouverture de la morphologie d'autant plus prononcée que la température de recuit est élevée, autorisant une adsorption de plus en plus importante de vapeur d'eau. La stabilisation des contraintes observée pour des températures supérieures à 450°C peut s'expliquer par la perméabilité de la barrière pour ces températures. En effet, le paragraphe 3.3.2 a démontré que l'introduction de sodium dans les revêtements de TiO₂ exerçait dans ces derniers des contraintes d'extension, compensant l'effet de l'adsorption de vapeur d'eau.

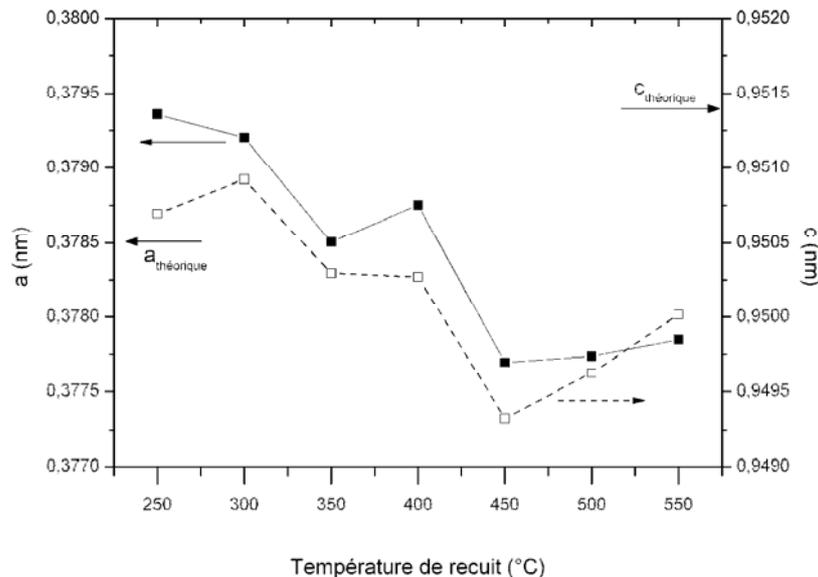


Figure 4-4 : Paramètres de maille en fonction de la température de recuit (a (■), c (□))

Les morphologies de surface des revêtements recuits à différentes températures sont présentées figure 4-5. Toutefois, aucune variation significative de morphologie ne peut être

faite à partir de ces micrographies. La taille latérale des colonnes est sensiblement identique pour chaque température de recuit. Il en est de même pour les micrographies transversales des revêtements de TiO₂ (figure 4-6). Ces observations corroborent celles relatives au maintien de la largeur à mi hauteur des différentes raies de diffraction selon la température de recuit (figure 4-3).

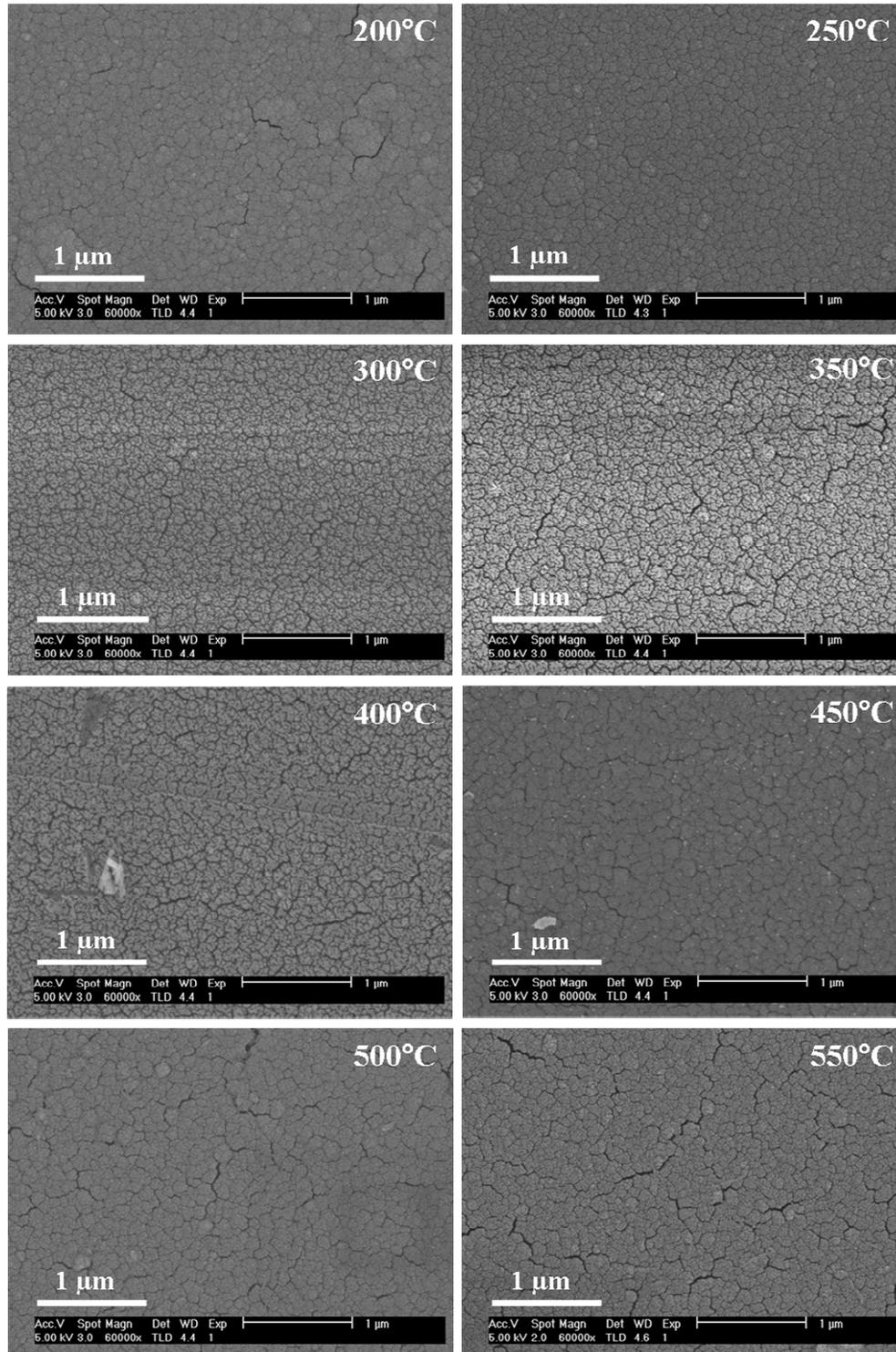


Figure 4-5 : Micrographies de surfaces des revêtements de TiO₂ recuits à différentes températures

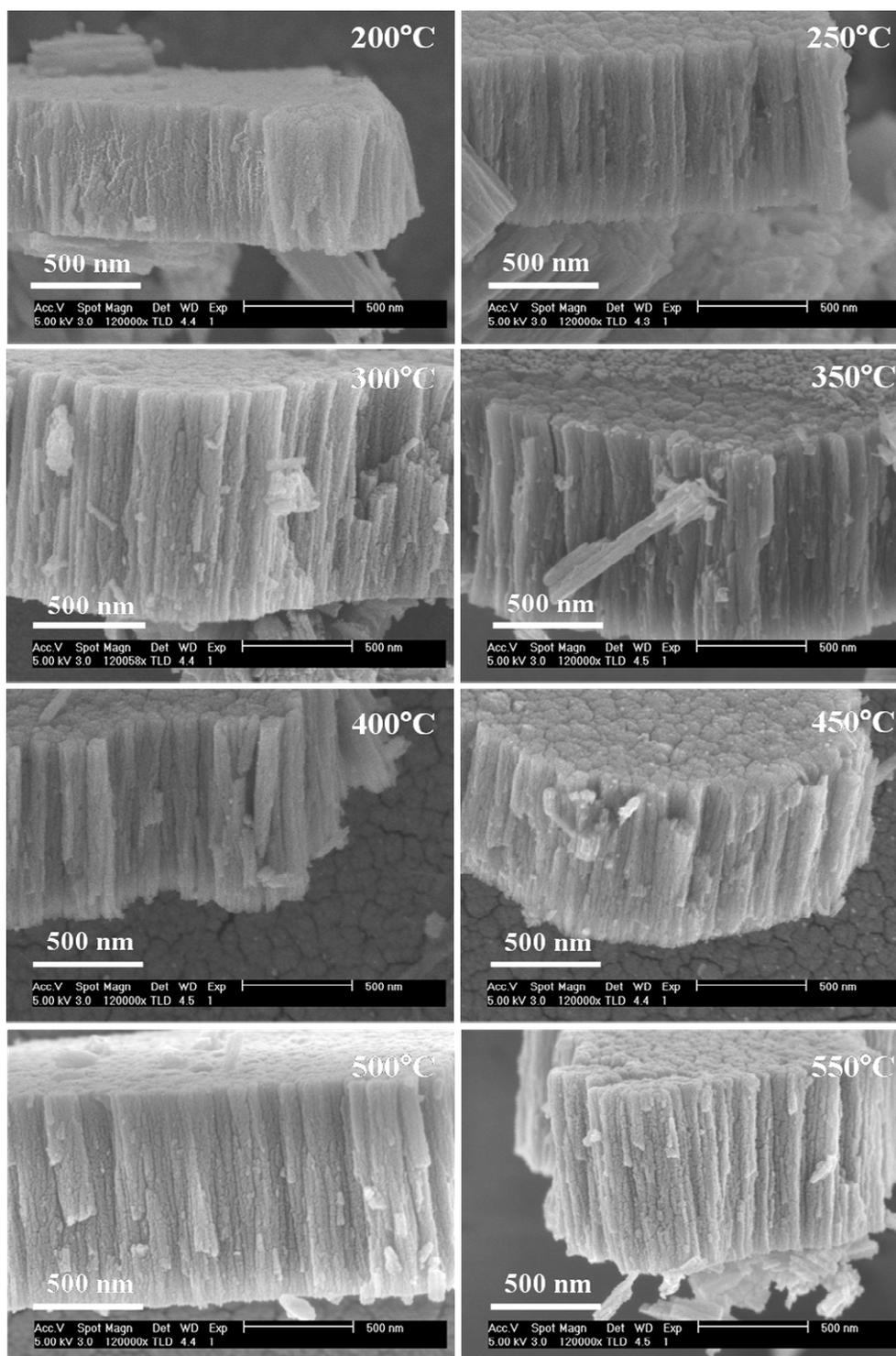


Figure 4-6 : Micrographies transversales des revêtements de TiO₂ recuits à différentes températures

4.2.3 Propriétés photo-induites

L'activité photocatalytique a été estimée en suivant la décoloration de l'Orange II (cf. paragraphe 1.4.2). L'évolution de la constante K' avec la température de recuit est illustrée par la figure 4-7. Jusqu'à 200°C, les revêtements non encore cristallisés ne possèdent pas de

propriétés photo-induites. Ces propriétés apparaissent avec la cristallisation dans la structure anatase aux alentours de 250°C. Un optimum d'activité catalytique est observé après recuit à 400°C. Il ne peut être attribué à une modification microstructurale car celle-ci reste relativement stable sur toute la gamme de température (250 à 550°C). L'évolution du paramètre de maille a montré une relaxation des contraintes d'extension de 250 à 350°C. De ce fait, la réduction du nombre de centres de recombinaison associés aux défauts générés par les distorsions au niveau des joints de grains est probablement la raison pour laquelle une légère amélioration de l'activité photocatalytique peut être observée. A 400°C, une complète relaxation des contraintes (paramètre a proche de sa valeur théorique) générerait la création d'un pic d'activité photocatalytique. Au-delà de cette température, l'activité chuterait suite à la mise en compression des films par adsorption de vapeur d'eau. Dans tous les cas, il est acquis que ce pic est corrélé à un phénomène de relaxation de contraintes propice à l'activité photocatalytique.

D'autre part, il a été démontré par Dimitrov *et al.*, qu'à partir d'un certain degré d'humidité relative, la conduction électrique de surface de revêtements micro-poreux de TiO₂ est principalement ionique [4]. Dans ce cas, les porteurs de charge sont des protons et des groupements hydroxyles. La photoconductivité de TiO₂ poreux est alors plus faible en raison du piégeage des photo-porteurs par les espèces adsorbées [5]. Par conséquent, il est probable que la présence d'espèces adsorbées perturbe la migration des photo-porteurs de charge et pourrait aussi fournir une explication relative à l'évolution du comportement de l'activité photocatalytique avec la température.

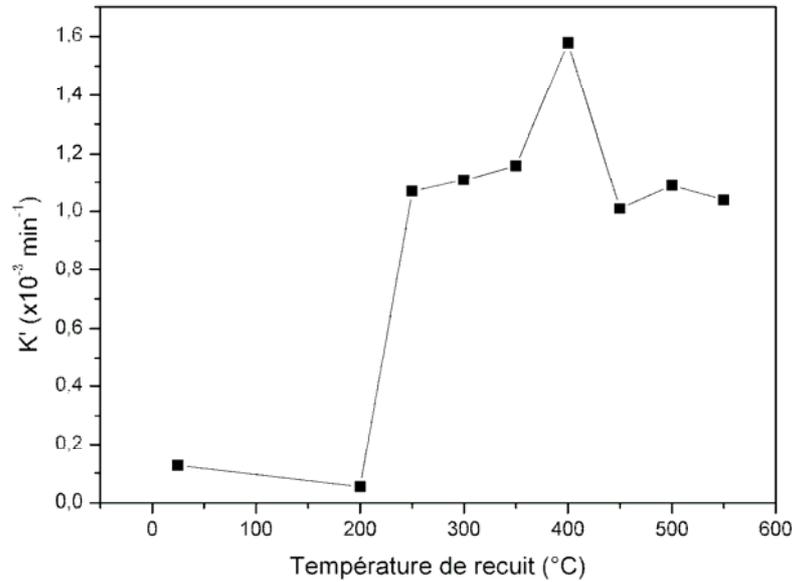


Figure 4-7 : Constante de vitesse apparente K' en fonction de la température de recuit

La caractérisation de la superhydrophilie a également été effectuée au moyen de la mesure de l'angle de contact d'une goutte d'eau déposée sur le film de dioxyde de titane. Tout d'abord, les lames de verre revêtues sont irradiées par une lumière UV suivant des temps différents. Puis une goutte d'un volume constant d'une expérience à l'autre est déposée à la surface du revêtement. L'étalement de la goutte dépend du temps d'irradiation préalable. L'angle de contact de la goutte est mesuré grâce à une caméra. L'évolution des angles de contact des gouttes posées sur les films recuits à différentes températures en fonction du temps d'irradiation est présentée figure 4-8. Aucun comportement hydrophile n'est décelé après recuit à 200°C pour le revêtement qui demeure amorphe. Les propriétés d'hydrophilie apparaissent avec la cristallisation de l'anatase à 250°C. La mouillabilité est alors comparable pour tous les échantillons quelle que soit la température de recuit. Néanmoins, après recuit à 400°C, la mouillabilité semble légèrement supérieure pour un même temps d'irradiation. Ces faits confirmeraient l'existence d'une relation entre les propriétés photocatalytiques et d'hydrophilie. Ces dernières seraient améliorées par la libération des sites actifs des polluants atmosphériques par photocatalyse. L'obtention de propriétés hydrophiles cumulées à une activité photocatalytique démontre la faisabilité d'un système verre/SiN_x/TiO₂ auto-nettoyant.

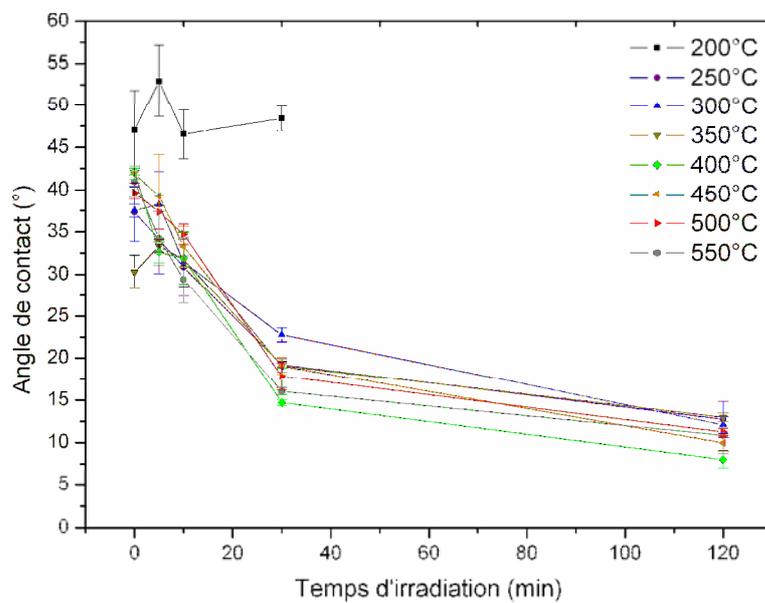


Figure 4-8 : Evolution de l'angle de contact d'une goutte d'eau déposée sur les films de TiO₂ recuits à différentes températures en fonction du temps d'irradiation

4.3 Effet de la pression totale couplée à l'épaisseur

4.3.1 Conditions d'élaboration

Des revêtements de TiO₂ ont été déposés sur des barrières de SiN_x à différentes pressions totales. Pour une même pression, plusieurs échantillons ont été élaborés avec des temps de dépôt variables, afin d'obtenir des films d'épaisseurs différentes. La régulation de la pression totale est permise en ajustant la vitesse de pompage grâce à une vanne de laminage. Le débit d'argon est fixé à 30 sccm. Etant donné que le débit d'oxygène est fixé à 4 sccm, la diminution de la vitesse de pompage engendre une augmentation de la pression partielle P O₂. Seuls les films élaborés à 1,13 Pa ont été réalisés avec un débit d'O₂ de 4,3 sccm afin d'éviter tout basculement dans le régime de pulvérisation élémentaire. La position des substrats sur le porte-échantillon reste identique pour toutes les synthèses. Afin de pallier la chute de la vitesse de dépôt avec l'augmentation de la pression totale, une cible additionnelle de titane a été fixée sur le second magnétron, alimenté par un générateur Pinnacle+ fonctionnant en courant continu. En raison du caractère amorphe des revêtements bruts de dépôt, un *post* recuit à 400°C de 2h sous air ambiant a été effectué, comblant les lacunes pouvant résulter d'une oxydation incomplète liée aux variations de pression partielle d'oxygène (cf. paragraphe 2.4.1.5). Les paramètres d'élaboration de cette série de revêtements sont résumés dans le tableau 4-2.

Substrat	Epaisseur de la barrière SiN _x (nm)	Angle d'incidence α (°)	Intensité I (A)	Débit d'oxygène D O ₂ (sccm)	Pression totale P _t (Pa)	Température de recuit T _r (°C)
Verre	300	15	0,5	4,3	1,13 ± 0,02	400
Verre	300	15	0,5	4	3,36 ± 0,06	400
Verre	300	15	0,5	4	5,66 ± 0,14	400
Verre	300	15	0,5	4	6,77 ± 0,15	400
Verre	300	15	0,5	4	7,86 ± 0,03	400

Tableau 4-2 : Paramètres d'élaboration des revêtements de TiO₂ sous différentes pressions totales

Les évolutions de la tension de la décharge et de la vitesse de dépôt en fonction de la pression totale sont représentées figure 4-9. L'augmentation de la pression totale engendre une décroissance des tensions appliquées aux cibles de titane et de la vitesse de dépôt. Les paragraphes 2.2.3 et 3.2.3 ont montré que les propriétés électriques de la décharge et le

transport vers le substrat des espèces en phase gazeuse sont fortement perturbés par la pression totale régnant dans l'enceinte.

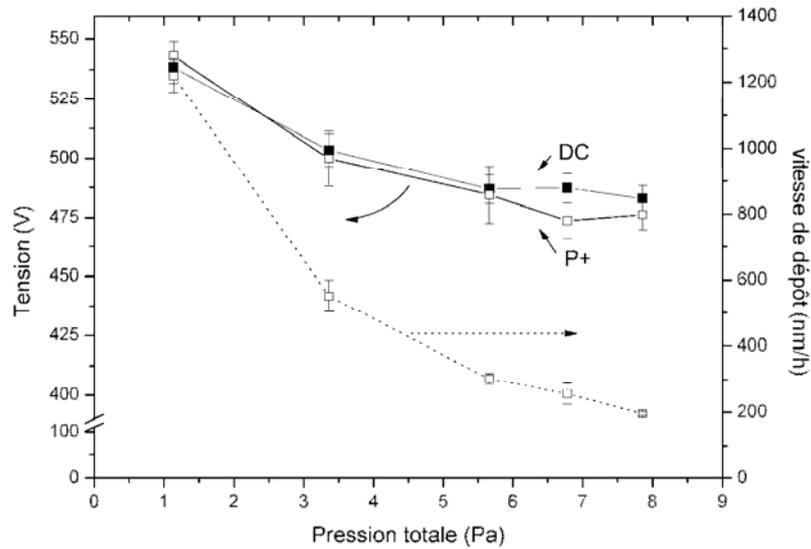


Figure 4-9 : Tension de la décharge alimentée par un générateur DC et un générateur Pinnacle+ (fonctionnant également en courant continu) et vitesse de dépôt en fonction de la pression totale

4.3.2 Propriétés microstructurales des films

Les diffractogrammes des rayons X, réalisés avec un diffractomètre $\theta/2\theta$, sont présentés figure 4-10, en fonction de la pression totale et de l'épaisseur des films, déterminée par spectrophotométrie à l'aide d'un spectrophotomètre Varian Cary 5000 [6]. Tous les films sont cristallisés en phase anatase. Les films synthétisés à 1,13 Pa présentent une orientation préférentielle [001] moins prononcée que les films synthétisés à plus haute pression.

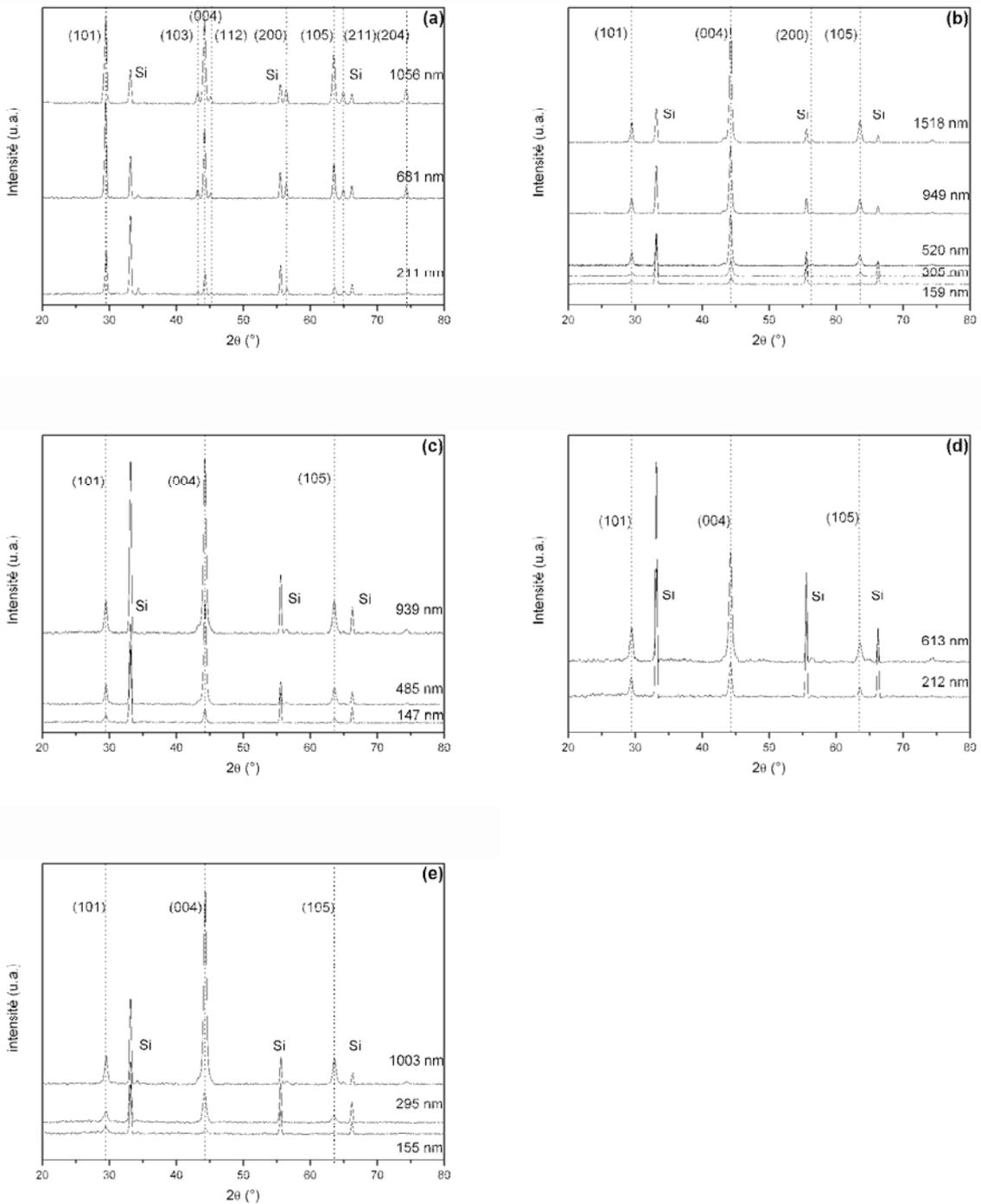


Figure 4-10 : Diffractogrammes des rayons X des revêtements de TiO₂ recuits à 400°C pour différentes épaisseurs et pressions totales (a : 1,13 Pa, b : 3,36 Pa, c : 5,66 Pa, d : 6,77 Pa et e : 7,86 Pa)

L'évolution du rapport des intensités de diffraction des pics (004) aux pics (101) pour différentes pressions totales en fonction de l'épaisseur des revêtements de TiO₂ est illustrée figure 4-11. A faible pression, le rapport reste inférieur à 1 mais supérieur à la valeur théorique (0,2 d'après la fiche JCPDS 00-021-1272), ce qui confirme la diminution de l'effet

d'orientation préférentielle selon la direction [001], par comparaison avec les rapports calculés aux pressions plus élevées. Par ailleurs, le rapport croît non seulement avec l'augmentation de la pression totale (à l'exception de la courbe à 6,77 Pa), mais également avec l'épaisseur des revêtements. L'orientation préférentielle suivant la direction [001] est donc d'autant plus marquée que la pression totale et l'épaisseur sont importantes.

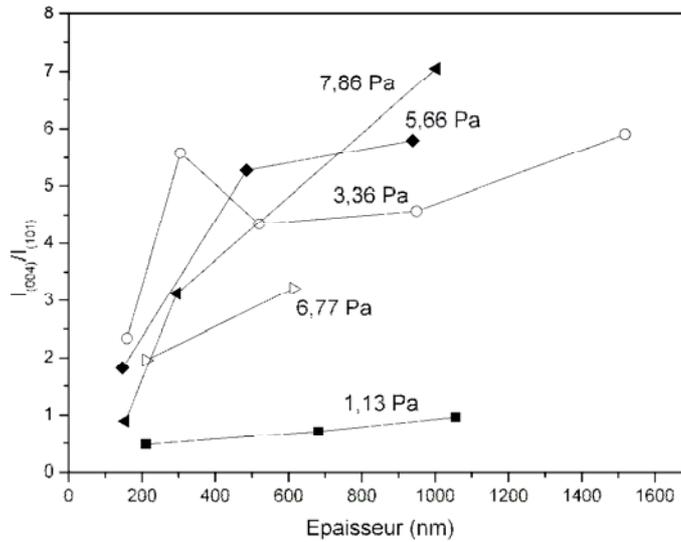


Figure 4-11 : Rapport des intensités des pics de diffraction $I_{(004)}/I_{(101)}$ des films de TiO₂ en fonction de l'épaisseur et de la pression totale

Les variations des largeurs à mi-hauteur des deux raies (101) et (004) sont présentées figure 4-12. Les films synthétisés à basse pression se différencient à nouveau des autres films par leur taille de grains plus importante. En outre, l'augmentation de la pression totale lors de la synthèse des films induit une diminution de la taille des grains, du fait de la diminution d'énergie cinétique des particules incidentes.

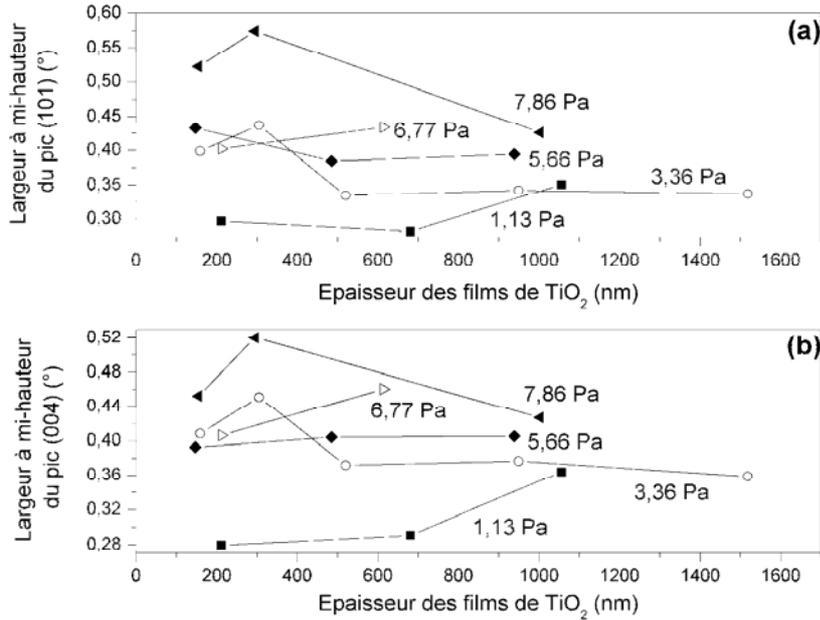


Figure 4-12 : Largeur à mi-hauteur des pics de diffraction (101) (a) et (004) (b) en fonction de l'épaisseur et de la pression totale

Les paramètres de maille ont été calculés à partir des pics de diffraction (101) et (004). Leurs évolutions avec l'épaisseur du revêtement et la pression sont montrées figure 4-13. A faible pression (1,13 Pa) et épaisseur de TiO₂, a est inférieur à sa valeur théorique. Malgré la diminution de l'effet de texture, l'évolution de a est supposée être toujours représentative de l'état de contrainte des revêtements. Cette compression est probablement induite par le bombardement par des particules énergétiques (Ar⁰ et O⁻) lors de la formation du film [7], les contraintes d'extension de cristallisation ne permettant pas d'inverser le signe des contraintes. Le paramètre a devient ensuite supérieur à $a_{\text{théorique}}$ avec l'augmentation de l'épaisseur du film, ce qui exprime le développement de contraintes d'extension suite à la cristallisation du film. La mise en compression par adsorption de vapeur d'eau est supposée être négligeable, en raison d'une densité plus importante des films synthétisés à 1,13 Pa. Ce comportement est contraire avec ceux observés pour des pressions supérieures. En effet, à 3,36 et 5,66 Pa, le paramètre a , supérieur à sa valeur théorique, décroît jusqu'à 500 nm puis se stabilise autour de sa valeur théorique pour les films les plus épais, alors que le paramètre a des films synthétisés à 7,86 Pa décroît continûment pour atteindre des valeurs inférieures à la valeur théorique, synonyme de mise en compression des films. Cet effet a déjà été observé avec l'évolution de la température de recuit. Quant au paramètre c , il reste toujours inférieur à sa valeur théorique. Cependant, on peut noter que l'augmentation de l'épaisseur des films et la diminution de la pression totale ont tendance à diminuer la déformation de la maille suivant cette direction.

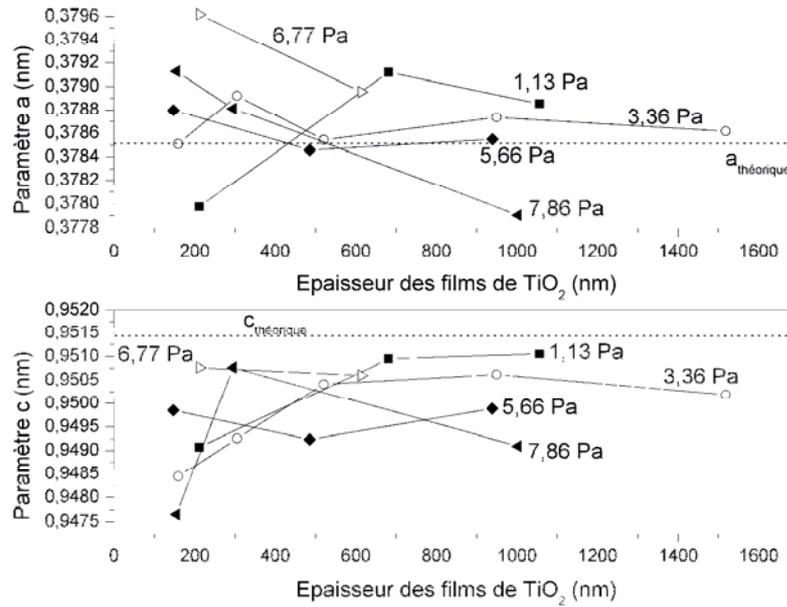


Figure 4-13 : Paramètres de maille de la structure anatase des revêtements de TiO₂ en fonction de leur épaisseur et de la pression totale

Les micrographies MEB en sens travers des films de TiO₂ présentées figure 4-14 sont en adéquation avec les résultats précédents. En effet, à 1,13 Pa, les films possèdent une morphologie compacte correspondant à celle de la zone T du diagramme de Thornton (cf. 2.2.4.2). Pour les films élaborés à plus haute pression, réapparaît une morphologie colonnaire ouverte déjà décrite dans les paragraphes précédents.

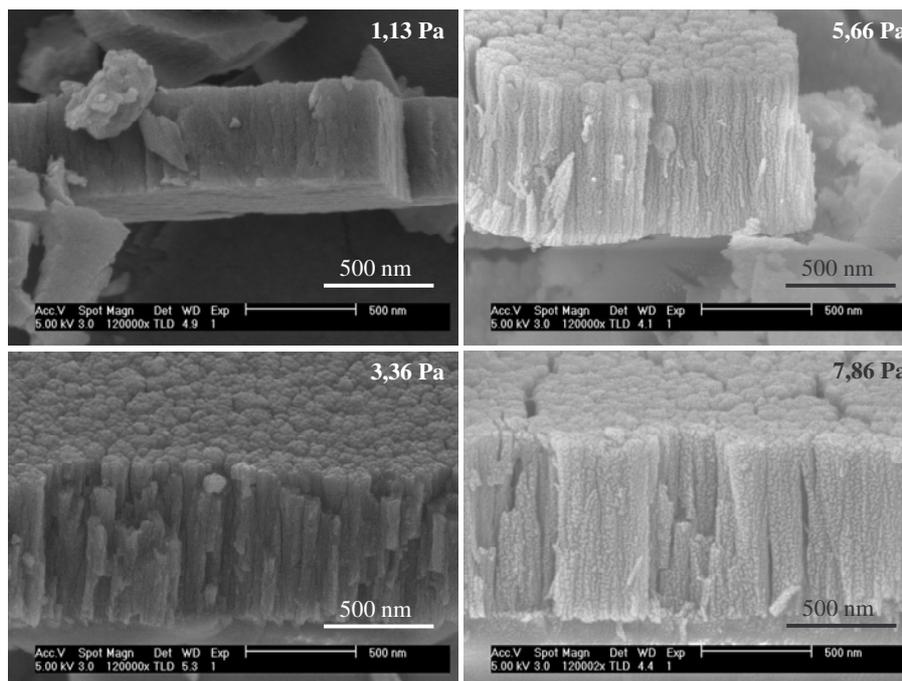


Figure 4-14 : Micrographies MEB transversales des films de TiO₂ synthétisés à différentes pressions totales

A partir des micrographies de surface, le nombre de fissures par unité de longueur a pu être estimé (figure 4-15). Une cohérence avec les résultats précédents peut y être remarquée, à savoir que les films compacts réalisés à 1,13 Pa ne fissurent pas. De même, à 3,36 Pa, le nombre de fissures par unité de longueur indique que celles-ci restent relativement espacées (une fissure tous les micromètres). La fissuration transversale des films devient plus marquante avec l'épaisseur des films. Pour les pressions supérieures à 3,36 Pa, ce phénomène devient relativement important lorsque l'épaisseur des films dépasse 600 nm. Cette importante fissuration est une conséquence des effets des contraintes intrinsèques au procédé et générées par la cristallisation (cf. paragraphe 3.4.6).

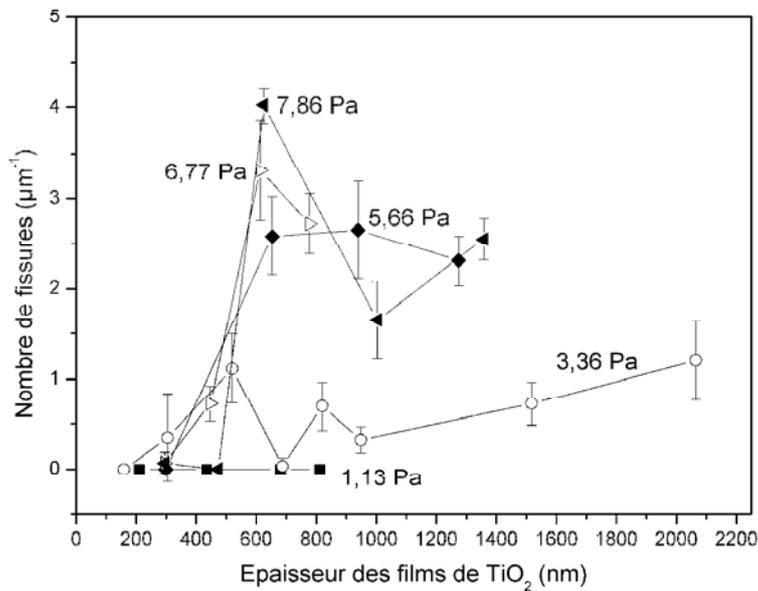


Figure 4-15 : Nombre de fissures par unité de longueur dans les dépôts de TiO₂ recuits en fonction de leur épaisseur et de la pression totale pendant le dépôt

La figure 4-16 montre l'évolution des aires réelles estimées à partir de micrographies AFM de dimensions 1x1 µm². Celles-ci augmentent, d'une manière générale, avec l'épaisseur et la pression totale, démontrant qu'une diminution de taille de grains induite par l'augmentation de la pression totale favorise le développement de l'aire de la surface des films.

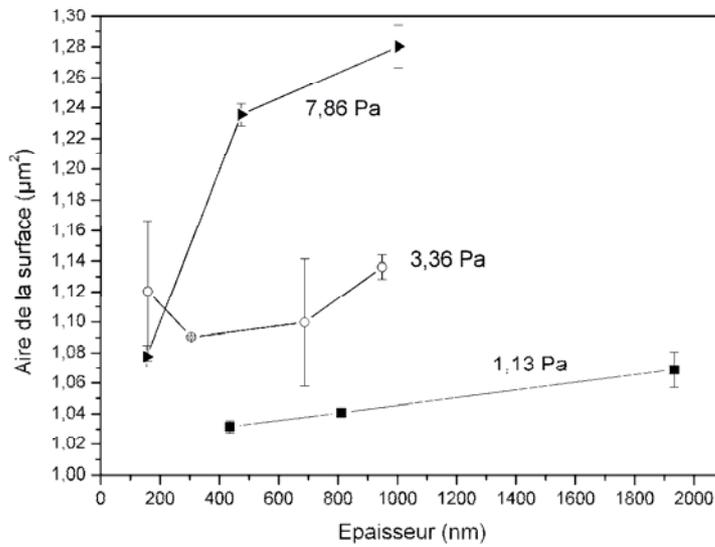


Figure 4-16 : Aires réelles de la surface des films estimées à partir de micrographies AFM $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ en fonction de l'épaisseur et de la pression totale

L'indice de réfraction de revêtements de TiO₂ synthétisés sur des substrats en quartz a pu être déterminé par spectrophotométrie à partir de courbes de transmission optique. Son évolution en fonction de l'épaisseur des films est illustrée sur la figure 4-17. Du fait de la porosité interne localisée aux interstices entre les grains et les colonnes, le matériau peut être considéré comme un composite dont l'indice de réfraction est lié à ceux de TiO₂ et des interstices. L'indice de réfraction (≈ 1) de ces derniers (vide, air, vapeur d'eau) est inférieur à celui de l'anatase (2,5 à 550 nm [8]), ce qui explique les faibles valeurs d'indice de réfraction observées pour des couches poreuses [9]. A faible pression, domaine où l'énergie cinétique des particules incidentes est la plus grande, l'indice de réfraction se démarque nettement de celui des films synthétisés à plus haute pression (figure 4-13). La densité des films décroît avec leur épaisseur, traduisant une ouverture de la morphologie. Cet effet est en adéquation avec l'augmentation de l'aire spécifique observée figure 4-16. A 3,36 Pa, l'indice subit une chute importante. Pour les pressions supérieures, sa valeur devient légèrement inférieure mais reste du même ordre de grandeur entre 5,66 et 7,86 Pa. Ces résultats expriment que le développement de la porosité interne dépend fortement de l'énergie cinétique des particules incidentes jusqu'à 3,36 Pa. La thermalisation des particules incidentes au substrat est complète au-delà de 3,36 Pa, stabilisant la porosité interne des films. La mise

en compression après recuit des films synthétisés à haute pression trouve ici une justification partielle de leur comportement. Il est en effet attendu que l'amplitude de cette mise en compression soit corrélée à leur porosité.

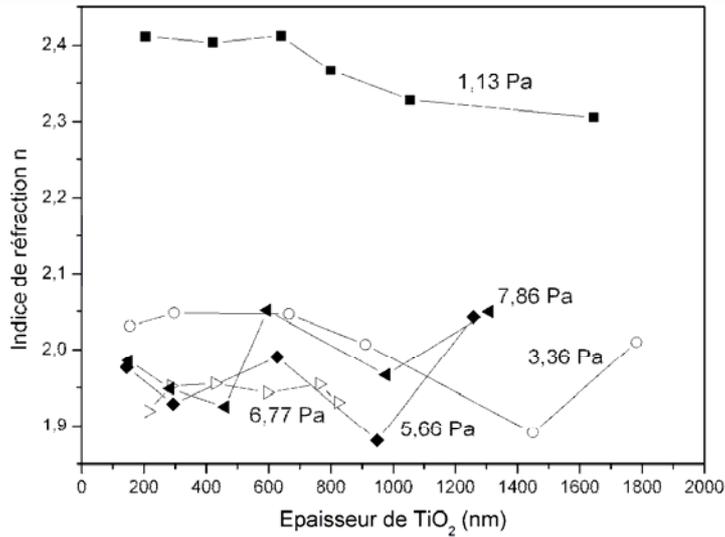


Figure 4-17 : Indice de réfraction des revêtements de TiO₂ en fonction de l'épaisseur et de la pression

4.3.3 Propriétés photocatalytiques

L'activité photocatalytique en fonction de l'épaisseur des films de TiO₂ élaborés sous différentes pressions totales est représentée figure 4-18. Les films élaborés à faible pression possèdent une activité moindre, en raison d'une faible surface spécifique. Toutefois, ils montrent une activité légèrement plus grande pour des épaisseurs comprises entre 200 et 400 nm. Pour les films synthétisés à des pressions supérieures à 3 Pa, l'activité croît fortement aux faibles épaisseurs (< 300 nm). Pour des épaisseurs intermédiaires, l'activité photocatalytique subit de fortes perturbations, du fait de la présence d'un large pic d'activité. Une augmentation de pression de 3,36 à 7,86 Pa ne conduit pas à une augmentation de l'activité photocatalytique malgré une aire spécifique plus grande, en accord avec les observations de T. M. Wang *et al.* et Zheng *et al.* (cf. paragraphe 2.4.1.2). L'augmentation du nombre de joints de grains (centres de recombinaison) associé à la diminution de la taille de grain pourrait expliquer ce phénomène. De plus, l'adsorption d'eau plus importante pour des morphologies plus ouvertes peut être une autre raison. Au-delà de 1000 nm, l'activité se stabilise. Dans ce domaine, la variation de la pression totale ne semble plus avoir d'effet sur l'activité photocatalytique.

La position du pic d'activité photocatalytique, pour des épaisseurs comprises entre 300 et 1000 nm, s'avère dépendante de l'épaisseur et de la pression comme le montre la figure 4-19. Il a été vu précédemment que la taille des grains, à travers l'évolution des largeurs à mi-hauteur, est dépendante de la pression et plus faiblement à l'épaisseur. Il apparaît que, pour une pression donnée, il existe une épaisseur optimale correspondant à une microstructure plus ou moins relaxée, autorisant une activité photocatalytique plus importante.

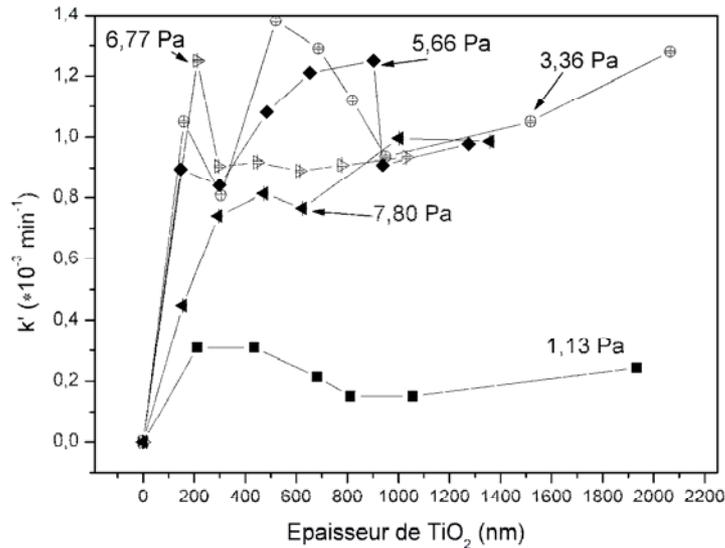


Figure 4-18 : Activité photocatalytique des films de TiO₂ d'épaisseur variable élaborés à différentes pressions

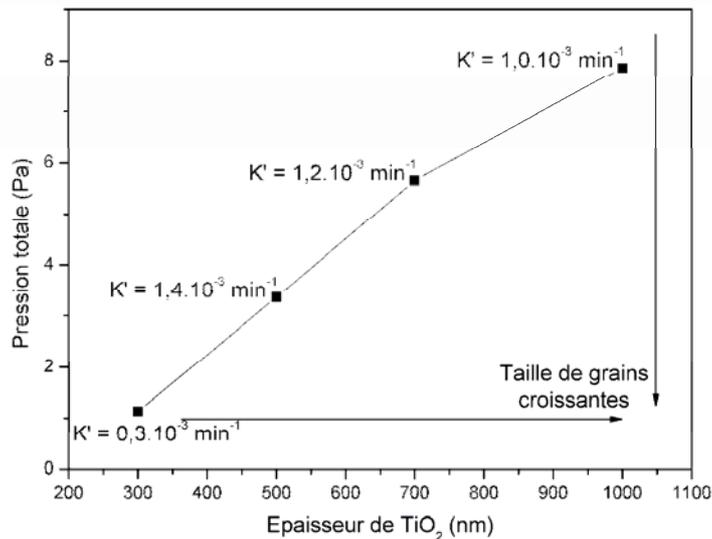


Figure 4-19 : Position du pic d'activité en fonction de l'épaisseur et de la pression totale

4.4 Synthèse d'un catalyseur TiO_{2-x}N_y actif dans le visible

Une des solutions pour obtenir un catalyseur TiO₂ actif dans le visible consiste à doper ce dernier afin de réduire sa largeur de bande interdite (cf. 1.2.2.2). Dans ce but, un certain nombre de dopants cationiques et anioniques ont déjà été testés. Les dopages par les métaux de transition entraînent une instabilité thermique et une augmentation du nombre de centres de recombinaison. Asahi *et al.* ont montré que le développement de photo-catalyseurs actifs dans le visible est possible par le dopage à l'azote [10]. L'obtention d'une telle propriété requiert la création d'états d'énergie dans le gap du TiO₂ à proximité de la bande de valence. Les transitions dominantes ont été identifiées entre les états N 2p et Ti 3d.

4.4.1 Mécanisme d'incorporation de l'azote

4.4.1.1 Propriétés électriques de la décharge Ar, O₂ et N₂

L'introduction d'azote dans les films de TiO₂ est possible en ajoutant un deuxième gaz réactif, N₂, en plus du dioxygène. Bien que la synthèse d'oxynitride de titane ait déjà été largement étudiée, il est nécessaire de comprendre comment réagit l'enceinte de dépôt, afin de trouver le domaine de composition adéquat. De manière à appréhender l'influence de chaque gaz réactif sur les propriétés physico-chimiques de la cible, les débits de chacun des gaz sont modifiés indépendamment. La figure 4-20 montre l'évolution de la tension de la décharge dans une atmosphère Ar, O₂ et N₂ en fonction des débits de gaz réactifs. Pour le système Ti-O₂, la cible opère en régime élémentaire jusqu'à un débit de 1,2 sccm. Pour le système Ti-N₂, la transition entre RPE et RPC se situe entre 1 et 2 sccm N₂. A partir d'une cible oxydée (D O₂ > 1,4 sccm), l'ajout d'azote ne modifie pas la tension de manière significative. La cible est donc supposée être totalement oxydée quel que soit le débit d'azote injecté et, *a fortiori*, les revêtements synthétisés dans ce domaine seront totalement oxydés. En revanche, pour une cible initialement nitrurée (D N₂ > 2 sccm), l'ajout d'une faible quantité d'oxygène entraîne une augmentation de la tension de décharge, d'autant plus notable que le débit d'azote en RPC est faible. C'est donc dans cette zone de forte variation de la tension de décharge qu'est supposée possible la synthèse de revêtement Ti-O-N. En effet, l'introduction d'azote dans les revêtements de TiO₂ ne peut s'effectuer qu'au travers de l'adsorption dissociative de N₂ dans la couche en croissance, ce qui s'avère relativement délicat au vu de la faible réactivité de l'azote avec le titane comparée à celle de l'oxygène. L'enthalpie de formation du TiN

($\Delta H_{f(\text{TiN})}^0 = -338 \text{ kJ/mol}$) étant supérieure à celle du TiO₂ ($\Delta H_{f(\text{TiO}_2 \text{ rutile})}^0 = -944 \text{ kJ/mol}$), la formation de la liaison Ti-O est en effet fortement privilégiée [11]. La désoxydation progressive de la cible permet l'enrichissement de cette dernière en azote. Par conséquent, il est vraisemblable que la teneur en azote dans les revêtements augmente avec l'écart à la stoechiométrie en oxygène de la cible. A ce stade, les domaines de composition affichés sur la figure 4-20 sont purement arbitraires ; toutefois cette interprétation s'appuie sur la littérature [12].

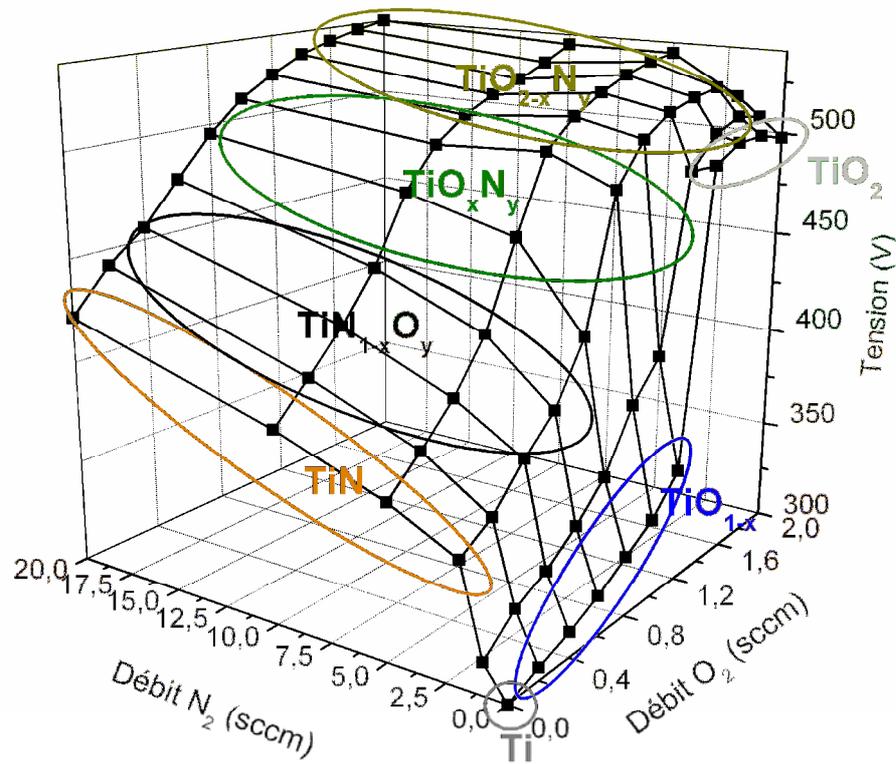


Figure 4-20 : Propriétés électriques de la décharge en fonction des débits de gaz réactifs. Mise en évidence de zones de composition différentes en fonction du débit d'O₂

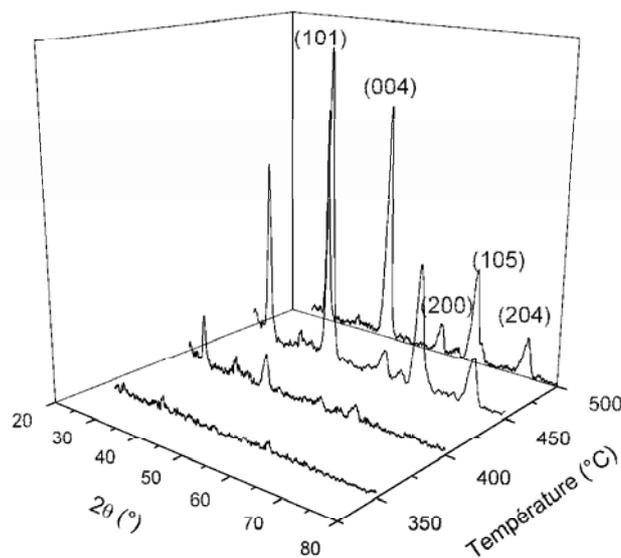
Des revêtements ont été synthétisés avec les conditions répertoriées dans le tableau 4-3. Dans l'objectif de vérifier l'hypothèse précédente, le débit d'oxygène a été ajusté entre 1 et 2 sccm, alors que le débit de diazote reste fixé à 2 sccm.

Substrat	Épaisseur de SiN _x (nm)	Débit d'azote D N ₂ (sccm)	Débit d'oxygène D O ₂ (sccm)	Pression de travail P _t (Pa)	Intensité (A)	Tension (V)	Temps de dépôt (min)
Verre	300	2,0	2,0	6,00	0,6	512	43
Verre	300	2,0	1,8	5,96	0,6	496	43
Verre	300	2,0	1,6	5,95	0,6	486	43
Verre	300	2,0	1,4	5,93	0,6	428	43
Verre	300	2,0	1,2	5,90	0,6	417	43
Verre	300	2,0	1,0	5,86	0,6	392	43

Tableau 4-3 : Paramètres d'élaboration pour des débits d'oxygène variable

4.4.1.2 Structure et composition chimique de revêtements TiO_{2-x}N_y

A l'instar des revêtements TiO₂, les revêtements TiO_{2-x}N_y sont amorphes dans leur état brut d'élaboration. Un traitement de recuit est donc nécessaire pour cristalliser la phase anatase. La figure 4-21 présente les diffractogrammes des rayons X des revêtements pour différentes températures de recuit. Un début de cristallisation de la phase anatase est observé à 350°C, au lieu de 300°C pour les revêtements TiO₂. L'introduction d'azote augmente l'énergie d'activation de germination, ce qui a pour effet d'inhiber la cristallisation de l'anatase [13]. Afin d'obtenir une structure anatase relativement bien cristallisée, des traitements thermiques à 450°C des revêtements ont été réalisés sous atmosphère ambiante.


 Figure 4-21 : Diffractogrammes des rayons X en incidence rasante (1°) de revêtements de TiO_{2-x}N_y pour différentes températures de recuit

La composition chimique en azote a été déterminée par SNMS et par XPS (figure 4-22). Ces deux techniques montrent que la diminution du débit d'oxygène entraîne une augmentation de la teneur en azote dans les revêtements. L'écart-type des mesures SNMS est attribué à une dispersion relativement importante des teneurs le long des profils de concentration. L'erreur des mesures SNMS devient plus importante pour les faibles concentrations en azote, du fait que les éléments neutres pulvérisés sont *post* ionisés. Ainsi, les éléments présents en faible proportion ont une probabilité moindre d'être ionisés. D'autre part, même si le traitement thermique permet la cristallisation de l'anatase, le recuit sous atmosphère ambiante se révèle particulièrement néfaste vis-à-vis de la concentration en azote. En effet, suite au traitement de cristallisation, la teneur en azote chute. Mohamed *et al.* expliquent ce fait par l'oxydation des revêtements à 400°C suivant la réaction [14] :

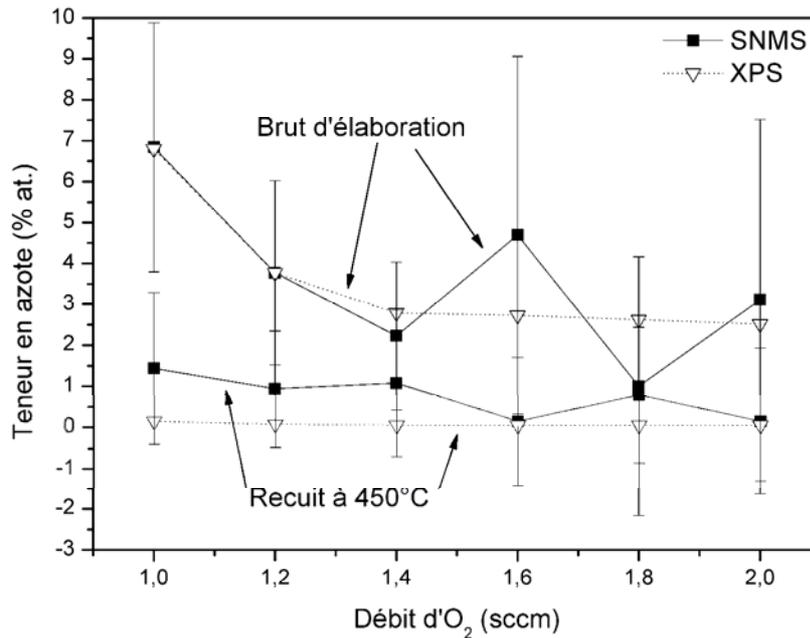


Figure 4-22 : Teneur en azote dans les revêtements de TiO_{2-x}N_y estimée par SNMS et XPS avant et après recuit à 450°C

4.4.2 Synthèse de films de $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_y$ cristallisés *in situ* à haute pression

4.4.2.1 Pré-requis opératoires

Il est possible de synthétiser directement des revêtements cristallisés d'oxyde de titane dopés à l'azote *via* l'augmentation de l'énergie cinétique des particules incidentes en diminuant la pression totale. Toutefois, l'activité photocatalytique de ces revêtements ne serait pas perceptible en raison de la faible densité de sites actifs qu'offrirait la surface. Afin de réaliser des revêtements homogènes en épaisseur et cristallisés *in situ* à haute pression, un porte-substrat rotatif chauffant a été conçu (figure 4-23). Deux lampes halogènes développant une puissance de $2 \times 1000 \text{ W}$ sont fixées sur la porte du réacteur en amont du porte-substrat. Les 2 lampes sont reliées à un régulateur de température équipé d'un thermocouple. Ce dernier est fixé au cache qui protège les parois de l'enceinte du rayonnement des lampes. Des analyses préliminaires de la structure ont démontré la nécessité de réguler la température du cache à 385°C pour obtenir une cristallisation suffisante de l'anatase. Cette température équivaut à une température de 628°C sur la face non éclairée du porte-substrat.

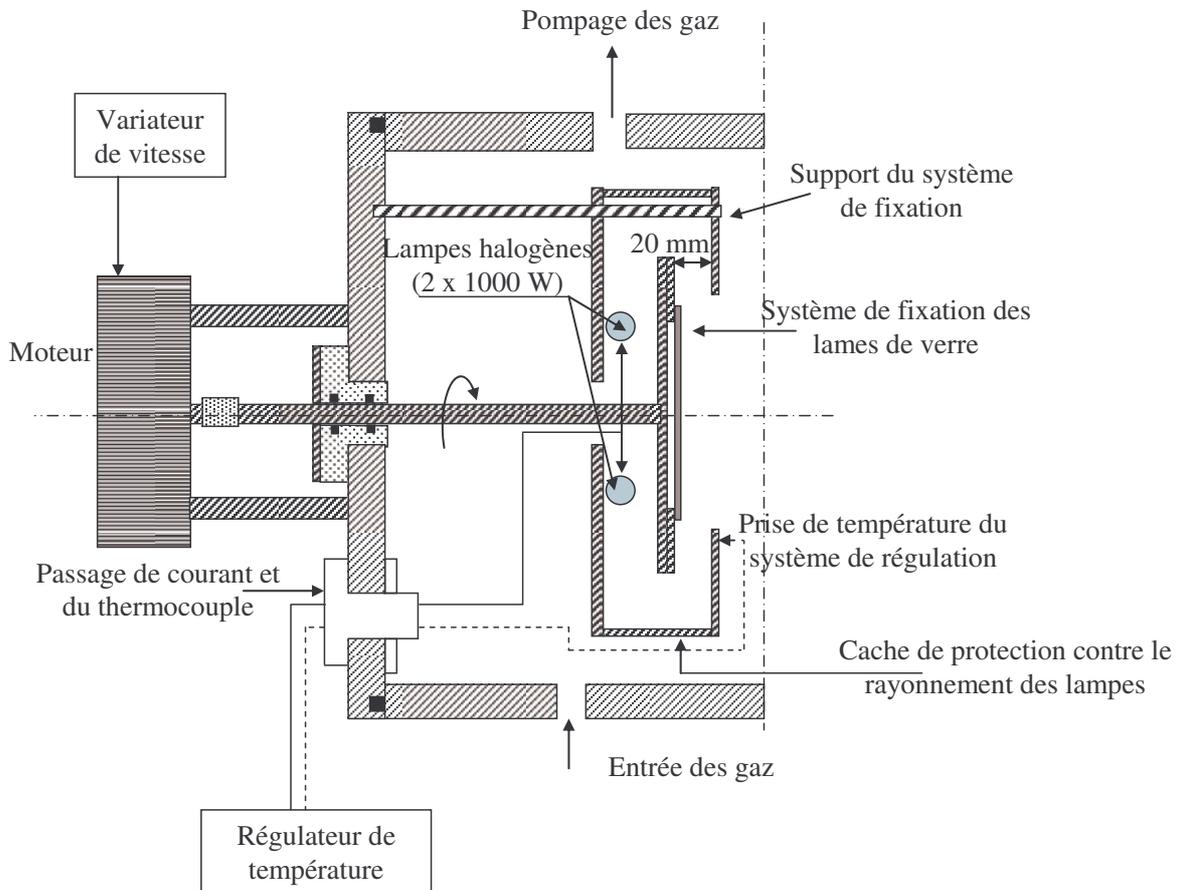


Figure 4-23 : Vue en coupe du porte-substrat rotatif chauffant

L'échauffement du porte-substrat induit une diminution des coefficients de collage relatifs aux phénomènes de désorption [15]. C'est pourquoi des courbes caractéristiques ont été réalisées en température (385°C) avec 5 sccm de N₂ (figure 4-24). Une chute importante de la tension se produit pour des débits d'O₂ inférieurs à 1,5 sccm approximativement. Ceci traduit une transition d'un régime de composé gouverné par l'oxydation de la cible vers un régime de composé gouverné par sa nitruration. Des revêtements ont donc été synthétisés avec des débits d'O₂ centrés autour de 1,5 sccm (tableau 4-4). Les revêtements sont synthétisés sur des substrats en verre préalablement revêtus d'une barrière de diffusion en SiN_x d'épaisseur 300 nm. Les temps de dépôts sont identiques. Cependant, l'épaisseur des revêtements diminue fortement avec l'augmentation du débit d'oxygène. Dans la mesure où une partie des revêtements est réalisée dans la zone de chute de potentiel, la cible est au préalable nitrurée dans une atmosphère argon/azote durant une minute jusqu'à l'obtention d'une tension de l'ordre de 400 V. L'oxygène est ensuite injecté dans l'enceinte.

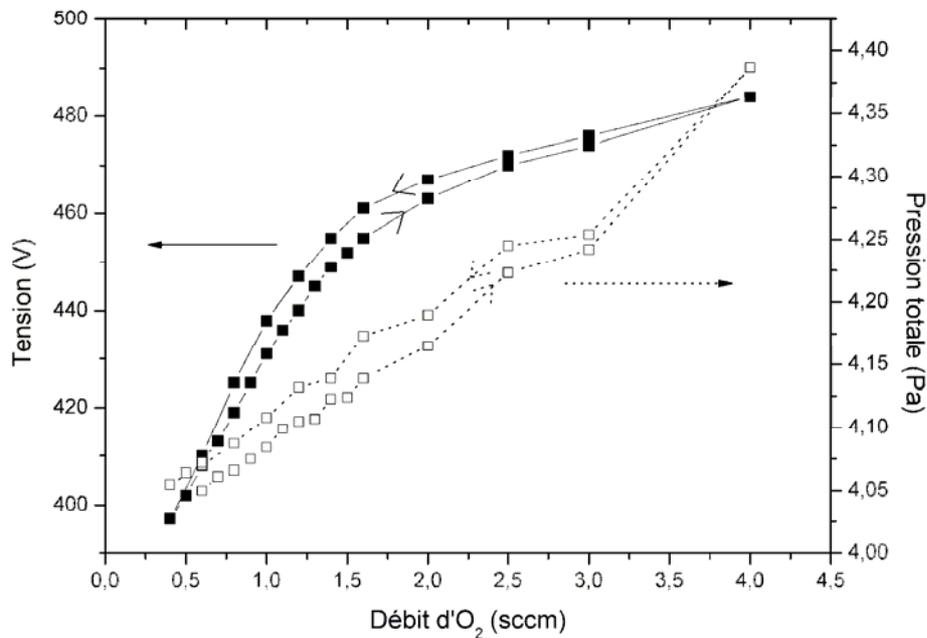


Figure 4-24 : Courbes caractéristiques de la tension de la décharge et de la pression totale en fonction du débit d'O₂ pour une température du cache de 385°C et un débit de N₂ de 5 sccm

Épaisseur de SiN _x (nm)	Angle d'incidence α (°)	Débit d'azote D N ₂ (sccm)	Débit d'oxygène D O ₂ (sccm)	Intensité (A)	Tension (V)	Pression de travail P _t (Pa)	Température du cache (°C)	Épaisseur de TiO _{2-x} N _y (nm)
300	15	5,0	1,2	0,5	447	4,11	385	668
300	15	5,0	1,4	0,5	455	4,13	385	599
300	15	5,0	1,6	0,5	460	4,15	385	605
300	15	5,0	1,8	0,5	467	4,16	385	564
300	15	5,0	2,2	0,5	471	4,19	385	476

Tableau 4-4 : Paramètres d'élaboration des revêtements de TiO_{2-x}N_y

4.4.2.2 Propriétés physico-chimiques et photocatalytiques

Afin d'obtenir une meilleure précision sur la teneur en azote des films, les échantillons ont été caractérisés par spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS). Cette technique autorise en effet une ionisation plus efficace des éléments pulvérisés. Les résultats de ces analyses sont présentés dans la figure 4-25. Il apparaît nettement qu'une diminution du débit d'O₂ entraîne un accroissement de la teneur en azote dans les films. Cette augmentation de la teneur en azote des couches est limitée lorsque le débit d'oxygène diminue de 2,2 à 1,4 sccm d'O₂, en accord avec la faible évolution de la tension appliquée à la cible. A 1,2 sccm d'O₂, le régime de pulvérisation se situe dans la zone de transition entre un état de contamination de la cible géré par son oxydation vers un état géré par sa nitruration (figure 4-20 et figure 4-24). La pression partielle d'oxygène est alors insuffisante pour oxyder totalement la couche en formation, ce qui facilite d'autant son enrichissement en azote. En effet, si l'on se réfère aux mécanismes observés lors de la pulvérisation en absence de chauffage des substrats (figure 4-20), la zone conduisant à une variation importante de la tension de décharge correspond à celle pour laquelle le débit d'oxygène, et donc sa pression partielle, est suffisamment faible pour que la cible opère en régime élémentaire en absence d'azote, ce qui se traduit par la formation d'un film non totalement oxydé. L'azote peut alors réagir avec les sites vacants de la couche en formation et contribuer à son enrichissement.

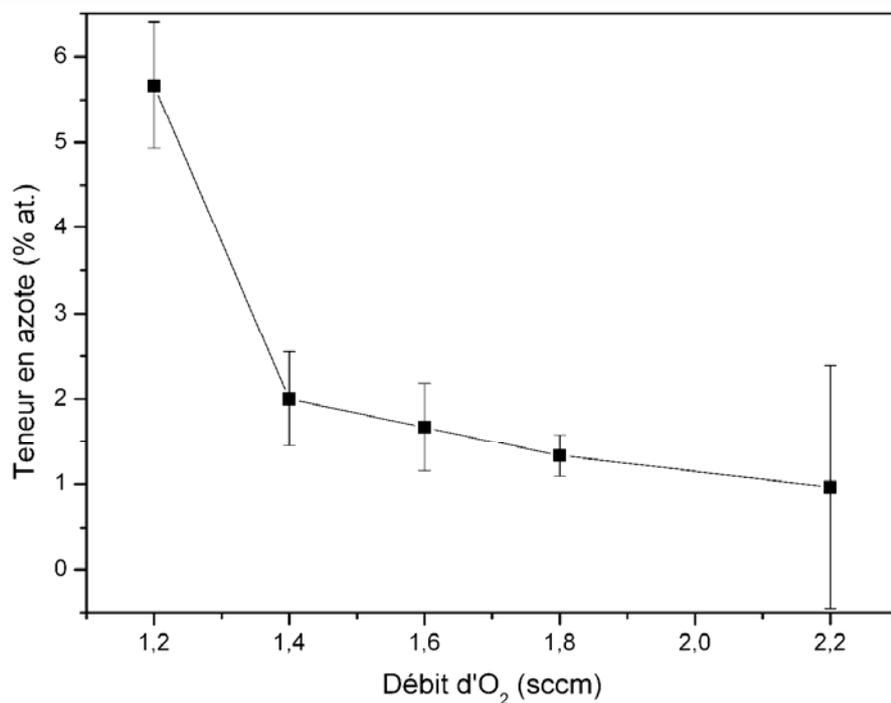


Figure 4-25 : Teneur en azote estimée par SIMS dans les revêtements de $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_y$

Les diffractogrammes de la figure 4-26 confirment qu'une régulation en température du cache de 385°C autorise une cristallisation « directe » de l'anatase à la pression 4,15 Pa. Les diffractogrammes (géométrie Bragg-Brentano) sont sensiblement différents de ceux obtenus avec des revêtements de TiO_2 *post* recuits puisque l'orientation préférentielle suivant la direction [001] n'est plus présente.

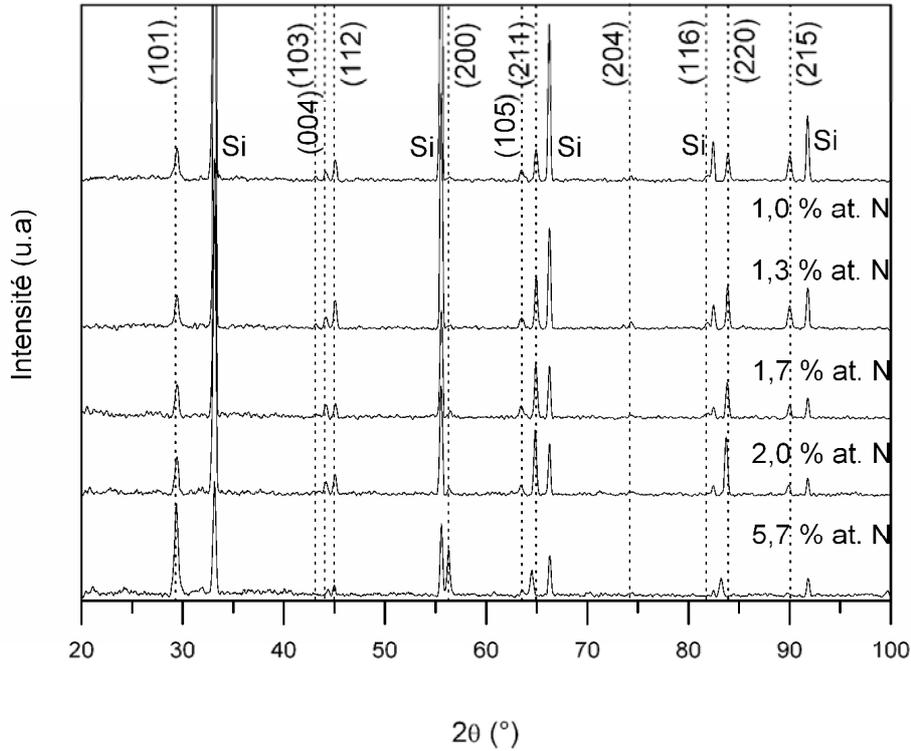


Figure 4-26 : Diffractogrammes des rayons X étalonnés par du silicium des revêtements de TiO_{2-x}N_y synthétisés pour diverses teneurs en azote

Les micrographies MEB de la morphologie de surface et de la section transversale de ces revêtements diffèrent également de celles des revêtements de TiO₂ *post* recuits (figure 4-27). Certes, la morphologie colonnaire persiste, mais les colonnes ne forment plus en surface des dômes, mais plutôt des formes pyramidales. Le facettage des sommets des colonnes est généré par l'amélioration de la diffusion surfacique des atomes participant à la couche en croissance en raison de l'échauffement du substrat durant le dépôt.

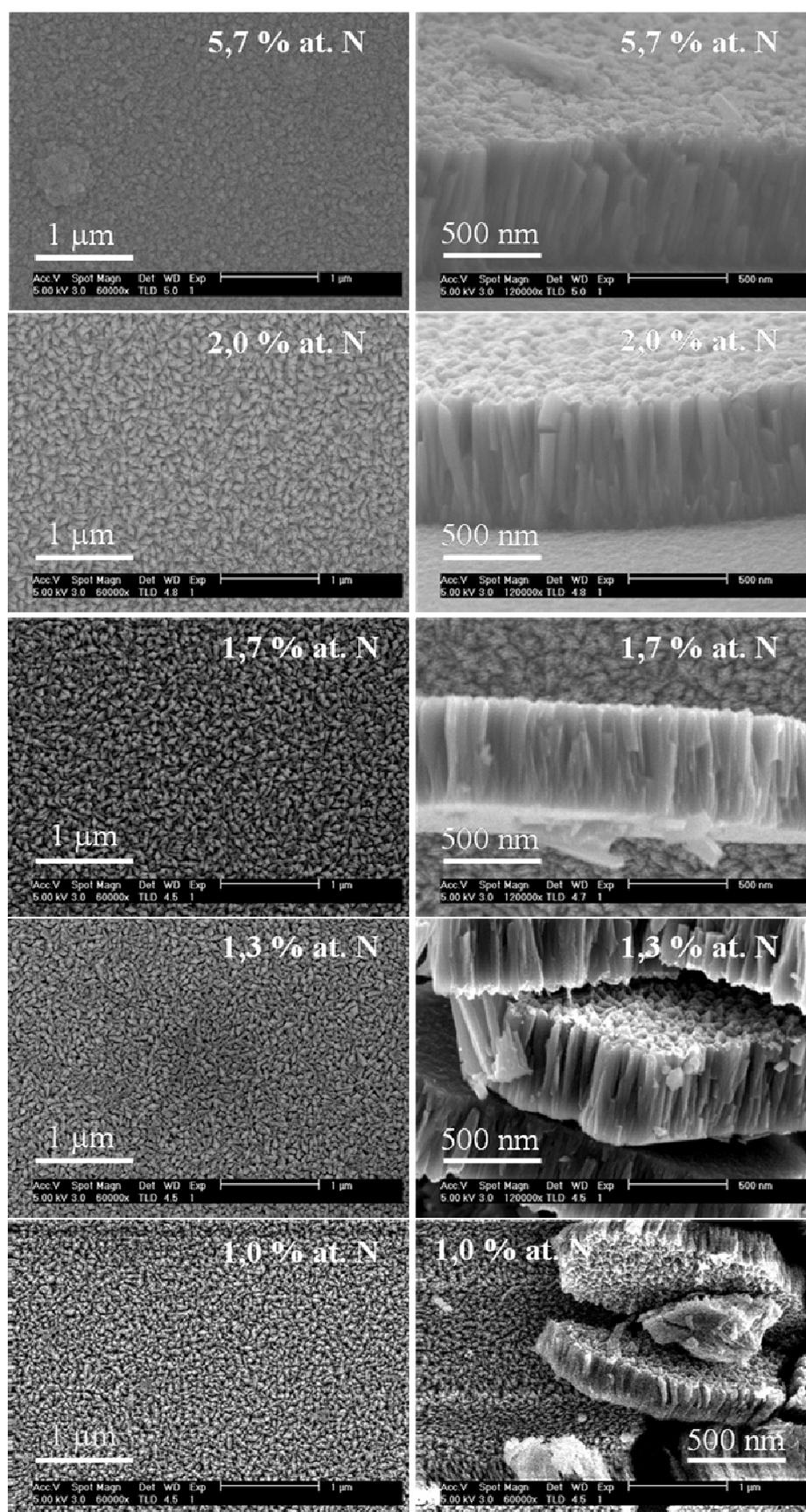


Figure 4-27 : Micrographies MEB de surface et de la section transversale des revêtements $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_y$ pour diverses teneurs en azote

Des mesures de transmission des revêtements ont pu être réalisées par spectrophotométrie. Leurs analyses fournissent des renseignements relatifs au comportement du gap optique. L'introduction d'azote visant à créer des états d'énergie localisés dans le gap, susceptibles de diminuer les transitions électroniques de bande à bande, provoque des perturbations des propriétés optiques des couches. Les courbes de transmission normalisées en fonction de l'énergie des photons sont représentées figure 4-28. Il apparaît que les revêtements sont transparents malgré l'introduction d'azote. Toutefois, cette transparence diminue au fur et à mesure que la teneur en azote croît. Au-delà de cette première information, les courbes montrent un décalage du gap optique, appelé « red shift », vers les énergies décroissantes avec l'élévation de la teneur en azote. Ceci traduit le fait qu'une partie du rayonnement visible est absorbé et explique la coloration des lames. Celle-ci évolue en effet du transparent pour les forts débits d'oxygène (faibles teneurs en azote) vers des teintes jaunâtres pour les teneurs en azote plus élevées.

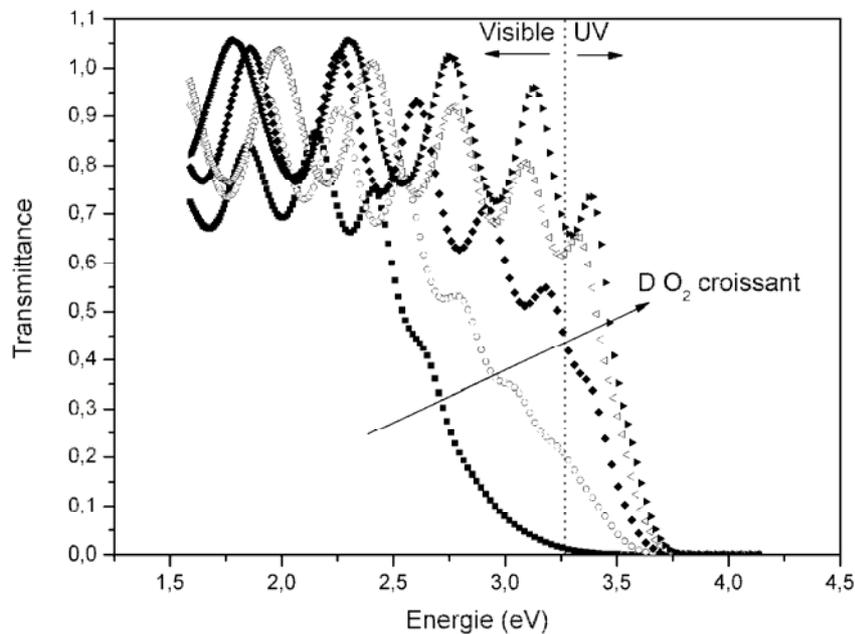


Figure 4-28 : Evolution de la transmission des revêtements de TiO_{2-x}N_y de différentes teneurs en azote (■ 5,7 ○ 2,0 ◆ 1,7 ◁ 1,3 et ► 1,0 % at. N)

Dans un semi-conducteur à grand gap, la forte décroissance de la transmission observée dans l'ultra-violet est provoquée par l'absorption fondamentale des photons. Le coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde $\alpha(\lambda)$ peut être calculé à partir de l'épaisseur e des films et de la transmission $T(\lambda)$ suivant la relation [16] :

$$\alpha(\lambda) = \frac{1}{e} \times \ln\left(\frac{1}{T(\lambda)}\right) \quad (4-2)$$

D'autre part, le gap optique E_g est relié au coefficient d'absorption suivant l'expression de Tauc [17] :

$$\alpha(\lambda)hv \propto (hv - E_g)^m \quad (4-3)$$

Dans le cas où les transitions indirectes entre bandes prédominent (cas du TiO₂), le facteur m est équivalent à 2 [18]. Les courbes correspondant aux revêtements de TiO_{2-x}N_y sont représentées figure 4-29. L'extrapolation de la partie linéaire (zone de forte absorption) donne la valeur du gap optique pour différentes teneurs en azote. D'autre part, la représentation de $\ln \alpha$ en fonction hv suivant la relation (4-4) permet de compléter les informations sur la structure de bande de ces revêtements [19] :

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{hv}{E_u}\right) \quad (4-4)$$

où α_0 est une constante et E_u l'énergie d'Urbach

Les représentations des droites $\ln \alpha = f(hv)$, pour diverses teneurs en azote, sont illustrées figure 4-30. L'inverse des pentes des parties linéaires, domaines où les transitions des états localisés près de la bande de valence vers la bande de conduction se produisent, donne accès à l'énergie d'Urbach. Cette dernière est souvent interprétée comme une largeur de queue des états localisés.

La figure 4-31 résume les résultats relatifs à la structure de bande (E_g et E_u), obtenus par spectrophotométrie. L'introduction d'azote induit bien une réduction de la largeur de bande interdite, d'autant plus prononcée que sa teneur est élevée. Pour la plus forte concentration en azote, la valeur minimale de E_g (2,84 eV) est atteinte. Quant à l'énergie d'Urbach, elle évolue d'abord fortement de 1 à 2 % at. d'azote, puis sa progression ralentit pour des teneurs plus élevées. Cette forte augmentation suggère un élargissement important de la queue des états d'énergie localisés dans le gap, relatif à l'introduction d'azote. Toutefois, il n'est pas évident que l'apparition de ces états puisse être imputée à la substitution de l'oxygène par l'azote. Il est en effet possible qu'une distribution en taille des cristallites, ou encore que la présence de cet élément aux joints de grains, soit à l'origine de cet effet. L'augmentation de l'épaisseur des films avec la teneur en azote contribue également à l'élévation de E_u .

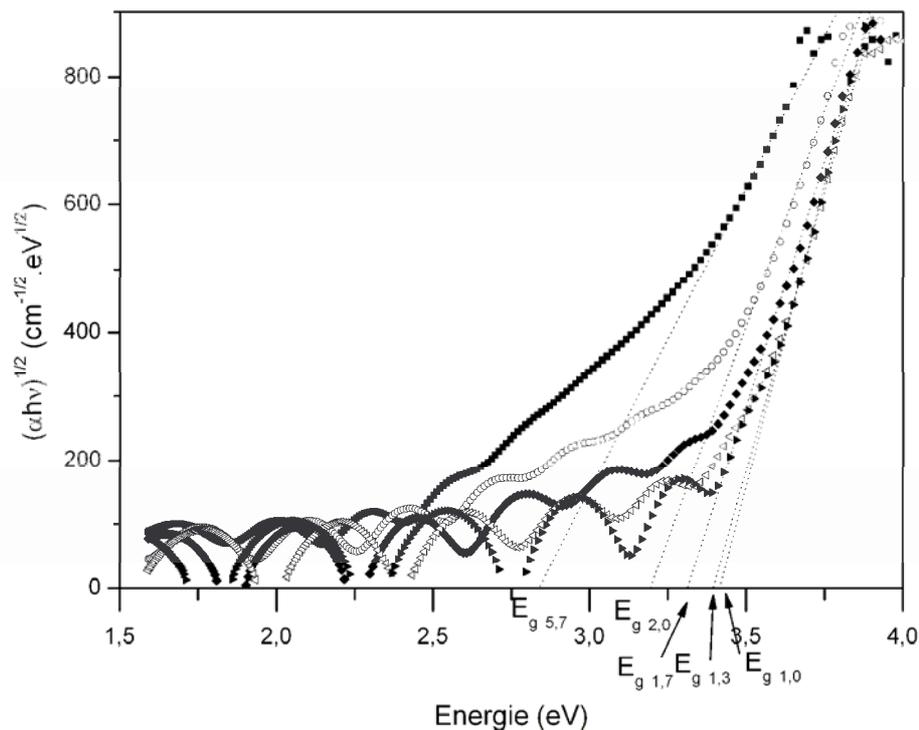


Figure 4-29 : Courbes de $T_{auc} (\alpha h\nu)^{1/2}$ en fonction de l'énergie des photons pour les revêtements de $TiO_{2-x}N_y$ de diverses teneurs en azote (■ 5,7 ○ 2,0 ◆ 1,7 △ 1,3 et ► 1,0 % at. N)

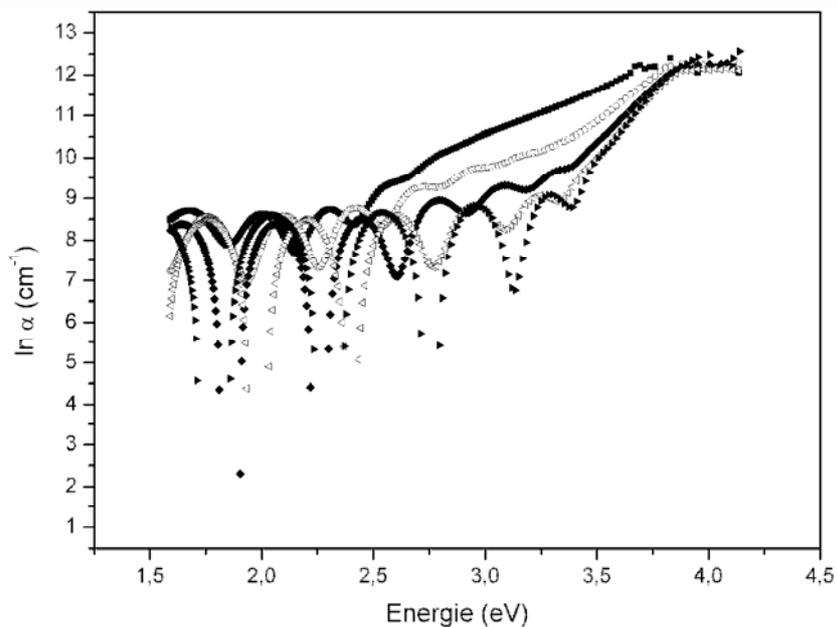


Figure 4-30 : Représentation de $\ln \alpha$ en fonction de l'énergie $h\nu$ des photons des revêtements de $TiO_{2-x}N_y$ de différentes teneurs en azote (■ 5,7 ○ 2,0 ◆ 1,7 △ 1,3 et ► 1,0 % at. N)

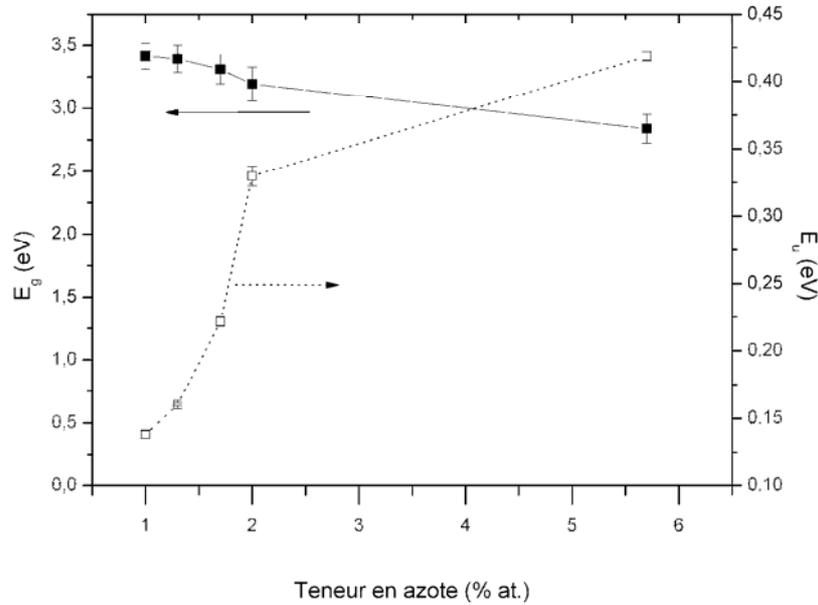


Figure 4-31 : Evolution du gap E_g et de l'énergie d'Urbach E_u en fonction du débit d'oxygène

Enfin, les propriétés photocatalytiques des échantillons verre/SiN_x/TiO_{2-x}N_y ont été estimées sous différents éclairages. La lampe au xénon utilisée délivre un rayonnement UV-VIS (figure 1-13 du paragraphe 1.4.2). Afin de limiter l'irradiation du semi-conducteur au domaine du visible, des filtres optiques ont été placés en aval de la lampe. Un premier filtre coupe le rayonnement à 400 nm (3,10 eV) et un second à 420 nm (2,95 eV). Les résultats de ces expériences sont présentés figure 4-32. Avec l'augmentation de la teneur en azote de 1 à 2 % at., les activités photocatalytiques UV-VIS des revêtements chutent fortement malgré l'épaissement des films (voir tableau 4-4). Il est à noter que pour les fortes concentrations en azote (> 2 % at.), l'activité chute brutalement. L'augmentation du nombre d'états d'énergie N 2p localisés dans le gap, associée à l'augmentation de E_u , est probablement corrélée à la chute drastique de l'activité. En effet, Irie *et al.* ont montré que les sites dopants pouvaient également contribuer à la recombinaison des porteurs de charges [20]. Il a été vu précédemment que la teneur en azote est dépendante de la pression partielle en O₂, donc de l'écart à la stœchiométrie des revêtements de TiO_{2-x}. Or il est possible que l'azote ne comble pas parfaitement la stœchiométrie, générant des lacunes d'oxygène. Les états d'énergie associés à ces défauts sont situés à 0,8 eV sous la bande de conduction [21]. Des transferts électroniques entre ces états (lacunes et impuretés) peuvent donc avoir lieu. Une seconde hypothèse implique la présence de porosité. Il est plausible que des gaz, oxyde d'azote ou dioxyde d'azote, soient adsorbés dans des microporosités au cours de la formation des films [21]. Là encore, ces impuretés favoriseraient la recombinaison des porteurs de charges.

Avec l'utilisation des filtres, les constantes K' ont des valeurs très faibles, démontrant qu'aucune activité photocatalytique dans le visible ($\lambda > 400$ nm ou $E < 3,10$ eV) n'a pu être obtenue. Les estimations de E_g ont montré que seul l'échantillon avec 5,7 % at. d'azote possède un gap suffisamment faible pour être activé. La forte recombinaison des porteurs de charges dans l'UV est sans doute à l'origine de l'activité négligeable des films. De plus, si les barrières de diffusion en SiN_x ne sont plus imperméables à 600°C, il est alors possible que la faible activité photocatalytique dans l'ultra-violet ($\approx 9 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$) et la non-activité dans le visible puissent s'expliquer par la contamination par le sodium.

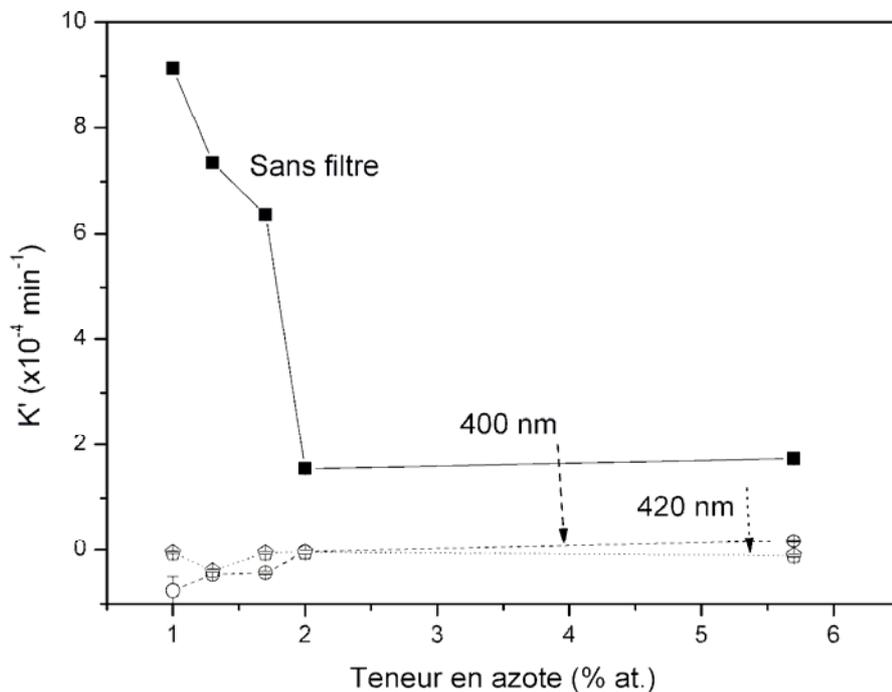


Figure 4-32 : Constante de vitesse apparente K' des revêtements de $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_y$ irradiés directement par un rayonnement UV-VIS au moyen d'une lampe au xénon (sans filtre) et par un rayonnement visible en utilisant des filtres coupant les longueurs d'ondes inférieures à 400 nm et 420 nm respectivement

4.5 Conclusions

Grâce à l'intercalation d'une barrière de diffusion en SiN_x amorphe, l'effet intrinsèque de la température de recuit sur les propriétés microstructurales de revêtements de TiO₂ élaborés par pulvérisation a pu être étudié. La stabilité structurale des films dans la gamme de température ne permet pas de comprendre la présence d'un pic d'activité en fonction de la température. Toutefois, les propriétés photocatalytiques ont montré une dépendance vis-à-vis du paramètre a , donc des contraintes parallèles à la surface des films. Il a été suggéré que la mise en compression des films résulte de l'adsorption capillaire de vapeur d'eau dans les pores des revêtements. Le pic d'activité est de toute évidence corrélé à la relaxation des contraintes biaxiales. En outre, une seconde série d'échantillons a permis non seulement de confirmer la présence d'un pic d'activité avec la température de recuit mais également de supposer que la température « idéale » dépend de la microstructure et de la morphologie initiale.

D'autre part, les influences de la pression totale et de l'épaisseur des revêtements de TiO₂ sur leurs propriétés physicochimiques ont été analysées pour une température de recuit constante de 400°C. La mesure du paramètre de maille a autorise une estimation qualitative des contraintes biaxiales exercées parallèlement à la surface. Le comportement à basse pression montre une évolution des contraintes compressives aux faibles épaisseurs vers des contraintes en extension pour de plus fortes épaisseurs, tandis qu'à haute pression un comportement inverse est observé. Ces effets ont pu être corrélés à la porosité des revêtements *via* l'évolution de l'indice de réfraction, renforçant l'hypothèse d'une adsorption de vapeur d'eau à l'origine de la mise en compression des revêtements.

A faible pression totale, le bombardement du film en croissance induit sa densification. Après recuit, ces films sont constitués par des cristallites plus grandes que celles obtenues dans les films synthétisés à haute pression. Il en résulte une faible surface spécifique d'où une réduction de l'activité photocatalytique. L'augmentation de pression au delà de 3 Pa favorise la thermalisation des particules incidentes. Les films présentent alors une morphologie colonnaire et poreuse constituée par des grains de dimensions de plus en plus réduites avec l'élévation de la pression. L'augmentation de surface spécifique résultante génère un accroissement de l'activité, par comparaison aux faibles pressions (1,13 Pa). Toutefois, le développement de la surface spécifique entre 3,36 et 7,86 Pa n'est pas synonyme d'une augmentation de l'activité photocatalytique, soit en raison d'une diminution de la taille

de grains, traduisant un accroissement du nombre de joints de grains qui gênent la migration des porteurs de charge vers la surface du semi-conducteur, soit du fait de la présence de contraintes de compression par l'adsorption de vapeur d'eau après cristallisation.

Par ailleurs, il a été remarqué différents comportements d'activité photocatalytique avec l'épaisseur des revêtements de TiO₂. L'activité est fortement dépendante de l'épaisseur lorsque celle-ci est faible (< 300 nm) mais elle se stabilise pour des épaisseurs supérieures à 1000 nm. Les limites en épaisseur de ces comportements dépendent de la pression totale. Entre ces deux comportements se trouve une zone intermédiaire où l'activité photocatalytique est difficilement contrôlable, du fait de la présence d'un pic d'activité. Il a été mis en évidence que sa position et son amplitude dépendent d'une microstructure particulière, fonction à la fois de l'épaisseur et de la pression totale, et pourrait être lié à la relaxation des contraintes.

Des études préliminaires ont montré que la teneur en azote est dépendante de la pression partielle d'oxygène dans l'enceinte et donc de l'oxydation incomplète du revêtement. D'autre part, un *post* recuit au-delà de 400°C est nécessaire à la cristallisation de l'anatase mais génère une oxydation des revêtements s'il est effectué sous air. L'utilisation d'un porte-substrat chauffant rotatif a montré la faisabilité de la synthèse de revêtements de TiO_{2-x}N_y cristallisés *in situ*. L'étude de leurs propriétés optiques a montré la réduction du gap associée un élargissement des états d'énergie localisés en queue de bande avec l'augmentation de la teneur en azote. Par ailleurs, l'activité photocatalytique UV-VIS décroît sensiblement avec l'élévation de la teneur en azote, démontrant que l'introduction de cet élément est néfaste à l'activité *via* l'accroissement des processus de recombinaison. La présence d'un grand nombre de centres de recombinaison n'autorise pas l'obtention d'une activité dans le visible.

4.6 Références bibliographiques

- [1] Y.-Q. Hou, D.-M. Zhuang, G. Zhang, M. Zhao, M.-S.Wu, Influence of annealing temperature on the properties of titanium oxide thin films, *Appl. Surf. Sci.* 218 (2003) 97
- [2] N. Jagtap, M. Bhagwat, P. Awati, V. Ramaswamy, Characterization of nanocrystalline anatase titania: an in situ HTXRD study, *Thermochim. Acta* 427 (2005) 37
- [3] G. Atanassov, J. Turlo, J. K. Fu, Y.S. Dai, Mechanical, optical and structural of TiO₂ and MgF₂ thin films deposited by plasma ion assisted deposition, *Thin Solid Films* 342 (1999) 83
- [4] D. B. Dimitrov, J. Koprinarova, J. Pazov, Ch. Angelov, Conductivity of micro-porous magnetron –sputtered thin TiO₂ films, *Vacuum* 58 (2000) 344
- [5] A. M. Eppler, I. M. Ballard, J. Nelson, Charge transport in porous nanocrystalline titanium dioxide, *Physica E* 14 (2002) 197
- [6] F. Lapostolle, Caractérisation de revêtements TiO_x (0 ≤ x ≤ 2) élaborés sur métal ou sur verre par pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive, 2001, Thèse de l'Institut National Polytechnique de Lorraine
- [7] J. A. Thornton, D. W. Hoffman, Stress-related effects in thin films, *Thin Solid Films*, 171 (1989) 5
- [8] D. Mergel, Modeling thin TiO₂ films of various densities as an effective optical medium, *Thin Solid Films* 397 (2001) 216
- [9] F. Flory, L. Escoubas, Optical properties of nanostructured thin films, *Prog. Quant. Electron.* 28 (2004) 89
- [10] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga, Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides, *Science* 293 (2001) 269
- [11] N. Martin, R. Sanjinés, J. Takadoum, F. Lévy, Enhanced sputtering of titanium oxide, nitride and oxynitride thin films by the reactive gas pulsing technique, *Surf. Coat. Technol.* 142-144 (2001) 615
- [12] J.-M. Chappé, Couches minces d'oxynitride de titane par pulvérisation cathodique réactive, 2005, Thèse de l'Université de Franche-Comté
- [13] K. Hukari, R. Dannenberg, Nitrogen effects on crystallization kinetics of amorphous TiO_xN_y thin films, *J. Mater. Res.* 17 (2002) 550
- [14] S. H. Mohamed, O. Kappertz, T. Niemeier, R. Drese, M. M. Wakkad, M. Wuttig, Effect of heat treatment on structural, optical and mechanical properties of sputtered TiO_xN_y films, *Thin Solid Films* 468 (2004) 48

- [15] J.-M. Chappé, N. Martin, J.-F. Pierson, G. Terwagne, J. Lintymer, J. Gavoille, J. Takadoum, Influence of substrate temperature on titanium oxynitride thin films prepared by reactive sputtering, *Appl. Surf. Sci.* 225 (2004) 29
- [16] L.-J. Meng, M. P. dos Santos, Investigations of titanium oxide films deposited by d.c. reactive magnetron sputtering in different sputtering pressures, *Thin Solid Films* 226 (1993) 22
- [17] L. Miao, P. Jin, K. Kaneko, A. Terai, N. Nabatova-Gabain, S. Tanemura, Preparation and characterization of polycrystalline anatase and rutile TiO₂ thin films by rf magnetron sputtering, *Appl. Surf. Sci.* 212-213 (2003) 255
- [18] S. Tanemura, L. Miao, P. Jin, K. Kaneko, A. Terai, N. Nabatova-Gabain, Optical properties of polycrystalline and epitaxial anatase and rutile TiO₂ thin films by rf magnetron sputtering, *Appl. Surf. Sci.* 212-213 (2003) 654
- [19] J. Domaradzki, D. Kaczmarek, E. L. Prociow, A. Borkowska, D. Schmeisser, G. Beuckert, Microstructure and optical properties of TiO₂ thin films prepared by low pressure hot target reactive magnetron sputtering, *Thin Solid Films* 513 (2006) 269
- [20] H. Irie, Y. Watanabe, K. Hashimoto, Nitrogen-concentration dependence on photocatalytic activity of TiO_{2-x}N_x powders, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 5483
- [21] C. Di Valentin, E. Finazzi, G. Pacchioni, A. Selloni, S. Livraghi, M. C. Paganini, E. Giamello, N-doped TiO₂ : theory and experiment, *Chem. Phys.* 339 (2007) 44

Conclusion générale

Conclusion générale

La pulvérisation cathodique magnétron s'avère une technique relativement bien adaptée à la synthèse de photocatalyseurs supportés. Néanmoins, de nombreux points demeurent obscurs, induisant des écarts d'activités photocatalytiques inexplicables. Les travaux de recherche présentés ici ont donc pour objectif d'apporter des éléments de réponses quant à la compréhension des liens entre les propriétés physicochimiques et photocatalytiques de revêtements de TiO₂ synthétisés par pulvérisation cathodique.

Dans le but d'obtenir un nombre important de sites actifs, les revêtements ont été synthétisés à des pressions supérieures à 3 Pa sur des substrats non chauffés en verre. De ce fait ils sont amorphes et nécessitent un *post* traitement thermique réalisé dans un four sous atmosphère ambiante. Ces films présentent une morphologie colonnaire ouverte consistant en une forte porosité intercalée dans les espaces non jointifs entre les colonnes. La texturation des films additionnée à une croissance colonnaire explique l'anisotropie des nano-grains constituant les colonnes.

Les activités photocatalytiques des revêtements de TiO₂ directement déposés sur des substrats en verre au sodium sont faibles en raison de la diffusion du sodium durant le *post* traitement de cristallisation. Les joints intercolonnaires joueraient le rôle de courts-circuits de diffusion favorisant la diffusion de ces impuretés à la surface des films de TiO₂. La diminution de l'activité serait donc attribuée à la présence de sodium aux joints de grains augmentant la concentration de défauts, donc de centres de recombinaison des porteurs de charge. D'autre part, la coalescence des grains induite par le sodium pour des températures supérieures à 500°C favoriserait la réduction du nombre de joints de grains et serait à l'origine de la stabilisation de la contamination en Na et de l'activité.

Afin de pallier le problème de l'empoisonnement par le sodium, une couche barrière a été intercalée. Avec l'intercalation d'une barrière de diffusion en SiN_x, l'activité photocatalytique est pratiquement trois fois supérieure à celle obtenue avec une barrière en silice, cette dernière conduisant déjà à une amélioration significative des propriétés photocatalytiques des films de TiO₂. L'amélioration de l'effet bloquant peut être liée à une diffusion de l'oxygène à travers la barrière durant le recuit qui favoriserait sa densification.

L'augmentation de l'épaisseur de la barrière n'est pas synonyme d'amélioration de l'activité des films. D'autre part, ces barrières deviennent perméables au sodium au-delà de 450°C.

L'étude des mécanismes de formation des films a permis l'identification de quelques sources d'erreurs à l'origine de difficultés quant à l'interprétation des variations d'activités. En raison de la texturation des films et de l'anisotropie des grains, il semblerait qu'une corrélation existe entre les propriétés structurales parallèles à la surface et les performances photocatalytiques. Or, certaines propriétés structurales (indice de réfraction, estimation de la taille de grains par la largeur à mi-hauteur des raies de diffraction des rayons X) ne tiennent pas compte de l'effet d'anisotropie et représentent une moyenne des propriétés perpendiculairement et parallèlement à la surface. D'autre part, il a été démontré une dépendance non linéaire de l'activité avec l'épaisseur des couches. Il est possible de s'affranchir de cette difficulté par l'homogénéisation de l'épaisseur résultant de la mise en rotation du porte-substrat excentré par rapport à l'axe des cibles. La synthèse de couches homogènes en épaisseur sur de grandes dimensions n'empêche toutefois pas le développement de distributions de propriétés en fonction de la position du substrat par rapport au flux de vapeur. En effet, la mise en rotation du porte substrat entraîne une fluctuation énergétique des particules participant à la couche en formation selon sa position, ce qui a pour effet de modifier sa microstructure. La zone qui passe au-dessus de la cible reçoit, à chaque rotation, un flux important de particules plus énergétiques avec une incidence normale induisant une densification des revêtements, une augmentation de la taille latérale des grains et une diminution de l'aire spécifique, donc une diminution de l'activité photocatalytique. Par conséquent, au vu des dimensions des lames de verre utilisées pour les tests catalytiques, celles-ci présentent des gradients microstructuraux dépendant des conditions d'élaboration. L'activité mesurée résulte donc d'une moyenne des gradients de propriétés structurales et microstructurales d'une même couche s'étendant sur la surface d'une lame. Une réduction de la taille des substrats pour des mesures d'activité fiables est donc indispensable, ce qui nécessite une amélioration de la sensibilité de ces mesures, en raison de la diminution de l'aire de l'échantillon.

La variation de la température de recuit de revêtements de TiO_2 déposés sur des substrats en $\text{SiN}_x/\text{verre}$ ne modifie pas de façon notable leur microstructure, mais il a été démontré que la relaxation des contraintes positives, probablement induites par l'adsorption de vapeur d'eau, favorise l'augmentation de l'activité. Il est donc nécessaire d'étudier l'effet

de l'adsorption de vapeur d'eau dans les espaces intercolonnaires sur les propriétés physicochimiques des revêtements de TiO₂.

L'activité photocatalytique des films de TiO₂ est sensible aux faibles pressions. Une diminution de l'énergie cinétique des particules incidentes au film, avec l'élévation de la pression de 1 à 3 Pa, favorise la formation d'un film poreux présentant une surface spécifique plus importante. A plus haute pression, l'activité photocatalytique devient moins tributaire de la pression, du fait de la thermalisation des espèces pulvérisées. Malgré l'augmentation de la surface spécifique avec l'augmentation de la pression, l'activité n'est pas améliorée.

L'activité photocatalytique montre une forte dépendance à l'épaisseur des films de TiO₂ jusqu'à 200-300 nm selon la pression de dépôt. L'augmentation de cette variable à des épaisseurs supérieures à 1 µm engendre une stabilisation de l'activité ; elle devient alors indépendante de l'épaisseur. Entre ces deux gammes d'épaisseur existe un domaine, pour des pressions comprises entre 3 et 6 Pa, pour lequel l'activité photocatalytique est difficilement contrôlable, en raison de la présence d'un pic d'activité corrélé à une microstructure et à un état de contrainte adéquats. Les variations d'activité ont montré une sensibilité vis-à-vis de la microstructure et de la morphologie initiale, dépendant elle-même des paramètres d'élaboration (pression, temps de dépôt, intensité, ...), mais également des phénomènes de relaxation de contraintes en fonction de la température de recuit. Une étude systématique de la température de recuit pour toute une gamme de microstructures initiales est à envisager afin de conclure formellement quant à l'effet de chaque paramètre.

La complexité d'interprétation des résultats laisse penser qu'une compétition a lieu entre plusieurs paramètres comme le nombre de sites actifs, de centres de recombinaison associé aux distorsions du réseau, à l'adsorption d'eau et au nombre de joints de grains. Selon la microstructure et la morphologie initiale des films, certains paramètres deviennent alors prépondérants.

Enfin, la faible activité des revêtements de TiO_{2-x}N_y sous rayonnement UV-VIS est certainement imputable à des vitesses de recombinaison très élevées induites par l'introduction d'azote ou de sodium. Dans l'objectif de vérifier ces hypothèses, il est donc nécessaire de changer de substrat (utilisation de quartz ou de silicium) et de travailler à plus basse pression afin de limiter le nombre de joints de grains. Des analyses par photoluminescence pourraient également contribuer à l'identification de la nature des défauts agissant sur les propriétés photo-induites des couches.

AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

oOo

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

Monsieur Francis MAURY, Directeur de Recherche, INPT, ENSIACET, Toulouse

Monsieur Nicolas MARTIN, Maître de Conférences, ENSMM, Besançon

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Monsieur AUBRY Eric

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,
une thèse intitulée :

"Etude des relations entre les propriétés physicochimiques et photocatalytiques de revêtements nanostructurés de dioxyde de titane synthétisés par pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive"

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : « **Science et ingénierie des matériaux** »

Fait à Vandoeuvre, le 03 décembre 2007

Le Président de l'I.N.P.L.,

F. LAURENT



NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 54501
VANCEUVRE CEDEX

Etude des relations entre propriétés physicochimiques et photocatalytiques de revêtements nanostructurés de dioxyde de titane synthétisés par pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive

RESUME

La photocatalyse est une technique émergente de traitement des déchets qui nécessite un faible apport d'énergie présentée sous forme lumineuse. L'emploi de catalyseurs supportés autorise une séparation efficace des produits de réaction, en dépit d'une réduction de leur surface spécifique. De par les avantages qu'offre la pulvérisation réactive (bonne tenue mécanique, synthèse sur substrats froids, contrôle aisé de la microstructure, ...), la synthèse de revêtements de TiO₂ par cette technique fait l'objet de recherches intensives.

Après une description des mécanismes mis en jeu lors d'une réaction photocatalytique, les phénomènes physiques à la base de la synthèse de revêtements céramiques par pulvérisation réactive à haute pression sont détaillés. Afin de s'affranchir de la contamination du catalyseur par le sodium du verre, une barrière de diffusion de SiN_x est intercalée. Les influences de la position du substrat par rapport au flux de vapeur métallique, de la température de recuit, de la pression totale et de l'épaisseur des films catalyseurs sur leurs propriétés physicochimiques et photocatalytiques sont étudiées, autorisant la formulation d'hypothèses quant aux liens qui les unissent. Enfin, des premiers travaux portant sur la synthèse d'un photocatalyseur TiO_{2-x}N_y cristallisé *in situ* à haute pression sont présentés.

Mots-clefs : pulvérisation réactive à haute pression, dioxyde de titane poreux, photocatalyse, empoisonnement par le sodium, barrière de diffusion en SiN_x

A study of physico-chemical and photocatalytic properties relationships of nanostructured coatings of titania synthesized by reactive magnetron sputtering

ABSTRACT

The photocatalysis is a new way of organic pollutants treatments which needs a low energy supplied under light wave. The use of supported catalyst allows an efficient separation of the reaction products, in spite of their specific area reduction. Owing to the advantages that offers reactive sputtering (good mechanical adhesion, synthesis on cold substrates, easy control of the microstructure, ...), the synthesis by this technique of the most promising semiconductor photocatalyst, namely the titanium dioxide, is the subject of intensive researches.

After a description of the mechanisms occurring during a photocatalytic reaction, the physical phenomena at the origin of the ceramic coating synthesis are detailed. In order to hinder the sodium contamination of the catalyst from the glass substrate, a SiN_x diffusion barrier is intercalated. The influences of the substrate position relatively to the metallic flux, the annealing temperature, the total pressure and the TiO₂ coating thickness on the physico-chemical and photocatalytic properties are investigated allowing the formulation of hypothetical relations combining them. Finally, first studies on *in situ* crystallized TiO_{2-x}N_y photocatalyst deposited at high pressure are presented.

Keywords: Reactive sputtering at high pressure, porous titania, photocatalysis, sodium poisoning, SiN_x diffusion barrier