HAL
open science

Etude de la croissance de couches minces de TiO2 et TiO2 / SiO2 par torche plasma micro-ondes à la pression atmosphérique

Yoan Gazal

To cite this version:

Yoan Gazal. Etude de la croissance de couches minces de TiO2 et TiO2 / SiO2 par torche plasma micro-ondes à la pression atmosphérique. Matériaux. Université de Limoges, 2015. Français. NNT : 2015LIMO0088 . tel-01251861

HAL Id: tel-01251861

https://theses.hal.science/tel-01251861v1

Submitted on 6 Jan 2016

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

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

UNIVERSITÉ DE LIMOGES

ÉCOLE DOCTORALE N° 522

Science et Ingénierie en Matériaux, Mécanique, Énergétique et Aéronautique

FACULTÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES

Laboratoire des Sciences des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface

Thèse

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LIMOGES

Discipline : Procédés & Matériaux

Spécialité : Matériaux Céramiques et Traitements de Surface

présentée par

Yoan GAZAL

Soutenue publiquement le 27 novembre 2015

Étude de la croissance de couches minces de TiO_2 et TiO_2/SiO_2 par torche plasma micro-ondes à la pression atmosphérique

Thèse dirigée par **Christelle Dublanche – Tixier**

Co-encadrée par **Christophe Chazelas** et **Pascal Tristant**

Jury composé de :

Francis Maury	Directeur de Recherche CNRS, CIRIMAT (Toulouse)	Président
Agnès Granier	Directrice de Recherche CNRS, IMN (Nantes)	Rapporteur
Françoise Massines	Directrice de Recherche CNRS, PROMES (Perpignan)	Rapporteur
Christophe Chazelas	Maître de Conférences, Université de Limoges, SPCTS	Examinateur
Maggy Colas	Chargée de Recherche CNRS, SPCTS (Limoges)	Examinatrice
Christelle Dublanche – Tixier	Professeur, Université de Limoges, SPCTS	Examinatrice
Vincent Rat	Chargé de Recherche CNRS, SPCTS (Limoges)	Examinateur
Anne-Lise Thomann	Directrice de Recherche CNRS, GREMI (Orléans)	Examinatrice
Cédric Jaoul	Maître de Conférences, Université de Limoges, SPCTS	Invité
Pascal Tristant	Professeur, Université de Limoges, SPCTS	Invité
Xavier Landreau	Responsable Innov. & Tech., Cartier Horlogerie (Suisse)	Invité

À mes parents exceptionnels,
Alain et Cathy.

À mes sœurs,
Célia et Nina.

Droits d'auteur

Ce manuscrit de thèse est mis à disposition selon le Contrat : « **Paternité - Pas d'Utilisation Commerciale - Pas de modification 3.0 France** » disponible en ligne : *http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/fr/.*

Avant Propos

Au terme de ces trois années de thèse, je tiens tout naturellement à remercier l'ensemble des personnes ayant contribué, chacun à sa façon, à l'aboutissement de ce travail.

J'exprime tout d'abord ma gratitude envers Christelle Dublanche-Tixier pour la confiance, la bienveillance et le soutien dont elle a fait preuve à mon égard au cours de ces trois années.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance envers Mmes Agnès Granier et Françoise Massines pour avoir accepté de rapporter ce travail. J'exprime également toute ma gratitude envers M. Francis Maury pour s'être acquitté de l'ensemble des tâches incombant à un Président de jury. Ce fut aussi un honneur de compter parmi les membres du jury Mmes Anne-Lise Thomann et Maggy Colas ainsi que MM. Vincent Rat, Cédric Jaoul et Xavier Landreau que je remercie pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail.

Ce travail, pluridisciplinaire, a requis l'intervention, l'aide, la bienveillance (et parfois même la patience !) d'un nombre non négligeable de personnels techniques du laboratoire : chercheurs, ingénieurs d'étude ou de recherche, techniciens... Je souhaite donc leur adresser ici, mes plus sincères remerciements. Ainsi, je remercie vivement Mmes Julie Cornette et Maggy Colas pour leur expertise en spectrométrie vibrationnelle, notamment Raman ; M. Pierre Carles pour son concours dans la préparation des échantillons et leur observation par MET ; M. Étienne Laborde pour les analyses conduites par XPS et le traitement des données ; Mme Ariane Meguekam et MM. Yann Launay et Patrice Duport pour les observations MEB au laboratoire. Merci également à M. Richard Mayet pour la mise à disposition des outils DRX ainsi qu'à M. Yann Launay (encore !) pour sa patience pour les essais exploratoires menés en configuration Debye-Scherrer. Je remercie aussi MM. Simon Goutier et Michel Vardelle ainsi que Mme Hélène Ageorges pour m'avoir mis à disposition leur matériel et une pièce de rechange ou deux... Que M. Nicolas Lory soit vivement remercié pour m'avoir confectionné de très belles pièces et pour les nombreuses réparations effectuées sur une « manip » parfois capricieuse... À ce titre, j'adresse également mes remerciements à M. Luc Couturaud et M. Christophe Le Niniven de l'ENSIL pour leur contribution à ce bricolage permanent. La grande majorité des observations MEB ont été conduites en collaboration avec le CITRA ; c'est donc pour moi l'occasion de remercier l'ensemble de son personnel et en particulier M. Guillaume Bouscarrat, mais aussi M. Julien Fougeyrollas, Mlle Nelly Manouvrier et MM. Arnaud Moign et Fabien Husson.

Je remercie aussi le laboratoire GREMI d'Orléans et plus particulièrement Mme Anne-Lise Thomann ainsi que MM. Nadjib Semmar, Amael Caillard et Thomas Lecas pour s'être déplacés au laboratoire et avoir ainsi contribué à la mesure des flux thermiques plasma – surface, avec le soutien financier du *Réseau Plasmas Froids* du CNRS. Le centre de recherche public Gabriel Lippmann (Luxembourg) en la personne de M. Simon Bulou mais aussi de M. Nicolas Boscher ont contribué à ce travail, en particulier pour l'évaluation de

l'activité photocatalytique de la couche de référence par leur méthode ; qu'ils en soient également remerciés.

Merci aussi à mes deux co-encadrants de thèse : M. Pascal Tristant pour son œil critique, ses remarques pertinentes et ses conseils prodigués tout au long de cette thèse et ce, jusqu'au dernier jour ; et puis, M. Christophe Chazelas pour les nombreuses discussions (certaines à haute teneur scientifique, d'autres un peu moins), pour m'avoir appris (entre autres choses et non sans humour) à aligner un monochromateur... et effectivement, « on s'est [aussi] bien amusé ». J'adresse également mes remerciements envers Mme Anne Roemer Hazane, avec qui ce fut un plaisir de travailler.

Je remercie les stagiaires qui ont participé à ce travail : MM. Alexandre Antoine (M2), Gwen Le Clainche (ENSIL) et sans oublier Thibault Maerten (M2) que je remercie pour sa disponibilité ainsi que l'aide et le soutien dont il a fait preuve à mon égard à la fin de cette ultime année. Je lui souhaite tous mes encouragements pour le travail à venir ; la route est longue ! Je salue enfin l'ensemble des compagnons de thèse pour les bons moments, en particulier William Duarte et puis mes *mentors* MM. Zakaria Bouchkour et aussi Xavier Landreau, qui a su en quelques semaines me convaincre d'une démarche matériau – procédé par une approche pragmatique et statistique.

J'exprime également toute ma gratitude et ma reconnaissance envers M. Jean-Pierre Lecompte pour la confiance qu'il m'a témoigné au cours de ces années.

Enfin, que l'ensemble des personnels techniques et administratifs du SPCTS ou de l'ENSIL soit remercié pour m'avoir permis de travailler dans les meilleures conditions.

Table des matières

Introduction générale **1**

Chapitre 1 : Synthèse bibliographique **5**

1. Introduction **5**

2. Le dioxyde de titane : généralités et application en photocatalyse **6**

2.1. Structures, caractéristiques du TiO_2 6

2.1.1. Structures cristallographiques du TiO_2 6

2.1.2. Anatase et rutile : aspects thermodynamiques 8

2.1.2.1. Stabilité en température 8

2.1.2.2. Effet de la taille des grains 8

2.2. Propriétés photocatalytiques du TiO_2 10

2.2.1. Définition et rappel historique 10

2.2.2. Principe général 11

2.2.2.1. Action du photocatalyseur 11

2.2.2.2. Réactions d'oxydo-réduction et diagramme de bandes 12

2.2.2.3. Application à la dégradation de molécules organiques 13

2.3. Relations entre activité photocatalytique et structure / microstructure du TiO_2 14

2.3.1. Influence de la cristallographie du TiO_2 14

2.3.1.1. Anatase ou rutile ? 14

2.3.1.2. Importance de l'orientation des cristaux 16

2.3.2. Influence de la morphologie ou microstructure de la couche de TiO_2 17

2.4. Voie d'amélioration des propriétés photocatalytiques : systèmes mixtes TiO_2 / SiO_2 19

2.4.1. Rôle de la silice 19

2.4.2. Limitations de SiO_2 21

2.5. Bilan 22

3. Le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma : un procédé d'élaboration de couches minces **23**

3.1. Contexte 23

3.2. La CVD assistée par plasma (PECVD) 24

3.2.1. Principe général de la CVD 24

3.2.2. Particularités de l'assistance d'un plasma 25

3.2.3. Des plasmas à l'équilibre ou hors-équilibre thermodynamique local (ETL) ? 27

3.3. La PECVD à la pression atmosphérique 29

3.3.1. De la basse pression à la pression atmosphérique 29

3.3.2. Problématique des poudres à la pression atmosphérique 29

3.3.3. Les systèmes PECVD fonctionnant à la pression atmosphérique 30

3.4. Bilan 35

4. Croissance de couches minces de TiO_2 par PECVD **36**

4.1. Précurseurs à base de titane 36
4.1.1. Le tétrachlorure de titane 36
4.1.2. Les précurseurs organométalliques : les alcoxydes de titane 37
4.2. Obtention de couches cristallines de TiO_2 par PECVD 38
4.2.1. Cristallinité des couches obtenues par PECVD basse pression 39
4.2.2. Cristallinité des couches obtenues par PECVD à la pression atmosphérique 40
4.3. Croissance de couches de TiO_2 par PECVD : microstructure et morphologie 42
4.3.1. Croissance cristalline de couches de TiO_2 : le modèle de Kolmogorov 42
4.3.2. Maîtrise de la morphologie de la couche : PECVD basse pression 44
4.3.3. Maîtrise de la morphologie de la couche : PECVD à la pression atmosphérique 45
4.4. Couches mixtes TiO_2/SiO_2 par PECVD 48
4.5. Bilan 50
5. Conclusion du chapitre 1 54

Chapitre 2 : Méthodes et techniques expérimentales 57
1. Introduction 57
2. Technique d'élaboration des couches minces 57
2.1. La Torche à Injection Axiale (TIA) 57
2.1.1. Avant-propos 57
2.1.2. Description de la TIA 58
2.1.3. Gaz plasmagène, précurseurs et substrats 60
2.1.3.1. Acheminement des gaz et précurseurs 60
2.1.3.2. Substrat utilisé 63
2.1.4. Bilan : paramètres opératoires du système 63
3. Caractéristiques de la décharge et interactions plasma – substrat : étude préliminaire 64
3.1. Caractéristiques physiques d'une décharge de TIA 65
3.2. Dimensions caractéristiques du plasma 66
3.3. Diagnostic des flux thermiques plasma – surface 69
3.3.1. Outil de diagnostic et principe 69
3.3.2. Résultats 71
3.4. Mesure de la température du substrat exposé au plasma 72
3.4.1. Méthode de mesure 73
3.4.2. Résultats 73
3.5. Bilan 74
4. Méthode de diagnostic du plasma par spectroscopie d'émission optique 75
4.1. Avant-propos 75
4.2. Montage optique et monochromateur utilisé 75
4.3. Acquisition des spectres et traitement des données 77
4.4. Détermination de densités relatives d'espèces atomiques 79
5. Techniques de caractérisation des couches minces 81

5.1. Analyse chimique des couches par spectrométrie de photoélectrons X (XPS) 81
5.2. Analyse morphologique des couches minces 82
5.2.1. La microscopie électronique à balayage 82
5.2.2. La microscopie électronique en transmission haute résolution : *mode image* 83
5.3. Analyse structurale des couches 84
5.3.1. La microscopie en transmission : *mode diffraction* 84
5.3.1.1. Principe 84
5.3.1.2. Indexation des clichés de diffraction 84
5.3.2. La diffraction des rayons X 85
5.3.3. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier 86
5.3.4. La spectroscopie Raman 87
5.3.4.1. Principe 87
5.3.4.2. La spectroscopie Raman appliquée au dioxyde de titane 88
5.3.4.3. Spectromètres et modes d'acquisition 89
6. Caractérisation de l'activité photocatalytique des couches 91
6.1. Particularités du pigment : l'Orange II 91
6.2. Banc de test 91
6.3. Cinétique de la dégradation de l'orange II 92
6.3.1. Mécanisme et activité photocatalytique 92
6.3.2. Suivi cinétique 93
7. Conclusion du chapitre 2 93

Chapitre 3 : Optimisation de la TIA pour la synthèse de couches minces de TiO_2 et étude de leur croissance 97
1. Introduction 97
2. Effets des conditions opératoires sur la formation de poudres, la morphologie ainsi que la structure des dépôts 98
2.1. Avant-propos 98
2.2. Problématique de la formation de poudres : effet des paramètres opératoires 98
2.2.1. Effet de la distance torche – substrat *(d)* 99
2.2.2. Effet du débit de précurseur 101
2.2.3. Effet du débit d'argon plasmagène 103
2.3. Morphologie générale des dépôts en fonction des paramètres opératoires 104
2.3.1. Effet de la distance torche – substrat 104
2.3.2. Effet du débit de précurseur 106
2.3.3. Effet de la puissance incidente 106
2.4. Structure cristallographique des dépôts 108
2.4.1. Effet de la puissance 109
2.4.2. Effet de la distance torche – substrat 111
2.5. Bilan 113
3. Étude de la croissance de TiO_2 dans les conditions de référence 115
3.1. Composition chimique des couches 115

3.1.1. Analyse des spectres XPS 115
3.1.2. Dosage élémentaire 116
3.2. Évolution radiale de la microstructure et la structure de la couche de référence ... 118
3.2.1. Microstructure de la couche de référence 119
3.2.2. Nature cristallographique de la couche de référence 121
3.2.3. Relations en structure et morphologie de la couche de référence 124
3.2.4. Bilan et discussion 129
3.3. Effet du temps de dépôt et premiers instants de la croissance 130
3.4. Effet d'un traitement thermique post-dépôt sur la nature cristallographique des couches 132
3.4.1. Résultats 132
3.4.2. Discussion 135
3.5. Mécanisme de croissance 136
3.6. Perspective du dépôt en mode « dynamique » 139
3.6.1. Mise en œuvre 139
3.6.2. Résultats et discussion 140
3.6.3. Dépôt dynamique : bilan 142
4. Contribution à l'étude de la décharge par spectroscopie d'émission optique: application au dépôt de dioxyde de titane 143
4.1. Avant-propos 143
4.2. Identification des espèces 144
4.2.1. Plage spectrale 300 nm – 500 nm 144
4.2.2. Plage spectrale 500 nm – 800 nm 147
4.2.3. Conclusion sur l'identification des espèces 149
4.3. Densités relatives des espèces atomiques dans le plasma 149
4.3.1. Étude de l'engouffrement d'air dans le plasma sans injection de précurseur 149
4.3.2. Injection de TTIP 153
4.4. Bilan des mesures par spectroscopie d'émission optique 158
5. Conclusion du chapitre 3 159

Chapitre 4 : Croissance de couches mixtes TiO_2/SiO_2 et propriétés photocatalytiques 163
1. Introduction 163
2. Croissance de couches mixtes TiO_2/SiO_2 164
2.1. Échantillonnage 164
2.2. Couches mixtes de TiO_2/SiO_2 obtenues à la distance torche – substrat d=10 mm 165
2.2.1. Morphologie des dépôts 165
2.2.2. Étude de la nature structurale des couches 166
2.2.2.1. Cristallinité des couches 166
2.2.2.2. Liaisons chimiques 169
2.2.3. Composition élémentaire 171
2.3. Couches mixtes de TiO_2/SiO_2 obtenues à la distance torche – substrat d=30 mm 173

2.3.1. Morphologie des dépôts 173
2.3.2. Nature structurale des dépôts 175
2.3.3. Composition élémentaire 179
2.4. Synthèse de couches mixtes TiO_2/SiO_2 : bilan 180
2.5. Traitements thermiques : effets sur le dépôt R_{Si}=67 % obtenu à d=30 mm 181
2.5.1. Effet sur la microstructure 181
2.5.2. Effet sur la structure 183
2.5.2.1. Phases cristallines 184
2.5.2.2. Liaisons chimiques 187
2.5.3. Bilan 189
3. Contribution à l'étude de la décharge par spectroscopie d'émission optique: application au dépôt mixte d'oxydes TiO_2/SiO_2 189
3.1. Identification des espèces dans la décharge 190
3.2. Dosage relatif des espèces Ti^* et Si^* dans la décharge 191
3.3. Bilan 193
4. Activité photocatalytique des couches 194
4.1. Résultats 195
4.2. Discussion 197
5. Conclusion du chapitre 4 198
Conclusion générale 201
Annexes 207
Annexe A : Fonctions de partition des espèces atomiques 209
Annexe B : Mesure de l'activité photocatalytique de la couche de TiO_2 obtenue dans les conditions de référence (Méthode CRP Lippmann) : protocole et résultats 211
Annexe C : Intégration du fluxmètre et exemple de résultats 215
Références bibliographiques 217

Liste des figures

Figure 1 : Structures cristallographiques du dioxyde de titane : a) anatase et b) rutile []. Deux représentations sont utilisées : à gauche les mailles élémentaires et à droite l'empilement des octaèdres. 7
Figure 2 : Évolution de l'énergie libre en fonction de la dimension des cristaux [15]. 10
Figure 3 : Position des bandes interdites de quelques photocatalyseurs par rapport aux potentiels rédox de l'eau et du dioxygène (solution aqueuse, pH=7) [] 13
Figure 4 : Représentation simplifiée du diagramme de bandes de TiO_2 sous l'action d'un photon d'énergie supérieure à la bande interdite. Une paire électron-trou est créée, donnant lieu à des réactions d'oxydation et de réduction (ici, en milieu humide, oxygéné) 14
Figure 5 : Énergies de bandes interdites et position des bandes de valence (BV) et de conduction (BC) des facettes {001}, {101} et {010} de TiO_2 (anatase), d'après [44]. 16
Figure 6 : Micrographies obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB) de couches minces de TiO_2 à morphologie colonnaire pour applications photocatalytiques. (1) Optimisation de la porosité ouverte intercolonnaire (pulvérisation magnétron DC, effet de la pression totale du réacteur) [50] ; (2) Optimisation de la rugosité arithmétique moyenne (Ra) (pulvérisation magnétron réactive) [58] 18
Figure 7 : Exemples de nanostructures de TiO_2 : a) nano-fils d'anatase (micrographie MEB) [55] et b) "nano-dômes" creux d'anatase après calcination (micrographie MET, travaux de Grandcolas *et al.* [57]) 18
Figure 8 : Représentation schématique de l'adsorption d'eau à la surface acide (type Lewis) d'un dépôt mixte silice - dioxyde de titane : représentation de a) la surface initiale de l'oxyde, b) l'adsorption dissociative d'une molécule d'eau, c) la surface finale de l'oxyde [] 20
Figure 9 : Énergies de bande interdite et position des bandes de valence (VB) et de conduction (CB) à pH neutre, en fonction du ratio TiO_2 : SiO_2 (en masse) dans le matériau. Les valeurs sont données en volts (/ENH) [103]. 22
Figure 10 : Comparaison du nombre d'articles référencés par année sur Scopus, concernant le TiO_2 obtenu par voie sol-gel d'une part et par PECVD ou CVD d'autre part. 24
Figure 11 : Régimes de croissance d'un dépôt chimique en phase vapeur en fonction de la température du substrat T_s. 1 : régime diffusionnel et 2 : régime réactionnel. 25
Figure 12 : Domaines fréquentiels : basses fréquences (BF), radiofréquences (RF) et micro-ondes (MO) en fonction de la fréquence d'excitation f_e de la source. 26
Figure 13 : Mécanisme schématisé de la croissance de poudres en phase plasma à partir de la polymérisation de fragments moléculaires provenant du précurseur. D'après []. 30
Figure 14 : Schémas de systèmes AP-PECVD basses fréquences : a) DBD à plaques parallèles et b) Torche AcXys 31
Figure 15 : Schémas de deux torches RF AP-PECVD dénommées « APPJ » : a) Babayan *et al.* [], b) Schäfer *et al.* [139] 33
Figure 16 : Représentation schématique de la torche à injection axiale (TIA). 34
Figure 17 : Schéma du système AP-PECVD micro-onde de type "surfatron" 35

Figure 18 : Modèle de croissance de Kolmogorov (MK) pour les couches cristallines de TiO_2 obtenues par PECVD. D'après [178,179].....42
Figure 19 : Croissance de la couche de TiO_2 cristalline : clichés MEB (vues de surface) en fonction de l'épaisseur de la couche (e). a) e=150 nm, b) e=420 nm, c) e=660 nm, d) e=2,0 µm. Travaux de Borrás *et al.* [178].....43
Figure 20 : Évolution de la microstructure de la couche de TiO_2 en fonction de la concentration en précurseur C dans le plasma. a) C=1,2 mg/cm^3, b) C=7,2 mg/cm^3, c) C=69 mg/cm^3. Travaux de Nguyen *et al.* [183]. 45
Figure 21 : Couches minces de TiO_2 obtenues par torche AcXys ; mise en évidence de la présence d'agglomérats en surface de la couche en fonction de la distance d'injection sortie de buse – injecteur de précurseur. a) 25 mm, b) 20 mm, c) 10 mm. Travaux de Maurau *et al.* [136]. 46
Figure 22 : Couche de dioxyde de titane (a) observation en coupe transverse par MEB-FEG et (b) observation par MET de la couche : mise en évidence d'un édifice d'architecture agglomérée à l'échelle nanométrique (travaux de Seo *et al.* [177]).....47
Figure 23 : Microstructure de la couche de TiO_2 en fonction de la nature du gaz plasmagène : a) plasma d'air, b) plasma de diazote. Travaux de Bhatt *et al.* [184]. 47
Figure 24 : De a) à c) : Croissance de « nano-arbres » cristallins de TiO_2 synthétisés par Wang *et al.* [173].....48
Figure 25 : Images par microscopie électronique à balayage en coupe transverse pour deux ratios Ti/Si différents : (a) Ti/Si=0,8 et (b) Ti/Si=0,2. Travaux de Gracia *et al.* [185].....50
Figure 26 : Représentation schématique de la TIA pour le dépôt d'oxydes en couches minces 59
Figure 27 : Formules développées des molécules organométalliques utilisées dans ce travail en tant que précurseur : a) tétraisopropoxyde de titane et b) hexaméthyldisiloxane.....60
Figure 28 : Schéma des réservoirs à bullage utilisés pour l'acheminement des précurseurs. 61
Figure 29 : Évolution de la pression de vapeur saturante (en torr) de TTIP et HMDSO en fonction de la température.....62
Figure 30 : Schéma du montage d'acheminement des précurseurs.....63
Figure 31 : Photographie de la décharge dans les conditions P_i=850 W et D_{Ar}=18 slpm : régions du dard et du panache le long de la décharge. (*N.B.* : la position de sortie de buse est matérialisée par le fin trait blanc).....66
Figure 32 : Effet de la puissance micro-ondes incidente sur la longueur du jet plasma ; le débit d'argon est maintenu constant à 18 slpm. À gauche, photographies du jet pour différentes puissances : a) 850 W, b) 600 W, c) 500 W, d) 370 W. À droite, évolution de l'intensité lumineuse le long du jet, de la base (sortie de buse, z#0) vers le panache.....67
Figure 33 : Effet du débit d'argon total sur la longueur du jet plasma ; la puissance incidente est constante, à 370 W. À gauche, photographies du jet pour différents débits d'argon : a) 9 slpm, b) 14 slpm, c) 18 slpm. À droite, évolution de l'intensité lumineuse le long du jet de la base (sortie de buse, z#0) vers le panache.....68
Figure 34 : Position du substrat à différentes distances torche – substrat. Cet exemple est donné pour les conditions opératoires suivantes : P_i=370 W ; D_{Ar}=18 slpm.....69
Figure 35 : Principe du fluxmètre : a) photographie d'ensemble du fluxmètre, b) partie sensible : le micro-fluxmètre (HFM), c) principe de fonctionnement (effet Seebeck) [199].....70

Figure 36 : Densité de flux thermique en fonction (a) du débit d'argon (puissance micro-onde fixée à 370 W) et (b) de la puissance micro-onde incidente (débit d'argon fixé à 18 slpm) pour 4 distances « torche – HFM » (d, en mm) : d=50, 30, 20, 10 mm.....71
Figure 37 : Mesure de la température de surface du wafer de silicium soumis au plasma, par thermocouple de contact. 73
Figure 38 : Effet des paramètres opératoires sur la température de surface atteintes au bout de 2 min du wafer de silicium. a) effet de la distance torche substrat (18 slpm, 370 W), b) effet de la puissance micro-ondes incidente (10 mm, 18 slpm), c) effet du débit d'argon total (10 mm, 370 W). *N.B.* entre parenthèses sont données les valeurs des paramètres invariants. 74
Figure 39 : Montage optique permettant le diagnostic du jet plasma à l'ordonnée relative z par spectroscopie d'émission optique à l'aide d'un monochromateur THR 1000. Ce montage permet de former dans le plan focal image de la lentille L2 (*i.e.* dans le plan de la fente d'entrée du monochromateur) une image du jet plasma horizontale et agrandie 2 fois. 76
Figure 40 : Image du plasma à l'altitude z sur la cible du détecteur CCD. L'intensité intégrée selon une corde d'ordonnée y de la coupe du plasma se retrouve projetée sur la dimension spatiale de la matrice. R est le rayon du plasma à l'altitude z. 77
Figure 41 : Acquisitions résolues spatialement : méthode de découpage de la cible en pistes de détection. Exemple sur l'analyse d'un plasma d'argon et sur la raie Ar I à 738,4 nm : a) toutes les lignes sont binnées : un seul spectre représentatif de l'ensemble du plasma est collecté ; b) les lignes sont binnées par 10 pour donner lieu à un ensemble de 10 pistes : 25 spectres sont collectés, représentatifs de l'émission de la corde d'ordonnée y du plasma. 78
Figure 42 : Détermination de l'intensité d'une raie : exemple sur la raie d'argon atomique (Ar^*) à 714,70 nm (transition $(^2P_{3/2})4s \leftarrow (^2P_{1/2})4p$). Points expérimentaux et ajustement gaussien.....79
Figure 43 : Formation d'un cliché de diffraction. Relation entre la distance D_{hkl}, l'angle de Bragg ϑ_B correspondant aux plans hkl, et la longueur de caméra L. 85
Figure 44 : Représentation schématique du diffractomètre D8 Advance (Bruker) en montage Bragg-Brentano, ϑ-2ϑ. 86
Figure 45 : Exemple de spectres Raman du dioxyde de titane cristallisé sous ses formes rutile (a) et anatase (b) []. 89
Figure 46 : Exemple de reconstitution de cartographies Raman en contraste de couleur d'un échantillon de TiO_2 biphasé anatase + rutile. a) en vert : composante anatase (bande à 144 cm^{-1}) et b) en rouge : composante rutile (bande à 447 cm^{-1}).....90
Figure 47 : Schéma du banc de test d'activité photocatalytique par suivi cinétique de la réaction de dégradation d'orange II en solution aqueuse (pH=3) 92
Figure 48 : Micrographies MEB-FEG de la surface du dépôt, dans sa zone centrale. Effet de la distance torche–substrat – d sur son état de surface: a) d=30 mm, b) d=20 mm, c) d=15 mm, d) d=10 mm. P_i=370 W ; D_{Ar}=18 slpm ; $D_{Ar(TTIP)}$=1 slpm.....100
Figure 49 : Morphologie typique d'un agglomérat poudreux subsistant à la surface d'un dépôt obtenu à faible distance torche – substrat (d=10 mm). 101
Figure 50 : Micrographies MEB-FEG de la surface du dépôt, dans sa zone centrale. Effet du débit de précurseur TTIP sur son état de surface : a) $D_{Ar(TTIP)}$=2,0 slpm, b) $D_{Ar(TTIP)}$=1,5 slpm, c) $D_{Ar(TTIP)}$=1,0 slpm. P_i=370 W ; D_{Ar}=18 slpm ; d=10 mm. 102

Figure 51 : Taux de recouvrement de TTIP et vitesse de croissance de TiO_2 en fonction de la température de surface T du substrat en CVD. Travaux de Taylor *et al.* [210]. 103
Figure 52 : Micrographies MEB-FEG de la surface du dépôt, dans sa zone centrale. Effet du débit d'argon plasmagène sur son état de surface : a) D_{Ar}=9,0 slpm, b) D_{Ar}=14,0 slpm, c) D_{Ar}=18 slpm. P_i=370 W ; $D_{Ar(TTIP)}$=1,0 slpm ; d=10 mm. 103
Figure 53 : Micrographies MEB-FEG en section transverse des échantillons obtenus pour différentes distances torche - substrat au centre du dépôt : a) d=20 mm, b) d=15 mm et c) d=10 mm. P_i=370 W ; D_{Ar}=18 slpm ; $D_{Ar(TTIP)}$=1 slpm. 105
Figure 54 : Représentation schématique de l'équilibre entre les deux processus (croissance en phase homogène et en phase hétérogène) à l'origine des dépôts obtenus pour différentes distances torche – substrat (d=10 mm à 30 mm).....106
Figure 55 : Micrographies MEB-FEG en section transverse des échantillons, au centre du dépôt, obtenus pour différents débits de précurseur : a) 2,0 slpm, b) 1,5 slpm. d=10 mm ; P_i=370 W ; D_{Ar}=18 slpm 106
Figure 56 : Micrographies MEB-FEG haute résolution des surface des dépôts, dans leur zone centrale, obtenus pour différentes puissances micro-ondes incidentes P_i : a) P_i=600 W, b) P_i=500 W, c) P_i=370 W. d=10 mm ; D_{Ar}=18 slpm ; $D_{Ar(TTIP)}$=1 slpm.....107
Figure 57 : Micrographies MEB-FEG en section transverse des dépôts, dans leur zone centrale, obtenus pour différentes puissances micro-ondes incidentes P_i : a) P_i=600 W, b) P_i=500 W, c) P_i=370 W. d=10 mm ; D_{Ar}=18 slpm ; $D_{Ar(TTIP)}$=1,0 slpm. 108
Figure 58 : Spectres Raman de la zone centrale des dépôts obtenus à différentes puissances micro-onde incidentes : 370 W, 500 W et 600 W. *N.B.* : Les indications A et R désignent respectivement des bandes assignées aux structures anatase et rutile. 109
Figure 59 : Décomposition gaussienne des spectres Raman associés au couches obtenues aux puissances a) 370 W, b) 500 W et c) 600 W. Gamme 320 – 480 cm^{-1} : bandes d'anatase (vert) à 399 cm^{-1} et de rutile (rouge) à 447 cm^{-1}. 110
Figure 60 : Décomposition gaussienne des spectres Raman associés aux couches obtenues aux puissances a) 370 W, b) 500 W. Gamme 40 – 200 cm^{-1} : bande à 110 cm^{-1} (rutile, en rouge) et d'anatase à 144 cm^{-1} (en vert).....110
Figure 61 : Spectres Raman de la zone centrale des dépôts obtenus à différentes distances torche – substrat : d=10 mm, 15 mm et 20 mm. 112
Figure 62 : Micrographie MET haute résolution et cliché de diffraction électronique correspondant, d'un agglomérat de poudre collecté après un dépôt à la distance torche – substrat d=30 mm. P_i=370 W ; D_{Ar}=18 slpm, $D_{Ar(TTIP)}$=1 slpm. Des cristallites visibles ont été encerclées. 113
Figure 63 : Spectres XPS d'une couche de référence faiblement décapée : a) spectre de vol, et spectres résolus décomposés mathématiquement des niveaux de cœur b) 1s de l'oxygène, c) 2p du titane et d) 1s du carbone. 116
Figure 64 : Composition élémentaire de la couche de référence en profondeur par analyse XPS.....117
Figure 65 : Résultats de la quantification élémentaire (en $\%_{at.}$) de la couche de référence obtenus par les techniques RBS, NRA et ERDA. 118
Figure 66 : Photographie d'un dépôt de référence.....119

Figure 67 : Évolution de l'épaisseur de la couche de référence en fonction de la distance au centre du dépôt (r). Ces résultats sont obtenus à partir des micrographies en section transverse. 119

Figure 68 : Micrographies MEB-FEG en section transverse d'un dépôt de référence : a) r=0 µm, b) r= 600 µm, c) r=900 µm et d) r=1200 µm. 121

Figure 69 : Micrographies MEB-FEG de surface d'un dépôt de référence : a) r=0 µm, b) r= 600 µm, c) r=900 µm et d) r=1200 µm. 121

Figure 70 : Caractérisations structurales du dépôt de référence : a) diffractogramme RX et b) spectres Raman résolus radialement 122

Figure 71 : a) Image de la section transverse par microscopie électronique en transmission haute résolution en champ clair de la zone centrale du dépôt de référence. b) Cliché de diffraction électronique associé (diamètre diaphragme : 200 nm) ; les index A et R sont relatifs aux polymorphes anatase et rutile respectivement. c) Agrandissement de la région interfaciale substrat – couche. 125

Figure 72 : Micrographies MET-HR des grains constituant la partie *centrale* de la couche de référence ; a) amas de colonnes cristallines et cliché SAED associé, b) amas de cristallites nanométriques de rutile et cliché SAED associé, c) colonne monocristalline d'anatase et cliché SAED associé, d) agrandissement de la base de la colonne présentée en c). 127

Figure 73 : Micrographies MET-HR des grains constituant la zone périphérique de la couche de référence : a) Amas d'agglomérats colonnaires typique de la zone périphérique et cliché SAED associé, b) colonne partiellement cristallisée (certaines cristallites ont été entourées) et c) agrandissement de b) mettant en évidence des cristallites d'anatase. 128

Figure 74 : Microstructures en surface des couches déposées dans les conditions de références obtenues par MEB-FEG, pour différents temps de dépôt (t) : a) 0,5 min ; b) 1 min ; c) 1,5 min ; d) 2 min ; e) 3 min ; f) 4 min. 131

Figure 75 : Analyse MET-HR de la couche de TiO_2 obtenues dans les conditions de référence, pour un temps de dépôt de 15 s : a) Micrographie MET-HR en champ clair cliché de diffraction électronique de l'ensemble de la couche associé ; b) image MET-HR en champ sombre de la couche ; c) cliché de diffraction électronique de la partie supérieure de la couche et d) agrandissement de la couche. 132

Figure 76 : Diffractogrammes RX des échantillons de référence recuits à différentes températures : a) non-recuit, b) 450°C, c) 600°C, d) 800°C, e) 900°C, f) 1000°C, g) 1100°C et h) 1200°C. 133

Figure 77 : Cartographies Raman 2D en contraste de couleur de l'échantillon de référence recuit à différentes températures. La surface cartographiée présentée est un carré de 5 mm de côté. Chaque cartographie représente la signature soit de l'anatase légendée A, en vert, soit du rutile, légendée R, en rouge. La température du traitement thermique en °C est également indiquée. La mention *nr* signifie non-recuit. 134

Figure 78 : Processus et mécanismes réactionnels généraux lors du dépôt de TiO_2 dans les conditions de référence, en mode statique. 137

Figure 79 : Mécanismes de croissance de la couche dans les conditions de référence, en mode statique : a) mécanisme m_1 dans la zone centrale et b) mécanisme m_2 en zone périphérique. Pour le mécanisme m_1, deux cas sont distingués : a_1) sans poudre (cas idéal) et a_2) avec poudres (cas réel) dans la phase gaz. 138

Figure 80 : Micrographies MEB-FEG de défauts microstructuraux dans la zone centrale engendrés par les poudres formées en phase plasma à la surface de la couche dans les condition de croissance de référence : a) inclusion en coupe transverse (dépôt 3 min) ; b) vue de surface (dépôt 2 min) 138
Figure 81 : Mise en œuvre du système de dépôt en dynamique : a) Ensemble interface (logiciel Labview®), pilotage (SMC 100) et actionneurs (vérins motorisés LTA-HS). b) Représentation schématique de la position du porte-substrat par rapport à la buse au cours du temps t (mode de déplacement *en créneau*, pour un pas et une longueur *l* donnés).....139
Figure 82 : Photographies des dépôts de TiO_2 obtenus en mode dynamique. Paramètres : P_i=370 W, d=10 mm, D_{Ar}=18 slpm. a) $D_{Ar(TTIP)}$=1,0 slpm et b) $D_{Ar(TTIP)}$=0,5 slpm. *N.B.* : La flèche indique la direction et le sens de la première passe. Le trait pointillé indique la position et la direction de la dernière passe. 140
Figure 83 : Micrographies MEB-FEG de la couche de référence en mode dynamique : a) vue de surface et b) coupe transverse. 141
Figure 84 : Diffractogramme RX de la couche de référence en mode dynamique. 142
Figure 85 : Photographie du plasma dans les conditions de référence (P_i=370 W et D_{Ar}=18 slpm) et position de l'axe de visée du système optique pour différentes coordonnées en *z*.....144
Figure 86 : Spectres d'émission optique du plasma pour z=2 mm sur la plage 300 nm – 500 nm. En noir (1) : argon ; en rouge (2) : argon + TTIP. Conditions de référence : P_i=370 W, D_{Ar}=18 slpm, $D_{Ar(TTIP)}$=1,0 slpm. Ouverture de fente : 20 µm, temps d'acquisition : 0,1 s. 145
Figure 87 : Diagrammes d'énergie de l'argon et de la molécule de N_2. Le niveau d'énergie 0 eV est défini par le fondamental de l'atome Ar. Les transferts d'énergie possibles entre les deux espèces sont notées CT pour transfert de charge, et ET pour transfert d'excitation. Des recombinaisons dissociatives (DR) peuvent donner lieu à l'apparition d'espèces atomiques à partir d'espèces moléculaires diatomiques [197]. 146
Figure 88 : Spectres d'émission optique du plasma pour z=2 mm sur la plage 500 nm – 800 nm. En noir (1) : argon ; en rouge (2) : argon + TTIP. Conditions de référence : P_i=370 W, D_{Ar}=18 slpm, $D_{Ar(TTIP)}$=1,0 slpm. Ouverture de fente : 20 µm, temps d'acquisition : 0,1 s. 148
Figure 89 : Exemple d'un tracé de Boltzmann obtenu à z=4 mm à partir des raies d'argon dans les conditions de référence sans précurseur : D_{Ar}=18 slpm et P_i=370 W. 151
Figure 90 : Température d'excitation en fonction de z, d'après la méthode du tracé de Boltzmann. .151
Figure 91 : Rapports de densité des espèces atomiques O et N le long de la décharge (z). 152
Figure 92 : Tracé de Boltzmann obtenu à z=2 mm à partir des raies de titane atomique dans les conditions de référence avec précurseur : D_{Ar}=18 slpm, $D_{Ar(TTIP)}$=1,0 slpm et P_i=370 W.....153
Figure 93 : Rapports de densité du titane sur celle de l'argon le long de la décharge (z).....155
Figure 94 : Évolution radiale de la température d'excitation : a) z=2 mm, b) z=10 mm.....156
Figure 95 : Profils radiaux des densités relatives des espèces atomiques O et N par rapport à Ar à z=10 mm. 157
Figure 96 : Profils radiaux de densité du titane atomique à la distance a) z=2 mm et b) z=10 mm. 158
Figure 97 : Micrographies MEB-FEG de la surface des dépôts mixtes obtenus à d=10 mm pour différents ratios R_{Si} (zone centrale). a) R_{Si}=0%, b) R_{Si}=40%, c) R_{Si}=67%, d) R_{Si}=87%, e) R_{Si}=100%. 166

Figure 98 : Micrographies MEB-FEG de la section transverse des dépôts mixtes obtenus à d=10 mm pour différents ratios R_{Si} (zone centrale). a) R_{Si}=0%, b) R_{Si}=40%, c) R_{Si}=67%, d) R_{Si}=87%, e) R_{Si}=100%. 166
Figure 99 : Diffractogrammes RX des couches mixtes obtenues à d=10 mm pour différents ratios R_{Si} : $0 \leq R_{Si} \leq 75\%$. 167
Figure 100 : Cartographies Raman 5x5 mm^2 de deux échantillons mixtes TiO_2/SiO_2 : a) R_{Si}=40% et b) R_{Si}=67%, sur la signature de l'anatase. L'échelle de couleur représente l'intensité de la bande de l'anatase à 144 cm^{-1} normalisée par rapport à celle du silicium. 168
Figure 101 : Photographie de la décharge en condition de dépôt. Le substrat est positionné à une distance d=10 mm de la sortie de buse. 169
Figure 102 : Spectres FTIR des couches mixtes TiO_2/SiO_2 obtenues à la distance d=10 mm, pour différents ratios R_{Si}. Le mode de vibration des liaisons Si-O-Si est indiqué entre parenthèses : (s) *stretching*, (b) *bending* et (r) *rocking*. 170
Figure 103 : Équivalence entre le ratio de silicium dans la couche, déterminé par XPS ($R_{Si(XPS)}$ expérimental) et celui calculé dans la phase gaz (R_{Si}). La droite en pointillé est la droite linéaire de pente 1 unité. 172
Figure 104 : Micrographies MEB-FEG de la surface des dépôts mixtes obtenus à d=30 mm pour différents ratios R_{Si} (zone centrale). a) R_{Si}=0%, b) R_{Si}=40%, c) R_{Si}=67%, d) R_{Si}=87%, e) R_{Si}=100%. 174
Figure 105 : Micrographies MEB-FEG de la section transverse des dépôts mixtes obtenus à d=30 mm pour différents ratios R_{Si} (zone centrale). a) R_{Si}=40%, b) R_{Si}=67%, c) R_{Si}=87%, d) R_{Si}=100%. 174
Figure 106 : Mécanismes de dépôt à d=30 mm en fonction de la nature du ou des précurseurs injectés dans la décharge : a) injection de TTIP, b) injection de HMDSO et c) injection de TTIP + HMDSO 175
Figure 107 : Micrographies MET-HR d'un échantillon de la couche mixte TiO_2/SiO_2 R_{Si}=67 % synthétisée à la distance 30 mm, obtenu par micro-grattage : a) vue d'ensemble, b) agrandissement d'un agglomérat, c) cliché de diffraction électronique associé. 176
Figure 108 : Spectres FTIR des couches obtenues à d=30 mm, pour différents ratios R_{Si}. 176
Figure 109 : Spectres FTIR des couches obtenues à d=30 mm traitées thermiquement à 600°C sous air (30 min), pour différents ratios R_{Si}. 178
Figure 110 : Spectre XPS haute résolution (expérimental et ajusté) du niveau de cœur 2p du titane de la couche R_{Si}=67 % obtenue à d=30 mm. 181
Figure 111 : Effet de la température de recuit sur la microstructure du dépôt R_{Si}=67 % obtenu à d=30 mm. Micrographies MEB-FEG des surfaces des dépôts : a) non-recuit, et recuits à b) 1000°C, c) 1100°C, d) 1200°C. 182
Figure 112 : Observation MET-HR de l'échantillon R_{Si}=67 % obtenu à d=30 mm, recuit à 1200°C. a) cliché de diffraction électronique, et mise en évidence de l'architecture de la couche : b) vue d'ensemble et c) agrandissement. 183
Figure 113 : Diffractogrammes RX en fonction de la température de recuits des dépôts de : a) TiO_2/SiO_2 R_{Si}=67 % et b) de TiO_2, obtenus à d=30 mm. 184

Figure 114 : Cartographies Raman 5x5 mm^2 de la couche R_{Si}=67 % obtenue à 30 mm, sur l'intensité intégrée de la bande de TiO_2 anatase à 144 cm^{-1}. 185
Figure 115 : Histogrammes représentant l'évolution de la tailles des grains de rutile et d'anatase dans les dépôts mixte TiO_2/SiO_2 (R_{Si}=67 %, bleu) et simple TiO_2 (vert) obtenus à 30 mm en fonction de la température de recuit. 186
Figure 116 : Spectres FTIR dans le domaine 400 – 1500 cm^{-1} des échantillons : a) non-recuit et recuits à b) 450°C, c) 600°C, d) 800°C, e) 900°C, f) 1000°C, g) 1100°C. (Couche R_{Si}=67 % obtenue à d=30 mm). 187
Figure 117 : Évolution de l'intensité intégrée des bandes a) Si-O-Si (*bending* – TO_1) et b) Si-O-Ti (950 cm^{-1}) en fonction de la température du traitement thermique. 188
Figure 118 : Spectres d'émission du plasma à z=2 mm dans la gamme 260 nm – 500 nm : (1) Ar et (2) Ar + HMDSO. Conditions : P_i=370 W, D_{Ar}=18 slpm, ($D_{Ar(HMDSO)}$=18 sccm pour le spectre (2). 190
Figure 119 : Spectres d'émission du plasma à z=2 mm dans la gamme 500 nm – 800 nm : (1) Ar et (2) Ar + HMDSO. 191
Figure 120 : Densités relatives dans la décharge a) du titane atomique et b) du silicium atomique en fonction du débit d'argon porteur dans leurs plages de variation usuelles. Altitude de visée : z=2 mm. 192
Figure 121 : Comparaison des ratios de silicium R_{Si} expérimentaux estimés par SEO (dans la phase plasma à z=2 mm) et par XPS (dans la couche pour d=10 mm), en fonction de R_{Si}. 193
Figure 122 : Dégradation photocatalytique de l'orange II en solution aqueuse acidifiée par les couches synthétisées à d=10 mm : évolution au cours du temps du logarithme de l'absorbance normalisée de la solution. 195
Figure 123 : Dégradation photocatalytique de l'orange II en solution aqueuse acidifiée par les couches traitées thermiquement (R_{Si}=67 %), synthétisées à d=30 mm : évolution au cours du temps du logarithme de l'absorbance normalisée de la solution. 196
Figure 124 : Fonctions de partition Z des espèces atomiques : a) Ar, b) O, c) N, d) Ti et e) Si en fonction de la température d'excitation T_{exc}. D'après la base de données du NIST. 209
Figure 125 : Résultats des tests d'activité photocatalytique de la couche de référence menés au Centre Gabriel Lippmann (Luxembourg). Trois couches A, B et C obtenues dans ces mêmes conditions ont été testées. 213
Figure 126 : Photographie du réacteur muni du fluxmètre. 215
Figure 127 : Influence du débit de gaz plasmagène et de la puissance micro-onde incidente sur la densité de flux thermique et la température de la sonde Pt100 pour une distance d=30 mm. ...215

Liste des tableaux

Tableau 1 : Quelques caractéristiques des polymorphes anatase et rutile [6] 8
Tableau 2 : Réactions de base dans les plasmas collisionnels. 27
Tableau 3 : Volatilité des précurseurs à base de titane (données de Sigma Aldrich). 38
Tableau 4 : Croissance de couches minces de TiO_2 par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (basse pression et pression atmosphérique) : bilan de quelques résultats issus de la littérature. 52
Tableau 5 : Relations entre pression de vapeur saturante et température pour TTIP et HMDSO. 61
Tableau 6 : Liste des paramètres opératoires de la TIA adaptée au laboratoire pour le dépôt de couches minces d'oxydes, ainsi que leur plage usuelle de variation. 64
Tableau 7 : Caractéristiques de plasmas d'argon produits par la TIA 66
Tableau 8 : Longueur de la décharge en mm en fonction des paramètres opératoires : (i) puissance micro-onde incidente (débit fixé à 18 slpm) et (ii) débit d'argon (puissance fixée à 370 W). 67
Tableau 9 : Positions approximatives des bandes d'absorption caractéristiques des couches SiO_2-TiO_2 dans le domaine infrarouge (400 – 4000 cm^{-1}) [] 87
Tableau 10 : Paramètres primaires du test photocatalytique 92
Tableau 11 : Paramètres variables concernant l'étude de la formation de poudres et la morphologie des dépôts. Les valeurs en gras, correspondent aux valeurs fixées des 3 paramètres invariants lorsque l'effet du quatrième est étudié. 98
Tableau 12 : Résultats de l'analyse XPS : composition élémentaire ($\%_{at.}$) relative de la couche de référence faiblement décapée. 116
Tableau 13 : Paramètres de dépôt dans les conditions de référence en mode dynamique. 141
Tableau 14 : Espèces (et positions spectrales des transitions associées) formellement identifiées dans la décharge d'argon pour z=2 mm, dans les conditions de référence, sans (1) ou avec (2) TTIP. ..149
Tableau 15 : Transitions sélectionnées pour l'évaluation des rapports de densité des espèces atomiques oxygène et azote dans le plasma. 150
Tableau 16 : Transitions de l'argon atomique (Ar^*) utilisées pour la détermination de la température d'excitation T_{exc} du plasma par la méthode du tracé de Boltzmann. 150
Tableau 17 : Transitions du titane atomique (Ti^*) utillisées pour le tracé de Boltzmann 153
Tableau 18 : Transitions sélectionnées pour l'évaluation des rapports de densité du titane atomique dans le plasma (Ar+TTIP). 154
Tableau 19 : Conditions d'obtention des couches mixtes TiO_2/SiO_2. P_i=370 W, D_{Ar}=18 slpm. R désigne les ratios molaires des précurseurs (TTIP, HMDSO) et des éléments Ti et Si attendus dans la phase gaz en fonction du débit d'argon porteur de chaque précurseur ($D_{Ar(X)}$). 165
Tableau 20 : Rapports de l'intensité intégrée de la bande Si-O-Ti sur celle de la bande Si-O-Si stretching (TO_1) en fonction de R_{Si}, pour les dépôts obtenus à d=10 mm. 170
Tableau 21 : Résultats de la quantification élémentaire des couches obtenues à d=10 mm en fonction de R_{Si}, à partir des spectres XPS enregistrés après décapage par bombardement ionique. Le ratio de silicium dans la couche $R_{Si(XPS)}$ est déterminé à partir de cette quantification. 172
Tableau 22 : Rapports de l'intensité intégrée de la bande Si-O-Ti sur celle de la bande Si-O-Si stretching (TO_1) en fonction de R_{Si}, pour les dépôts obtenus à d=30 mm. 178

Tableau 23 : Résultats de la quantification élémentaire des couches obtenues à d=30 mm en fonction de R_{Si}, à partir des spectres XPS enregistrés après décapage par bombardement ionique. 179
Tableau 24 : Comparaison des ratios expérimentaux $R_{Si(XPS)}$ de silicium dans les couches obtenues à d=10 mm et d=30 mm. 180
Tableau 25 : Caractéristiques des transitions utilisées pour la détermination des densités relatives de Si^* et Ti^* dans la décharge. 192
Tableau 26 : Résultats des tests photocatalytiques des couches obtenues à d=10 mm.....196

Introduction générale

Dans la famille des oxydes métalliques, les semi-conducteurs à large bande interdite ont fait l'objet d'un grand intérêt de la part de la communauté scientifique, tant d'un point de vue fondamental qu'appliqué, eu égard à leurs remarquables propriétés, optiques et électriques notamment. Le dioxyde de titane, qui fait partie de ces matériaux a fait l'objet de ce travail de thèse. Ses propriétés lui permettent en effet d'être appliqué dans des domaines très variés. Ainsi, à titre d'exemple, il peut être utilisé en tant que pigment blanc dans les peintures ou l'alimentaire, principe actif dans les crèmes solaires, capteur, électrode pour la production d'hydrogène, cellule solaire, couche antireflet... *etc.* Toutefois, depuis une trentaine d'années, le domaine d'application auquel le dioxyde de titane est le plus souvent associé est la photocatalyse. Ce matériau est en effet capable, sous l'effet d'un rayonnement lumineux, d'initier puis de catalyser des réactions chimiques pouvant mener à la purification ou la dépollution d'un milieu, aqueux ou aérien. L'engouement de la part des acteurs scientifiques et techniques dans ce domaine et pour ce matériau, est principalement dû à deux aspects. D'une part, il s'est avéré que le dioxyde de titane a effectivement des propriétés photocatalytiques exceptionnelles, sans doute les meilleures, par comparaison aux autres matériaux possédant ces mêmes propriétés. D'autre part, qu'il s'agisse d'air ou d'eau, les enjeux environnementaux actuels impliquent la nécessité de développer des solutions de dépollution les plus efficientes et les moins coûteuses en énergie possibles. L'objectif est alors de développer puis de mettre en œuvre des procédés dépolluants ou des systèmes à surface fonctionnalisée s'appuyant sur le principe de la photocatalyse grâce au dioxyde de titane.

Dès lors, la problématique qui se pose concerne l'élaboration du matériau, c'est-à-dire son mode de synthèse et sa mise en forme ; cela doit impérativement être mis en perspective avec les caractéristiques recherchées du matériau, répondant à un « cahier des charges » précis. Dans ce travail, le choix s'est porté sur la synthèse d'un matériau en couche mince, puisqu'il s'agit de la forme la plus évidente à mettre en œuvre lors de l'application finale, contrairement à la forme pulvérulente. En effet, l'emploi de cette dernière nécessiterait des étapes de filtration dans le cas de traitement d'effluents ou présenterait des risques de santé pour l'homme si les poudres sont dispersées et de taille nanométrique. L'objectif du « cahier des charges » évoqué précédemment consiste alors principalement à dresser un bilan des caractéristiques physico-chimiques optimales, notamment en termes de nature structurale et de morphologie à l'échelle micrométrique, du matériau final et ce, dans le cas idéal. La principale voie de synthèse employée pour l'obtention de couches minces de dioxyde de titane implique des procédés sol-gel. Toutefois, ces procédés s'avèrent chronophages, dans le sens où ils requièrent de nombreuses étapes lors de l'élaboration du matériau. De plus, bien

que moins largement étudiée dans la littérature, la voie sèche (*i.e.* le dépôt physique ou chimique en phase vapeur, notamment) pour la synthèse de couches de dioxyde de titane occupe une place loin d'être négligeable, particulièrement dans l'industrie. Cependant, le principal inconvénient de ces procédés réside dans leur particularité à opérer sous vide, nécessitant ainsi des systèmes de pompage à vide, coûteux en termes de maintenance et de fonctionnement. Il est alors indéniable que les systèmes fonctionnant à la pression atmosphérique tendent à offrir une alternative économiquement intéressante aux systèmes de dépôt par voie sèche traditionnels. Dans ce travail, la torche à injection axiale (TIA) est le système opérant à la pression atmosphérique qui a été choisi pour la synthèse des couches minces, son principe étant basé sur des réactions de dépôt chimiques en phase vapeur assisté par un plasma. Dans la mesure où ce procédé (et en général tous ceux fonctionnant à la pression atmosphérique) est relativement nouveau, il s'agit également d'établir les mécanismes mis en jeu lors d'un dépôt.

En résumé, le but de ces travaux de thèse consiste, en premier lieu à élaborer des couches minces de dioxyde de titane répondant au mieux à un cahier des charges préalablement fixé en termes structuraux et morphologiques notamment. Celui-ci sera établi en vue d'une application de ces couches dans le domaine de la photocatalyse hétérogène. La potentialité d'un dépôt mixte dioxyde de titane / silice sera également explorée. Le but initial de ces dépôts mixtes est d'étudier l'influence de l'adjonction de silice au dioxyde de titane sur l'activité photocatalytique des dépôts, mais d'une façon plus large à en démontrer la faisabilité. En effet, jusqu'alors, rares sont les études qui reportent la synthèse de matériaux d'oxydes composites ou plus généralement mixtes par ce type de systèmes de dépôt. Finalement, les outils de caractérisation usuels des matériaux et de la phase plasma (par spectrométrie optique d'émission) devront permettre d'apporter une meilleure connaissance du système de dépôt ainsi que des mécanismes mis en jeu lors de la croissance des couches d'oxyde.

Ainsi, ce manuscrit sera articulé de la façon suivante :

Le **premier chapitre** sera consacré à la synthèse bibliographique, dans laquelle seront reportées les caractéristiques générales du dioxyde de titane et plus particulièrement ses propriétés photocatalytiques. Par la suite l'influence des caractéristiques structurales et microstructurales du matériau sur son activité photocatalytique sera étudiée, dans le but d'établir le « cahier des charges » à satisfaire. Dans une deuxième partie, la revue des systèmes de dépôt fonctionnant à la pression atmosphérique permettra de situer la torche à injection axiale parmi eux mais surtout d'apporter les éléments permettant d'introduire la dernière section du chapitre. Celle-ci est consacrée aux relations qui existent entre le procédé d'une part, c'est-à-dire les paramètres de dépôt et les caractéristiques (i) structurales et (ii) microstructurales du matériau synthétisé. Cette partie sera scindée en deux sous-sections, la

première traitant des procédés opérant à basse pression (*i.e.* traditionnels) et la seconde des procédés fonctionnant à la pression atmosphérique.

Le **deuxième chapitre** sera dédié aux techniques expérimentales mises en œuvre au cours de ces travaux de thèse. En particulier, les outils de caractérisation des couches d'une part et de diagnostic de la phase plasma d'autre part, seront détaillés. Le principe de fonctionnement de la torche à injection axiale fera également l'objet d'une section à part entière, qui sera complétée par des expériences préliminaires permettant de mettre en évidence les interactions de nature thermique ayant lieu entre le plasma et la surface de dépôt.

Le **troisième chapitre** traitera de l'optimisation des paramètres de la torche à injection axiale pour l'élaboration des couches de dioxyde de titane pour des applications photocatalytiques. L'objectif est alors de respecter au mieux le cahier des charges préalablement établi. L'étude de la formation de poudres d'oxyde en phase plasma fera l'objet d'une attention toute particulière dans la mesure où celles-ci dégradent significativement les propriétés du dépôt, en terme d'adhérence notamment. Après ce travail d'optimisation du procédé, l'étude des caractéristiques de couches permettra d'établir le mécanisme de dépôt mis en jeu. Celui-ci sera être étayé par le diagnostic de la décharge par spectrométrie d'émission optique présenté dans la dernière section de ce chapitre.

Le **quatrième chapitre** sera consacré à l'élaboration de couches mixtes de type dioxyde de titane / silice. Différents débits de précurseur (à base de Ti d'une part et de Si d'autre part) permettront d'obtenir des dépôts dont la composition en éléments Ti et Si varie. Outre la composition des couches, de la même manière que précédemment, leur morphologie ainsi que la nature des phases en présence seront étudiées. Dans ce chapitre, la spectroscopie d'émission optique sera utilisée comme outil de métrologie pour le dosage des espèces métalliques dans la phase gaz provenant des précurseurs. Enfin, dans une dernière partie, l'activité photocatalytique des couches synthétisées sera testée.

Une conclusion générale permettra de faire le bilan des résultats obtenus et de rendre compte des potentialités du procédé pour le dépôt de TiO_2 et la réalisation de co-dépôts d'oxydes métalliques comme les systèmes TiO_2/SiO_2 en couche mince. Cette conclusion sera également l'occasion de revenir sur l'application visée, ainsi que sur les perspectives à ce travail.

Chapitre 1 : Synthèse bibliographique

1. Introduction

Ce premier chapitre a pour objectif d'établir un état de l'art concernant le dépôt de dioxyde de titane en couche mince. Le terme couche mince caractérise ici des couches dont l'épaisseur n'excède généralement pas quelques micromètres.

Après quelques rappels généraux sur les propriétés structurales du dioxyde de titane, nous traiterons ce chapitre plus particulièrement sous l'angle de l'élaboration de couches minces de TiO_2 par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma, pour des applications dans le domaine de la photocatalyse. C'est la raison pour laquelle la première partie de ce chapitre est aussi consacrée aux aspects théoriques liés au phénomène de photocatalyse ainsi qu'à la fonctionnalité d'auto-nettoyabilité de ces couches. De plus, dans cette même partie, les caractéristiques physico-chimiques des couches influençant leur activité photocatalytique feront également l'objet d'une discussion. Enfin, ce sera aussi l'occasion d'évoquer l'intérêt de la réalisation de systèmes mixtes dioxyde de titane – silice (TiO_2-SiO_2) dans une optique d'amélioration des propriétés photocatalytiques des couches.

Ensuite, une troisième partie sera consacrée aux procédés d'élaboration du TiO_2 en couches minces par dépôt chimique en phase vapeur, en mettant essentiellement l'accent sur les systèmes plasma fonctionnant à la pression atmosphérique.

Finalement, la dernière partie de ce chapitre est dédiée à une revue bibliographique consacrée à la croissance de couches minces de TiO_2 par procédé PECVD fonctionnant (i) à basse pression et (ii) à la pression atmosphérique. Nous nous efforcerons de mettre en évidence les relations qui peuvent exister entre les conditions opératoires lors de la croissance de ces couches et leurs caractéristiques, en termes de cristallinité et de morphologie ou de microstructure.

2. Le dioxyde de titane : généralités et application en photocatalyse

Comme la plupart des matériaux céramiques, le dioxyde de titane est chimiquement stable, non-toxique[1] et biocompatible. Comme évoqué en introduction générale, il fait partie de la famille des semi-conducteurs à large bande interdite et possède une constante diélectrique et un indice optique élevés ; cela justifie ses applications dans de nombreux domaines tels que la microélectronique ou l'optique par exemple. Le TiO_2 est également un matériau présentant d'intéressantes propriétés photocatalytiques et peut ainsi être utilisé dans de nombreux champs d'application, comme la purification ou la dépollution de milieux aqueux ou aériens [1,2,3], la production d'hydrogène [4], ou la production d'énergie par le biais de cellules à pigment photosensible (cellules Grätzel) [5]. Pour ce qui concerne les applications de dépollution en phase aqueuse, le TiO_2 sous forme de couche mince est assez logiquement préféré à sa forme pulvérulente. En effet, cette dernière pose beaucoup de problématiques relatives à la gestion, la maîtrise et le traitement de la suspension du photocatalyseur (dans le cas de traitement d'effluents, en milieu aqueux) avant, pendant et après le processus de dépollution. Par conséquent, les solutions de transport, de mise en suspension et surtout de filtration du TiO_2 photo-actif s'avèrent très lourdes à mettre en œuvre.

2.1. Structures, caractéristiques du TiO_2

Il est évident que les propriétés du TiO_2 et donc son efficacité pour une application donnée dépendent principalement de sa structure cristallographique.

Dans la littérature, trois polymorphes usuels sont dénombrés : le rutile, l'anatase et la brookite. D'autres structures beaucoup moins communes de type colombite, baddeleyite ou hollandite pour ne citer que celles-ci, peuvent éventuellement être obtenues dans des conditions très particulières, notamment sous de très hautes pressions [6].

2.1.1. Structures cristallographiques du TiO_2

Parmi les trois polymorphes que nous venons de citer, seuls l'anatase et le rutile ont fait l'objet de nombreuses études en raison des remarquables propriétés qui leur sont associées et de leur relative facilité d'obtention. En revanche, dans la littérature, peu de travaux sont consacrés à l'étude du TiO_2-brookite ; en effet, cette phase s'avère très difficile à synthétiser en laboratoire et son intérêt semble très controversé par rapport aux autres polymorphes [7,8]. Par conséquent, dans tout ce qui suivra, nous nous focaliserons sur les cas du rutile et de l'anatase.

L'anatase et le rutile sont toutes les deux des structures quadratiques constituées par un arrangement d'octaèdres TiO_6. La Figure 1 montre de manière schématique les mailles

[1] Sous forme de nanoparticules, le TiO_2 est classé comme matière CMR (cat. 2B), susceptible de provoquer le

élémentaires de chacune des deux structures et met en évidence, dans une seconde représentation, l'enchainement des octaèdres. Le Tableau 1 présente une comparaison de quelques caractéristiques des deux polymorphes anatase et rutile. Il est intéressant de noter la différence d'énergie de bande interdite entre la structure rutile (3,0 eV) et l'anatase (3,2 eV) ; nous y reviendrons ultérieurement. D'un point de vue cristallographique, les deux structures diffèrent l'une de l'autre par la distorsion des octaèdres ainsi que par leur arrangement : dans la structure rutile, les octaèdres partagent chacun 2 arêtes (dans le plan (001)) et 8 sommets entre eux ; dans le cas de l'anatase, chaque octaèdre partage 4 arêtes avec ses voisins. Ainsi, pour le rutile, la chaîne d'octaèdres est alignée parallèlement à l'axe c (vertical) contrairement à l'anatase où l'enchainement des octaèdres suit la direction perpendiculaire à ce même axe. Pour ces raisons, les propriétés de TiO_2 sous sa forme cristallisée (rutile ou anatase) ne sont pas isotropes, comme l'indice de réfraction n (Tableau 1).

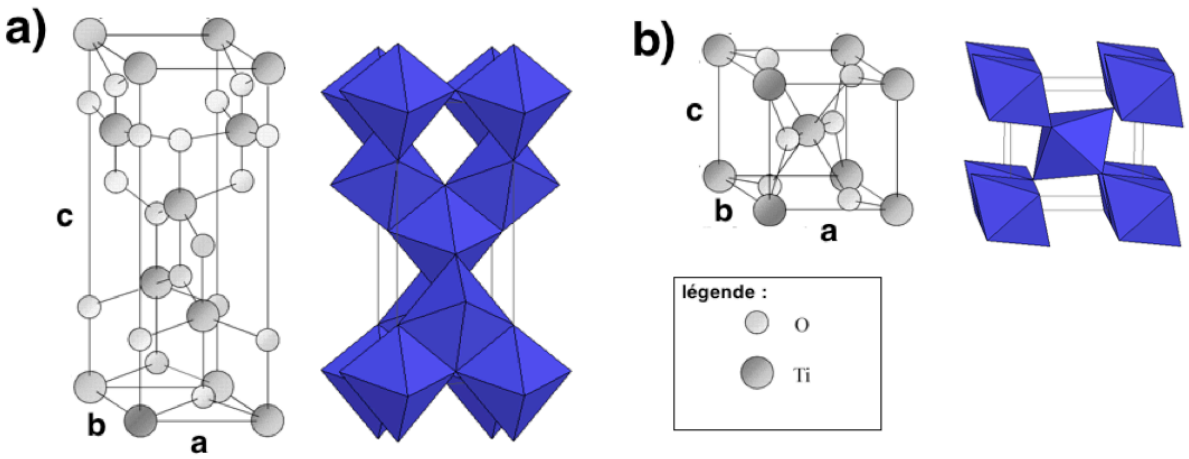


Figure 1 : Structures cristallographiques du dioxyde de titane : a) anatase et b) rutile [9]. Deux représentations sont utilisées : à gauche les mailles élémentaires et à droite l'empilement des octaèdres.

	TiO_2-Rutile	**TiO_2-Anatase**
Structure et paramètres de maille	Quadratique a = 4,594 Å c = 2,959 Å	Quadratique a = 3,784 Å c = 9,515 Å
Groupe d'espace	$P4_2/mnm$	$I4_1/amd$
Masse volumique	4,25 g.cm^{-3}	3,89 g.cm^{-3}
Bande interdite	3,0 eV	3,2 eV
Indice de réfraction (fonction de la direction dans le cristal)	n_c=2,9 ; $n_{a,b}$=2,6	n_c=2,5 ; $n_{a,b}$=2,6

Tableau 1 : Quelques caractéristiques des polymorphes anatase et rutile [6]

2.1.2. Anatase et rutile : aspects thermodynamiques

2.1.2.1. Stabilité en température

Parmi les deux polymorphes décrits précédemment, le rutile est thermodynamiquement le plus stable dans les conditions normales de température. En effet, considérons la réaction associée à la transformation de phase :

$$TiO_{2\,(anatase)} \leftrightharpoons TiO_{2\,(rutile)}$$

La variation d'enthalpie libre standard $\Delta G°$ de cette réaction à la température T s'écrit :

$$\Delta G°(T) = \Delta_f G°_{(rutile)}(T) - \Delta_f G°_{(antase)}(T) \qquad \text{(Eq 1)}$$

Or, d'après les expressions des enthalpies libres de formation $\Delta_f G°$ issues des tables JANAF, $\Delta_f G°_{(rutile)}(T) - \Delta_f G°_{(anatase)}(T) < 0$ pour $T > 300\,K$.

Malgré tout, dans la mesure où, à température ambiante et à pression standard, la cinétique de cette transformation est extrêmement faible, l'anatase est dans ces conditions considérée comme métastable. Ce changement de phase, s'il est observé, est irréversible et se produit généralement pour des températures de l'ordre de 800°C [10]. Cependant, dans la mesure où cette température de transition dépend fortement de la taille des grains et dans une moindre mesure des impuretés, il est généralement admis que le changement de phase peut s'opérer sur un large domaine de température : entre 400°C et 1200°C [11,12].

Notons également que pour des cristaux stœchiométriques, les plans les plus stables sont le (110) pour le rutile et le (101) pour l'anatase ; en effet, à ces plans sont associées les énergies de surfaces les plus faibles pour chacune des structures [6].

2.1.2.2. Effet de la taille des grains

Si, comme nous l'avions évoqué précédemment, le rutile est la forme stable du TiO_2 à température ambiante et sous la pression atmosphérique, les travaux de Zhang et Banfield [13,14] ont montré que l'anatase peut être stabilisée lorsque les cristaux ont une dimension inférieure à une taille critique de l'ordre de la dizaine de nanomètres. Ce renversement de

stabilité s'explique par une énergie de surface plus faible pour l'anatase (1.32 $J.m^{-2}$) que pour le rutile (1,91 $J.m^{-2}$) [14][2].

En effet, en considérant l'équilibre $TiO_{2\,(anatase)} \leftrightharpoons TiO_{2\,(rutile)}$, les auteurs ont pris en compte à température, pression, volume et quantité de matière constants l'ensemble des contributions énergétiques sur la variation d'enthalpie libre associée à la réaction. L'expression suivante est obtenue :

$$\Delta G(T) = \Delta_f G_R(T) - \Delta_f G_A(T) + S_R\gamma_R(T) - S_A\gamma_A(T) + \Delta P_R V_{m,R} - \Delta P_A V_{m,A} \qquad \text{(Eq 2)}$$

avec :

γ l'énergie de surface,

ΔP la surpression due aux contraintes de surface,

V_m le volume molaire,

S la surface molaire développée par les particules.

Les indices A et R renvoient respectivement à l'anatase et au rutile.

En faisant l'hypothèse de particules sphériques, S s'exprime selon :

$$S = 3\frac{V_m}{r} = 3\frac{M}{\rho r} \qquad \text{(Eq 3)}$$

où M est la masse molaire du TiO_2, ρ la masse volumique de la phase considérée et r le rayon de la particule.

La surpression ΔP est d'après la loi de Laplace telle que :

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{r} \qquad \text{(Eq 4)}$$

Dès lors, l'expression (Eq 2) devient :

$$\Delta G°(T) = \Delta_f G_R°(T) - \Delta_f G_A°(T) + 5\frac{M}{r}\left(\frac{\gamma_R(T)}{\rho_R} - \frac{\gamma_A(T)}{\rho_A}\right) \qquad \text{(Eq 5)}$$

À la limite de stabilité entre les deux phases : $\Delta G°(T) = 0$. De cette façon et avec les données thermodynamiques de la littérature, les auteurs ont pu conclure à la stabilité de la phase anatase pour des cristallites de rayon inférieur à 14 nm environ [14]. Ajoutons que Barnard et *al.* [15] ont à leur tour modélisé la stabilité des phases de TiO_2 en fonction de la taille des nanocristaux (Figure 2). Ainsi, l'anatase serait thermodynamiquement stable dans le vide pour des tailles de nanocristaux inférieures à 10 nm environ [15]. De plus, il a aussi été montré qu'en environnement humide (en prenant en compte l'adsorption de molécules d'eau à la surface du TiO_2), l'anatase était stable jusqu'à des dimensions de nanocristaux de l'ordre de 15 nm [15]. Cela est en accord avec les résultats de Zhang et Banfield.

[2] Les valeurs des énergies de surface sont données à la température de 298 K.

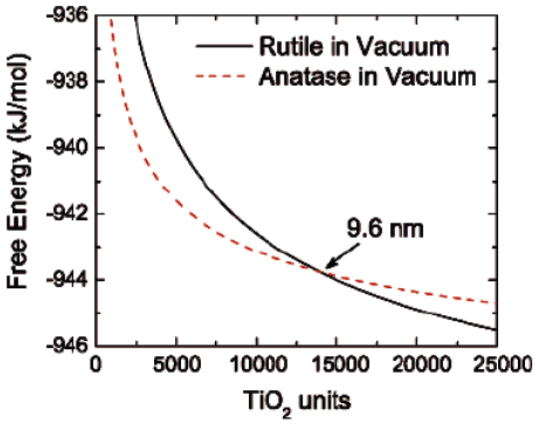


Figure 2 : Évolution de l'énergie libre en fonction de la dimension des cristaux [15].

Enfin, par un suivi par spectroscopie Raman et par diffraction des rayons X, Orendorz *et al.* ont démontré la stabilité à haute température de nano-cristaux d'anatase en mettant en évidence la transformation de phase $TiO_{2\,(anatase)} \rightarrow TiO_{2\,(rutile)}$ à environ 1000°C [16].

2.2. Propriétés photocatalytiques du TiO_2

Le dépôt d'une couche mince de TiO_2 permet, de par ses propriétés photocatalytiques, de fonctionnaliser une surface en lui conférant notamment un caractère autonettoyant, c'est-à-dire la possibilité pour le matériau de dégrader certaines espèces en contact avec ce dernier, et ce, dans des conditions particulières. L'objet de cette section est donc d'apporter des éléments de compréhension sur ce phénomène, mais aussi de comprendre quels sont les facteurs pouvant affecter l'efficacité photocatalytique du matériau.

2.2.1. Définition et rappel historique

Le terme photocatalyse ou plus précisément photocatalyse hétérogène renvoie à l'action d'un photocatalyseur (généralement un semi-conducteur) préalablement activé par un photon. Une définition de la photocatalyse issue de la littérature renvoie à « une réaction catalytique impliquant la production d'un catalyseur par absorption de lumière » [17]. Cet effet trouve son intérêt dans la catalyse de réactions d'oxydo-réduction thermodynamiquement favorables.

Historiquement, c'est au début des années 1930 que la communauté scientifique commence à s'intéresser à l'effet photocatalytique[3] en étudiant particulièrement la décoloration de pigments sous irradiation en présence de dioxyde de titane [18]. En 1956, le terme « photocatalyse » est introduit et les publications d'alors portent majoritairement sur l'étude de la dégradation par oxydation de solvants organiques sous rayonnement UV et en présence de dioxyde de titane [19]. D'autres matériaux sont aussi étudiés dans ce domaine, par exemple, les britanniques Barry et Stone en 1960 s'intéressent à l'étude de l'adsorption de O_2

[3] A cette époque, c'est le terme « photosensibilisation » (ang. : *photosensitization*) qui est utilisé.

sur ZnO puis à l'oxydation photocatalytique de CO sur ce même oxyde. Ce n'est qu'à partir des années 1970 que les études sur le phénomène de la photocatalyse par le dioxyde de titane se sont multipliées de manière exponentielle [20,21,22,23]. Ce vif intérêt de la part de la communauté scientifique pour la photocatalyse n'est sans doute pas étranger à la retentissante publication des japonais A. Fujishima et K. Honda dans la revue *Nature,* relative à la synthèse de dihydrogène par photo-électrolyse de l'eau [24]. C'est d'ailleurs en hommage à ces deux chercheurs que ce phénomène photo-électrochimique portera par la suite le nom d'effet Honda-Fujishima.

2.2.2. Principe général

2.2.2.1. Action du photocatalyseur

La première étape du phénomène de photocatalyse consiste en l'absorption par un photocatalyseur (semi-conducteur) d'un rayonnement lumineux dont l'énergie est nécessairement supérieure ou égale à la différence d'énergie des bandes de conduction et de valence de ce dernier (bande interdite (E_g), en anglais *band gap*). Soit :

$$h\nu \geq E_{BC} - E_{BV} = E_g \qquad \text{(Eq 6)}$$

ou encore :

$$h\frac{c}{\lambda} \geq E_g \qquad \text{(Eq 7)}$$

formules dans lesquelles ν et λ sont respectivement la fréquence et la longueur d'onde du rayonnement potentiellement absorbé, h la constante de Planck, c la vitesse de propagation de la lumière dans le vide et E_{BC} et E_{BV} les positions respectives en énergie de la bande de conduction et de la bande de valence dans la théorie des bandes.

Ainsi, plus la bande interdite du semi-conducteur est élevée, plus l'énergie (ou la fréquence) des photons nécessaires à son activation est élevée. Il paraît donc particulièrement judicieux de choisir un semi-conducteur dont la bande interdite est plutôt faible dans la mesure où sur terre, le domaine spectral solaire de haute énergie (UV) ne représente que 4% du spectre total reçu.

À titre d'exemple, pour le dioxyde de titane (anatase) la longueur d'onde maximale d'un photon capable d'être absorbé de manière radiative est de 388 nm (correspondant à une énergie de 3,2 eV).

L'absorption d'un photon répondant à la condition énoncée en (Eq 6) ou (Eq 7) peut donner lieu au sein du matériau et à l'échelle nanométrique à la création d'une paire électron-trou (ou exciton). Dès lors, d'un point de vue énergétique, l'électron (e^-) se situe dans la bande de conduction et le trou (h^+) dans la bande de valence. Les paires ainsi créées peuvent alors migrer vers la surface du matériau. Il est supposé ici qu'un donneur (D) et un accepteur (A) d'électron sont adsorbés à la surface du photocatalyseur. Après piégeage des porteurs de charge en surface – et si ces derniers ne se sont pas recombinés en volume, de

façon radiative ou non, un transfert de charge peut se produire pour donner lieu à l'oxydation de D et à la réduction de A. Ce mécanisme peut se formaliser de la façon suivante :

1. $SC \xrightarrow{h\nu} SC + (e^-_{BC} + h^+_{BV})$
2. $\rightsquigarrow$ diffusion et piégeage en surface des e^- et h^+
3. $A^* + e^-_{piégé,BC} \rightarrow {}^\circ A^{*-}$ (A adsorbé est réduit)
4. $D^* + h^+_{piégé,BV} \rightarrow {}^\circ D^{*+}$ (D adsorbé est oxydé)

«X*» indique que l'espèce X est adsorbée sur le semi-conducteur (SC).

En résumé, un bon photocatalyseur doit être capable (entre autres conditions), non seulement d'absorber un photon permettant la création d'un exciton mais aussi d'adsorber efficacement des espèces réactives. Ces espèces réactives sont, de façon générale, le polluant (typiquement organique), le dioxygène, l'eau ainsi que les sous-produits de réaction.

2.2.2.2. Réactions d'oxydo-réduction et diagramme de bandes

Si la largeur de la bande interdite (E_g) est une propriété à ne pas négliger dans le choix du semi-conducteur photocatalyseur, des considérations thermodynamiques sont également à prendre en compte. En effet, pour qu'une réaction de réduction ait lieu (étape 3 du mécanisme présenté au paragraphe précédent), il est obligatoire que le potentiel redox du couple en question (E_{red}) soit supérieur au potentiel de la bande de conduction (E_{BC}), soit :

$$E_{red} > E_{BC} \qquad \text{(Eq 8)}$$

Par un raisonnement similaire, la condition *sine qua non* pour une réaction d'oxydation (étape 4 du mécanisme) s'exprime selon :

$$E_{ox} < E_{BV} \qquad \text{(Eq 9)}$$

Il faut noter que les potentiels E_{BC} et E_{BV} varient en solution aqueuse en fonction du pH de -0,059 V par unité pH (à 298 K, pour TiO_2), comme explicité dans l'article de revue de Fujishima *et al.* [25].

Il est couramment admis que le polymorphe de type anatase possède une activité photocatalytique plus élevée que le rutile [26]. De prime abord, cela peut paraître paradoxal dans la mesure où la largeur de bande interdite de l'anatase est plus élevée que celle du rutile ; par conséquent le domaine spectral d'absorption pour l'anatase est plus faible et décalé vers les rayonnements UV plus énergétiques par rapport au rutile. La Figure 3 montre en particulier la position des bandes en solution aqueuse à pH=7, pour le dioxyde de titane sous ses formes allotropiques rutile et anatase. Au vu des positions de la BC pour ces deux formes ($E_{BC(anatase)}>E_{BC(rutile)}$ sur l'échelle des énergies par rapport au niveau du vide[4]), l'anatase possède un pouvoir réducteur plus élevé que le rutile car les potentiels d'oxydo-réduction des porteurs de charge évoluent de manière opposée au niveau d'énergie des

[4] Le niveau d'énergie du vide s'entend comme l'énergie d'un électron extrait de l'atome, c'est-à-dire libre dans un vide supposé parfait.

bandes. Par conséquent, il s'agit d'une des raisons pour lesquelles l'anatase possède une activité photocatalytique plus importante que le rutile [27].

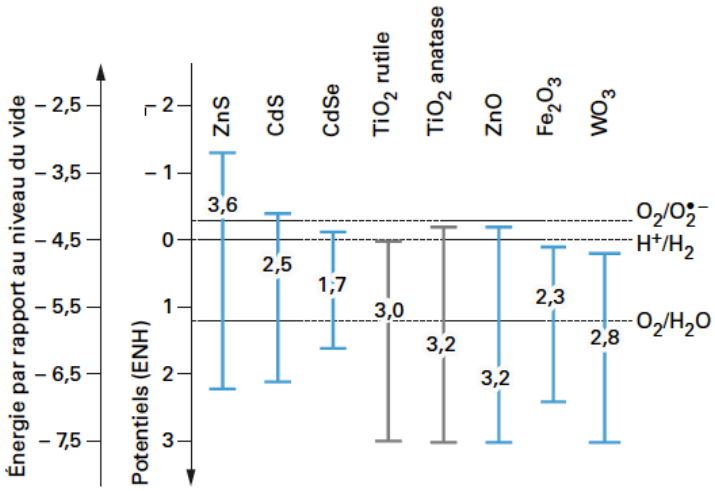


Figure 3 : Position des bandes interdites de quelques photocatalyseurs par rapport aux potentiels rédox de l'eau et du dioxygène (solution aqueuse, pH=7) [28]

2.2.2.3. Application à la dégradation de molécules organiques

En photocatalyse hétérogène (et en général pour tout processus réactif en phase hétérogène) le mécanisme de décomposition d'un polluant peut être scindé en cinq étapes, en atmosphère humide ou en phase aqueuse oxygénée [29] :

1. Transport des espèces réactives (O_2, H_2O, polluant(s)...) dans la phase fluide jusqu'au photocatalyseur ;
2. Adsorption des réactifs en surface du photocatalyseur ;
3. Réactions chimiques (rédox) entre électrons, trous piégés en surface du photocatalyseur et espèces réactives et / ou intermédiaires réactionnels formés adsorbés ;
4. Désorption des produits réactionnels ;
5. Transport des produits réactionnels dans la phase fluide.

Dans cette sous-section, nous nous intéressons particulièrement à l'étape 3, l'étape réactionnelle.

La décomposition de molécules organiques ne peut être efficace que par l'action d'espèces très réactives, à fort caractère oxydant. Or, il est désormais largement admis que le radical HO° joue un rôle prépondérant dans les processus de dégradation photocatalytiques [1,30,31,32]. En effet, HO° possède un très fort pouvoir oxydant au vu du potentiel standard du couple (HO°, H^+/H_2O), égal à 2,73 V par rapport à l'électrode normale à hydrogène. En atmosphère humide ou en solution aqueuse contenant de l'oxygène dissous, le radical HO° peut notamment être formé soit à partir de l'oxydation de H_2O par un trou piégé en surface, comme le montre la Figure 4.

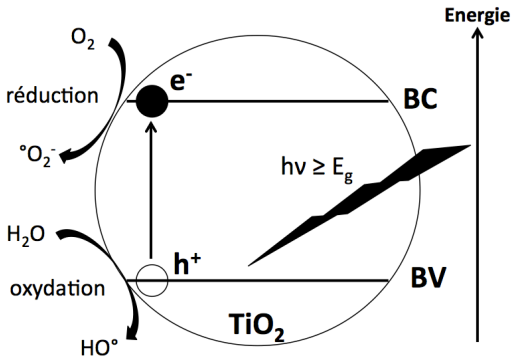


Figure 4 : Représentation simplifiée du diagramme de bandes de TiO_2 sous l'action d'un photon d'énergie supérieure à la bande interdite. Une paire électron-trou est créée, donnant lieu à des réactions d'oxydation et de réduction (ici, en milieu humide, oxygéné).

Dès lors qu'une molécule organique (notée R-H, où R est une chaîne carbonée) est adsorbée sur la surface du photocatalyseur, des réactions d'oxydation avec le radical HO° sont possibles :

$$R - H + HO° \rightarrow R° + H_2O \qquad \text{(R. 1)}$$

Si le temps d'exposition du composé organique et de ses dérivés (sous-produits) est suffisamment long, une minéralisation complète du composé organique R en dioxyde de carbone se produit [30] :

$$\text{R} \xrightarrow{TiO_2/h\nu+O_2,H_2O} \text{intermédiaires carbonés} \longrightarrow x\ CO_2 + y\ H_2O \qquad \text{(R. 2)}$$

2.3. Relations entre activité photocatalytique et structure / microstructure du TiO_2

Cette partie a pour objectif de montrer dans quelle mesure la mise en forme du matériau influe sur son activité photocatalytique. En particulier, seront abordés les effets de la structure cristalline du matériau et de sa morphologie ou microstructure. Enfin, une voie d'amélioration de ces propriétés sera évoquée, celle-ci consistant en l'adjonction de silice au dioxyde de titane lors de l'élaboration du photocatalyseur.

2.3.1. Influence de la cristallographie du TiO_2

2.3.1.1. Anatase ou rutile ?

Afin d'obtenir de bonnes propriétés photocatalytiques, il apparaît qu'une bonne cristallinité du TiO_2 est nécessaire, dans la mesure où le dioxyde de titane amorphe possède une activité photocatalytique négligeable, voire nulle [33]. Précédemment, nous avons évoqué le fait que, comme cela a largement été observé, l'anatase possède une activité photocatalytique supérieure à celui du rutile. Pour autant, la position des bandes de conduction et de valence des deux polymorphes sur l'échelle des potentiels standard de d'oxydo-réduction montre

qu'anatase et rutile sont capables de former les radicaux HO° à partir de H_2O. En fait, des mesures par photoconductivité résolues en temps menées par Colbeau-Justin *et al.* [34] montrent que la durée de vie des porteurs de charges dans l'anatase est plus élevée que dans le rutile. Par conséquent, dans le cas de l'anatase, cela se traduit par une plus grande densité d'électrons et trous piégés en surface, favorisant l'activité photocatalytique de ce polymorphe [34,35]. Plus récemment, Luttrell *et al.* [36] ont mis en évidence que pour l'anatase, les porteurs de charge prenant effectivement part aux processus photocatalytiques peuvent être initialement formés jusqu'à 5 nm de profondeur, contre seulement 2 nm pour le rutile.

Si en photocatalyse la supériorité de l'anatase est quasiment toujours vérifiée lorsque ces phases ne sont pas mélangées, il s'est avéré qu'un mélange anatase – rutile possède des propriétés photocatalytiques supérieures à celles de l'anatase seule [37,38]. En effet, Ohno *et al.* [37] ont mis en évidence un effet synergique entre la phase anatase et la phase rutile d'une poudre de TiO_2 Degussa P-25 pour l'oxydation photocatalytique du naphtalène. Précisons que cette poudre commerciale est la plus utilisée industriellement pour des applications liées à la photocatalyse et son activité photocatalytique est bien souvent considérée comme une référence dans la littérature. Elle contient un mélange de grains anatase et rutile nanométriques, dans des proportions d'environ 80 % – 20 %. L'étude menée par Wu *et al.* [39] montre que l'effet synergique pour l'oxydation de l'hexane est maximum lorsque le ratio anatase / rutile dans la poudre de TiO_2 est de 85 % - 15 %. De plus, en étudiant diverses façon de mélanger les poudres, les auteurs mettent en évidence l'importance du contact entre les grains d'anatase et de rutile : plus le contact intergranulaire est intime, meilleure est l'activité photocatalytique. Très récemment, en 2015, Kaplan *et al.* [40] confirment l'amélioration des propriétés photocatalytiques de l'anatase par l'adjonction d'une faible quantité de rutile (3 %). Les auteurs proposent dans cette étude que dans un agglomérat de TiO_2, les radicaux HO° préalablement formés à la surface d'un grain d'anatase vont pouvoir être transférés à un grain de rutile en contact avec ce dernier. Les grains de rutile agissent donc comme des « puits » à radicaux HO°. Dans la mesure où de nouveaux site d'adsorption sont libérés en surface des grains d'anatase, il en résulte que globalement la surface du photocatalyseur est plus densément peuplée en HO° et donc, plus réactive. D'autre part, Zhang *et al.* suggèrent que la jonction anatase / rutile pourrait promouvoir le transfert des électrons photo-générés de l'anatase vers le rutile [41]. Cela aurait donc pour conséquence d'augmenter la réactivité de la surface des grains de rutile. Dans le domaine des couches minces, l'activité photocatalytique à la lumière naturelle peut également être augmentée grâce à la maîtrise du ratio anatase / rutile par traitements thermiques post-dépôt. D'après les auteurs, le ratio peut influencer à la baisse la largeur de bande interdite du matériau et ce, de manière significative (pour 33% de rutile dans la couche) [42].

2.3.1.2. Importance de l'orientation des cristaux

L'activité photocatalytique du matériau TiO_2 ne dépend pas seulement de sa composition polymorphique, mais aussi des propriétés physico-chimiques des surfaces cristallines exposées au milieu extérieur. Dans cette sous-section, ne seront considérés que les cristaux de TiO_2 anatase, puisqu'il s'agit du polymorphe le plus photoactif. La question est ici de savoir quelles sont les facettes des cristaux d'anatase ayant les plus grandes propriétés photocatalytiques. Les propriétés de trois facettes de l'anatase ont été principalement étudiées dans la littérature : il s'agit des {010}, {101} et {001}.

En première approche, il est couramment admis que les facettes possédant un grand pourcentage d'atomes de titane sous-coordinés (5 par exemple, noté généralement Ti_{5c}) sont plus réactives. Il s'agit aussi généralement des facettes à haute énergie. En effet, ces dernières offrent d'excellents sites d'adsorption chimique pour les groupements hydroxyles. C'est pourquoi les facettes {010} et {001} sont *a priori* privilégiées aux {101} dans la mesure où elles possèdent 100% de Ti_{5c} en surface contre 50% pour {101} [43]. D'autre part, les propriétés électroniques de chacune des facettes doivent aussi être considérées. En effet, Pan *et al.* montrent que les cristaux exposant majoritairement les facettes {010} possèdent une plus grande photoréactivité que les autres cristaux aux facettes prédominantes {101} et {001}. Cette tendance est attribuée au fait que la bande de conduction relative à la facette {010} est plus élevée en énergie que celle de la facette {001}, comme le montre la Figure 5. Il en résulte donc, que conformément à ce qui a été évoqué dans la section précédente, les propriétés chimiques de réduction de la facette {010} sont supérieures à celles de {001} [44]. Notons par ailleurs que les propriétés de réduction de {101} sont au moins équivalentes à celles de {010} au vu de la position des bandes de conduction des deux facettes.

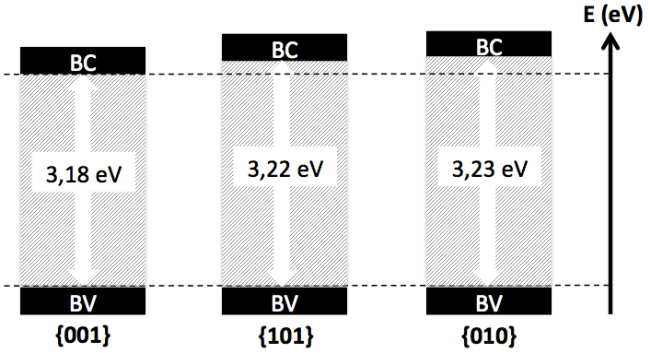


Figure 5 : Énergies de bandes interdites et position des bandes de valence (BV) et de conduction (BC) des facettes {001}, {101} et {010} de TiO_2 (anatase), d'après [44].

Des études comme celles de Roy *et al.* [45] ou Tachikawa *et al.* [46] montrent que les cristaux exposant dans un ratio équivalent à la fois une facette de haute énergie comme {001} et la facette {101} de basse énergie ont des propriétés photoréactives améliorées. Une des raisons avancées est la diminution du taux de recombinaison des porteurs de charges dans les cristaux : les électrons et les trous sont préférentiellement dirigés vers les facettes

{101} et {001}, respectivement. Par conséquent les faces {101} et {001} possèdent deux caractères chimiques distincts : la première est plutôt réductrice et la deuxième plutôt oxydante [47].

En conclusion, il semble donc préférable, pour des applications photocatalytiques, qu'à la fois une facette de haute énergie comme {001} (ou {010}) et la facette de plus basse énergie {101} soient exposées au milieu extérieur et ce, dans des proportions environ équivalentes.

2.3.2. Influence de la morphologie ou microstructure de la couche de TiO_2

Un des plus importants facteurs influençant l'activité chimique d'un photocatalyseur est le nombre de sites actifs, garantissant la bonne adsorption des espèces réactives en surface. Cette densité de sites actifs d'adsorption dépend évidemment et avant tout, de la surface spécifique développée par le matériau et/ou de sa porosité ouverte. L'optimisation de la surface spécifique du TiO_2 en couche mince peut être appréhendée de différentes façons, en fonction du procédé utilisé. Pour ce faire, il peut être possible de contrôler par exemple la rugosité de surface (*e.g.* [48,49]), la porosité ouverte [50,51] ou la mésoporosité [52], ou bien de nanostructurer le matériau [53]. De telles nanostructures peuvent être réalisées sous forme de nano-sphères [54], de nano-fils [55,56] ou de « nano-dômes » [57], pour ne citer que ces exemples.

Eufinger *et al.* [50] montrent que l'activité photocatalytique augmente avec la porosité ouverte de la couche de TiO_2 (obtenue par pulvérisation magnétron). Les paramètres de dépôt permettent de contrôler l'espacement intercolonnaire. D'après une estimation des auteurs, lorsque cet espacement atteint 7 nm (*i.e.* porosité de 20 % env.), les pores sont suffisamment ouverts pour participer à l'amélioration de l'activité photocatalytique de la couche (voir Figure 6, (1)). Il est à noter cependant que l'espacement minimum à partir duquel les propriétés photocatalytiques sont améliorées dépend fortement de la molécule à dégrader et plus précisément de la taille de sa chaîne carbonée [50]. Zywitzki *et al.* [58] ont travaillé à maximiser la rugosité de leurs couches de TiO_2 (obtenues par pulvérisation magnétron réactive ; voir Figure 6, (2)). Les auteurs montrent une corrélation directe entre la rugosité arithmétique moyenne (Ra) et la cinétique de décomposition photocatalytique. En effet, entre la couche la plus lisse (Ra = 1 nm) et la plus rugueuse (Ra = 8 nm), l'activité photocatalytique, telle que mesurée est multipliée par 6.

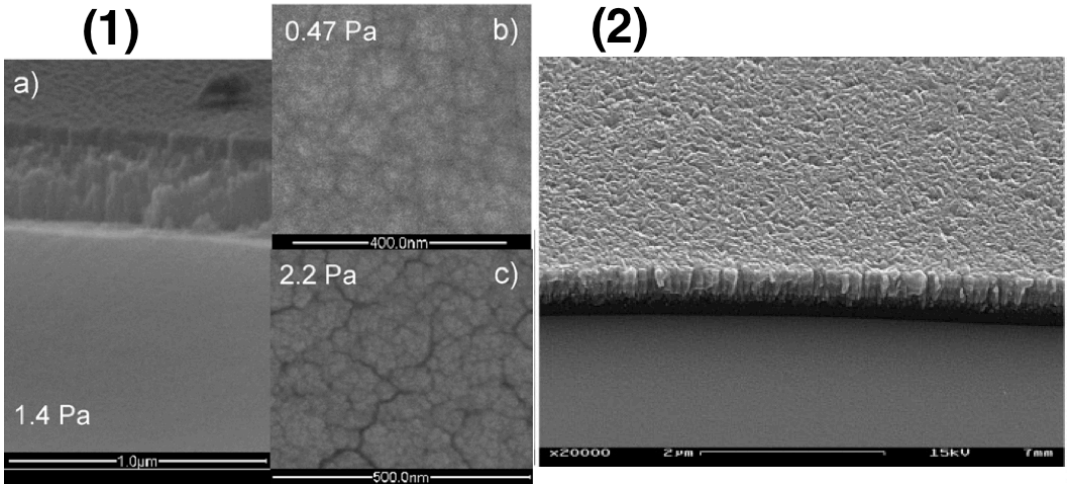


Figure 6 : Micrographies obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB) de couches minces de TiO_2 à morphologie colonnaire pour applications photocatalytiques. (1) Optimisation de la porosité ouverte intercolonnaire (pulvérisation magnétron DC, effet de la pression totale du réacteur) [50] ; (2) Optimisation de la rugosité arithmétique moyenne (Ra) (pulvérisation magnétron réactive) [58].

La surface spécifique du photocatalyseur peut aussi être considérablement augmentée par une nanostructuration du TiO_2. En particulier, Wu *et al.* [55] montrent que les nano-fils de TiO_2 anatase synthétisés par voie solvo-thermale (Figure 7a) possèdent une activité photocatalytique au moins comparable à la poudre Degussa P-25, pour une masse comparable. De plus, outre la surface spécifique, un autre avantage de la structure nano-fil pourrait résulter de la meilleure mobilité des porteurs de charge dans le matériau [59]. Grandcolas *et al.* [57] donnent un autre exemple de nanostructuration, cette fois sous forme de nano-dômes de TiO_2 anatase adhérant sur un wafer de silicium (Figure 7b). Les propriétés photocatalytiques des surfaces ainsi mises en forme ont été déterminées et corrélées avec leur rugosité, cette dernière dépendant directement du diamètre des dômes. Sans surprise, de même que précédemment, l'activité photocatalytique augmente de manière significative avec la rugosité et la surface spécifique.

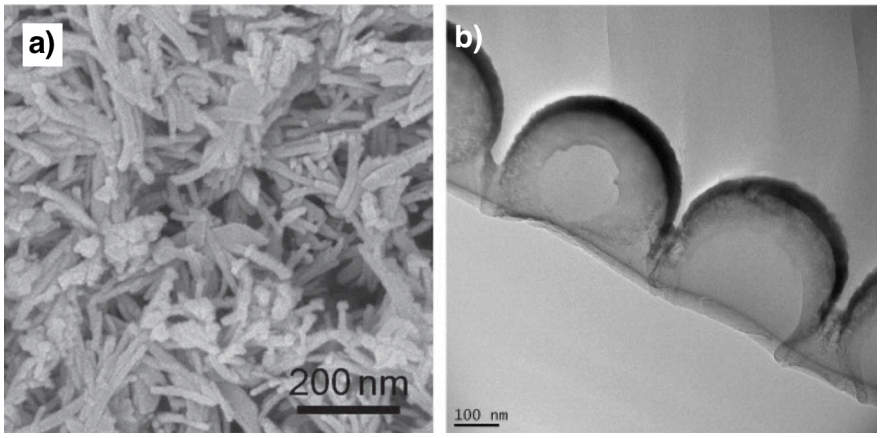


Figure 7 : Exemples de nanostructures de TiO_2 : a) nano-fils d'anatase (micrographie MEB) [55] et b) "nano-dômes" creux d'anatase après calcination (micrographie MET, travaux de Grandcolas *et al.* [57])

2.4. Voie d'amélioration des propriétés photocatalytiques : systèmes mixtes TiO_2 / SiO_2

Parmi les voies d'amélioration envisagées, celles impliquant un dopage de la matrice de TiO_2 ont été largement étudiées. Cette solution permet en effet d'étendre le domaine spectral de photoactivité dans le visible et d'augmenter ainsi l'efficacité du photocatalyseur à la lumière naturelle. Sans être exhaustif, deux types de dopage sont possibles : le dopage métallique par des métaux de transition (par exemple, Ag [60], Pt [61,62], Fe [63,64,65]...) ou le dopage avec des non-métaux comme l'azote [66,67,68,69], le soufre [70,71] ou le fluor [72]... Une deuxième voie d'amélioration envisagée est le mélange d'un oxyde avec le dioxyde de titane. La littérature est effectivement riche de publications reportant la synthèse de matériaux mixtes nanocomposites par le mélange d'un matériau possédant des propriétés photocatalytiques avérées au TiO_2. À titre d'exemple, les systèmes ZnO/TiO_2 [73,74], CdS/TiO_2 [75] ou SnO_2/TiO_2 [76,77] peuvent être cités. La synthèse de systèmes TiO_2/SiO_2 semble toutefois plus originale, dans la mesure où la silice ne possède pas de propriétés photocatalytiques. Pour autant, depuis le milieu des années 1990, de nombreuses études reportent que l'ajout de silice au TiO_2 en améliore son caractère autonettoyant [78,79,80,81]. En supposant que TiO_2 soit cristallisé (sous sa forme anatase, de préférence), les propriétés photocatalytiques de l'oxyde mixte dépendent alors principalement du ratio Si : Ti (ou SiO_2 : TiO_2).

Ce paragraphe a pour but d'apporter des éléments de compréhension sur l'effet *a priori* bénéfique de la silice, à la lumière des résultats publiés dans la littérature.

2.4.1. Rôle de la silice

Doolin *et al.* [82] montrent, en accord avec les travaux d'Imamura *et al.* [83] que la surface de l'oxyde mixte TiO_2/SiO_2 possède des sites acides de type Brønsted bien que SiO_2 ne possède aucun site acide et TiO_2 des sites acides de type Lewis. Les auteurs établissent en outre que l'acidité de ces surfaces serait due à la présence de liaisons Si-O-Ti dans le matériau. Notons cependant que le caractère acide de Brønsted de telles surfaces sera réfuté par Notari *et al.*, ces derniers stipulant que seule la propriété acide de Lewis peut être retenue [84] ; cela sera vérifié plus tard par Lu *et al.* [85]. Une décennie plus tard, Guan *et al.* [86] montrent que bien que leur matériau mixte soit majoritairement nanocomposite au sens strict, c'est-à-dire composé de deux phases distinctes : SiO_2 et TiO_2, des liaisons Si-O-Ti peuvent malgré tout se former à l'interface. L'acidité de surface provoquée par ce type de liaisons est décrite comme du type Lewis et génère par conséquent davantage de groupements hydroxyles, tant en volume qu'en surface, améliorant ainsi le caractère hydrophile du matériau. Le mécanisme d'adsorption de l'eau sur de telles surfaces est présenté en Figure 8. En surface, ces groupements hydroxyles sont fortement liés au photocatalyseur et son caractère hydrophile, voire superhydrophile, est alors établi de manière durable.

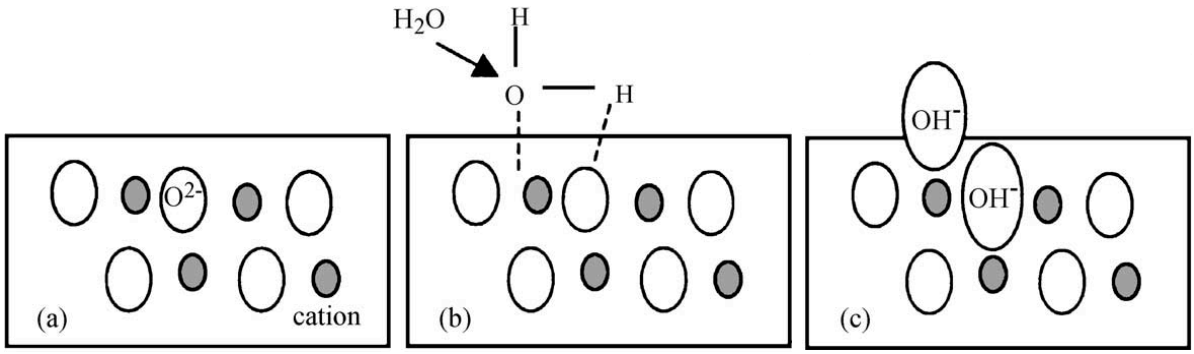


Figure 8 : Représentation schématique de l'adsorption d'eau à la surface acide (type Lewis) d'un dépôt mixte silice - dioxyde de titane : représentation de a) la surface initiale de l'oxyde, b) l'adsorption dissociative d'une molécule d'eau, c) la surface finale de l'oxyde [87].

À titre d'exemple, un optimum d'hydrophilie est obtenu par l'ajout d'environ 40 $\%_{mol.}$ de SiO_2. Dans une étude postérieure, le même auteur souligne la synergie entre photocatalyse et hydrophilie : l'action mutuelle de ces deux propriétés contribue à maintenir l'effet auto-nettoyant. Un optimum d'activité photocatalytique est obtenu pour un taux de 20 $\%_{mol.}$ de SiO_2 [87]. Lors de ses travaux, M. Houmard montre que la persistance du caractère hydrophile des couches de TiO_2/SiO_2 joue un rôle primordial concernant l'auto-nettoyabilité du matériau [88].

Le rôle de l'ajout de silice au dioxyde de titane ne se limite pas à augmenter l'acidité de surface du photocatalyseur. En effet, des études ont montré que, notamment pour des couches minces obtenues par voie liquide (sol-gel, synthèse hydrothermale...), la silice permet d'augmenter également la surface spécifique du matériau [89,90,91,92]. Un autre avantage de la silice peut être aussi lié à l'amélioration de l'adsorptivité de certaines molécules contaminantes sur le photocatalyseur [93,94,95].

La silice peut aussi jouer le rôle de stabilisateur pour les grains de TiO_2 lors d'un traitement à haute température. En effet, lorsque le procédé de synthèse fait appel à un traitement thermique post-dépôt comme le sol-gel, lors de ce traitement, la silice entourant les grains de TiO_2 bloque leur croissance et empêche leur frittage. Resende *et al.* montrent que la surface spécifique du matériau mixte peut être maintenue quasi-constante à des températures aussi élevées que 800°C, contrairement aux échantillons ne comportant que du TiO_2. Ces derniers voient en effet leur surface spécifique chuter d'environ 40% entre ceux obtenus tels quels (température de synthèse de 90°C) et ceux recuits à 800°C [96]. Cela démontre l'effet stabilisateur d'un ajout de silice d'un point de vue microstructural, même en quantité très modérée. Cet ajout de silice a aussi généralement pour conséquence de décaler vers les hautes températures les transitions de phase amorphe – anatase et anatase – rutile [97]. La taille des grains cristallisés de TiO_2 peut donc être confinée à 10 nm même après calcination à 600°C, alors que le TiO_2 (anatase) seul, traité à une telle température, serait plutôt constitué de grains de plus de 20 nm [97]. La conséquence sur l'activité photocatalytique du matériau est alors bénéfique dans la mesure où la surface spécifique

développée par les grains de TiO_2 reste plus élevée en présence de silice que dans le cas de dioxyde de titane pur ; de plus, la présence de la phase anatase – la plus active d'un point de vue photocatalytique – est très largement majoritaire (voire exclusive) devant la phase rutile [95].

2.4.2. Limitations de SiO_2

Si la silice semble apporter des effets bénéfiques à l'activité photocatalytique du dioxyde de titane, certains auteurs reportent néanmoins des exceptions à cette règle. Premièrement, bien qu'une petite taille des grains (de l'ordre de la dizaine de nanomètres, par exemple) favorise le développement de grandes surfaces spécifiques (à la condition toutefois que les grains soient suffisamment dispersés), lorsque ceux-ci atteignent des dimensions inférieures à 6 nm l'activité photocatalytique des grains diminue fortement [98]. Les auteurs suggèrent que cet effet serait dû aux recombinaisons électrons-trous, très rapides pour de telles dimensions. Il y aurait donc un compromis entre l'avantage d'une grande surface spécifique et l'inconvénient des recombinaisons des porteurs de charge pour des particules dont la taille avoisinerait la dizaine de nanomètres [98]. L'autre inconvénient de particules de taille inférieure à 5 nm est l'effet de confinement quantique, se traduisant par l'élargissement de la bande interdite du semiconducteur [94,99,100,101,102]. En effet, même si l'élargissement induit reste faible (+0,1 eV pour des particules de 3 nm par rapport au massif [99]), les propriétés photocatalytiques de telles particules à la lumière du soleil peuvent être considérablement réduites.

Nous venons d'évoquer, en outre, le fait que les liaisons Ti-O-Si contribuaient *in fine* à augmenter le caractère hydrophile des couches mixtes et par voie de conséquence, leurs propriétés photocatalytiques. Néanmoins, Gärtner *et al.* mettent en évidence une interaction électronique à l'interface entre TiO_2 et SiO_2 menant à l'élargissement de la bande interdite des couches composites (jusqu'à +0,24 eV, en fonction du ratio TiO_2 : SiO_2, par rapport à TiO_2 seul) [103]. Il est à noter que cet effet ne peut être attribué à un effet de confinement quantique, dans la mesure où le diamètre des grains de TiO_2 est supérieur à 15 nm [103]. Les mêmes auteurs montrent également que la bande de conduction du matériau subit un abaissement en énergie à mesure que le ratio en silice augmente dans le film, comme mis en évidence par la Figure 9. Ce phénomène a pour conséquence de diminuer le pouvoir réducteur du matériau, affectant ainsi particulièrement la réaction de réduction du dioxygène.

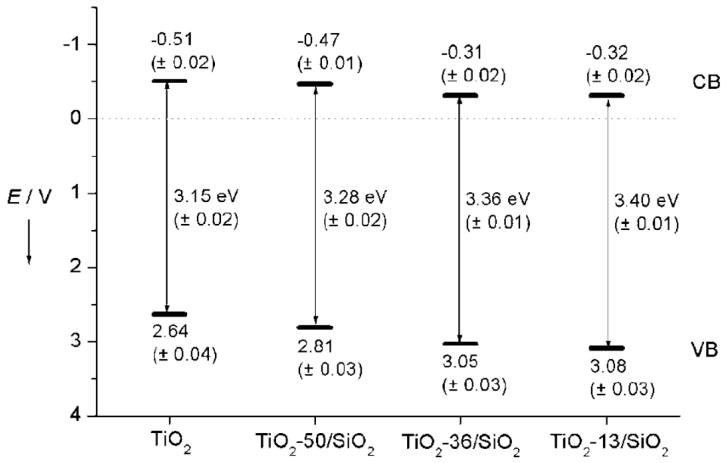


Figure 9 : Énergies de bande interdite et position des bandes de valence (VB) et de conduction (CB) à pH neutre, en fonction du ratio TiO_2 : SiO_2 (en masse) dans le matériau. Les valeurs sont données en volts (/ENH) [103].

Il semblerait aussi que les liaisons Ti-O-Si accélèreraient les recombinaisons des porteurs de charge (pour une durée inférieure à 40 ns, d'après Gärtner *et al.* [103]). En particulier, Puzenat et Pichat suggèrent que les atomes de titane impliqués dans les liaisons Ti-O-Si agissent comme des centres de piégeage des électrons en volume [104]. Leur transfert aux molécules de dioxygène adsorbées à la surface en est alors considérablement affecté.

Enfin, Bosc *et al.* montrent que leurs couches minces mixtes synthétisées par sol-gel voient leur activité photocatalytique diminuer à mesure que le ratio en SiO_2 augmente. Ceci en dépit d'une augmentation substantielle de la surface spécifique du matériau. L'explication proposée par les auteurs est que la silice occupant la surface du matériau, entrave l'action du TiO_2 en jouant le rôle de barrière de diffusion pour les porteurs de charge [105]. La silice peut cependant consolider le matériau en améliorant ses propriétés mécaniques (dureté, résistance à l'usure...) [105,106].

2.5. Bilan

Dans cette section, nous avons montré la nécessité d'un milieu humide et oxygéné afin que les processus photocatalytiques aient lieu de manière efficace. Sous l'action d'un rayonnement d'énergie suffisante une paire électron – trou est formée au sein du photocatalyseur ; les porteurs de charge peuvent alors diffuser jusqu'à la surface de ce dernier pour donner lieu à des réactions de réduction et/ou d'oxydation. Dès lors, des molécules organiques polluantes présentes dans le milieu sont majoritairement dégradées par l'action oxydante de radicaux HO° pouvant être produits par l'oxydation et la réduction de l'eau et du dioxygène, respectivement.

D'une manière générale, un bon photocatalyseur est une espèce semi-conductrice :

- possédant de bonnes propriétés oxydo-réductrices (d'un point de vue électronique, les bandes de conduction et de valence doivent donc se situer respectivement le plus haut et le plus bas possible en énergie) ;

- ayant une énergie de bande interdite la plus faible possible de façon à élargir le spectre des sources de rayonnement susceptibles d'engendrer les paires électron – trou et d'améliorer son efficacité quantique à la lumière naturelle. Ce point étant *a priori* incompatible avec l'énoncé précédent, un compromis doit être trouvé ;
- possédant de bonnes propriétés adsorbantes (pour l'eau, le dioxygène, le polluant et les sous-produits de réaction) ;
- ayant une grande surface spécifique ;
- possédant un caractère hydrophile afin de favoriser l'adsorption de l'eau. D'autre part, le caractère hydrophile va de pair avec l'auto-nettoyabilité du matériau.
- inerte chimiquement.

Plus particulièrement, le dioxyde de titane doit nécessairement être cristallisé et de préférence sous sa forme anatase, bien qu'un mélange anatase / rutile dans des proportions d'environ 70/30 peut augmenter son activité photocatalytique. En outre, un matériau nanocomposite par l'ajout d'une certaine quantité de SiO_2 à TiO_2 pourrait posséder des propriétés auto-nettoyantes accrues par comparaison au TiO_2 seul.

Dès lors, concernant le matériau TiO_2 et sa mise en forme, les différents points du « cahier des charges » ont été définis. Nous allons donc nous intéresser maintenant à son élaboration par voie plasma, sous forme de couche mince.

3. Le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma : un procédé d'élaboration de couches minces

3.1. Contexte

Les procédés d'élaboration du dioxyde de titane en couche mince sont nombreux et variés. Deux classes principales peuvent être distinguées. La première concerne les procédés par « voie liquide » ou « en solution » comme le sol-gel, la synthèse hydrothermale ou les dépôts électrochimiques. La seconde catégorie correspond aux procédés par « voie sèche », englobant notamment le dépôt physique en phase vapeur (PVD) et le dépôt chimique en phase vapeur (CVD), assisté par plasma (PECVD) ou non. Dans cette classe de procédés peuvent être ajoutés également le dépôt par ablation laser (PLD[5]) ou l'épitaxie par jet moléculaire (EJM ou MBE[6]). Parmi ces procédés, le sol-gel est très certainement le plus largement employé pour la synthèse de couches minces de dioxyde de titane, même si cette technique possède quelques inconvénients. À titre d'exemple, il est possible de citer le temps d'obtention du matériau, la présence d'impuretés (carbone ou chlore par exemple, qui sont variables en fonction du précurseur utilisé) [107] ou le recours à un traitement thermique

[5] PLD : angl. *Pulsed Laser Deposition.*
[6] MBE : angl. *Molecular Beam Epitaxy.*

post-dépôt. La Figure 10, compare le nombre de publications référencées par Scopus [108] entre les techniques de CVD et de sol-gel pour la synthèse de dioxyde de titane. Ainsi, ces dernières années : plus de dix fois plus d'articles concernent le TiO_2 obtenu par sol-gel (plusieurs centaines par an), à comparer au TiO_2 obtenu par les techniques de PECVD ou CVD qui ne représentent que quelques dizaines au plus par an. Pour autant le dépôt chimique en phase vapeur (assisté ou non par plasma) constitue sans aucun doute la technique appartenant à la catégorie « voie sèche » la plus utilisée à des fins de synthèse de couches minces de dioxyde de titane. C'est à celle-ci que nous allons nous intéresser dans les paragraphes suivants.

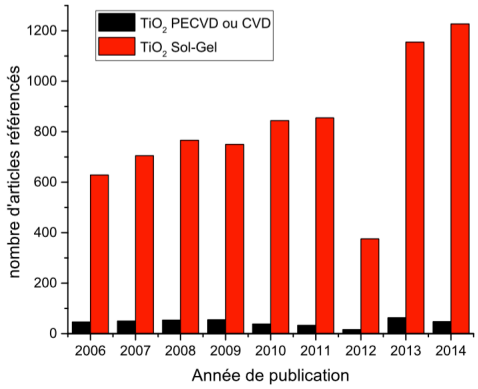


Figure 10 : Comparaison du nombre d'articles référencés par année sur Scopus, concernant le TiO_2 obtenu par voie sol-gel d'une part et par PECVD ou CVD d'autre part[7].

3.2. La CVD assistée par plasma (PECVD)

3.2.1. Principe général de la CVD

Le principe du dépôt chimique en phase vapeur repose sur une réaction chimique impliquant des composés (ou précurseurs) initialement à l'état gazeux, à la surface d'un substrat, pour former le matériau désiré, de nature polycristalline ou amorphe. Afin que cette réaction puisse se produire, c'est-à-dire qu'elle soit thermodynamiquement favorable, il est nécessaire de l'activer thermiquement, par chauffage du substrat. Les températures peuvent typiquement varier entre 500°C et 1000°C, selon la nature des précurseurs et du matériau à synthétiser.

Il est trivialement admis que le processus de dépôt s'effectue selon un mécanisme impliquant plusieurs étapes séquentielles, à savoir [109] :

1. Le transport (par diffusion ou convection) des espèces en phase gaz vers le substrat.
2. L'adsorption des espèces réactives sur le substrat.
3. La diffusion de ces espèces à la surface du substrat.

[7] Recherche par mots-clés dans le résumé, le titre ou les mots-clés. D'une part : TiO_2 ET (sol gel) ; d'autre part : TiO_2 ET (PECVD OU CVD).

4. La réaction chimique, menant à la germination de clusters. Ces derniers disposent d'une certaine mobilité en surface (dépendant de la température du substrat) et participent à la construction de la couche mince s'ils atteignent une dimension critique, leur garantissant une stabilité d'un point de vue thermodynamique.
5. La désorption des sous-produits de réaction gazeux.
6. Le transport de ces sous-produits dans la phase gazeuse.

La vitesse de croissance de la couche (v_d) dépend de l'étape cinétiquement limitante. Deux cas limites sont classiquement distingués. À haute température, les phénomènes de surface (adsorption/désorption des espèces et réaction) sont suffisamment rapides pour que l'étape limitante soit le transport des espèces réactives jusqu'à la surface du substrat. Sur la Figure 11, il s'agit du régime 1 dont la cinétique ne dépend, en fin de compte, que très peu de la température mais plutôt de la géométrie du dispositif de dépôt et de la quantité de précurseur dans le réacteur.

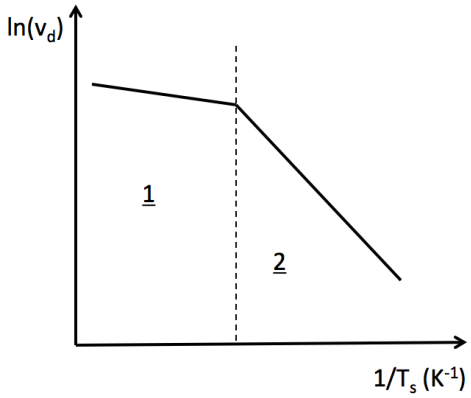


Figure 11 : Régimes de croissance d'un dépôt chimique en phase vapeur en fonction de la température du substrat T_s. 1 : régime diffusionnel et 2 : régime réactionnel.

À plus basse température, les processus diffusionnels sont plus rapides que ceux se déroulant en surface et le régime cinétique est donc régi par la réaction, noté régime 2 dans la Figure 11. Dans ce cas, la vitesse de croissance de la couche dépend fortement de la température, dans la mesure où elle suit une loi d'Arrhenius selon :

$$v_d = A.exp\left(-\frac{E_a}{RT_s}\right) \qquad \text{(Eq 10)}$$

où : A est une constante, E_a l'énergie d'activation globale des processus surfaciques, R la constante des gaz parfaits et T_s la température du substrat. Par conséquent, plus la température est faible, plus la cinétique de croissance du dépôt diminue.

3.2.2. Particularités de l'assistance d'un plasma

L'utilisation d'un plasma permet d'activer la réaction chimique de dépôt par la création d'espèces très réactives telles que des ions (atomiques ou moléculaires) ou des radicaux. Il est dès lors possible de s'affranchir de chauffer le substrat ou en tout cas, de le chauffer à des températures modérées. Par ailleurs, dans ce cas, le chauffage a bien souvent pour unique

but de contrôler certaines propriétés du dépôt (mécaniques, optiques...), sa microstructure et/ou sa cristallinité [110,111,112,113]. De plus, il peut être possible de contrôler l'énergie des espèces chargées du plasma impactant le substrat par polarisation de ce dernier par un générateur, le plus souvent alimenté en radiofréquences. Cela permet donc une maitrise plus large des propriétés ou de la structure de la couche [114,115,116]. Les procédés CVD assistés par plasma permettent en outre d'obtenir de grandes cinétiques de dépôts, pouvant atteindre jusqu'à la dizaine de nanomètres par seconde [117].

Qu'il s'agisse de systèmes PECVD à basse ou à haute pression, il est possible d'effectuer un dépôt en mode « direct » ou en mode « indirect ». Dans le premier cas, le substrat est dans une position telle qu'il est soumis au flux des espèces les plus réactives et notamment celles chargées (ions, électrons). En revanche, en mode indirect le substrat n'est pas soumis au plasma mais plutôt à la post-décharge, région dans laquelle la chimie du dépôt est majoritairement contrôlée par des espèces neutres ou radicalaires, à longue durée de vie. Il est généralement considéré que la maîtrise des propriétés du dépôt est plus aisée qu'en mode direct [118].

Les systèmes de dépôt plasma de couches minces sont très variés du fait des diverses sources d'énergie qui peuvent être utilisées et des différentes géométries des dispositifs possibles. Il est possible de les classer selon la catégorie fréquentielle de leur source d'alimentation : basses fréquences (BF), radiofréquences (RF) ou micro-ondes (MO) (voir Figure 12).

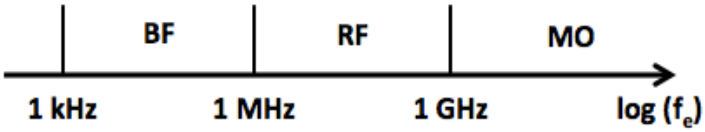


Figure 12 : Domaines fréquentiels : basses fréquences (BF), radiofréquences (RF) et micro-ondes (MO) en fonction de la fréquence d'excitation f_e de la source.

Les espèces activées (radicaux, ions...) ont majoritairement pour origine les collisions élastiques ou inélastiques électrons – lourds. Les collisions électrons – lourds et lourds – lourds peuvent donner lieu à un très grand nombre de réactions dans la phase plasma, comme celles listées dans le Tableau 2.

	Type de réaction	Équation
Électrons - lourds	Ionisation	$e+A \rightarrow A^{+}+ e$
	Excitation	$e+A \rightarrow A^{*}+ e$
	Dissociation	$e+AB \rightarrow e+A+B$
	Ionisation dissociative	$e+AB \rightarrow A^{-}+B$
	Recombinaison à 3 corps	$e+A^{+}+B \rightarrow A+B$
	Recombinaison radiative	$e+A^{+} \rightarrow A+h\nu$
Lourds - lourds	Échange de charge	$A^{+}+B \rightarrow A+B^{+}$
	Ionisation Penning	$A^{*}+B \rightarrow A+B^{+}+e$
	Ionisation par échange	$A^{+}+BC \rightarrow AB^{+}+C$
	Combinaison	$A+B \rightarrow AB$

Tableau 2 : Réactions de base dans les plasmas collisionnels.

Il en résulte que même si le mélange gaz/précurseur est simple (à 2 ou 3 espèces moléculaires différentes par exemple), la composition chimique de ces milieux est complexe de par la diversité des espèces potentiellement présentes. Par conséquent, dans le cas de plasmas à la pression atmosphérique où le réacteur peut être ouvert à l'air et dans lequel est injecté un précurseur organique complexe, il devient extrêmement difficile d'appréhender avec précision la chimie de ces plasmas.

3.2.3. Des plasmas à l'équilibre ou hors-équilibre thermodynamique local (ETL) ?

La notion d'équilibre thermodynamique local (ETL) traduit le fait que dans le milieu plasma considéré, toutes les espèces présentes (électrons, atomes, molécules) possèdent la même énergie ; le milieu peut donc localement être défini par une température unique T. Les lois relatives aux processus collisionnels caractéristiques d'un état d'équilibre sont celles de Maxwell, Boltzmann et Saha.

La loi de Maxwell définit la fonction de distribution des vitesses des particules. Soit dN le nombre de particules d'une espèce donnée dont la vitesse est comprise entre v et v+dv, à la température T :

$$\mathrm{dN} = N\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} exp\left(-\frac{1}{2}\frac{mv^2}{kT}\right)4\pi v^2 dv \qquad \text{(Eq 11)}$$

où m est la masse de la particule, k la constante de Boltzmann.

La loi de Boltzmann décrit les échanges entre l'énergie interne des atomes avec l'énergie cinétique des électrons et traduit l'équilibre entre une excitation et une désexcitation d'un atome X :

$$X_j + e \rightleftharpoons X_i + e \qquad \text{(R. 3)}$$

En supposant que le nombre de réactions d'excitation égale le nombre de réactions de désexcitation, la fonction de distribution des états atomiques obéit à l'équation de Boltzmann :

$$\frac{\mathrm{N}_i}{\mathrm{N}_j} = \frac{g_i}{g_j} exp\left(-\frac{E_i - E_j}{kT}\right) \qquad \text{(Eq 12)}$$

où N_i est la densité de population des atomes excités sur le niveau i, g_i le poids statistique du niveau i, E_i l'énergie du niveau i.

Enfin, l'équation de Saha traduit l'équilibre entre la production et la destruction d'électrons libres par ionisation ou recombinaison, soit :

$$X_j + e \rightleftharpoons X^+ + e + e \qquad \text{(R. 4)}$$

et littéralement :

$$\frac{\mathrm{N}_n}{N_+ N_e} = \frac{1}{2}\left[\frac{h^2}{2\pi m_e k T_e}\right]^{3/2} exp\left(\frac{E_+ - E_n}{kT}\right) \qquad \text{(Eq 13)}$$

où N_n, N_+ et N_e sont respectivement les densités d'atomes sur le niveau n, d'ions et d'électrons, m_e la masse de l'électron, E_+ et E_n les énergies du niveau fondamental de l'ion positif et du niveau n de l'atome.

Des écarts à l'ETL sont toutefois constatés pour les plasmas de dépôt. Ceux-ci sont généralement dus au fait que le transfert d'énergie cinétique électrons – « lourds » (atomes, ions) est peu efficace et incomplet, compte tenu de la faible masse des électrons et/ou des fréquences de collision trop peu élevées (cas des basses pressions).

En particulier, lorsqu'une source haute fréquence est utilisée, la fréquence d'excitation est telle que seuls les électrons subissent les variations du champ électrique ; à l'inverse, les « lourds » peuvent être considérés comme statiques vis-à-vis du champ. Cela est dû à la différence de masse considérable qui existe entre ions et électrons. Ce sont donc les électrons qui sont à l'origine de la décharge et l'entretiennent par collisions.

Ainsi, les plasmas produits en PECVD sont hors ETL, ce qui sous-entend qu'ils ne peuvent pas être décrits par une seule et unique température mais par au moins deux, une correspondant à la température des électrons et l'autre correspondant à celle des « lourds ». Soulignons également que la déviation par rapport à l'ETL peut avoir pour origine la présence de forts gradients[8] dans le plasma, dans le cas de décharges dont les dimensions sont suffisamment faibles.

Lorsque l'ETL n'est pas satisfait (parce que soit l'énergie, soit la densité des électrons n'est pas suffisante), il est néanmoins possible de concevoir le plasma en plusieurs sous-systèmes de populations distinctes : par exemple, les électrons à la température T_e et les atomes à la température T_{exc}. Ces sous-systèmes peuvent alors être indépendamment décrits par les équations de l'ETL que nous venons d'énoncer, et ce, pour peu que les phénomènes radiatifs

[8] Il peut s'agir de gradients de densité d'espèces, donnant lieu à l'apparition de flux de matière par diffusion.

soient négligeables devant les phénomènes collisionnels. Ainsi, à titre d'exemple il peut être possible d'effectuer des calculs de composition du plasma [119].

3.3. La PECVD à la pression atmosphérique

La plupart des dispositifs PECVD fonctionnent à basse pression ; pour autant, ceux opérant à la pression atmosphérique se développent depuis une vingtaine d'années.

3.3.1. De la basse pression à la pression atmosphérique

Si le principal avantage des dispositifs PECVD fonctionnant à la pression atmosphérique (AP-PECVD) est l'affranchissement des systèmes de pompage (donc, un gain de temps et de cadence pour les applications industrielles potentielles), d'autres particularités peuvent être aussi recherchées. En effet, les vitesses de dépôt associées aux systèmes AP-PECVD sont généralement très élevées, bien qu'extrêmement variables selon le dispositif : de la dizaine à la centaine de micromètres par heure de dépôt (*e.g.* [120,121]). De plus, des vitesses de dépôts remarquablement élevées ont été mises en évidence par Fakhouri *et al.* : de l'ordre de la dizaine de µm/s, en dépôt de TiO_2 [122]. Une autre particularité de ces systèmes est qu'ils permettent, pour certains, de réaliser des dépôts ou des traitements très localisés grâce à l'utilisation de torches de dimensions millimétriques, voire micrométriques [123,124]. D'ailleurs les grandes vitesses de dépôt observées lors de l'utilisation de tels dispositifs ne sont pas étrangères aux dimensions réduites de leurs plasmas associés. Il est néanmoins important de remarquer que la diversité des systèmes PECVD fonctionnant à la pression atmosphérique est telle que le traitement de larges surfaces devient possible [125]. Les systèmes de type « torches plasma » sont également très polyvalents dans la mesure où une mise en mouvement du substrat peut être mise en œuvre de manière à recouvrir des surfaces relativement larges. De plus, par des mouvements plus élaborés que de simples translations, des pièces à géométrie complexe peuvent potentiellement être traitées.

3.3.2. Problématique des poudres à la pression atmosphérique

Une problématique souvent rapportée par les auteurs travaillant sur des systèmes de dépôt fonctionnant à la pression atmosphérique est la croissance de poudres en phase plasma [126,127]. En effet, à des pressions aussi élevées que la pression atmosphérique, le libre parcours moyen des espèces en phase gaz est très faible (une centaine de nanomètres à 10^5 Pa, à comparer avec l'ordre de grandeur du centimètre pour des pressions de l'ordre du pascal). Il en résulte donc une augmentation de la réactivité du milieu, cause de la germination puis de la croissance de particules en phase gaz.

Les « plasmas poudreux », c'est-à dire contenant, des particules ou agrégats dont la taille varie de 1 nm à 100 nm ont fait l'objet d'études sur des systèmes PECVD à basse pression au début des années 1990, par Bouchoule et Boufendi notamment [128,129]. Celles-ci ont été

motivées par le caractère dommageable de ces poudres sur la qualité finale des couches synthétisées, notamment pour des applications en microélectronique. Ainsi, les décharges argon-silane ont été les plus largement étudiées, dans l'objectif de comprendre les mécanismes de croissance de ces poudres. Conscients des différences qui existent entre les systèmes PECVD fonctionnant à la pression atmosphérique et ceux ayant fait l'objet des études que nous allons citer, nous nous contenterons d'aborder le mécanisme général de formation des poudres.

À partir des espèces issues de la décomposition totale ou partielle du précurseur, la croissance des poudres en phase plasma se déroule selon 3 étapes principales [128,130] :

- formation de nanoparticules (environ 2 nm de diamètre),
- à partir d'une certaine concentration en nanoparticules, la croissance des particules s'effectue par coalescence jusqu'à un diamètre de 50 nm environ,
- par la suite, la croissance s'effectue par réaction de surface (réaction en phase hétérogène).

La Figure 13 montre le schéma du mécanisme de croissance décrit ci-dessus. Il est en outre possible qu'il y ait formation d'agglomérats pour des tailles de particules de l'ordre du micromètre si la densité en particules dans le plasma est suffisamment élevée et leur temps de séjour suffisamment long.

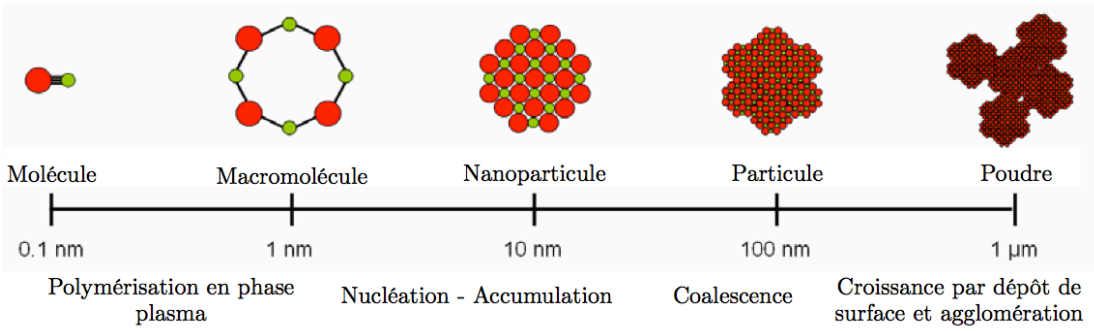


Figure 13 : Mécanisme schématisé de la croissance de poudres en phase plasma à partir de la polymérisation de fragments moléculaires provenant du précurseur. D'après [131].

3.3.3. Les systèmes PECVD fonctionnant à la pression atmosphérique

Les procédés présentés et cités dans cette sous-section le sont sans souci d'exhaustivité ; ceux-ci ont d'ailleurs été largement décrits dans les travaux de thèse antérieurs [132,133]. Le but est de mettre en évidence l'étendue et la diversité de ces systèmes, dans l'optique de présenter dans la partie qui suivra, une revue des résultats reportés dans la littérature concernant l'obtention de couches minces de TiO_2. Le classemnt utilisé reprend le critère du domaine fréquentiel, des basses fréquences aux micro-ondes.

Systèmes basses fréquences (BF)

Les sources d'alimentation basses fréquences fonctionnent dans une gamme fréquentielle allant du kilohertz jusqu'au mégahertz ; l'amplitude de la tension appliquée varie dans la très grande majorité des cas de manière sinusoïdale. Dans cette gamme de fréquences, les décharges à barrière diélectrique (DBD) sont sans doute les plus employées en dépôt de couches minces. Dans leur configuration conventionnelle, les systèmes fonctionnant par DBD sont constitués de deux électrodes planes parallèles, dont au moins une est recouverte d'une couche diélectrique (voir Figure 14a). Le gaz plasmagène et les précurseurs s'écoulent entre ces deux plaques, dont l'espacement n'excède pas quelques millimètres afin que le transfert de charges puisse s'établir à des pressions aussi élevées que la pression atmosphérique et à des niveaux de tension de l'ordre de la dizaine de kilovolt. Un substrat est généralement supporté sur la plaque inférieure du dispositif. Les conditions de dépôt comme le choix du gaz plasmagène, la fréquence d'excitation ou l'amplitude de la tension appliquée influent considérablement sur la nature de la décharge : luminescente ou filamentaire, les deux cas limites de la décharge [134].

Un exemple de torche fonctionnant à l'aide d'une source basse fréquence (100 kHz) et en mode de dépôt indirect est celle développée la société AcXys Technologies[9]. Comme le montre la Figure 14b), dans cette torche, l'arc créé entre deux électrodes cylindriques coaxiales est soufflé par un débit de gaz (typiquement de l'air ou du diazote). Le précurseur est injecté radialement dans le jet plasma après avoir été vaporisé par un flux de diazote. Enfin, le substrat est mis en translation par rapport à la torche de manière à pouvoir traiter de larges surfaces [135,136,137].

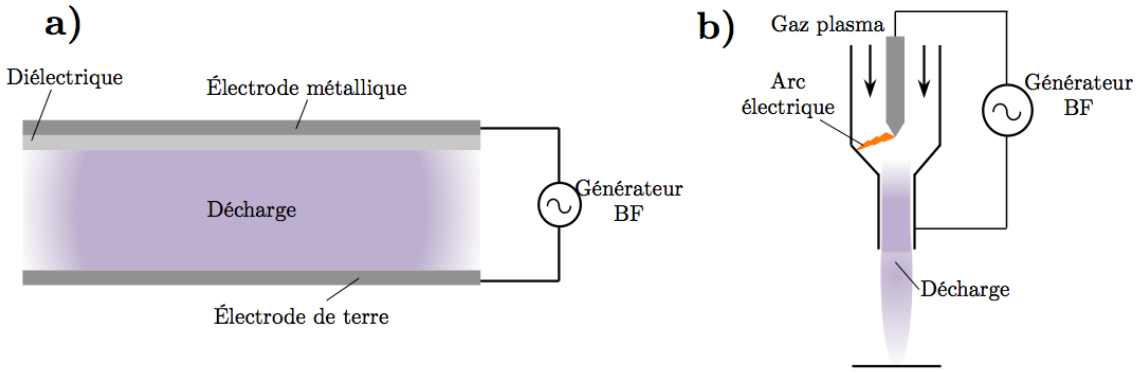


Figure 14 : Schémas de systèmes AP-PECVD basses fréquences : a) DBD à plaques parallèles et b) Torche AcXys

Systèmes Radiofréquences (RF)

Les sources radiofréquences délivrent un signal de tension dont la fréquence est comprise entre 1 MHz et 1 GHz. La fréquence approuvée par l'Union Internationale des

[9] Le nom commercial de la torche est ULS commercialisée par AcXys Technology (www.acxys.fr/).

Télécommunications (UIT)[10] pour un usage à caractère scientifique est de 13,56 MHz ; les systèmes PECVD utilisant de telles sources fonctionnent donc presque exclusivement à cette fréquence. Un grand nombre de torches fonctionnant à la pression atmosphérique utilisent des sources RF. Parmi elles, les plus utilisées sont les suivantes :

- les torches plasma à couplage inductif (ICP[11]),
- les torches à couplage capacitif,
- les torches à jet plasma à la pression atmosphérique (APPJ[12]).

À la pression atmosphérique, les torches plasma à couplage inductif font appel à des puissances très élevées, de quelques dizaines à plusieurs centaines de kilowatt [134]. La torche est entourée d'une bobine hélicoïdale dans laquelle un courant électrique circule. Un fort champ magnétique variant est alors induit et le champ électrique associé permet le maintien de la décharge. Malgré tout, ce type de torche a été quasi exclusivement utilisé à des fins analytiques, pour déterminer des compositions de gaz, par exemple.

À l'instar de la torche Acxys décrite précédemment, les torches plasma de type APPJ comme celle développée par Jeong *et al.* sont constituées de deux électrodes concentriques entre lesquelles le gaz plasmagène s'écoule. La puissance RF est appliquée à l'électrode interne tandis que l'externe est reliée à la terre [138] (voir Figure 15a). Ces torches fonctionnent en général à des tensions relativement faibles (de l'ordre d'une centaine de volts), pour peu que la distance séparant les deux électrodes soit suffisamment faible. Une autre configuration est possible, en couplage capacitif, comme l'illustre la Figure 15b). Ce type de torche est constitué d'un capillaire en quartz (à l'intérieur duquel est initiée la décharge) et de deux électrodes externes, l'une au dessus de l'autre, positionnées autour du capillaire. L'électrode supérieure est couplée de manière capacitive au générateur RF alors que la deuxième est reliée à la masse. Un capillaire interne, coaxial au premier, permet l'injection du précurseur en aval de la décharge et évite tout dépôt à l'intérieur de la torche. Ce type de torche a pu être utilisé par Schäfer *et al.* pour le dépôt d'oxyde de silicium, pour des puissances en fonctionnement de quelques watts seulement [139,140]. D'autres dispositifs dont la géométrie diffère des torches décrites ci-dessus reposent aussi sur le principe d'un couplage capacitif, à l'image de celui utilisé par Ladwig *et al.* pour le dépôt de carbone diamant (DLC[13]) [141] ou Moravej *et al.* pour le dépôt de nitrure de silicium ou de silice [142].

[10] Angl. : International Telecommunication Union (ITU)
[11] ICP : angl. *Inductively Coupled Plasma*
[12] APPJ : angl. *Atmospheric Pressure Plasma Jet.*
[13] DLC : angl. *Diamond-Like Carbon.*

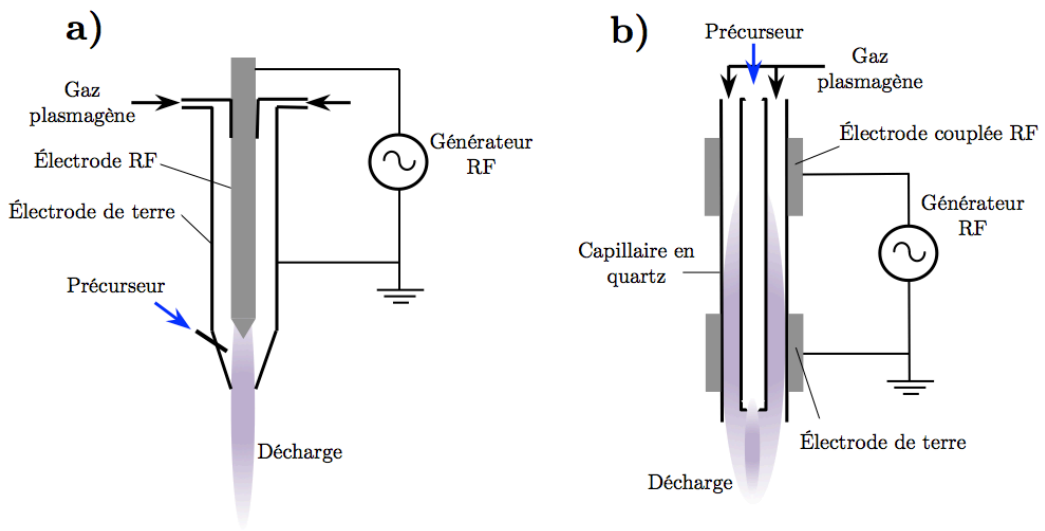


Figure 15 : Schémas de deux torches RF AP-PECVD dénommées « APPJ » : a) Babayan *et al.* [143], b) Schäfer *et al.* [139]

En définitive, les systèmes AP-PECVD fonctionnant avec des sources RF ont des géométries très variables et peuvent permettre de déposer un large panel de matériaux : des oxydes (de silicium, de titane [144] ou de cérium [145]) aux DLC, en passant par toutes sortes de polymères (polystyrène (PS) [146], polyéthylène glycol (PEG) [147]...). Nous retiendrons que les procédés AP-PECVD faisant appel à des sources RF fonctionnent à des puissances relativement basses, n'excédant généralement pas la centaine de watts, en exceptant les torches couplées de manière inductive.

Systèmes micro-ondes (M-O)

À la différence des dispositifs présentés précédemment, ceux fonctionnant à l'aide d'une source micro-ondes ne sont pas constitués d'électrodes. Leur principe de fonctionnement repose sur le guidage des micro-ondes délivrées par un générateur magnétron, par propagation jusqu'au gaz plasmagène. Les électrons des atomes le constituant sont suffisamment légers pour suivre les variations du champ électrique, alors que les atomes, relativement lourds, demeurent statiques. Par conséquent, lorsque les collisions électron-atome engendrées par le champ électrique sont inélastiques, elles peuvent provoquer l'ionisation des atomes et l'entretenir. Le domaine fréquentiel des micro-ondes se situe au-delà du gigahertz et de même que précédemment, la fréquence approuvée par l'UIT pour les applications dans le domaine de la recherche est de 2,45 GHz. Un des intérêts de recourir à des décharges hautes fréquences, en comparaison aux basses fréquences, réside dans leur efficacité énergétique plus grande, à puissance absorbée équivalente. Cela signifie que dans le plasma, à densité de puissance absorbée constante, davantage de paires ion-électron seront formées, ce qui aura pour conséquence, d'augmenter sa densité électronique [148,149].

Les dispositifs PECVD micro-ondes fonctionnent généralement à des puissances de l'ordre de quelques centaines de watt. Parmi ceux utilisés, il en existe principalement deux types :

- les torches métalliques,
- les torches semi-métalliques.

Les torches métalliques, comme la torche à injection axiale (TIA) utilisée au cours de ces travaux de thèse, sont constituées de deux guides d'onde en intersection, l'un rectangulaire, l'autre cylindrique (Figure 16) [150]. Ceux-ci induisent une sélection des modes de propagation des ondes (respectivement TE_{10} et TEM), permettant d'optimiser le transfert d'énergie au gaz en limitant les pertes de puissance [134]. La buse métallique est centrée de manière coaxiale au guide d'onde cylindrique et le transfert d'énergie au gaz a lieu au bout de la buse où le champ électrique y est maximal. Dans cette configuration, l'injection du ou des précurseurs se fait axialement, en mélange avec le gaz plasmagène. Ce type de torche, par ailleurs assez peu employé en synthèse de couches minces, a notamment été utilisé au SPCTS pour la synthèse de couches organosiliciées [151,152,153] et fera l'objet d'une description plus précise dans le chapitre qui suit.

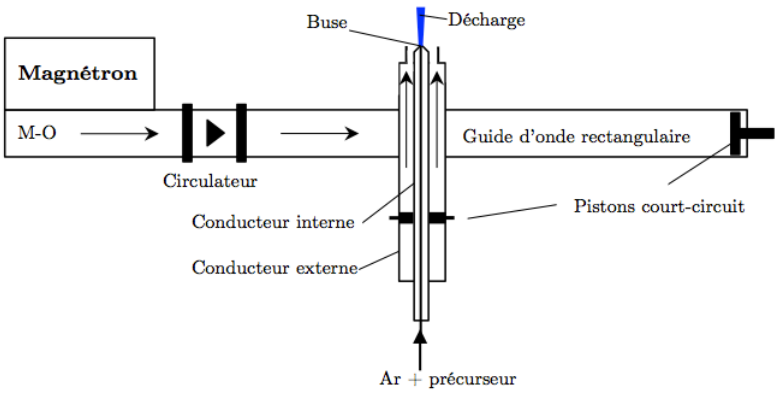


Figure 16 : Représentation schématique de la torche à injection axiale (TIA).

À la différence des torches métalliques comme la TIA, les torches semi-métalliques sont constituées d'un tube en quartz en intersection avec un guide d'onde rectangulaire. Le tube en quartz fait office de tube de décharge. Ce type de dispositif est aussi connu sous le nom de « guide surfatron » ou « surfaguide » : les ondes se propagent sur la surface intérieure du tube en quartz, ce qui permet généralement de maintenir la décharge sur de longues distances. À titre d'exemple, Hnilica *et al.* ont employé une torche similaire à celle décrite précédemment pour la synthèse de films de silice [154].

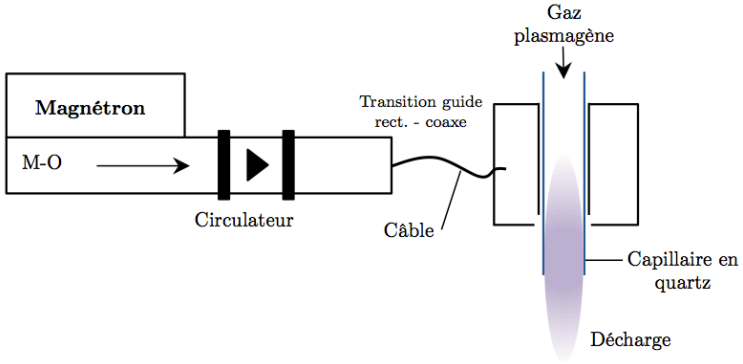


Figure 17 : Schéma du système AP-PECVD micro-onde de type "surfatron"

Il existe également d'autres géométries de torches fonctionnant sur le principe de résonance d'ondes stationnaire, comme la torche microplasma utilisée par Arnoult *et al.* à des fins de nanostructuration de surface par dépôt auto-organisé de silice [155].

3.4. Bilan

La voie sol-gel est la plus employée pour la synthèse de TiO_2 en couches minces. Elle permet en effet généralement un bon contrôle de la stœchiométrie, garantit une bonne homogénéité d'épaisseur ainsi que l'obtention relativement aisée de nombreux matériaux mixtes, notamment les couches TiO_2/SiO_2. En revanche, les principaux inconvénients de cette technique sont le temps d'obtention du matériau, la présence d'impuretés [107] et le recours à un traitement thermique post-dépôt. Quant à la technique de dépôt chimique en phase vapeur, elle permet généralement de déposer un très grand nombre de matériaux, pouvant être polycristallins ou amorphes. De plus, le dépôt sur des géométries de pièces complexes est *a priori* possible et de bonnes adhérences sur les substrats sont en général reportées. Aussi, un avantage par rapport aux autres procédés de voie sèches (PVD, PLD...) concerne en principe les vitesses de dépôt, réputées plus élevées et un coût de mise en œuvre moindre en CVD [156,157]. Parmi les inconvénients de ce procédé, il est possible de citer les températures souvent élevées nécessaires à la nucléation et la croissance des couches (pouvant atteindre 1000°C pour certains carbures ou nitrures), cela limite donc la nature des substrats susceptibles d'être employés.

Les procédés de dépôts chimiques en phase vapeur assistés par plasma, *a fortiori* fonctionnant à la pression atmosphérique, peuvent contribuer à éviter certains des inconvénients précédemment cités. Premièrement, l'assistance d'un plasma permet de limiter, voire d'éviter le chauffage du substrat. Ensuite, la technique de CVD pouvant être mise en œuvre à la pression atmosphérique, cela permet *a priori* de réaliser des dépôts à forte cadence (dans la mesure où les problématiques liées aux systèmes de pompage sont supprimées) et à des vitesses de croissance plus élevées qu'à basse pression. De plus, il est possible d'utiliser des précurseurs organométalliques qui sont, dans la plupart des cas non

toxiques, bien que leur manipulation soit moins aisée puisqu'ils sont en très grande majorité liquides dans les conditions normales de température et de pression.

Dans ce travail de thèse, c'est une technique de dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma fonctionnant à la pression atmosphérique qui a été choisie pour l'élaboration de couches minces de dioxyde de titane. Étant donné le peu de données sur la synthèse de TiO2 par PECVD à la pression atmosphérique, la revue bibliographique clôturant ce chapitre, concernera également les procédés PECVD opérant à basse pression. L'accent sera essentiellement mis sur les relations entre les propriétés des couches, qu'elles soient d'ordre structurales ou microstructurales et les paramètres du procédé.

4. Croissance de couches minces de TiO_2 par PECVD

L'objectif de cette partie est de mettre en évidence les relations entre le procédé PECVD mis en œuvre, les conditions de dépôt et les propriétés des couches obtenues. Comme évoqué précédemment, pour des applications futures en photocatalyse il est tout particulièrement important de contrôler (i) la microstructure de la couche, en favorisant des morphologies développant de larges surfaces spécifiques et (ii) sa structure cristalline en privilégiant préférentiellement la prédominance de la phase cristalline de type anatase devant le rutile. Avant toute chose cependant, les précurseurs à base de titane pouvant être utilisés pour la croissance de couches minces de TiO_2 par PECVD seront brièvement présentés.

4.1. Précurseurs à base de titane

Les précurseurs pouvant être utilisés en CVD pour la synthèse de dioxyde de titane sont relativement nombreux. Il est possible de les classer dans deux catégories : les précurseurs inorganiques et les précurseurs organométalliques. Parmi les précurseurs inorganiques, le composé tétrachlorure de titane ($TiCl_4$) est celui quasi-exclusivement employé. Concernant les organométalliques, il est possible d'avoir recours aux précurseurs de la famille des alcoxydes. Précisons d'ores et déjà que les alcoxydes comme le tétraisopropoxyde de titane (TTIP) et le $TiCl_4$ sont de loin, les précurseurs les plus employés en (PE)CVD.

4.1.1. Le tétrachlorure de titane

Le tétrachlorure de titane a été assez largement utilisé comme précurseur à base titane en CVD ou en PECVD (*e.g.* [115,158,159,160]) malgré certains inconvénients, à savoir :

- Sa réactivité très élevée vis-à-vis de O_2, et surtout à H_2O, provoquant une réaction très exothermique qui libère l'acide chlorhydrique HCl, hautement corrosif. Peuvent se poser alors des problématiques liées à l'hypothétique corrosion des divers constituants du système PECVD (enceintes, lignes d'acheminement de $TiCl_4$, réservoir de stockage, *etc.*)

- Son usage induit pratiquement de manière inévitable une contamination du matériau synthétisé à l'élément chlore. Goosens *et al.* montrent qu'une contamination trop importante en chlore peut empêcher l'obtention d'une phase cristalline de TiO_2 [161]. Aussi, lorsque des phases cristallines de TiO_2 sont obtenues, le chlore est généralement présent en substitution à l'oxygène et dans la mesure où le rayon ionique de Cl^- est supérieur à celui de O^{2-}, cela génère des distorsions géométriques dans la maille cristalline. Au final, la modification de certaines propriétés de la couche (mécaniques, électroniques, chimiques...) sont engendrées, de manière souvent dommageables pour l'application visée [161].
- Enfin, son usage impose l'emploi de dioxygène (voire d'eau) pour la formation de la couche de TiO_2, dans la mesure où la molécule ne comporte pas d'atome d'oxygène.

Principalement pour ces raisons, les alcoxydes de titane sont souvent préférés au tétrachlorure de titane et ce, même s'il subsiste quelques inconvénients.

4.1.2. Les précurseurs organométalliques : les alcoxydes de titane

Les précurseurs de type alcoxyde de titane ont la formule générale : $Ti(OR)_4$, où R est une chaine carbonée correspondant au groupement alkyle. À titre d'exemple, voici quelques alcoxydes de titane susceptibles d'être utilisés pour la synthèse de TiO_2 en PECVD :

- tétra**éthoxyde** de titane, $Ti(O\mathbf{Et})_4$, (O**Et** : $\mathbf{CH_3\text{-}CH_2}$-O) (*e.g.* [162]) ;
- tétra**isopropoxyde** de titane, $Ti(O^{i}\mathbf{Pr})_4$, ($O^{i}\mathbf{Pr}$: $\mathbf{(CH_3)_2\text{-}CH}$-O) ;
- tétra**butoxyde** de titane, $Ti(O\mathbf{Bu})_4$, (O**Bu** : $\mathbf{CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2}$-O) ;
- tétra**tertbutoxyde** de titane, $Ti(O^{t}\mathbf{Bu})_4$, ($O^{t}\mathbf{Bu}$: $\mathbf{(CH_3)_3\text{-}C}$-O).

D'une manière générale les alcoxydes ont tendance à réagir avec l'eau, ce qui, à l'instar de $TiCl_4$, impose des précautions concernant son stockage. De fait, la réaction d'hydrolyse conduit à la formation d'oxyde de titane inorganique, ou organique si celle-ci est incomplète :

$$Ti(OR)_4 + H_2O \rightarrow TiO_xC_yH_z + R'OH \qquad \text{(R. 5)}$$

Malgré tout, la cinétique de la réaction de l'eau sur les alcoxydes de titane est moins rapide que sur $TiCl_4$ [161]. Dans notre cas, le critère primordial pour le choix du précurseur est sa pression de vapeur saturante, pression en dessous de laquelle ce dernier se transforme dans son état gazeux pour une température donnée. À ce stade, il est important de choisir un précurseur possédant une pression de vapeur relativement élevée afin que son acheminement jusque dans le réacteur soit le plus aisé possible. Notons que les pressions de vapeur saturante des alkoxydes sont réputées très faibles. La relation entre la pression de vapeur saturante et la température s'exprime selon l'équation de Clausius-Clapeyron, à savoir :

$$\log\left(\frac{P_{sat}}{P^{\circ}}\right) = A - \frac{B}{T} \qquad \text{(Eq 14)}$$

avec P_{sat} : pression de vapeur saturante, P° : pression de référence (=1), les unités de pression dépendent des auteurs ayant établi l'expression littérale de la relation, mais bien

souvent le torr (=133,322 Pa) est utilisé. T est la température (en K) et A et B (en K) sont des coefficients déterminés expérimentalement.

Dans la pratique, il s'avère assez compliqué de trouver dans la littérature les coefficients A et B pour les précurseurs. Les fournisseurs de produits chimiques mettent à disposition le couple température d'ébullition / pression de vapeur saturante pour rendre compte de la volatilité des produits. Le Tableau 3 présente le couple pression de vapeur saturante et température d'ébullition, caractérisant la volatilité de chaque précurseur[14].

Précurseur	Pression de vapeur saturante	Température d'ébullition (°C)
$TiCl_4$	10 torr / 1330 Pa	20°C
$Ti(OEt)_4$	5 torr / 665 Pa	139°C
$Ti(OBu)_4$	10 torr / 1330 Pa	206°C
$Ti(O^iPr)_4$	5 torr / 665 Pa	92°C
$Ti(O^tBu)_4$	5 torr / 665 Pa	95°C

Tableau 3 : Volatilité des précurseurs à base de titane (données de Sigma Aldrich).

Les composés les plus volatils sont ceux possédant une grande pression de vapeur associée notamment à une température la plus basse possible. De manière très nette, il en ressort que le tétrachlorure de titane possède une volatilité très supérieure aux alcoxydes. Et finalement, parmi les alcoxydes de titane cités, le tétraisopropoxyde de titane possède la pression de vapeur la plus élevée de tous, grâce à sa température d'ébullition modérée (92°C à 5 torr). C'est par conséquent ce précurseur qui sera retenu pour ce travail de thèse, pour sa pression de vapeur saturante élevée mais aussi parce qu'il a été le plus largement employé dans la littérature ; il sera noté par la suite TTIP.

Dans le but de diminuer la réactivité des alcoxydes vis-à-vis de l'eau, certains auteurs emploient exceptionnellement des chélates de titane. Ces molécules stabilisées résultent de la réaction d'un ligand (acides organique, glycol...) sur un alcoxyde. Le bis-acétylacétonate diisopropoxyde de titane (TiPO) est l'une d'entre elles et a été utilisée par Conde-Gallardo *et al.* [163] et S. Olivier [164] respectivement en MOCVD[15] et PECVD à la pression atmosphérique (torche AcXys). Ce composé est le produit de la réaction de l'acétylacétone sur le TTIP. Bien que sa pression de vapeur saturante ne soit pas quantifiée dans la littérature, elle est qualifiée de *très faible* [164].

4.2. Obtention de couches cristallines de TiO_2 par PECVD

De façon évidente, l'obtention de dioxyde de titane cristallisé peut être obtenu par chauffage du substrat lors de la phase de dépôt. En effet, il est très bien connu que de basses températures de dépôt mènent à un matériau exclusivement amorphe (*e.g.* [165]). Par

[14] Données de Sigma Aldrich (www.sigmaaldrich.com)

[15] MOCVD : angl. *MetalOrganic Chemical Vapour Deposition* (CVD aux organométalliques)

ailleurs, l'objectif affiché d'un certain nombre d'auteurs est l'obtention du TiO_2 cristallisé – généralement sous sa forme anatase – à des températures les plus basses possibles. De cette façon, le panel de substrats peut s'étendre jusqu'aux plus sensibles thermiquement et donc être plus varié. D'autres problèmes liés à des températures de dépôt élevées peuvent également se poser, comme l'apparition de contraintes dans le matériau pouvant induire une mauvaise adhérence de la couche.

4.2.1. Cristallinité des couches obtenues par PECVD basse pression

En PECVD basse pression, en utilisant, en configuration indirecte un réacteur à résonance cyclotronique électronique (ECR[16]), Borrás *et al.* montrent que l'obtention de la phase cristallisée anatase est possible dès 250°C. En dessous de cette température, les films sont globalement amorphes d'après les résultats obtenus par diffraction aux rayons X, même si les résultats obtenus par spectroscopie FTIR[17] semblent montrer que des nucléi d'anatase seraient présents pour une température de croissance de 230°C [166]. Ce résultat peut être comparé à ceux publiés dans des études antérieures où la température d'apparition de la phase anatase reportée était d'au moins 280°C [167], voire même 400°C [168].

Aussi, comme déjà suggéré, il est possible en PECVD de polariser le substrat (de manière continue ou radiofréquencée). L'énergie des ions bombardant le substrat est par conséquent considérablement augmentée et peut alors permettre la cristallisation de la couche en croissance. Sur un système PECVD ECR, Busani et Devine montrent qu'une polarisation de -41 V permet l'obtention des phases anatase et rutile, impossibles à obtenir sans traitement thermique [115]. Srivatsa *et al.* obtiennent également des dépôts cristallisés grâce à une polarisation de -150 V contenant *a priori* uniquement la phase anatase [169] ; les auteurs utilisent dans ce cas un plasma couplé par induction. De même, Granier *et al.* reportent la croissance de dépôts partiellement cristallisés en rutile lorsqu'une polarisation de -15 V est appliquée au substrat tandis que si ce dernier est laissé au potentiel flottant le dépôt est amorphe [116]. Quoi qu'il en soit, la température du substrat reste inférieure à 100°C. Il faut noter que la phase anatase n'a pas été obtenue par effet de polarisation du substrat dans ce travail. Son obtention reste cependant possible par traitement thermique de la couche à une température de 450°C [116]. Une forte densité de puissance dans le plasma peut également favoriser la croissance de phases cristallines. Kwon *et al.* montrent qu'en ICP-CVD, plus la puissance appliquée est grande (entre 100 W et 400 W), plus la croissance de phases cristallines prédomine. Pour autant, d'après les auteurs, cet effet serait indépendant de la température du substrat (chauffé seulement par le plasma), estimée à moins de 180°C ; il serait plutôt attribué à l'énergie des ions et à leur densité de flux, d'autant plus importantes

[16] ECR : angl. *Electron Cyclotron Resonance.*
[17] FTIR : angl. *Fourier Transformed InfraRed spectroscopy* = spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.

que la puissance absorbée par le plasma est grande [159]. Comme les auteurs utilisent le précurseur $TiCl_4$, un autre effet notable de l'augmentation de la densité de puissance est la diminution de la contamination des couches à l'élément chlore.

Si le système PECVD est tel qu'il ne permet pas d'obtenir des couches de dioxyde de titane directement cristallisées, il reste la possibilité de leur faire subir des traitements thermiques post-dépôts. Wu *et al.* obtiennent des dépôts amorphes de TiO_2 que ceux-ci soient réalisés à des températures de substrat de 25°C ou 200°C [170]. Les auteurs réalisent alors des traitements thermiques de 300°C à 700°C leur permettant d'obtenir la phase cristallisée anatase dès 400°C ; les caractérisations par diffraction des rayons X ne permettent pas de mettre en évidence la présence de phase rutile, même à 700°C. Lorsque la température augmente jusqu'à 500°C, la taille des grains[18] augmente, mais dès 600°C, les diffractogrammes obtenus semblent indiquer de manière surprenante une diminution de la taille des grains d'anatase. Les auteurs interprètent cette observation par la transition anatase – rutile impliquant les grains les plus gros d'anatase [170], les plus petits étant stabilisés par leur énergie de surface comme exposé dans la première section de ce chapitre.

4.2.2. Cristallinité des couches obtenues par PECVD à la pression atmosphérique

À la pression atmosphérique, afin d'obtenir des couches bien cristallisées, certains auteurs prennent le parti de chauffer leur substrat, à l'image de Zhang et Han dont la température de dépôt est de 400°C [171]. Les auteurs font l'usage d'un système DBD à plaques parallèles et leurs dépôts sont obtenus sous la forme cristalline anatase. Jiménez *et al.* montrent cependant que la phase anatase peut être obtenue à partir d'une température de croissance de 275°C (température à laquelle la phase est détectée par spectrométrie Raman) en utilisant une torche de type AcXys [135]. De même, si Liu et Lai utilisent un chauffage du substrat à 300°C, les auteurs insistent sur la nécessité d'optimiser la quantité d'oxygène dans le plasma, créé dans un tube en quartz, au moyen d'une torche DBD [172]. En effet, l'augmentation de la quantité d'oxygène dans le plasma permet de garantir la stœchiométrie de la phase anatase, favorisant par conséquent une bonne cristallisation.

À l'inverse, d'autres auteurs reportent la croissance de microstructures cristallisées sans avoir recours à un chauffage intentionnel du substrat, même si la température du substrat lors du dépôt n'est pas rapportée par ces auteurs. C'est le cas dans la *letter* publiée par Wang *et al.* faisant l'usage d'une torche de type APPJ, alimentée par une source RF [173]. En effet, un mélange des deux phases anatase et rutile est alors obtenu. Il est néanmoins assez probable que le chauffage par le plasma contribue à la croissance de telles phases, comme le proposent Kment *et al.* en utilisant une torche RF DBD (600 W) [144]. En

[18] La taille des grains est calculée ici à l'aide de l'équation dite de Scherrer, en utilisant la largeur à mi-hauteur des pics correspondant aux réflexions des plans (101) de l'anatase.

revanche, Chang *et al.* affirment que la cristallisation de leurs couches de TiO_2 en anatase n'aurait aucun lien avec un quelconque effet thermique induit par des interactions plasma – surface [174]. En utilisant une torche RF DBD dissipant une puissance faible (50 W), les auteurs montrent que la température du plasma[19] (environ 500 K) n'est pas suffisante pour permettre une cristallisation de la couche. Ceux-ci supposent donc qu'il y aurait des effets non-thermiques associés au procédé, pouvant mener à la cristallisation de la couche en anatase [174].

Par ailleurs, si la couche déposée telle quelle demeure amorphe, des traitements thermiques sont nécessaires pour activer sa cristallisation. Comme le montrent Fakhouri *et al.* [122] ou encore Di *et al.* [175], une température de recuit de 450°C s'avère suffisante pour l'obtention d'une couche très bien cristallisée en anatase, ces deux équipes de chercheurs employant respectivement une torche APPJ basse fréquence en configuration DBD et une DBD de type « surface ».

Si les couches déposées peuvent être soit cristallisées, soit amorphes en fonction des conditions de dépôt, dans quelques cas, les cristaux peuvent coexister avec une phase amorphe. En utilisant une torche plasma AcXys, Maurau *et al.* font croître des couches dont la structure est largement amorphe (à des températures de surface inférieures à 180°C). Une très faible cristallisation de la couche est mise en évidence ; cela pourrait être lié au chauffage local du substrat par le plasma ou à l'encapsulation de nanoparticules de dioxyde de titane provenant de la phase gaz. En effet, les auteurs reportent la croissance de particules d'oxyde de titane en amont, dans la phase plasma [136]. Ces particules agglomérées se déposant sur le film en croissance, peuvent y rester et croître par la suite par réaction de surface. Une analyse par microscopie électronique en transmission de ces agglomérats révèle la présence de cristallites (de 10 nm environ) dans une matrice de TiO_2 amorphe. La nature polymorphique des cristallites n'a pu cependant être déterminée [136]. En revanche, la présence de ces agglomérats partiellement cristallisés joue un rôle prédominant sur l'activité photocatalytique des couches, même si, en quantité trop importante, ceux-ci provoquent une perte significative d'adhérence du dépôt [137]. Par ailleurs, la croissance d'agglomérats en phase plasma a été reportée par Wu *et al.* par l'utilisation d'une DBD RF dans un tube en quartz et leur structure possède un caractère partiellement cristallisé en anatase [176]. Les auteurs montrent en outre qu'une augmentation de la densité de puissance dans le plasma a pour conséquence une meilleure cristallinité des agglomérats, dont la taille des cristallites est très homogène, n'excédant pas quelques nanomètres.

Enfin, Seo *et al.* en utilisant une torche DBD RF ne parviennent à obtenir des couches cristallisées qu'en faisant subir des traitements thermiques aux dépôts de TiO_2. La phase

[19] La température du gaz est déterminée par spectroscopie d'émission optique, supposée égale à la température rotationnelle de la bande OH (transition électronique A → X, sur la gamme spectrale 306 – 310 nm).

anatase apparaît dès 450°C. Dans la mesure où les auteurs utilisent le tétrachlorure de titane comme précurseur, un autre effet de ces traitements thermiques est la décontamination de l'élément chlore inclus dans les dépôts [177].

4.3. Croissance de couches de TiO_2 par PECVD : microstructure et morphologie

À certaines exceptions près, la morphologie des couches de TiO_2 obtenues par voie sèche, que ce soit en dépôt physique ou chimique en phase vapeur, assisté ou non par plasma, est de type colonnaire. Nous allons voir dans cette partie comment les conditions de dépôt ou de traitement des couches post-dépôt affectent leur microstructure. De même que précédemment, nous nous intéresserons exclusivement aux procédés PECVD fonctionnant à basse pression et à la pression atmosphérique. Après avoir détaillé le modèle de Kolmogorov qui décrit la croissance cristalline de TiO_2, dans la mesure du possible, si les résultats de la littérature le permettent, des corrélations entre le type de microstructure de la couche et ses propriétés photocatalytiques résultantes seront proposées.

4.3.1. Croissance cristalline de couches de TiO_2 : le modèle de Kolmogorov

Le modèle de Kolmogorov (MK) est souvent cité dans la littérature pour décrire le mode de croissance du TiO_2 cristallisé, du moins en PECVD basse pression [178,179]. Ce modèle décrit une croissance de type colonnaire en quatre étapes, comme l'illustre la Figure 18 :

1. germination,
2. coalescence,
3. formation de premières colonnes,
4. développement des colonnes.

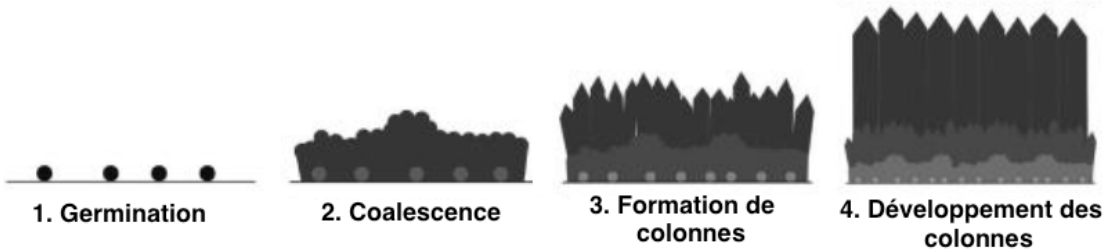


Figure 18 : Modèle de croissance de Kolmogorov (MK) pour les couches cristallines de TiO_2 obtenues par PECVD. D'après [178,179].

Pendant la phase de germination, des nuclei cristallins sont formés sur le substrat. Leur croissance progressive et leur agglomération par diffusion de surface donne lieu à la phase de coalescence. Ensuite, lorsqu'une certaine épaisseur est atteinte, les nuclei s'agglomèrent sous la forme de colonnes orientées perpendiculairement à la surface créée lors de l'étape précédente. Enfin, lors de la dernière étape, les colonnes de petite taille se transforment en colonnes plus larges. Lors de l'étape 3 (formation des premières colonnes), lorsque les

cristaux deviennent suffisamment larges, leur croissance selon une orientation cristallographique préférentielle peut se produire [178].

Borrás *et al.* ont également étudié les différentes phases de croissance des couches de TiO_2 cristallines [178]. Leur étude montre que lorsque l'épaisseur de la couche atteint 45 nm, les premières colonnes se forment ; les grains possèdent alors une morphologie pyramidale. Pour des épaisseurs de 150 nm et au-delà, la microstructure colonnaire est évidente et les colonnes se développent selon la dernière étape du modèle Kolmogorov : le haut des colonnes est prismatique, ces dernières s'élargissent et leur distribution devient très inhomogène (Figure 19). De plus, au fur et à mesure de la croissance, les auteurs mettent en évidence une augmentation de la rugosité de surface (RMS), allant de pair avec l'élargissement des colonnes ; à titre d'exemple, RMS = 17 nm pour une épaisseur de 310 nm contre RMS = 35 nm pour une épaisseur de 2,0 µm. Notons cependant que ces valeurs de rugosité dépendent de la vitesse de croissance de la couche.

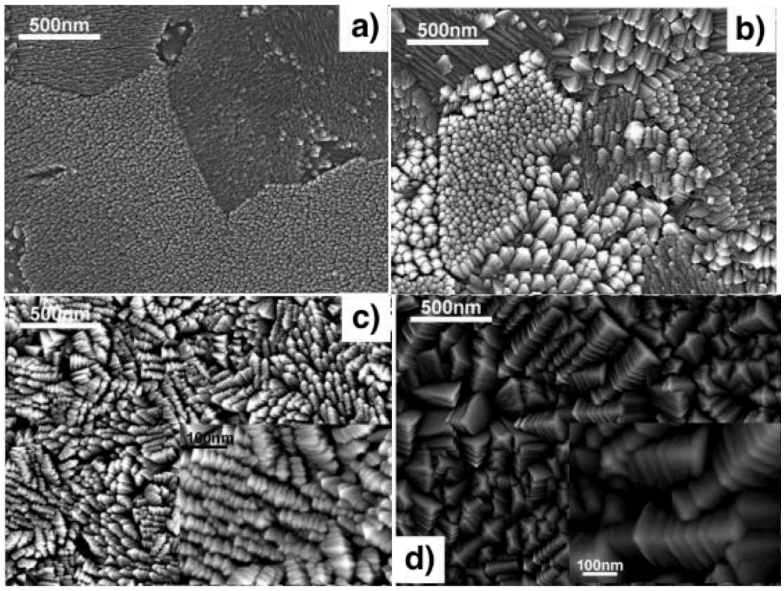


Figure 19 : Croissance de la couche de TiO_2 cristalline : clichés MEB (vues de surface) en fonction de l'épaisseur de la couche (e). a) e=150 nm, b) e=420 nm, c) e=660 nm, d) e=2,0 µm. Travaux de Borrás *et al.* [178].

Concernant le développement d'orientations préférentielles, Borrás *et al.* montrent que ce phénomène dépend de la vitesse de croissance de la couche ainsi que de son épaisseur. Plus précisément, une croissance plus rapide favorisera une orientation préférentielle, alors qu'une croissance relativement lente l'annihilera. De plus, plus l'épaisseur sera grande, plus l'effet de texture sera marqué. En l'occurrence, les auteurs mettent en évidence une orientation préférentielle selon le plan (112) lorsque la vitesse v de croissance est plus rapide (dans ce cas, v=5 nm/min). Aucune orientation préférentielle n'est obtenue à la vitesse v=1,9 nm/min. L'argument fourni par les auteurs est que lorsque le flux des espèces réactives

provenant du plasma sera important, les plans cristallins les plus favorables vont se développer préférentiellement, au détriment des autres [178].

4.3.2. Maîtrise de la morphologie de la couche : PECVD basse pression

Comme déjà évoqué dans le paragraphe précédent et en accord avec Jung *et al.* [179], la morphologie de la couche cristalline et en particulier sa topographie de surface dépendent de l'épaisseur de la couche. En conséquence, les auteurs ont étudié l'influence de l'épaisseur de la couche sur son activité photocatalytique. Il en résulte que ces dernières sont fortement dépendantes l'une de l'autre : une couche de 3 µm d'épaisseur sera 3 fois plus photoactive qu'une couche de 1,5 µm, par exemple. Au delà de 5 µm d'épaisseur cependant, l'activité photocatalytique ne semblerait plus dépendre de l'épaisseur [179].

Dans une autre étude, Borrás *et al.* ont montré que la microstructure de la couche dépend de plusieurs paramètres, tels que : la température du substrat, la pression dans le réacteur mais aussi, la composition du plasma [180]. Les auteurs utilisent deux types de plasma : l'un contenant 10 % de O_2, l'autre en contenant 100 %. À basse température (30°C), les couches sont amorphes, quel que soit le plasma employé. Néanmoins, les couches obtenues avec le plasma « pauvre » en oxygène ont une morphologie homogène alors que les autres, obtenues avec le plasma riche en O_2, sont colonnaires. En fait, dans le plasma riche en oxygène, les espèces réactives arrivant sur le substrat sont de type Ti^* ou TiO^*, provenant d'un précurseur fortement décomposé. Dans le plasma pauvre en O_2, le précurseur est faiblement décomposé et les espèces réactives sont davantage de type $TiOC_xH_y^*$. Or, ces dernières diffusent en surface beaucoup mieux que Ti^* ou TiO^* [181] jusqu'à ce qu'elles soient complètement oxydées, d'où les deux types de microstructure obtenues. D'autre part, lorsque la température augmente, quelles que soient les autres conditions de dépôt, la microstructure devient colonnaire [166,180] ; cela s'explique par la croissance de couches cristallines (ou partiellement cristallisées) selon le modèle de Kolmogorov.

Alvárez *et al.* montrent qu'en mode de dépôt *indirect*, à faibles interactions plasma – surface, à faible température et pour un flux d'espèce isotrope dans la phase gaz, la microstructure colonnaire est obtenue de manière quasi-exclusive [182]. Cette microstructure ne dépend finalement que très peu du procédé, du précurseur utilisé ou même du matériau déposé (TiO_2 ou SiO_2). Les différences mineures concernant la morphologie ou les dimensions de ces colonnes sont attribuées par les auteurs aux particularités de la chimie de dépôt et à la diffusion de surface.

Srivatsa *et al.* montrent que le changement de la pression au sein du réacteur permet d'obtenir des nanostructures très variées : des nanocristaux aux microstructures en « peigne », en passant par des nano-bâtonnets ou nanoparticules [169].

D'autre part, si la polarisation du substrat permet l'obtention de couches cristallisées, elle n'est pas sans incidence sur la microstructure du dépôt : Granier *et al.* montrent que les couches obtenues en polarisant le substrat possèdent une surface très lisse par rapport aux autres. Les couches semblent également avoir une microstructure homogène ; elles sont aussi plus denses (3,7 g/cm^3 contre 3,0 g/cm^3 sans polarisation) [116].

Nguyen *et al.* mettent en évidence l'effet de la concentration volumique de précurseur de titane sur la morphologie de la couche. Comme le montre la Figure 20, plus la concentration en précurseur augmente, plus la morphologie de la couche devient colonnaire ; *a contrario*, pour de faibles concentrations en précurseur la morphologie de la couche est lisse et homogène [183].

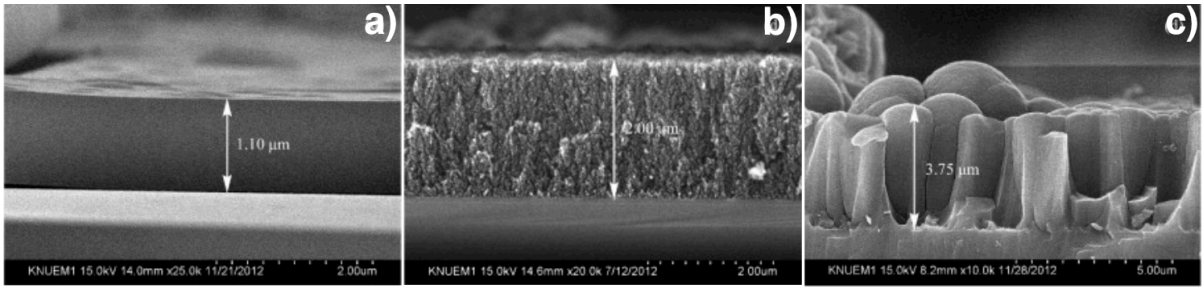


Figure 20 : Évolution de la microstructure de la couche de TiO_2 en fonction de la concentration en précurseur C dans le plasma. a) C=1,2 mg/cm^3, b) C=7,2 mg/cm^3, c) C=69 mg/cm^3. Travaux de Nguyen *et al.* [183].

Ici, le mode de croissance de la couche est singulier : la couche croît à la fois par assemblage de particules ou agglomérats de TiO_2 provenant du plasma et par réaction de surface. Or, les particules produites en phase plasma sont de taille nanométrique à faible concentration (environ 20 nm) ; à haute concentration en revanche, il s'agit d'agglomérats dont la taille est de l'ordre de 120 nm. Cela explique donc les variations de morphologie du dépôt : l'arrangement des grains ou de la poudre créée en phase plasma se produit à l'échelle nanométrique pour les faibles concentrations de précurseur et à l'échelle micrométrique pour les dépôts réalisés à de plus grandes concentrations.

4.3.3. Maîtrise de la morphologie de la couche : PECVD à la pression atmosphérique

À la pression atmosphérique, les morphologies de dépôt peuvent être très différentes de celles obtenues à basse pression. Notons cependant que des couches cristallines à morphologies colonnaires 'classiques' ont souvent été obtenues par des systèmes fonctionnant sur le principe de la DBD [172,171].

Il semblerait qu'à la pression atmosphérique, bien plus qu'en PECVD basse pression, les couches puissent se former selon deux mécanismes. Le premier correspondrait, de manière très classique à une croissance par réactions de surface. Le second, en revanche,

correspondrait à un dépôt de particules déjà formées dans la phase gaz sur le substrat constituant dans une certaine proportion les éléments primaires de la couche mince. Ce dernier mécanisme ainsi que sa prépondérance serait lié aux propriétés de la phase plasma (espèces présentes, réactivité, temps de séjour...).

Maurau *et al.* montrent que la réactivité de la post-décharge est telle que la formation d'agglomérats de TiO_x est difficilement évitable [136]. L'approche proposée par les auteurs pour contrôler la formation de ces agglomérats consiste à injecter le précurseur le plus possible en aval de la post-décharge, c'est-à-dire dans une zone moins réactive. De fait, en diminuant le temps de séjour du précurseur dans le gaz, la croissance des agglomérats est moins avancée donc leur taille est plus faible [136]. La Figure 21 montre l'évolution de la quantité / taille des agglomérats de dioxyde de titane en fonction de la distance d'injection du précurseur. De plus, plus le temps de dépôt est grand, plus la surface occupée par les agglomérats, ainsi que leur taille sont grandes. En fait, certains agglomérats restant piégés dans la couche, ceux-ci croissent par réaction de surface, tandis que dans le même temps, l'épaisseur du dépôt augmente. Cela peut donc limiter l'épaisseur de la couche sachant que la présence de ces agglomérats en détériore ses propriétés d'adhérence [136,164]. Malgré tout, la grande surface spécifique développée lorsque ces agglomérats sont nombreux en surface, contribue, dans une certaine mesure, à améliorer l'activité photocatalytique des couches [136].

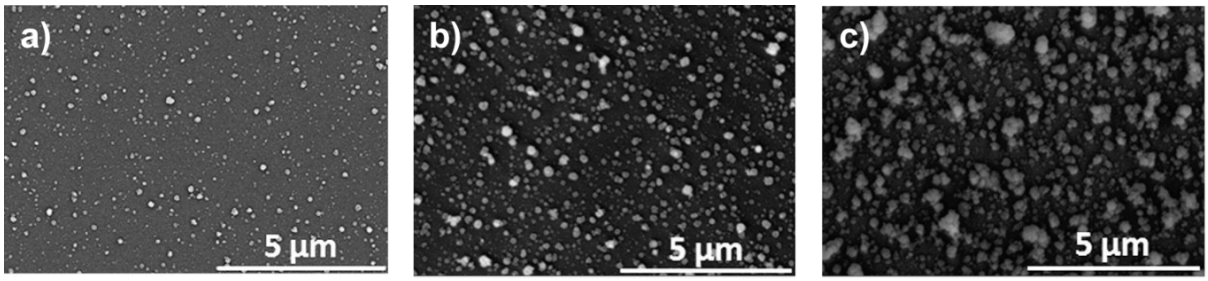


Figure 21 : Couches minces de TiO_2 obtenues par torche AcXys ; mise en évidence de la présence d'agglomérats en surface de la couche en fonction de la distance d'injection sortie de buse – injecteur de précurseur. a) 25 mm, b) 20 mm, c) 10 mm. Travaux de Maurau *et al.* [136].

Les couches de dioxyde de titane synthétisées par Seo *et al.* par torche DBD RF (système ouvert à l'air) sont relativement épaisses (40 µm environ, voir Figure 22 (a)) mais poreuses à l'échelle nanométrique. Celles-ci sont en effet constituées d'agglomérats de grains quasi-sphériques et amorphes dont la dispersion en taille paraît être très étroite autour de 25 nm : la Figure 22 (b) met en évidence l'architecture de la couche à l'échelle nanométrique [177]. Il semblerait donc probable que sa croissance résulterait davantage d'une agglomération de grains nanométriques crûs en phase plasma que de réactions ayant lieu purement en phase hétérogène.

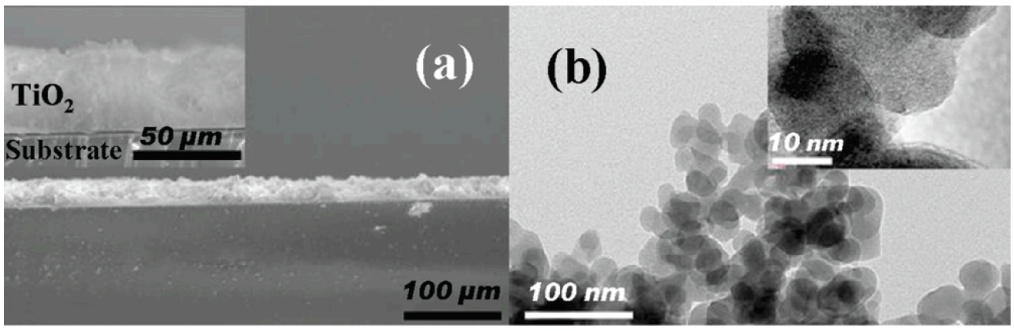


Figure 22 : Couche de dioxyde de titane (a) observation en coupe transverse par MEB-FEG et (b) observation par MET de la couche : mise en évidence d'un édifice d'architecture agglomérée à l'échelle nanométrique (travaux de Seo *et al.* [177]).

Bhatt *et al.* reportent la croissance de couches de TiO_2 en utilisant une torche APPJ et montrent que la nature du gaz plasmagène (air ou N_2) influence considérablement la morphologie des couches obtenues [184]. Comme le montre la Figure 23, lorsque l'air est utilisé, les couches sont très poreuses, contrairement à celles obtenues avec du diazote seul, possédant à l'inverse une microstructure très homogène, d'apparence très dense. Ces dernières ont également un taux de carbone beaucoup plus important que celles obtenues avec l'air [184]. Cela paraît effectivement cohérent dans la mesure où il est bien connu que l'oxygène contribue très largement à l'élimination du carbone dans les couches obtenues à partir d'un précurseur organométallique. Dans une étude postérieure, la même équipe de recherche met à profit la porosité des dépôts de TiO_2 obtenus avec un plasma d'air pour des applications photocatalytiques. Ils parviennent à obtenir des propriétés photocatalytiques meilleures que leur dépôt de référence, pouvant s'expliquer par la plus grande surface spécifique des dépôts [122].

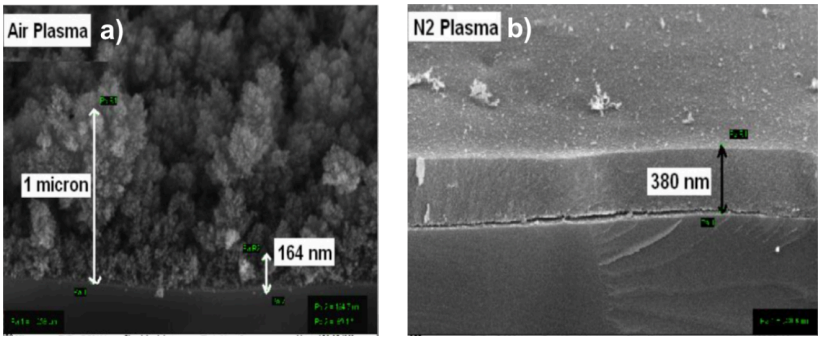


Figure 23 : Microstructure de la couche de TiO_2 en fonction de la nature du gaz plasmagène : a) plasma d'air, b) plasma de diazote. Travaux de Bhatt *et al.* [184].

L'effet du taux de diazote dans un plasma à la pression atmosphérique de type DBD a été étudié par Di *et al.* [160]. Les auteurs montrent que : (i) l'ajout de N_2 diminue significativement la vitesse de dépôt et (ii) la microstructure de surface de la couche – toujours granulaire – est affectée : plus le taux de N_2 augmente, plus la taille caractéristique des agglomérats constituant la couche diminue (cette observation étant très probablement

une conséquence du premier point abordé). Finalement, une augmentation du taux de N_2 dans le plasma contribue à l'amélioration des propriétés photocatalytiques de la couche.

Des morphologies plus originales peuvent également être obtenues comme la croissance de « nano-arbres cristallins » par APPJ. La couche ainsi formée revêt alors des propriétés hydrophobes (l'angle de contact eau / matériau est d'environ 170°) [173]. Il semble important de mentionner que des dépôts possédant ce même type d'architecture avaient précédemment été obtenu par Goossens *et al.* en CVD thermique. L'obtention de telles nanostructures a lieu lorsque le régime de croissance est dit « mixte » c'est-à-dire qu'il s'agit là d'un compromis entre les deux cas cinétiques limites, à savoir : (i) le contrôle par la réaction et (ii) le contrôle par la diffusion d'espèces réactives dans la phase gaz [161]. La maitrise par ces auteurs de ce régime de croissance est obtenue par l'utilisation combinée de deux précurseurs. En effet, dans la plage de température de dépôt (300 – 350°C), l'emploi de TTIP seul impose une cinétique de croissance limitée par la réaction ; à l'inverse, l'usage de $TiCl_4$ seul induit une croissance limitée cinétiquement par les phénomènes diffusifs. Finalement, un ratio TTIP:$TiCl_4$ de 2:3 impose une croissance dans un régime intermédiaire. Goosens *et al.* mettent donc en exergue les relations qui peuvent exister entre le choix du précurseur, la cinétique de croissance de la couche et *in fine*, la microstructure ou l'architecture du dépôt. En effet, d'un point de vue morphologique et structural, l'usage de $TiCl_4$ ne permet l'obtention que d'un dépôt amorphe (l'absence de cristallisation étant imputée à la contamination au chlore). L'utilisation de TTIP permet en revanche d'obtenir des couches denses, cristallisées anatase. En tout état de cause, l'emploi de l'un ou de l'autre précurseur ne permet pas l'obtention de dépôts nanostructurés [161].

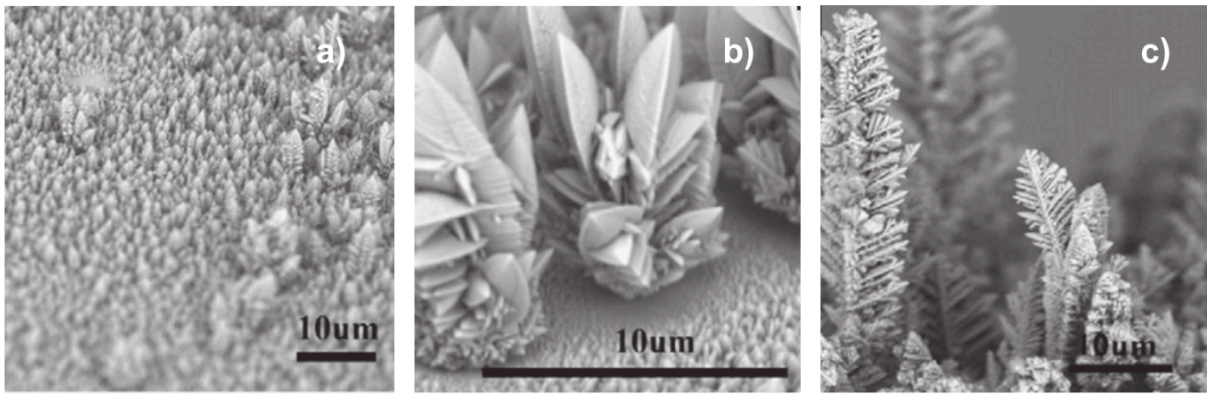


Figure 24 : De a) à c) : Croissance de « nano-arbres » cristallins de TiO_2 synthétisés par Wang *et al.* [173].

4.4. Couches mixtes TiO_2/SiO_2 par PECVD

Comme évoqué dans le paragraphe § 2.4, p. 19, les couches mixtes TiO_2/SiO_2 sont quasi-exclusivement synthétisées par voie liquide et notamment par sol-gel. Les études reportant la croissance de ce type de couche par PECVD sont donc très rares. Malgré tout, Gracia *et al.*

[185], Larouche *et al.* [186] ainsi que Rowlette *et al.* [187] proposent la synthèse de ce type de couches par PECVD basse pression à partir de précurseurs de la famille des chlorures ($TiCl_4$ et $SiCl_4$). La motivation de ces travaux concerne particulièrement le contrôle des propriétés optiques des couches par la maîtrise de leur indice de réfraction n. En effet, une augmentation du ratio de titane par rapport au silicium mène à une augmentation de n [186,187,185]. De plus, la bande interdite du matériau mixte synthétisé a tendance à diminuer avec l'augmentation de ce même ratio de titane [185].

D'un point de vue structural, Larouche *et al.* et Gracia *et al.* montrent la présence d'une phase amorphe constituée par un mélange homogène des deux oxydes en mettant en évidence, par des caractérisations par spectroscopie infrarouge, la présence de liaisons Si-O-Ti. Les auteurs excluent la formation de deux phases distinctes TiO_2 d'une part et SiO_2 d'autre part [185,186]. Larouche *et al.* ont également étudié l'influence d'un traitement thermique sur leurs couches à une température de 400°C, pendant 4 h. Ces derniers mettent en évidence une cristallisation des couches en anatase mais aussi en anatase + rutile pour les plus forts ratios de titane [186]. Une séparation de phases a donc très probablement lieu, avec localement la réaction suivante :

$$Si_xTi_yO_{2(x+y)} \xrightarrow{400°C} Ti_yO_{2y} + Si_xO_{2x} \qquad \text{(R. 6)}$$

Cette hypothèse est validée par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, mettant en évidence une décroissance de la bande Si-O-Ti conjuguée à la croissance de celle relative à Si-O-Si.

Concernant les plus faibles ratios de titane, aucun phénomène de cristallisation n'a pu être mis en évidence par les auteurs. L'hypothèse proposée est qu'aucune région du matériau n'est assez riche en élément titane pour pouvoir localement mener à la formation de germes thermodynamiquement stables, c'est-à-dire suffisamment gros, afin que leur dimension soit supérieure à une taille critique[20].

D'un point de vue microstructural, Gracia *et al.* montrent que plus le ratio de titane est élevé, plus le caractère colonnaire des couches est marqué. En effet, pour de faibles ratios en titane, la structure de la couche est dense et d'apparence homogène, comme le montre la Figure 25 [185].

[20] Taille critique ou rayon critique : rayon à partir duquel le grain est thermodynamiquement stable et qu'il peut donc évoluer vers le sens d'une croissance. En deçà de ce rayon, le germe ne peut subsister, il disparaît.

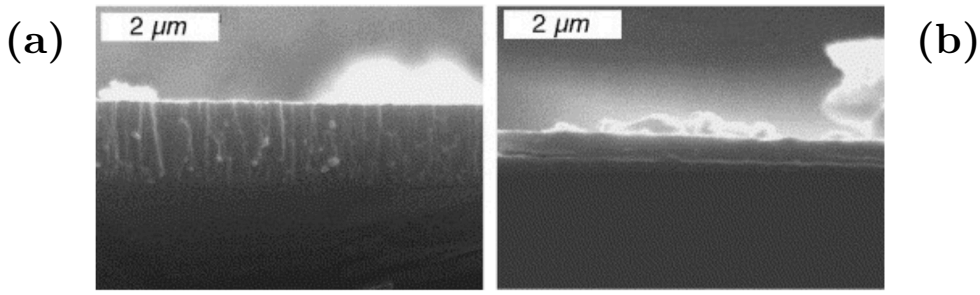


Figure 25 : Images par microscopie électronique à balayage en coupe transverse pour deux ratios Ti/Si différents : (a) Ti/Si=0,8 et (b) Ti/Si=0,2. Travaux de Gracia *et al.* [185].

4.5. Bilan

Dans cette dernière partie, nous avons vu que, pour le dépôt de TiO_2 par PECVD, principalement deux précurseurs à base de titane sont utilisés : le tétrachlorure de titane et le tétraisopropoxyde de titane (TTIP). L'effet de l'utilisation de l'un ou de l'autre sur les caractéristiques structurales ou microstructurales des couches reste néanmoins très peu étudié, voire pas du tout (en exceptant l'étude de Goosens *et al.* [161], qui correspond cependant à un procédé de CVD thermique). Il s'avère donc délicat de se risquer à des comparaisons sur l'effet de l'utilisation d'un précurseur par rapport au second, sur la base de travaux aussi différents. En effet, les procédés sont multiples et les paramètres opératoires *a priori* très influents sur les caractéristiques du matériau synthétisé.

Les morphologies des couches obtenues par PECVD peuvent être assez variées : des couches à morphologie homogène, d'apparence dense, aux couches constituées par des nanostructures singulières, en passant par des morphologies de type colonnaire, au sens le plus large du terme. Ce dernier type de microstructure, ayant pour origine une faible diffusion de surface est cependant le plus largement reporté dans la littérature, surtout si la croissance est directement cristalline et qu'une croissance selon le modèle de Kolmogorov est favorisée [179,180,181]. Il s'avère également compliqué de dégager des différences ou des points communs entre les morphologies obtenues à basse pression et celles obtenues à la pression atmosphérique, compte tenu de l'extrême diversité des systèmes, ainsi que des conditions d'obtention des couches (mode direct, indirect, température du substrat lors de la croissance, choix et débit du précurseur, *etc.*). Une particularité concernant la plupart des systèmes fonctionnant à la pression atmosphérique peut néanmoins être dégagée : la production de particules en phase plasma est souvent non négligeable et peut participer dans certains cas à la croissance de la couche par leur agglomération en surface [177]. Quelques fois, la croissance de la couche peut s'effectuer par l'effet combiné de la réaction de surface et du dépôt des particules [136,164]. Ce mode de croissance n'est pour autant pas réservé aux seuls systèmes fonctionnant à la pression atmosphérique, comme illustré par les travaux de Nguyen *et al.* [183].

Que ce soit à basse pression ou à la pression atmosphérique, des couches cristallines de TiO_2 peuvent s'obtenir par un chauffage du substrat. Dans la très grande majorité des cas, une température de surface de 400°C est suffisante pour faire croître des couches cristallisées dans la structure anatase. Des auteurs reportent néanmoins la possibilité d'obtenir une telle structure cristallographique pour des températures de substrat moindres : entre 250°C et 350°C [166,135,172]. Remarquons que souvent l'utilisation de plasmas à la pression atmosphérique peut induire un chauffage non intentionnel du substrat, dû à leur température relativement élevée ; cela peut contribuer à expliquer l'apparition de cristallites. D'autres stratégies peuvent également être mises en œuvre pour obtenir des phases cristallisées : la polarisation du substrat [115,116] ou le traitement thermique post-dépôt des couches [170,177,122]. Concernant ce dernier point, un traitement à une température de 450°C semble suffisant pour l'obtention de la phase anatase.

Finalement, concernant les couches minces mixtes TiO_2-SiO_2, leur synthèse par PECVD a été très rarement reportée dans la littérature. Des auteurs démontrent malgré tout la possibilité d'une obtention directe de systèmes monophasés de type $Ti_xSi_yO_{2(x+y)}$. Dès lors, la séparation de phases TiO_2 et SiO_2 est également envisagée par un recours à un traitement thermique pouvant mener à la cristallisation du dioxyde de titane.

En définitive, assez peu d'études reportent l'utilisation de procédés PECVD fonctionnant à la pression atmosphérique pour la synthèse de couches minces de TiO_2, et encore moins pour TiO_2-SiO_2. En guise de synthèse, le Tableau 4 dresse un bilan non exhaustif mais se voulant représentatif des systèmes PECVD employés pour la synthèse de couches minces de dioxyde de titane.

	Système PECVD	Précurseur	Température de croissance	Cristallinité	Conditions particulières	Commentaires	Référence
PECVD basse pression	ECR (M-O, config. indirecte)	TTIP + O_2	200 – 300°C	Anatase (T>250°C) Amorphe (T<200°C)	-	-	Borrás *et al.* [166]
	ECR (M-O)	$TiCl_4$ + O_2	Amb. ou 600°C	Anatase + Rutile si polarisation et/ou chauffage 600°C	Polarisation substrat -41 V	-	Busani et Devine [115]
	ICP-CVD RF	TTIP + O_2	< 100°C	Rutile (partiellement) si polarisation	Polarisation substrat -15 V	Densification couche si polarisation	Granier *et al.* [116]
	PECVD conventionnelle	TTIP + O_2	25°C ou 200°C	Amorphe à 25°C ou à 200°C Anatase dès 400°C de TT	Traitements thermiques (TT) 300-700°C	-	Wu *et al.* [170]
	ICP-CVD RF	$TiCl_4$ + O_2	<180°C	Anatase (Puissance>200 W) Rutile (?)	Substrat chauffé par le plasma seulement	La cristallinité augmente avec la puissance RF	Kwon *et al.* [159]
PECVD à la pression atmosphérique	Torche RF, type DBD	$TiCl_4$ + O_2	Amb.	Amorphe à T amb. Anatase après TT	Traitements thermiques (450°C, 500°C)	-	Seo *et al.* [177]
	Torche « AcXys » (BF)	TTIP	<100°C	Partiellement anatase (film et particules)	-	Particules produites dans plasma inclues dans le film	Maurau *et al.* [136]
	Torche DBD (tube quartz)	TTIP	200 – 400°C	Anatase si >300°C	Chauffage substrat	Colonnaire, orientation préférentielle selon : A(101)	Liu et Lai [172]
	Torche RF « APPJ »	$TiCl_4$ + O_2	?	Anatase + rutile	-	Pas de chauffage intentionnel du substrat	Wang *et al.* [173]
	Torche RF DBD (APPJ)	TTIP	?	Amorphe	-	Pas de chauffage intentionnel du substrat	Bhatt et al. [184]
	DBD plaques parallèles	$TiCl_4$ + N_2O	400°C	Anatase	Chauffage substrat	Orientation préférentielle A(200)	Zhang et Han [171]

Tableau 4 : Croissance de couches minces de TiO_2 par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (basse pression et pression atmosphérique) : bilan de quelques résultats issus de la littérature.

5. Conclusion du chapitre 1

Dans ce chapitre, nous avons présenté dans une première partie les différents polymorphes cristallins du dioxyde de titane, à savoir l'anatase et le rutile, ainsi que leurs propriétés physico-chimiques et structurales. Les propriétés photo-induites de cet oxyde semiconducteur, en particulier photocatalytiques ont été abordées en détail. En effet, le dioxyde de titane sous forme de couche mince peut être employé à des fins de fonctionnalisation de surfaces, dans le but de leur conférer un caractère autonettoyant ou dépolluant par action oxydante ou réductrice. Nous avons établi que l'efficacité du processus photocatalytique est fortement dépendante des propriétés de la couche mince mais aussi des conditions liées au milieu extérieur. En particulier, la présence d'eau, de dioxygène dans le milieu extérieur et un rayonnement UV de longueur d'onde suffisamment basse sont nécessaires. La couche mince de TiO_2, quant à elle, doit impérativement se trouver sous une forme cristallisée, au moins partiellement et de préférence anatase. En effet, il a été montré que l'anatase possède un pouvoir photocatalytique supérieur au rutile alors que celui de la phase amorphe peut généralement être considéré comme nul. D'autre part, de manière assez évidente, l'activité photocatalytique est d'autant plus grande que la surface spécifique du dioxyde de titane est grande. La morphologie de la couche a donc *a priori* une grande influence sur sa photoactivité. Des voies d'amélioration en termes de propriétés photocatalytiques du TiO_2 sont explorées et parmi elles, nous détaillons celle consistant à réaliser des dépôts mixtes TiO_2/SiO_2. En effet, un certain nombre d'auteurs montre que l'ajout de silice au dioxyde de titane permet d'accroître les propriétés auto-nettoyantes de la couche, même si cet aspect est encore soumis à discussion.

Une seconde partie a été consacrée aux procédés de croissance du TiO_2, en particulier au dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD). Les systèmes de dépôt PECVD fonctionnant à la pression atmosphérique ont par ailleurs fait l'objet d'une section dans laquelle nous avons proposé la description et le principe de fonctionnement de ces systèmes particuliers. En effet, ces derniers possèdent des avantages indéniables par rapport aux systèmes fonctionnant à basse pression, comme la rapidité de mise en œuvre, l'obtention de couches à grandes vitesses de dépôt, la possibilité de dépôt sur des substrats thermosensibles et/ou à géométrie complexe, par exemple. Il a été remarqué néanmoins, que le plus grand inconvénient de la majorité de ces systèmes réside dans leur propension à produire des poudres directement en phase plasma, au détriment de la croissance de la couche.

Après avoir mis en évidence les impératifs d'ordre structuraux et microstructuraux sur le matériau à synthétiser, puis décrit les procédés PECVD, en particulier ceux fonctionnant à la pression atmosphérique, une dernière partie a été consacrée aux relations entre le procédé

PECVD (conditions de dépôt, traitement post-dépôt éventuellement) et les caractéristiques du matériau. Cette revue a été traitée sous deux aspects : le premier consistait à évoquer l'obtention de structures de TiO_2 cristallines tandis que le second concernait la maîtrise de la morphologie du dépôt. Nous avons en outre pris le parti d'évoquer ces aspects « matériau » en fonction des systèmes PECVD basse pression d'une part et des systèmes fonctionnant à la pression atmosphérique d'autre part. Alors que la nature cristallographique du dépôt de TiO_2 dépend essentiellement de la température du substrat lors de sa croissance, il est à noter qu'il semblerait que les procédés plasma fonctionnant à la pression atmosphérique soient susceptibles d'engendrer des couches cristallisées, du moins partiellement sans avoir recours à un chauffage intentionnel du substrat. Cela s'explique dans la majorité des cas par un chauffage du substrat dû à l'interaction de la décharge sur le substrat. Quant à la morphologie des couches, il semblerait qu'elle soit très dépendante du procédé utilisé ou du mode de dépôt. Certains auteurs ont malgré tout proposé (voire reproposé) un modèle de croissance concernant les couches cristallines de TiO_2, sur la base du modèle de Kolmogorov. Celui-ci décrit une croissance colonnaire et il est remarquable qu'il semble se vérifier dans beaucoup de cas en CVD. Dès lors, l'obtention d'une telle microstructure s'avère être un objectif dans ce travail, compte tenu de la porosité ouverte et de la rugosité des couches qui y sont associées.

Enfin, il a été vu que l'élaboration de couches minces mixtes TiO_2/SiO_2 a été très peu étudiée en PECVD ; cela constitue par conséquent une motivation supplémentaire à notre travail.

Chapitre 2 : Méthodes et techniques expérimentales

1. Introduction

Ce chapitre, scindé en deux parties, est dédié à la description des techniques d'élaboration et de caractérisation que nous avons mises en œuvre au cours de ces travaux de thèse.

Dans une première partie, nous présenterons le système de dépôt plasma fonctionnant à la pression atmosphérique choisi pour la synthèse des couches minces de TiO_2 et TiO_2/SiO_2 : la Torche à Injection Axiale (TIA). Son principe de fonctionnement ainsi que le montage expérimental permettant l'acheminement des deux précurseurs, l'un à base de titane, l'autre à base de silicium seront décrits. Cette partie sera également l'occasion de rappeler les principales caractéristiques du plasma produit par une TIA, à la lumière des résultats publiés dans la littérature. De plus une étude préliminaire de la décharge permettra d'appréhender les phénomènes thermiques induits en fonction des paramètres opératoires.

Une seconde partie est consacrée à la description des techniques de caractérisation des couches minces d'une part et de la phase plasma d'autre part.

2. Technique d'élaboration des couches minces

2.1. La Torche à Injection Axiale (TIA)

2.1.1. Avant-propos

Le système de dépôt utilisé durant ces travaux de thèse pour la synthèse de couches de dioxyde de titane et de TiO_2 – SiO_2 est la torche à injection axiale (TIA). À l'origine développée par M. Moisan en 1993 [150], ce type de torche était capable de dissiper de grandes puissances, dans la mesure où le plasma n'est dans ce cas pas confiné. À l'inverse, d'autres systèmes utilisant des sources micro-ondes comme les cavités résonantes ou les surfaguides sont limités en puissance. Dans le premier cas, le plasma est créé dans une cavité dont l'atmosphère est contrôlée ; dans le second cas, le plasma est entretenu le long d'un

tube de décharge, généralement en silice fondue dans lequel les ondes électromagnétiques se propagent le long de sa surface intérieure. En tout état de cause, pour ces deux designs, la température de fusion des parois limite le niveau de puissance micro-ondes admissible, compte tenu des températures élevées du gaz qui en résultent. En définitive donc, la TIA est un système possédant un grand pouvoir excitatif comparé aux autres systèmes plasma micro-ondes.

Bien qu'initialement la TIA ait été développée pour la détection chimique élémentaire à haute sensibilité dans des gaz, des équipes de recherche l'ont mise en œuvre pour la synthèse de matériaux (couches minces ou poudres) [188,189,190].

Historiquement, au sein de l'équipe *Couches minces et Nanostructures* du SPCTS[21], la TIA a fait l'objet de trois travaux de thèse consécutifs. En 2006, les travaux de C. Tendero portent sur la préparation de surface par dégraissage par plasma d'un alliage base titane (TA6V) [132]. En 2009, la thèse de S.S. Asad porte sur la synthèse de couches organosiliciées et l'amélioration du système de dépôt par optimisation du transfert d'énergie au gaz plasmagène [191]. Enfin, en 2012, les travaux de X. Landreau se rapportent à l'étude de la croissance de couches minces de silice organique à l'échelle nano et micrométrique, ainsi qu'à la détermination des effets des paramètres opératoires sur les propriétés des couches, par un plan d'expérience de type Reschtaffner [133].

2.1.2. Description de la TIA

La torche à injection axiale telle qu'elle a été utilisée dans ce travail est principalement constituée d'un réacteur ouvert à l'air et d'un système de guides d'ondes métalliques (voir Figure 26).

Une source magnétron[22] délivre l'énergie micro-onde nécessaire pour initier et maintenir le plasma, dont la fréquence est étroitement centrée sur 2,45 GHz. Ces ondes sont dans un premier temps guidées le long du guide rectangulaire, puis dans le guide cylindrique en intersection avec ce dernier selon une transition guide d'ondes – ligne coaxiale.

La puissance micro-ondes incidente n'est cependant pas entièrement absorbée par le gaz : des pertes existent par réflexion sur les organes de guidage ou par dissipation dans l'environnement ambiant. Il est néanmoins possible d'améliorer le rendement de transfert énergétique à l'aide notamment de pistons court-circuits situés à l'extrémité du guide d'onde rectangulaire et dans la cavité coaxiale. De plus, à l'intérieur de ce guide, un circulateur permet d'éviter tout endommagement du magnétron par dissipation des ondes électromagnétiques éventuellement réfléchies. Nous avons également remarqué que la puissance réfléchie est plus ou moins fortement dépendante de l'environnement dans le réacteur. Notons que dans toutes les expérimentations qui vont suivre, nous attachons une

[21] SPCTS : Laboratoire des Sciences des Procédés et de Traitements de Surface (UMR CNRS 7315)
[22] Générateur Sairem GMP 12 KED.

grande importance à la maîtrise de cette puissance réfléchie, en-deçà de 80 W. Le plus généralement, elle se situera entre 50 W et 70 W.

Le gaz plasmagène ainsi que les précurseurs sont acheminés vers la buse par l'intermédiaire de tubes en acier inoxydable[23], via le conducteur interne. Au niveau de la buse, le champ électrique est intense mais ne permet pas en l'état de créer le plasma. C'est pourquoi une tige en acier, permettant au contact avec la buse d'intensifier localement le champ électrique par effet de pointe et d'initier le plasma est utilisée.

Un réacteur cylindrique en aluminium ouvert à l'air et muni d'un système d'extraction, supporte un porte-substrat, lui-même positionné en regard de la torche. Ce dernier est réglable selon les 3 dimensions de l'espace [x,y,z] et permet tout particulièrement d'ajuster un paramètre opératoire clé sur ce système : la distance torche – substrat.

Une grille dite court-circuit, circulaire et percée en son centre, peut, dans certains cas, être positionnée entre le porte-substrat et la torche afin de garantir la stabilité du plasma par optimisation de la répartition du champ électrique dans le réacteur. Cette amélioration du système a été apportée lors des travaux de thèse de S.S. Asad [191].

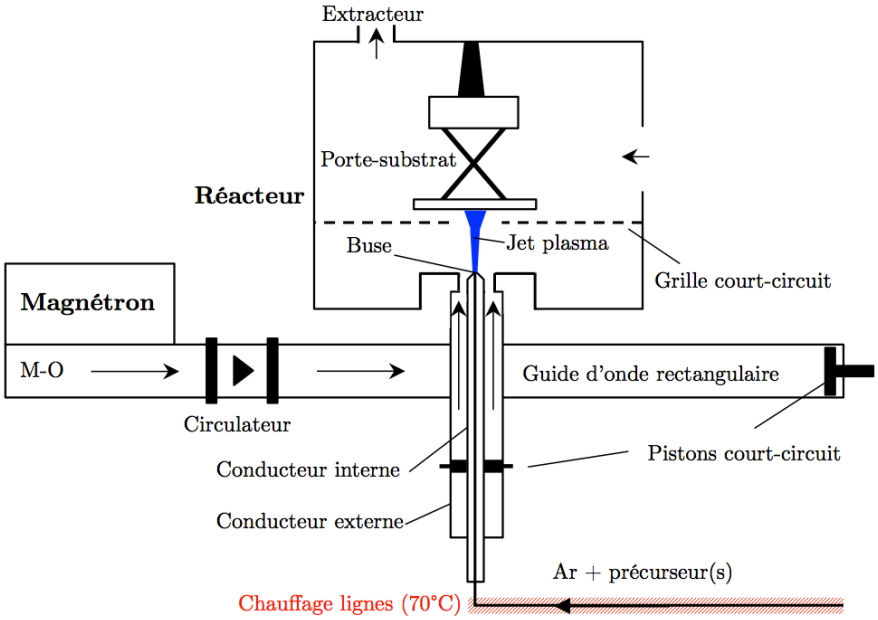


Figure 26 : Représentation schématique de la TIA pour le dépôt d'oxydes en couches minces

Enfin, le diamètre de la buse est de 1,2 mm et la longueur du jet de plasma produit peut être très variable en fonction des paramètres de puissance et de débit de gaz mais est généralement comprise entre 15 mm et 40 mm. Ces caractéristiques seront discutées ultérieurement dans ce chapitre, dans la section « étude préliminaire ».

[23] Diamètre intérieur / extérieur : 4 mm/6 mm.

2.1.3. Gaz plasmagène, précurseurs et substrats

2.1.3.1. Acheminement des gaz et précurseurs

Lors des travaux rapportés dans ce manuscrit, seul l'argon a été utilisé comme gaz plasmagène. En effet, dans la mesure où le réacteur est ouvert à l'air, le dioxygène ambiant est *a priori* introduit en quantité suffisante dans le plasma [191]. Il s'agira de notre principale source d'oxygène, nécessaire à la synthèse des oxydes métalliques, que ce soit TiO_2 ou SiO_2. L'argon utilisé dans ce travail est l'alphagaz 1 (AirLiquide), dont le taux d'impuretés n'excède pas le millième de pourcent.

Les précurseurs à base de titane et de silicium utilisés sont respectivement le tétraisopropoxyde de titane (TTIP)[24] et l'hexaméthyldisiloxane (HMDSO)[25], ce dernier ayant été utilisé lors de précédents travaux [133,132,191]. Ces deux précurseurs – dont les formules développées sont représentées Figure 27 – sont liquides à la température de travail[26] et requièrent par conséquent l'usage d'un débit de gaz porteur afin de les acheminer à l'état de vapeur dans le plasma.

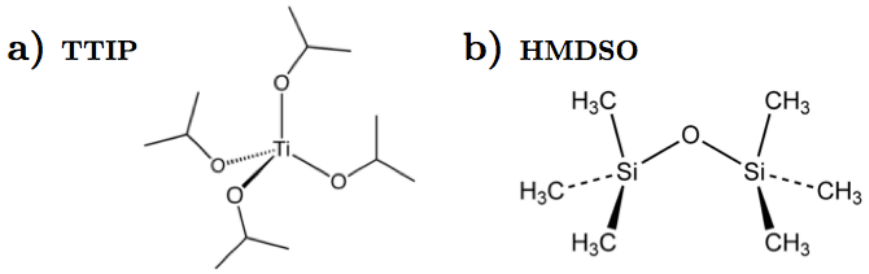


Figure 27 : Formules développées des molécules organométalliques utilisées dans ce travail en tant que précurseur : a) tétraisopropoxyde de titane et b) hexaméthyldisiloxane.

Ce gaz porteur reste identique au gaz plasmagène, il s'agit d'argon. Les précurseurs sont introduits dans des réservoirs à bullage thermostatés, conçus et réalisés au laboratoire au début de ces travaux[27]. La température du précurseur dans les réservoirs est maintenue constante à ±0,1°C grâce à une double paroi dans laquelle circule de l'eau thermostatée par des bains à circulation. Leur régulation en température s'effectue en PID[28]. La Figure 28 représente un réservoir à double paroi en fonctionnement.

[24] Alfa Aesar, pureté >97 %
[25] Alfa Aesar, pureté >98 %
[26] Il est néanmoins important de tenir compte de la température de fusion relativement élevée de TTIP, de l'ordre de 16°C.
[27] Réalisation des réservoirs par N. Lory, assistant ingénieur CNRS au SPCTS.
[28] Régulation PID : Proportionnelle intégrale dérivée.

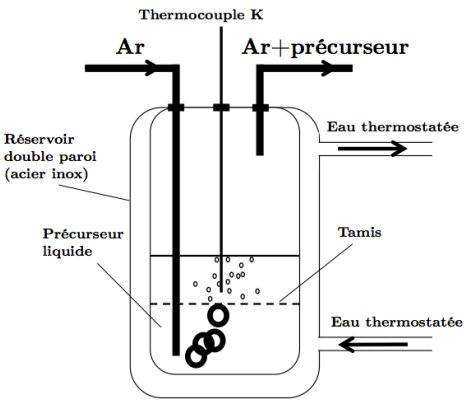


Figure 28 : Schéma des réservoirs à bullage utilisés pour l'acheminement des précurseurs.

Il est important de contrôler le plus précisément possible la température du précurseur puisque son débit net est fonction du débit de gaz porteur $D_{Ar,p}$ et de sa pression partielle P_{pr}, elle-même fortement dépendante de la température selon la relation suivante :

$$D_{pr} = \frac{P_{pr}}{RT°} D_{Ar,p} \qquad \text{(Eq 15)}$$

dans laquelle D_{pr} est le débit en mol/min de précurseur, $D_{Ar,p}$ le débit volumique d'argon porteur dans les conditions standard (m^3/min), R la constante des gaz parfaits, T° la température standard (T°=273,15 K).

En faisant l'hypothèse que la pression partielle du précurseur est égale à sa pression de vapeur saturante P_{vap}, c'est-à-dire que le précurseur liquide et gazeux sont à l'équilibre, il est alors possible d'estimer le débit de précurseur D_{pr}. En effet, les expressions des pressions de vapeur des deux précurseurs en fonction de la température sont disponibles dans la littérature comme résumé dans le Tableau 5.

Précurseur	**Relation P_{vap} (torr[29]) – T (K)**	**Référence**
TTIP	$\log(P_{vap}) = 9{,}837 - \frac{3193{,}7}{T}$	Duminica [192]
HMDSO	$\log(P_{vap}) = 6{,}777 - \frac{1203{,}92}{T - 64{,}673}$	NIST, d'après Scott *et al.* [193]

Tableau 5 : Relations entre pression de vapeur saturante et température pour TTIP et HMDSO.

À partir de ces relations, les pressions de vapeur saturante des deux précurseurs peuvent être comparées sur une large gamme de température. Les courbes de la Figure 29 montrent clairement la grande différence de volatilité entre les deux précurseurs ; à titre d'exemple, TTIP est environ 300 fois moins volatil que HMDSO aux alentours de 30°C.

[29] 1 torr = 133,322 Pa.

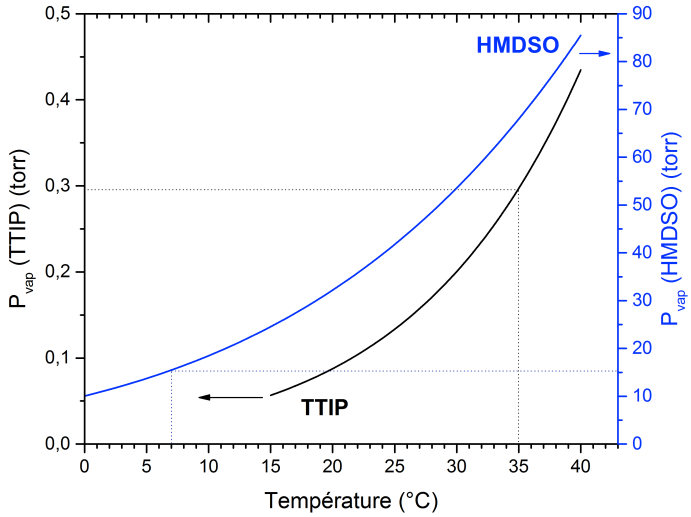


Figure 29 : Évolution de la pression de vapeur saturante (en torr) de TTIP et HMDSO en fonction de la température.

Lors de ce travail, il a été choisi de fixer la température des réservoirs de bullage et donc la pression de vapeur des deux précurseurs : 35°C pour TTIP et de 7°C pour HMDSO, correspondant à des pressions de vapeur saturante de 0,3 torr et 16 torr, respectivement. Il reste cependant possible de faire varier leur débit par modification du débit d'argon porteur, ces deux paramètres étant liés par une relation linéaire.

La Figure 30 schématise le montage permettant d'acheminer le gaz plasmagène et les précurseurs vers la torche. Les débits d'argon (plasmagène ou porteur) sont régulés par des contrôleurs de type *Brooks Smart Flow 5850S* [30] asservis en PID. Une première ligne est dédiée à l'acheminement du gaz plasmagène ainsi que deux autres aux précurseurs dilués dans l'argon porteur. Les contrôleurs de débits dédiés à l'argon plasmagène et à TTIP sont étalonnés sur la gamme 0,5 – 20 slpm[31] et celui dédié à HMDSO sur la gamme 1 – 100 sccm[32]. En aval des réservoirs de précurseur, les lignes sont chauffées à une température de 70°C au moyen de cordons chauffants afin de prévenir une éventuelle recondensation du précurseur TTIP.

[30] Fournis et calibrés par la société Serv'Instrumentation.

[31] Slpm : (angl.) *standard litres per minute* : litres par minute dans les conditions standard : P=1 atm, T°=273,15 K)

[32] Sccm : (angl.) *standard cubic centimetres per minute* : centimètres cubes par minute dans les conditions standard

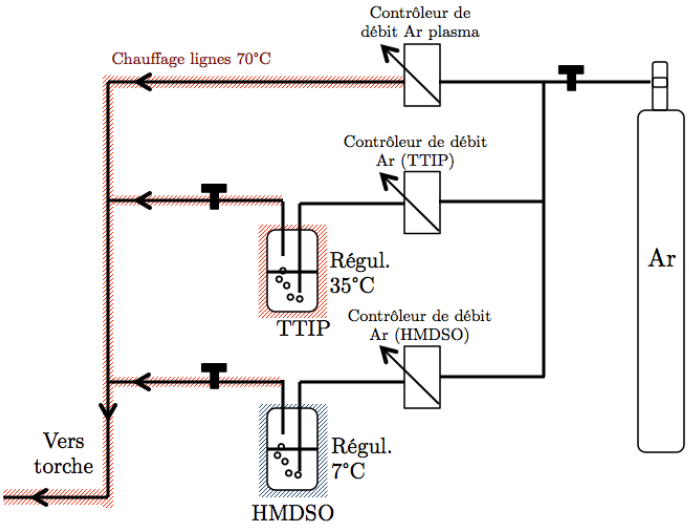


Figure 30 : Schéma du montage d'acheminement des précurseurs.

2.1.3.2. Substrat utilisé

Dans ce travail, les couches minces sont déposées sur des wafers de silicium[33] polis une face, dont la surface est parallèle aux plans (100) du réseau cubique et dont l'épaisseur est de $525^{\pm 25}$ µm. Le diamètre initial des wafers est de 100 mm, cependant seulement des quarts de wafer sont utilisés par dépôt effectué. L'intérêt de ces substrats est qu'ils sont très stables thermiquement (température de fusion : $T_f(Si)=1415°C$) ainsi que relativement transparents aux rayonnements infrarouges ; ils constituent donc des substrats de choix pour les caractérisations par spectroscopie infrarouge en transmission.

Avant dépôt, les substrats subissent un nettoyage à l'éthanol, à l'aide d'un papier de qualité microélectronique, de manière à s'affranchir de toute contamination de surface éventuelle.

2.1.4. Bilan : paramètres opératoires du système

Au final, notre système de TIA adapté à la PECVD possède principalement quatre paramètres, ajustables par l'opérateur : (i) la distance torche-substrat, (ii) la puissance micro-ondes incidente, (iii) le débit d'argon plasmagène, (iv) le débit du, ou des précurseurs (TTIP ou HMDSO). Soulignons une nouvelle fois que dans la mesure où les pressions de vapeur saturante des précurseurs sont fixées et définies par la température des réservoirs, leur débit net sera ajusté par le débit d'argon porteur pour chacun d'eux. Dans la suite de ce travail, par abus de langage le terme « débit de précurseur » renvoie en réalité au débit d'argon porteur pour le précurseur mentionné. La liste des paramètres ainsi que leur plage usuelle de variation est établie dans le Tableau 6.

[33] Fournis par la société Neyco (France), dont les propriétés principales sont les suivantes : dopage p (B), résistivité : 5-15 Ω.cm.

Paramètre	Plage de variation
Distance torche – substrat	10 mm – 30 mm
Puissance micro-ondes	370 W – 600 W
Débit d'argon plasmagène	5 slpm – 18 slpm
Débit de TTIP ($Ar_{(TTIP)}$ porteur)	200 – 2000 sccm
Débit de HMDSO ($Ar_{(HMDSO)}$ porteur)	2 – 20 sccm

Tableau 6 : Liste des paramètres opératoires de la TIA adaptée au laboratoire pour le dépôt de couches minces d'oxydes, ainsi que leur plage usuelle de variation.

Les débits d'argon porteur, tels que mentionnés dans le Tableau 6 permettent d'estimer l'ordre de grandeur du débit net de précurseur : de quelques µmol/min à quelques dizaines de µmol/min. Il est toutefois important de garder à l'esprit que ces valeurs sont calculées à l'aide de l'équation Eq 15 et peuvent être vues comme un débit maximum théorique puisque nous faisons l'hypothèse que le gaz porteur en sortie du réservoir est saturé en précurseur.

Enfin, dans un premier temps et dans la très grande majorité de ce travail, les dépôts ont été réalisés en mode statique, c'est-à-dire que le substrat est immobile par rapport à la torche.

3. Caractéristiques de la décharge et interactions plasma – substrat : étude préliminaire

Dans l'objectif d'appréhender au mieux le système PECVD tel que mis en œuvre dans ces travaux, il semble pertinent de donner quelques ordres de grandeur concernant la décharge et ses interactions avec une surface (*i.e.* le substrat). S'inscrivant dans une démarche procédé – matériau, cette étude a pour but de donner des éléments de réponse aux questions telles que : quelles sont les dimensions caractéristiques du plasma ? Quels flux thermiques sont mis en jeu à l'interface plasma / surface ? Comment le jet de plasma affecte la température de surface ? Et : dans quelle mesure les paramètres opératoires du système influent sur ces caractéristiques ? Ces résultats sont susceptibles de permettre d'orienter les expérimentations ou de fournir des éléments de compréhension de nature à alimenter des discussions ou interprétations ultérieures. Avant d'exposer ces résultats liminaires, nous proposons en premier lieu de donner des ordres de grandeurs des paramètres physiques d'une décharge de TIA, à partir des résultats de la littérature.

3.1. Caractéristiques physiques d'une décharge de TIA

Qu'il s'agisse de la torche à injection axiale ou des torches « MPT »[34], leurs décharges micro-ondes associées ont été très largement étudiées, notamment par les équipes des laboratoires de physique d'Eindhoven (Pays-Bas) et de Córdoba (Espagne) [194,195,196,197]. La majorité de ces études font intervenir des moyens spectroscopiques de diagnostic plasma comme la spectroscopie d'émission optique.

Jonkers *et al.* ont étudié en fonctionnement normal[35] les propriétés de la décharge créée par une TIA [194,196]. En particulier la température et la densité électronique (respectivement T_e et n_e) de la décharge d'argon ont été déterminées. La méthode de diffusion Thomson utilisée par les auteurs permet de déterminer expérimentalement T_e et n_e, dont les valeurs déduites sont respectivement de 17000 K et 10^{21} m^{-3} [196]. Connaissant ces valeurs, il est possible d'estimer *a posteriori* la densité d'atomes d'argon dans l'état fondamental par l'équation de Saha, dans l'hypothèse où le système serait à l'ETL et de la comparer à la valeur de densité « vraie »[36]. Les auteurs supposent en outre que la densité ionique est égale à la densité électronique. Au final, la densité « vraie » de l'argon dans son état fondamental est 10^6 fois plus élevée que celle déduite par l'équation de Saha. Cela signifie donc que les niveaux bas sont surpeuplés par rapport à l'équilibre de Saha et qu'en conséquence les processus d'ionisation excèdent largement le processus inverse de recombinaison à 3 corps : le plasma est fortement ionisant [196].

Les auteurs se sont également intéressés à la température d'excitation T_{exc} correspondant à celle des espèces atomiques dans le plasma, en supposant que la population des niveaux est régie par une distribution de Boltzmann. T_{exc} est déterminée par les auteurs par la méthode du tracé de Boltzmann ; cette méthode fera par ailleurs l'objet d'un paragraphe dans ce chapitre. Dans des conditions expérimentales proches de celles de Jonkers *et al.* [196][35], Timmermans *et al.* montrent que la température d'excitation est proche de 5500 K [197], c'est-à-dire beaucoup plus faible (d'un facteur 3) que la température électronique (17000K). La température d'excitation peut en effet être vue comme la limite basse de la température électronique. Cette différence entre T_{exc} et T_e prouve donc que les plasmas produits par la TIA sont très éloignés d'un équilibre de Boltzmann ou de Saha.

Enfin, les mêmes auteurs se sont intéressés à la température rotationnelle T_{rot} de l'espèce OH en utilisant la distribution rotationnelle des raies d'émission du système à 306,4 nm (tête de bande). La méthode mise en œuvre ici consiste à modéliser le spectre expérimental de la bande utilisée avec un spectre calculé. Dans les conditions opératoires, la valeur T_{rot} déduite

[34] MPT : *Microwave Plasma Torch*, litt. Torche plasma micro-ondes ; on rappelle qu'il s'agit du même principe que la TIA mais le coaxe est dans ce cas un câble coaxial.

[35] Débit d'argon : 3 slpm, puissance micro-ondes 320 W.

[36] La valeur de densité « vraie » n_1 est déduite des auteurs en utilisant la loi des gaz parfaits : $n_1 = \frac{p}{kT_g}$, où p est la pression atmosphérique et T_g la température du gaz.

est d'environ 3000 K [197]. Cette température est souvent vue comme la température des « lourds », T_h, voire celle du gaz T_g.

En définitive, pour ce type de décharge hors ETL on a : $T_e > T_{exc} > T_{rot} \cong T_g$. Les valeurs de ces températures issues de la littérature sont résumées dans le Tableau 7.

n_e (m^{-3})	T_e (K)	T_{exc} (K)	T_{rot} (K)
$3{,}5.10^{20} - 2{,}2.10^{21}$; réf. [196]	17000 ; réf. [196]	5500 ; réf. [197]	3000 ; réf. [197]

Tableau 7 : Caractéristiques de plasmas d'argon produits par la TIA

3.2. Dimensions caractéristiques du plasma

Les paramètres de puissance micro-ondes incidente et de débit d'argon total (plasmagène) sont les deux paramètres opératoires susceptibles d'influer sur les dimensions du jet de plasma.

Il est d'usage de décrire la décharge produite par une TIA en distinguant deux parties du jet. D'une part, le « dard », à la base du jet, de forme cylindrique et de forte intensité lumineuse. D'autre part, le « panache », terminaison du jet, beaucoup moins intense et généralement moins stable, même si ce dernier critère dépend majoritairement du débit d'argon. Le « dard » est une région généralement caractérisée par une densité électronique la plus élevée et peut par conséquent être véritablement décrite comme plasma. C'est d'ailleurs dans cette région que l'énergie micro-onde est en très grande majorité absorbée et que les processus d'excitation et d'ionisation ont lieu [198].

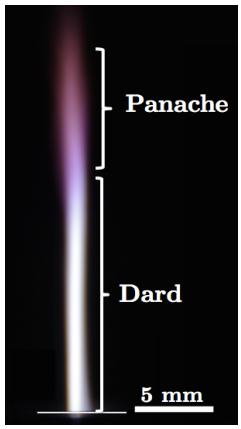


Figure 31 : Photographie de la décharge dans les conditions P_i=850 W et D_{Ar}=18 slpm : régions du dard et du panache le long de la décharge. (*N.B.* : la position de sortie de buse est matérialisée par le fin trait blanc).

Dans la mesure où le jet s'écoule dans l'air ambiant, les molécules qui le constituent pénètrent dans la décharge et s'excitent par collisions inélastiques avec les électrons. Certaines espèces excitées possédant des durées de vie relativement longues se désexcitent à l'extérieur du dard en émettant des radiations dans le domaine du visible, qui sont à l'origine d'une couleur différente de celle du dard : c'est le « panache ». Cette région est caractérisée par des densités électroniques pauvres, où les processus de recombinaison et de désexcitation

sont largement prépondérants ; elle possède à notre sens, davantage les caractéristiques d'une post-décharge plutôt que d'un plasma.

La puissance micro-onde est un paramètre très influent sur la longueur de la décharge, comme en témoignent les photographies du jet présentées Figure 32. Dans cette figure (à droite), l'évolution de l'intensité lumineuse est obtenue par analyse d'image, en fonction de l'intensité des pixels.

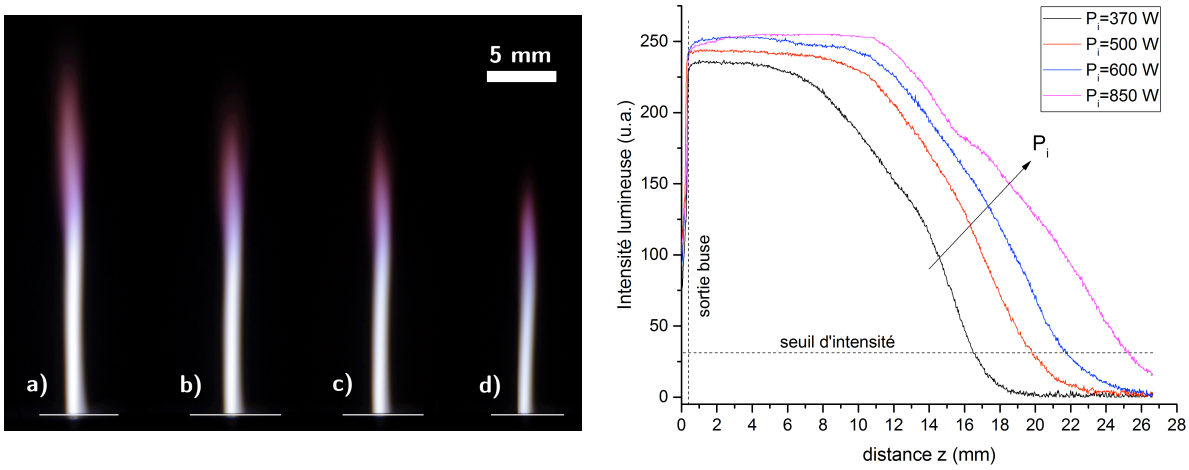


Figure 32 : Effet de la puissance micro-ondes incidente sur la longueur du jet plasma ; le débit d'argon est maintenu constant à 18 slpm. À gauche, photographies du jet pour différentes puissances : a) 850 W, b) 600 W, c) 500 W, d) 370 W. À droite, évolution de l'intensité lumineuse le long du jet, de la base (sortie de buse, z#0) vers le panache.

La longueur de la décharge augmente à mesure que la puissance incidente augmente. Notons que sur les photographies, le dard constitue la région d'aspect blanc intense alors que le panache apparaît bleu-violet puis rose juste avant l'extinction de la décharge. De plus, les photographies présentées en Figure 33, montrent que le débit d'argon total n'a pas une influence aussi marquée que la puissance micro-onde, même si la longueur de la décharge suit une tendance à la hausse lorsque le débit d'argon augmente. Les graphes présentés en Figure 32 et Figure 33 mettent en évidence le profil d'intensité lumineuse le long de la décharge pour chacune des conditions. Il est alors possible d'estimer sa longueur en définissant arbitrairement une valeur d'intensité seuil en deçà de laquelle la décharge est considérée éteinte[37]. Les résultats sont compilés dans le Tableau 8.

Paramètre variable	**(i) Puissance M-O incidente**				**(ii) Débit Ar**		
Valeur	370 W	500 W	600 W	850 W	9 slpm	14 slpm	18 slpm
Longueur (mm)	16,5	19,9	21,8	25,2	15,0	16,0	16,5

Tableau 8 : Longueur de la décharge en mm en fonction des paramètres opératoires : (i) puissance micro-onde incidente (débit fixé à 18 slpm) et (ii) débit d'argon (puissance fixée à 370 W).

[37] La valeur d'intensité seuil a été fixée arbitrairement à 30 (u.a.) correspondant à 12 % du seuil de saturation.

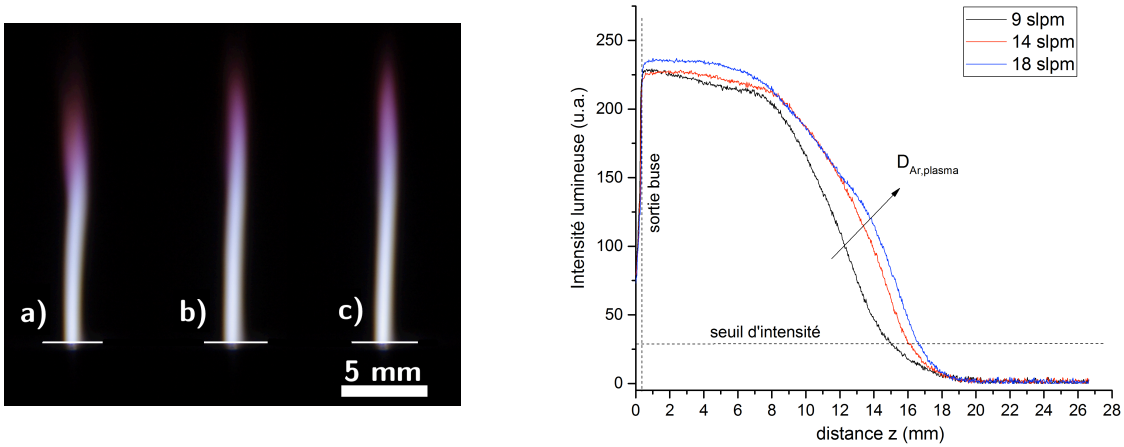


Figure 33 : Effet du débit d'argon total sur la longueur du jet plasma ; la puissance incidente est constante, à 370 W. À gauche, photographies du jet pour différents débits d'argon : a) 9 slpm, b) 14 slpm, c) 18 slpm. À droite, évolution de l'intensité lumineuse le long du jet de la base (sortie de buse, z#0) vers le panache.

En tout état de cause, ces tendances ont été observées par Rincón *et al.*[38], pour des valeurs de puissance et de débit comparables [198]. Les auteurs montrent premièrement qu'à puissance incidente constante, la densité volumique de puissance absorbée par le plasma[39] décroît légèrement en fonction du débit. Il en résulte donc que lorsque le débit augmente, la décroissance de la densité de puissance est compensée par une augmentation du volume du plasma, donc de sa longueur. D'autre part, Rincón *et al.* montrent que pour un débit donné, lorsque la puissance augmente, la densité de puissance absorbée augmente, ainsi que le volume (donc la longueur) du plasma. Au final, la densité de puissance absorbée par le plasma augmente lorsque : (i) le débit d'argon diminue ou (ii) la puissance incidente augmente [198].

Enfin, le diamètre de la décharge est assez peu dépendant du débit d'argon total, alors qu'il a tendance à augmenter lorsque la puissance incidente augmente : de 1,0 mm à 1,3 mm pour respectivement des puissances de 370 W et 850 W à 18 slpm d'argon (voir Figure 32a).

Nous avons vu précédemment que le paramètre « distance torche – substrat » (d) pouvait varier entre 10 mm et 30 mm. Au vu des constatations que nous venons d'effectuer sur les longueurs de la décharge notamment, il est d'ores et déjà légitime de penser que ce paramètre opératoire sera probablement très influent sur les propriétés et les caractéristiques du dépôt. En effet, comme le montre la Figure 34, dans ces conditions de puissance et de débit d'argon, pour d=10 mm, 15 mm ou 20 mm, le substrat est positionné dans des régions de l'espace où les propriétés sont très différentes. Lorsque d=10 mm, le substrat est en contact avec la partie supérieure du dard. Pour d=15 mm en revanche, le substrat est plutôt

[38] Le système employé par ces auteurs est de type TIA sur guide d'ondes (TIAGO).

[39] La densité de puissance absorbée est le rapport entre la puissance absorbée (assimilable à la puissance incidente) et le volume du plasma. Ce ratio quantifie le transfert d'énergie électromagnétique au gaz et peut être vu comme la quantité d'énergie disponible dans le plasma.

dans la région où sont supposées avoir lieu les recombinaisons : le panache. Enfin, lorsque d=20 mm et au-delà, le substrat est hors de la décharge, région dans laquelle cette dernière est considérée comme éteinte et *a priori* neutre.

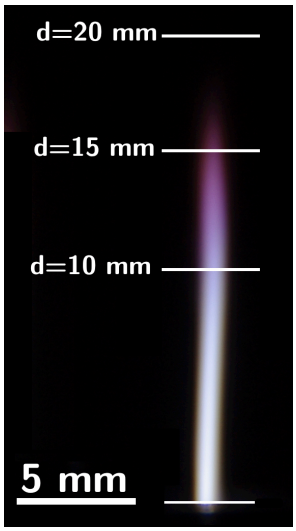


Figure 34 : Position du substrat à différentes distances torche – substrat. Cet exemple est donné pour les conditions opératoires suivantes : P_i=370 W ; D_{Ar}=18 slpm.

3.3. Diagnostic des flux thermiques plasma – surface

Les transferts d'énergie plasma/surface peuvent avoir plusieurs origines, parmi lesquelles :

- l'émission radiative du plasma, selon la loi de Stefan-Boltzmann,
- le bombardement d'espèces chargées (ions ou électrons)
- le bombardement de neutres, donnant lieu à un transfert par conduction, voire dans notre cas par convection,
- les réactions chimiques : des réactions exothermiques peuvent avoir lieu sur la surface ou au voisinage de celle-ci.

En collaboration avec le Groupe de Recherche sur l'Énergétique des Milieux Ionisés (GREMI) à Orléans[40], le transfert d'énergie plasma – surface a été diagnostiqué. Les mesures réalisées permettent en effet la détermination de la densité de flux d'énergie sur une surface proche du jet plasma.

3.3.1. Outil de diagnostic et principe

L'outil de diagnostic utilisé lors de ces mesures a été développé au GREMI par l'équipe de recherche « étude des transferts d'énergie plasma/surface » qui lui a donné le nom de « fluxmètre » (voir Figure 35a). Il s'agit du même outil utilisé par P.-A. Cormier lors ses travaux de thèse [199].

[40] Que le personnel du GREMI ayant participé à ce travail soit remercié pour sa collaboration et sa disponibilité, en particulier, Mme Anne-Lise Thomann et MM. Nadjib Semmar, Amael Caillard, Rémi Dussart et Thomas Lecas. Le réseau plasmas froids du CNRS a également contribué au financement de cet échange via son programme d'incitation au partage de moyens et de compétences (IPMC) ; que tous ses membres actifs en soient remerciés.

La partie sensible de l'outil est un micro-fluxmètre (HFM)[41] composé d'une thermopile et d'une résistance Pt100 permettant respectivement la mesure de la densité de flux d'énergie et la mesure de la température de surface du HFM (voir Figure 35b). Le HFM est constitué d'une série de thermocouples dont la densité est de 1600 jonctions par cm^2. Le principe de la mesure est basé sur l'effet Seebeck : lorsque les jonctions supérieures sont soumises à un échauffement, la différence de température qui apparaît par rapport aux jonctions inférieures induit une différence de potentiel (V_{HFM}) aux bornes de la thermopile (voir Figure 35c). La tension V_{HFM} est alors proportionnelle au flux thermique.

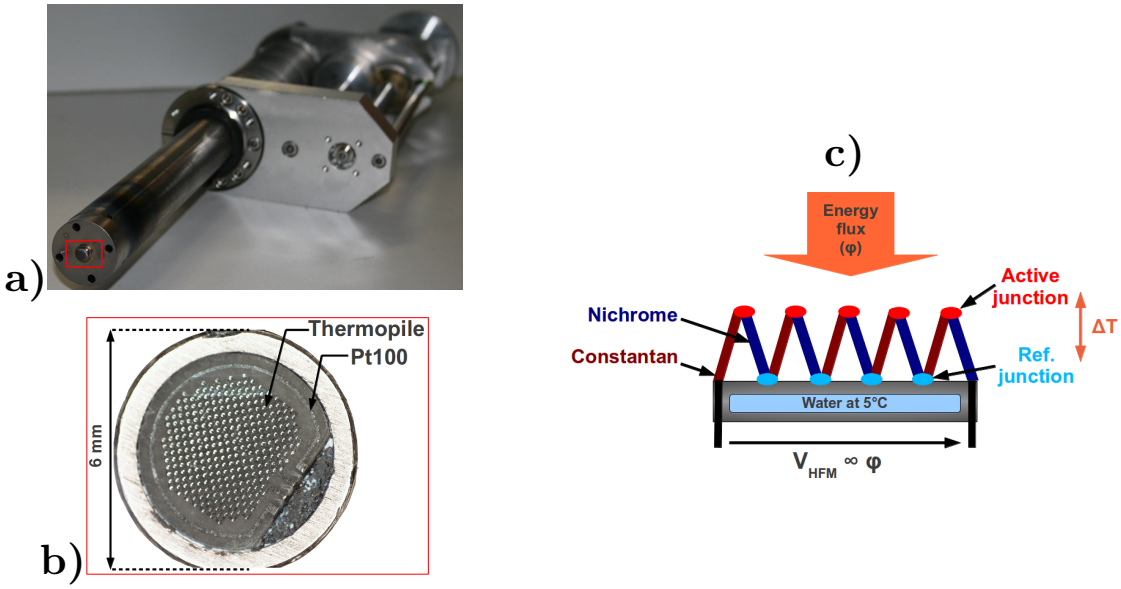


Figure 35 : Principe du fluxmètre : a) photographie d'ensemble du fluxmètre, b) partie sensible : le micro-fluxmètre (HFM), c) principe de fonctionnement (effet Seebeck) [199].

D'un point de vue pratique, le HFM est refroidi grâce à de l'eau réfrigérée à 5°C de manière à effectuer un ancrage thermique de sa partie inférieure. D'autre part, afin de le protéger, une fine pastille de cuivre est positionnée sur sa partie supérieure, soumise au plasma. De la pâte thermique siliconée permet de minimiser la résistance thermique de contact entre la pastille et le HFM.

Finalement, la prise en compte à la fois de la température de surface du HFM (T) donnée par la Pt100 et de la tension V_{HFM} permet d'accéder à la densité de flux thermique Φ (W/cm^2) :

$$\Phi = \frac{V_{HFM}}{aT + b} \qquad \text{(Eq 16)}$$

Les coefficients a et b sont fournis par le constructeur du HFM : a=0,34761 $\mu V.W^{-1}.cm^{-2}.°C^{-1}$, et b=417,2423 $\mu V.cm^{-2}$.

D'un point de vue pratique, le fluxmètre est positionné en regard de la buse, à une distance variable de celle-ci et centré dans l'axe du jet plasma, en lieu et place d'un substrat (Annexe C, p. 215 Figure 126). Un exemple de résultats obtenus (densité de flux et température de la

[41] *Heat Flux Microsensor* (HFM), fourni par la société Vattel.

sonde Pt100 en fonction des paramètres) après traitement des données est présenté sur la Figure 127 (Annexe C, p. 215).

3.3.2. Résultats

La Figure 36 montre l'évolution de la densité de flux thermique en fonction du débit d'argon (a) et de la puissance (b) et ce, pour différentes distances torche – HFM. Premièrement, il est à noter que la densité de flux thermique évolue légèrement à la baisse lorsque le débit augmente et à la hausse lorsque la puissance micro-onde augmente (*cf.* Figure 36a,b). Il est possible de relier ces observations aux résultats de Rincón *et al.* précédemment évoqués, bien que dans leur étude il s'agisse de l'évolution de la densité *volumique* de puissance absorbée par le plasma [198]. Nous émettons donc l'hypothèse que la densité de flux thermique plasma – surface serait intimement liée à la densité de puissance volumique absorbée par le plasma.

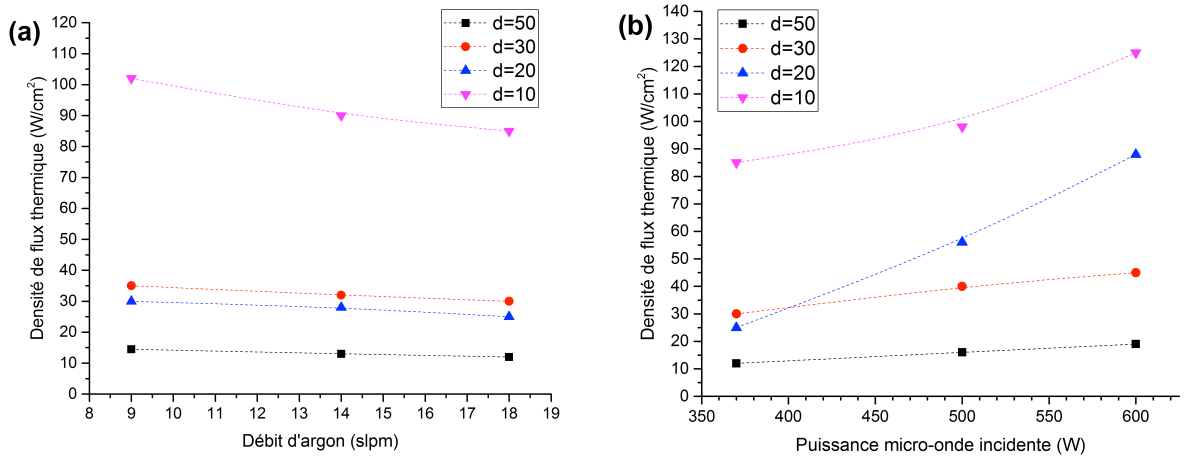


Figure 36 : Densité de flux thermique en fonction (a) du débit d'argon (puissance micro-onde fixée à 370 W) et (b) de la puissance micro-onde incidente (débit d'argon fixé à 18 slpm) pour 4 distances « torche – HFM » (d, en mm) : d=50, 30, 20, 10 mm.

Remarquons également que les flux thermiques reçus par le HFM à faible distance (d=10 mm) sont plus élevés qu'aux distances plus élevées. Comme suggéré par Bornholdt *et al.*, ces flux très élevés à cette faible distance peuvent être majoritairement dus au transfert d'énergie des porteurs de charge sur la surface, puisqu'ils sont supposés être présents en grande quantité dans le dard de la décharge [200]. Par ailleurs, la Figure 36b) montre que cette différence est d'autant plus marquée que la puissance incidente est faible, cela pouvant s'expliquer par l'allongement de la décharge lorsque la puissance augmente.

De plus, une tendance générale lorsque la distance augmente est la diminution du flux thermique reçu, exception faite pour une puissance incidente de 370 W (voir Figure 36b) : le flux thermique reçu à 30 mm est plus important que celui à 20 mm. Il est assez délicat d'interpréter ce fait à la lumière de nos connaissances sur le système, néanmoins nous pouvons évoquer quelques pistes de réflexion. D'une part, les différences de flux sont assez peu marquées : de l'ordre de quelques W/cm^2. Même s'il n'est pas aisé d'estimer l'erreur

pouvant être commise lors de la mesure, il est probable que cette différence soit comprise dans la marge d'erreur. Les sources d'erreurs pouvant conduire à une mesure erronée sont multiples, mais nous en retiendrons deux principales : premièrement, la puissance réellement absorbée par le plasma n'est pas connue, seule la puissance réfléchie est mesurée ; une autre partie de la puissance micro-onde peut en effet être diffusée vers l'environnement extérieur et, nous savons d'expérience que cela est très dépendant de la distance torche – substrat (ici, torche – HFM). Deuxièmement, le centrage du HFM dans l'axe du plasma est capital ; il se pourrait donc qu'entre les mesures aux deux distances 20 et 30 mm une légère erreur de repositionnement ait eu lieu. D'autre part, excepté ces erreurs, il est possible d'admettre qu'entre 20 et 30 mm des réactions exothermiques peuvent participer à augmenter le flux thermique transféré. En particulier, il s'agirait de recombinaisons d'atomes d'azote ou d'oxygène monoatomiques potentiellement créés dans la décharge vers leur structure diatomique stable. La spectroscopie d'émission optique pourrait participer à valider ou invalider cette hypothèse.

Finalement, cette étude permet de rendre compte des puissants transferts thermiques qui ont lieu de la décharge vers une surface en contact avec celle-ci, en particulier pour une distance de 10 mm, qui sont de l'ordre de 100 W/cm^2. La densité de flux décroît rapidement aux environs de 30 W/cm^2 lorsque la distance est telle que le HFM est hors de la décharge et ce, pour les puissances micro-ondes les plus faibles.

3.4. Mesure de la température du substrat exposé au plasma

Aussi évident que cela puisse paraître, il n'est pas si trivial d'effectuer une mesure de la température d'une surface en contact avec le plasma, qui plus est, dans la configuration d'un dépôt. Il s'agit pourtant d'un paramètre essentiel lors de la croissance d'une couche mince par dépôt chimique en phase vapeur, comme vu dans le premier chapitre.

Plusieurs techniques peuvent être mises en œuvre pour effectuer de telles mesures. Premièrement, la pyrométrie infrarouge permet la détermination à distance, de façon non-invasive de la température d'un objet. Cette technique se base sur la mesure de la luminance du rayonnement émis par l'objet et nécessite en premier lieu une calibration et/ou la connaissance de son coefficient d'émissivité. Vu l'encombrement et le design du réacteur, ainsi que les faibles distances torche – substrat mises en jeu, il n'est pas envisageable de recourir à cette technique. Une autre méthode consiste à utiliser des bandes thermiques collées sur la face arrière de wafer soumis au plasma [191]. De cette façon, si la température de la surface dépasse une certaine valeur, la bande subit un changement de couleur. L'inconvénient de cette méthode est qu'à moins d'effectuer un grand nombre de mesures, il n'est possible que d'encadrer la valeur vraie de température. D'autre part, la température maximale détectable est limitée à 260°C. Finalement, nous avons opté pour une mesure par

thermocouple de contact. Bien que cette méthode possède un certain nombre d'inconvénients, elle paraît la plus directe et la plus pertinente à mettre en œuvre.

3.4.1. Méthode de mesure

Le montage consiste à intercaler un thermocouple K, très fin (diamètre : 0,5 mm) entre le wafer et le porte-substrat. La soudure chaude du thermocouple est positionnée dans l'axe de la décharge, comme illustré dans la Figure 37. Une petite quantité de pâte conductrice à base d'argent assure le contact thermique entre le thermocouple et le wafer, afin qu'il soit le plus efficace possible.

Le premier inconvénient du montage est que la mesure s'effectue sur la face arrière du wafer. Cependant, considérant la faible épaisseur du wafer (0,5 mm environ) et la relativement forte conductivité thermique du silicium (150 W/m/K), nous l'assimilerons à sa température de surface.

En outre, les mesures ne peuvent pas être réalisées dans un champ électromagnétique micro-onde aussi intense, qui a pour conséquence l'obtention de valeurs aberrantes. Par conséquent les valeurs de température sont relevées rapidement, dans la seconde suivant l'extinction du plasma. L'inertie thermique sera supposée suffisamment forte pour pouvoir considérer que la température n'a pas varié dans ce laps de temps. À l'issue de la mesure, le substrat a été exposé durant 2 minutes à la décharge.

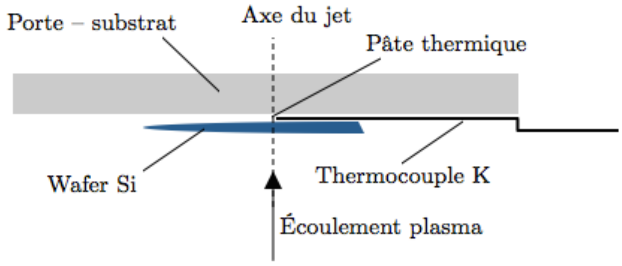


Figure 37 : Mesure de la température de surface du wafer de silicium soumis au plasma, par thermocouple de contact.

3.4.2. Résultats

Les résultats de l'évolution de la température de surface en fonction des paramètres opératoires sont présentés Figure 38. D'une manière générale, les tendances sont les mêmes que pour les flux thermiques présentés précédemment : la température augmente lorsque la puissance augmente et lorsque le débit d'argon diminue. Il en est de même pour l'effet de la distance torche – substrat : la température est plus basse à 20 mm qu'à 30 mm et quoi qu'il en soit les températures les plus élevées sont obtenues pour la distance de 10 mm. Notons néanmoins que la mesure pour le point à 20 mm est discutable puisque dans ce cas, la puissance réfléchie n'a pas pu être abaissée en deçà de 160 W, contre 80 W de moyenne pour les autres.

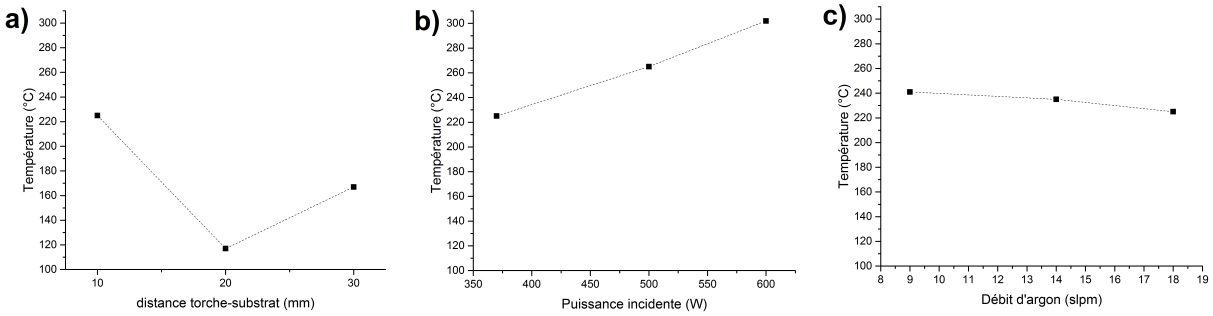


Figure 38 : Effet des paramètres opératoires sur la température de surface atteintes au bout de 2 min du wafer de silicium. a) effet de la distance torche substrat (18 slpm, 370 W), b) effet de la puissance micro-ondes incidente (10 mm, 18 slpm), c) effet du débit d'argon total (10 mm, 370 W). *N.B.* entre parenthèses sont données les valeurs des paramètres invariants.

Les températures mesurées varient entre 120°C pour la distance la plus élevée et la puissance la plus basse et 300°C pour la puissance la plus élevée. Il faut noter que la distance torche – substrat reste un paramètre très influent sur la température de surface.

Il a été également constaté que le régime de transition est assez rapide, sa durée est comprise entre 10 et 30 s. Au delà de ce délai, la température peut être considérée comme relativement stable jusqu'à 2 min, avec cependant une tendance à l'augmentation.

3.5. Bilan

Dans cette section nous avons présenté une étude préliminaire visant à établir l'influence de paramètres comme le débit d'argon et la puissance micro-ondes incidente sur les dimensions de la décharge et les interactions thermiques plasma – surface. Il a tout d'abord été établi que la longueur de la décharge (dard + panache) est principalement dépendante de la puissance incidente (P_i) et peut typiquement varier entre 16 mm (P_i=370 W) et 25 mm (P_i=850 W) environ. Ensuite, le diagnostic des interactions plasma – surface montre que le flux thermique reçu par une surface en contact avec le plasma et la température de surface du substrat en condition de dépôt sont intimement liés puisqu'ils présentent les mêmes tendances. En particulier, lorsque la puissance augmente ou lorsque le débit d'argon diminue, flux et température augmentent. Dans les conditions de dépôt, la température de surface du substrat peut varier de 120°C à environ 300°C pour les conditions les plus sévères (d=10 mm et P_i=600 W).

À l'issue de cette étude, il semblerait que le paramètre opératoire « distance torche – substrat » (d) soit déterminant en conditions de dépôt et ce, pour plusieurs raisons. La première est qu'entre 10 mm et 30 mm le substrat se trouve positionné dans des régions de la décharge aux caractéristiques *a priori* très différentes (dard, panache, voire au-delà dans des zones où la décharge est visiblement éteinte). Il est de plus important de noter que les flux thermiques transférés sont très dépendants de ce paramètre.

4. Méthode de diagnostic du plasma par spectroscopie d'émission optique

4.1. Avant-propos

Dans le domaine des dépôts par procédé plasma, la spectroscopie d'émission optique est sans doute la méthode de diagnostic plasma la plus fréquemment utilisée. En effet, elle permet dans un premier temps d'appréhender le plasma selon une approche qualitative, en déterminant la présence de certaines espèces dans le plasma. Cette technique est cependant limitée dans la mesure où évidemment, les espèces émissives seules (dans un domaine de longueur d'onde réduit le plus souvent au visible) sont détectables. En l'occurrence, il peut s'agir le plus généralement d'espèces mono ou diatomiques. Dans une seconde approche, la spectroscopie d'émission optique peut mener à la détermination de certaines caractéristiques du plasma comme les températures (d'excitation, de rotation, voire de vibration) de certaines espèces ; ces températures fournissent des informations sur la réactivité du plasma ou sa température et sont nécessaires pour l'évaluation des densités relatives d'espèces. Il ne faut cependant pas occulter que cela nécessite bien souvent d'assez lourdes hypothèses sur la répartition des états excités, qui, dans notre cas sont supposés suivre des lois de distribution définissant un état équilibre, même si l'ETL n'est pas vérifié.

4.2. Montage optique et monochromateur utilisé

Parmi les différents types de montages optiques possibles pour le diagnostic du jet plasma, celui présenté en Figure 39 qui ne nécessite pas l'emploi de fibres optiques a été mis en œuvre. Il s'agit d'un montage idéalement afocal constitué de deux lentilles convergentes L1 et L2 de distances focales respectives f_1=500 mm et f_2=1000 mm. La première fait coïncider son foyer objet avec la zone du plasma d'ordonnée z à étudier. Un jeu de miroirs (M1 et M2) à 45° permet de guider l'image formée par L1 et projetée à l'infini, dans l'axe du monochromateur. La lentille L2 focalise alors l'image du plasma dans le plan comportant la fente d'entrée du monochromateur. Il est alors possible de voir apparaître dans ce plan une image nette du plasma agrandie d'un facteur correspondant au rapport des focales f_2/f_1 égal à 2.

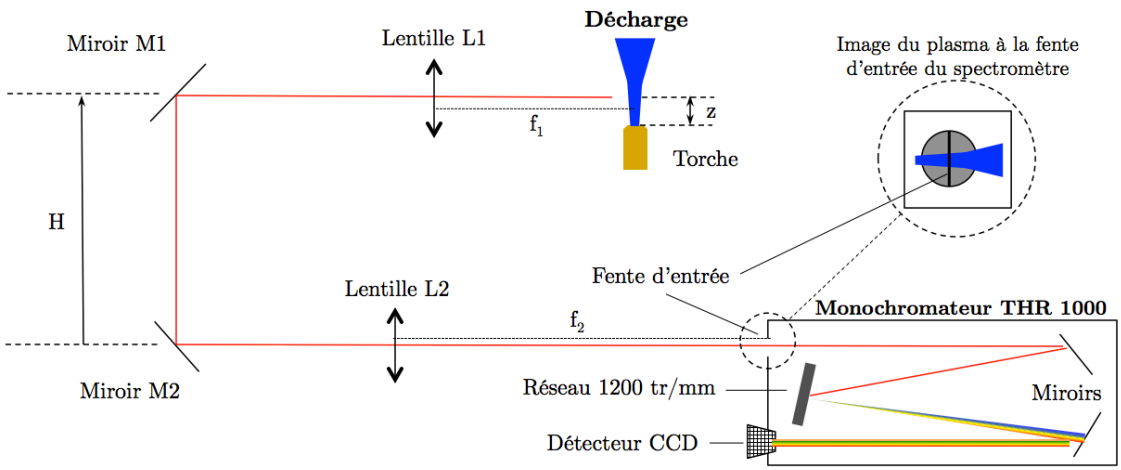


Figure 39 : Montage optique permettant le diagnostic du jet plasma à l'ordonnée relative z par spectroscopie d'émission optique à l'aide d'un monochromateur THR 1000. Ce montage permet de former dans le plan focal image de la lentille L2 (*i.e.* dans le plan de la fente d'entrée du monochromateur) une image du jet plasma horizontale et agrandie 2 fois.

La distance H entre les deux miroirs est modifiable par translation de M1 (la position de M2 étant fixée) monté sur une platine de translation à précision micrométrique ; cela permet de sélectionner l'altitude de l'axe de visée, à la coordonnée z. Compte tenu du grand trajet optique global mis en jeu (6 mètres environ), il est capital d'aligner rigoureusement les instruments optiques. Cela s'effectue à rebours, au moyen d'un laser positionné en sortie du monochromateur, sur son axe optique. Pas à pas les instruments sont alors positionnés sur l'axe défini alors par le trajet du laser, dans l'ordre suivant : d'abord M2, puis M1, L2 et enfin L1. Le montage aligné, la coordonnée de référence z=0 correspondant à la sortie de torche est calibrée et la précision sur la position z du point du plasma analysé est estimée de l'ordre du millimètre.

Le spectromètre employé est un THR 1000 (Horiba – Jobin Yvon), muni d'un réseau holographique de 1200 traits/mm piloté via une interface RS 232 par un module de commande « Spectralink » et possédant une longueur focale de 1000 mm. Le domaine d'utilisation du réseau holographique est compris entre 190 et 1650 nm, pour une dispersion linéaire de 0,8 nm/mm.

La détection du signal s'effectue au moyen d'une cible de détection CCD (Spectraview 2D) de résolution 1024 (dimension spectrale) par 256 (dimension spatiale) pixels, un pixel ayant une surface de 22 x 22 µm^2. Afin d'en augmenter sa sensibilité, cette matrice est refroidie par de l'azote liquide à une température de 140 K environ. Compte tenu de la distance focale du THR 1000, du réseau utilisé et des dimensions de la matrice, les spectres ont une résolution en longueur d'onde de 0,02 nm environ.

Le pilotage du réseau et l'acquisition des spectres sont gérés par le logiciel LabSpec© (V.5, Horiba – Jobin Yvon) via les interfaces de commande.

Le temps d'exposition du détecteur est ajustable au moyen d'un obturateur actionné par un relai et positionné devant la fente d'entrée du monochromateur. Ce temps d'exposition peut être réglé de la milliseconde à plusieurs secondes. En outre, lors d'une acquisition il est souvent préférable d'effectuer plusieurs « accumulations », afin d'améliorer la qualité du signal par un effet de moyenne. Sauf indication contraire, dans ce travail chaque spectre a fait l'objet d'un nombre de 10 accumulations. Enfin, la largeur de la fente d'entrée est également un paramètre crucial lors d'une acquisition de spectre. Elle est réglable au moyen d'une molette micrométrique par pas de 5 µm. Sauf contre-indication, la largeur de fente a été fixée à 20 µm au cours des acquisitions.

4.3. Acquisition des spectres et traitement des données

Comme déjà évoqué, la cible du détecteur est constituée de 256 x 1024 pixels et fait apparaître deux dimensions, l'une spatiale (verticale) et l'autre spectrale, en longueur d'onde (horizontale) : la « tranche » du plasma se retrouve projetée sur la cible du détecteur (Figure 40).

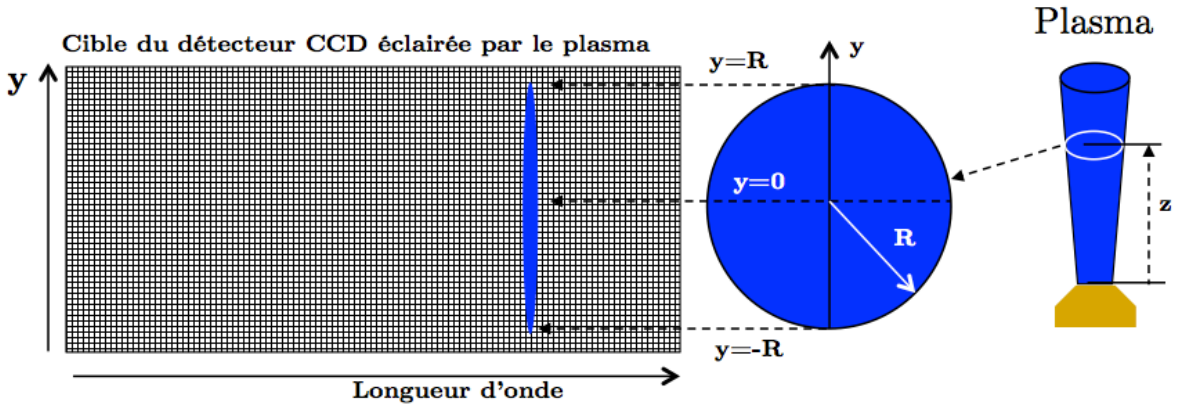


Figure 40 : Image du plasma à l'altitude z sur la cible du détecteur CCD. L'intensité intégrée selon une corde d'ordonnée y de la coupe du plasma se retrouve projetée sur la dimension spatiale de la matrice. R est le rayon du plasma à l'altitude z.

En déplaçant le réseau à la longueur d'onde souhaitée (pour l'étude d'une raie atomique, par exemple) il est possible dans une première approche d'obtenir un spectre caractéristique de l'ensemble du plasma sur un domaine spectral restreint (environ 20 nm). L'intensité collectée pour une longueur d'onde donnée résulte alors de la somme des intensités de chacun des 256 pixels de la colonne correspondant à cette même longueur d'onde. Par conséquent, aucune information spatiale ne peut être obtenue de cette façon. Remarquons que des spectres sur des domaines spectraux plus larges (jusqu'à plusieurs centaines de nm) peuvent être obtenus par programmation d'une acquisition via le logiciel. Le réseau se déplace alors automatiquement, pas à pas, de manière à acquérir un ensemble de spectres sur le domaine de longueur d'onde désiré.

Afin d'obtenir des spectres résolus spatialement, c'est-à-dire selon y (voir Figure 40), il faut avoir recours au découpage de la cible en pistes de détection. C'est le *binnage* de lignes. Dans

l'exemple présenté en Figure 41, les pistes résultent d'un binnage de 10 lignes, ce qui constitue un total de 25 pistes sur la cible. Chacune de ces pistes donne lieu à un spectre résultant, pour chaque longueur d'onde, de la somme des intensités des 10 pixels la constituant.

Pour une ouverture de fente d'entrée donnée, le temps d'exposition est optimisé de telle sorte qu'un maximum d'intensité puisse être obtenu, idéalement juste en-deçà du seuil de saturation.

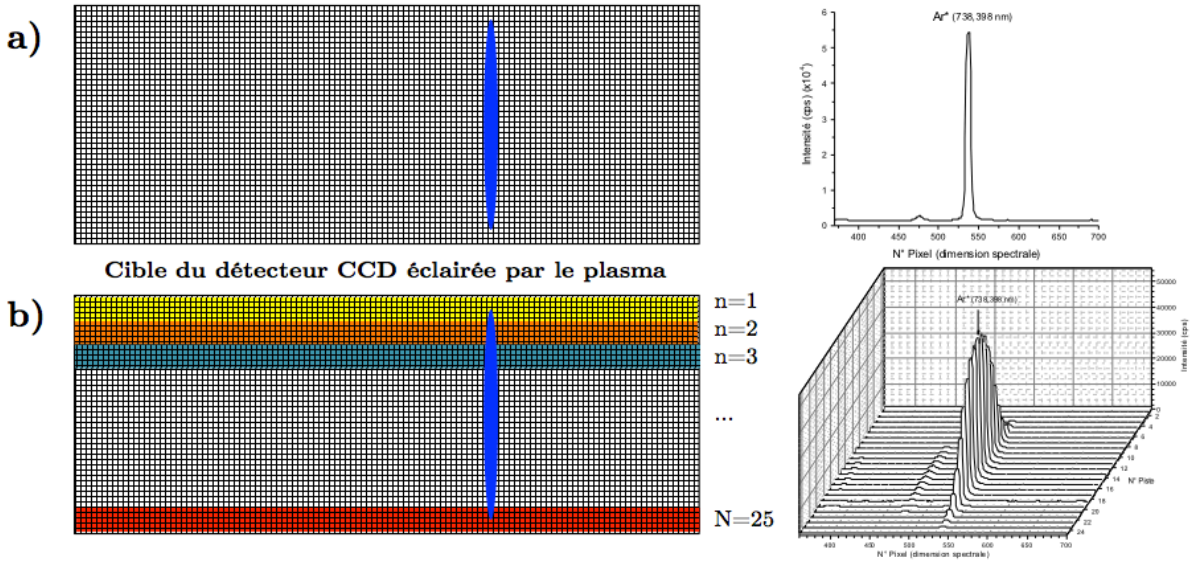


Figure 41 : Acquisitions résolues spatialement : méthode de découpage de la cible en pistes de détection. Exemple sur l'analyse d'un plasma d'argon et sur la raie Ar I à 738,4 nm : a) toutes les lignes sont binnées : un seul spectre représentatif de l'ensemble du plasma est collecté ; b) les lignes sont binnées par 10 pour donner lieu à un ensemble de 10 pistes : 25 spectres sont collectés, représentatifs de l'émission de la corde d'ordonnée y du plasma.

Enfin, pour accéder à l'intensité des raies, le traitement des données est effectué à l'aide du logiciel Origin®. Les raies sont ajustées mathématiquement selon un profil de Voigt ou gaussien et l'intensité calculée correspond à l'intensité intégrée du modèle ajusté de la raie. Un exemple d'ajustement (*fit*) gaussien d'une raie est donné Figure 42.

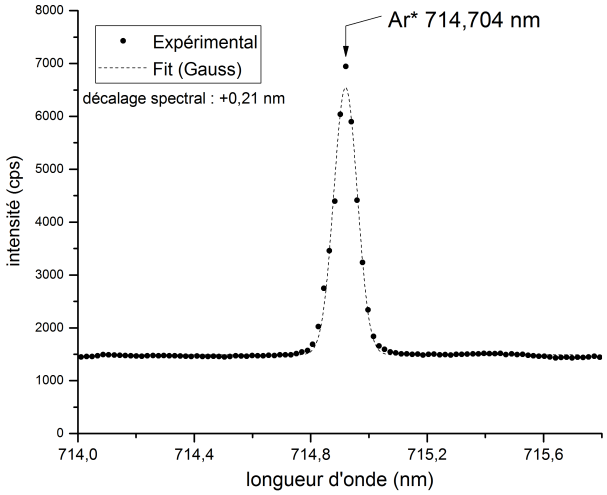


Figure 42 : Détermination de l'intensité d'une raie : exemple sur la raie d'argon atomique (Ar^*) à 714,70 nm (transition ($^2P_{3/2}$)4s ← ($^2P_{1/2}$)4p). Points expérimentaux et ajustement gaussien.

4.4. Détermination de densités relatives d'espèces atomiques

Au cours de ce travail, nous avons souhaité déterminer les densités relatives d'espèces atomiques, provenant soit du ou des précurseur(s) injecté(s), soit de l'air ambiant. Dans cet objectif, il convient avant tout de déterminer la température d'excitation du plasma à partir des intensités intégrées des raies correspondant à l'argon excité, noté Ar^*. La méthode utilisée est ici celle du tracé de Boltzmann, bien qu'une seconde, consistant à comparer l'intensité de deux raies soit également largement utilisée mais moins précise que la première, comme nous allons le voir dans cette section.

En considérant une transition électronique d'un niveau E_i vers un niveau E_j, tels que $E_i>E_j$, le coefficient d'émission volumique ε_{ij} est donné par la relation :

$$\varepsilon_{ij} = \frac{hc}{4\pi\lambda_{ij}} N_i A_{ij} \qquad \text{(Eq 17)}$$

où N_i est la densité (en m^{-3}) d'atomes émetteurs (sur le niveau i), A_{ij} la probabilité de transition (en s^{-1}) entre les niveaux i et j, λ_{ij} la longueur d'onde du rayonnement et h et c, respectivement la constante de Planck et la célérité de la lumière dans le vide.

Il est d'usage d'attribuer un profil $P(\lambda)$ (gaussien par exemple) à la raie dans la mesure où celle-ci n'est physiquement pas un pic de Dirac. Ici, $\int_{-\infty}^{+\infty} P(\lambda)\, d\lambda = 1$. On a alors :

$$\varepsilon_{ij}(\lambda) = \frac{hc}{4\pi\lambda_{ij}} N_i A_{ij} P(\lambda) \qquad \text{(Eq 18)}$$

Ensuite, dès lors qu'il est supposé que la population des niveaux vérifie la loi de distribution de Boltzmann, à la température d'excitation T_{exc}, il est possible d'écrire :

$$N_i = \frac{N g_i}{Z(T_{exc})} exp\left(-\frac{E_i}{kT_{exc}}\right) \qquad \text{(Eq 19)}$$

où g_i est le poids statistique du niveau i, N la densité de l'espèce considérée, Z sa fonction de partition (dépendant de la température) et k la constante de Boltzmann, avec :

$$Z(T) = \sum_n g_n exp\left(-\frac{E_n}{kT}\right) \quad \text{(Eq 20)}$$

où n représente chacun des niveaux excités d'énergie E_n de l'espèce, à la température T. Les fonctions de partition des espèces susceptibles d'être présentes dans le plasma et calculées à partir de la base de données du NIST, sont présentées en Annexe A (p. 209).

Il est alors possible d'écrire que dans le cas de niveaux peuplés selon la distribution de Boltzmann, le coefficient d'émission volumique de la raie est :

$$\varepsilon_{ij} = \frac{hc}{4\pi\lambda_{ij}} A_{ij} g_i \frac{N}{Z(T_{exc})} exp\left(-\frac{E_i}{kT_{exc}}\right) \quad \text{(Eq 21)}$$

En linéarisant cette expression, on obtient :

$$ln\left(\frac{\varepsilon_{ij}\lambda_{ij}}{A_{ij}g_i}\right) = -\frac{E_i}{kT_{exc}} + C \quad \text{(Eq 22)}$$

relation dans laquelle C est tel que :

$$C = ln\left(\frac{hc}{4\pi\lambda_{ij}} \frac{N}{Z(T_{exc})}\right) \quad \text{(Eq 23)}$$

Connaissant les constantes A, g et E pour chaque transition λ d'une même espèce[42], il est donc possible de déterminer la température d'excitation T_{exc} en traçant $ln\left(\frac{\varepsilon\lambda}{Ag}\right)$ en fonction de E, l'énergie du niveau émetteur. En effet, en fonction de la pente Δ_B de la droite supposément obtenue, T_{exc} est telle que :

$$T_{exc} = -\frac{1}{k\Delta_B} \quad \text{(Eq 24)}$$

Dans la pratique, il n'est pas possible d'avoir directement accès à ε, mais seulement au « signal plasma » S_p, dépendant de l'appareillage. ε et S_p sont proportionnelles entre elles et liées par un coefficient[43]. Le signal plasma permet malgré tout de déterminer l'intensité I d'une raie, I correspondant à l'aire du profil de la raie après ajustement mathématique. Il est particulièrement important ici de sélectionner les raies de façon pertinente, c'est-à-dire couvrant la plus large plage possible en énergie. Néanmoins, dans la pratique, l'utilisation de raies correspondant à des niveaux émetteurs élevés peut s'avérer compliquée, car moins intenses puisque ces niveaux sont les moins densément peuplés.

Par ailleurs, le rapport R de l'intensité de deux raies émises par un même atome est *a priori* suffisant pour déterminer T_{exc} :

$$R = \frac{I_1}{I_2} = \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} = \frac{\lambda_2}{\lambda_1}\frac{A_1 g_1}{A_2 g_2} exp\left(\frac{E_2 - E_1}{k\,T_{exc}}\right) \quad \text{(Eq 25)}$$

Dans cette relation T_{exc} est en effet la seule inconnue. Cependant la précision de cette méthode est discutable, c'est pourquoi elle ne sera pas retenue ici ; elle requiert notamment

[42] Les constantes A, g et E sont répertoriées en base de données par le NIST (*National Institute of Standards and Technology – Atomic spectra database*).

[43] Ce coefficient dépend notamment des facteurs de transmission des instruments optiques, de la largeur de fente, de l'angle solide de collection, de la dispersion du réseau, de l'efficacité quantique de la CCD ou encore du temps d'acquisition.

l'utilisation de raies dont les niveaux d'énergie émetteurs sont suffisamment espacés de manière à limiter les incertitudes de mesure, puisque l'erreur relative commise sur la température s'écrit :

$$\frac{\Delta T_{exc}}{T_{exc}} = \left[\frac{\Delta\left({\varepsilon_1}/{\varepsilon_2}\right)}{{\varepsilon_1}/{\varepsilon_2}} + \frac{\Delta\left({A_1}/{A_2}\right)}{{A_1}/{A_2}}\right]\left|\frac{k\,T_{exc}}{E_2 - E_1}\right| \qquad \text{(Eq 26)}$$

La température d'excitation déterminée, il est alors possible d'accéder à des rapports de densité d'espèces. L'expression de la densité N d'une espèce à la température d'excitation T_{exc} pour une raie donnée de cette espèce s'écrit :

$$N = \frac{4\pi}{hc}\frac{\varepsilon_{ij}\lambda_{ij}}{A_{ij}g_i}Z(T_{exc})\,exp\left(\frac{E_i}{kT_{exc}}\right) \qquad \text{(Eq 27)}$$

Ainsi, le rapport $R_{A/B}$ des densités de deux espèces A et B est obtenu en sélectionnant pour chacune d'entre elles une raie :

$$R_{A/B} = \frac{N_A}{N_B} = \frac{\varepsilon_A}{\varepsilon_B}\frac{\lambda_A}{\lambda_B}\frac{A_B g_B}{A_A g_A}\frac{Z_A(T_{exc})}{Z_B(T_{exc})}\,exp\left(\frac{E_A - E_B}{kT_{exc}}\right) \qquad \text{(Eq 28)}$$

En remplaçant le coefficient d'émission par l'intensité des raies, il est donc possible d'accéder au rapport $\frac{N_A}{N_B}$.

5. Techniques de caractérisation des couches minces

5.1. Analyse chimique des couches par spectrométrie de photoélectrons X (XPS)

Cette technique spectrométrique, basée sur le phénomène de photoémission, permet l'analyse élémentaire du matériau (ici, de la couche mince)[44]. Un faisceau monochromatique du domaine des rayons X est focalisé sur l'échantillon, sur une surface de 700 x 300 µm^2 dans notre cas. La longueur d'onde utilisée ici est celle correspondant à la raie K_α de l'aluminium (0,834 nm). Les photons X sont absorbés par l'échantillon et vont permettre l'excitation des électrons de cœur des éléments qui le constituent. Il en résulte au final l'émission de photoélectrons par l'échantillon dont l'énergie est mesurée par le détecteur. En fait, la différence d'énergie des photoélectrons émis avec celle des rayons X incidents est caractéristique de l'élément chimique émissif, à une constante près. La détermination de cette constante[45] se fait par étalonnage à l'aide d'échantillons de référence comme l'or par exemple, dont les énergies des photoélectrons sont connues.

[44] Le travail de caractérisation par XPS et de traitement des données est réalisé en collaboration avec E. Laborde, ingénieur d'étude au SPCTS.

[45] Cette constante est en réalité le travail de sortie du détecteur, différence entre le niveau de Fermi (référence, ici) de l'analyseur et le vide.

L'intérêt de cette technique est aussi de rendre compte de l'environnement chimique des atomes, de par la position en énergie des pics correspondant à leurs niveaux de cœur associés.

En pratique, le volume de l'échantillon analysé est très faible, compte tenu de la zone d'émission des photoélectrons. Par conséquent, il est couramment admis que seuls les premiers nanomètres de la surface de l'échantillon sont effectivement analysés.

Dans ce travail un décapage *in-situ* par bombardement d'ions positifs d'argon a été effectué afin de s'affranchir des couches de contamination éventuelles. L'énergie de ces ions était de 4 keV pour des durées de décapage variables : de 30 secondes à 15 min, selon la profondeur d'analyse désirée.

Dans la mesure où, lors de l'analyse, la surface de l'échantillon a tendance à se charger électriquement, les spectres peuvent subir un décalage en énergie. En conséquence, ces derniers sont corrigés *a posteriori,* lors du traitement des données, par rapport au pic du carbone correspondant à l'émission du niveau de cœur 1s. Le choix de ce pic se justifie dans la mesure où tous nos échantillons contiennent du carbone, ne serait-ce qu'à l'état de traces.

Le spectromètre utilisé lors de ce travail est le type Axis Ultra DLD de Kratos Analytical, Shimadzu.

Pour compléter ces analyses, un nombre limité d'échantillons a été caractérisé par des techniques d'analyses nucléaires (se reporter au chapitre 3).

5.2. Analyse morphologique des couches minces

5.2.1. La microscopie électronique à balayage

En microscopie électronique à balayage (MEB)[46], des électrons primaires dont l'énergie varie classiquement de 1 keV à 20 keV balaient la surface de l'échantillon à analyser. Leur interaction avec la matière induit la réémission d'un rayonnement au sens large du terme, sous forme notamment d'électrons secondaires, d'électrons rétrodiffusés ou de photons X. La détection de ces particules apporte chacune une information. Les électrons secondaires induits provenant de la surface de l'échantillon, fournissent une micrographie dont les informations en contraste sont de type topographique. Dans notre cas, toutes les observations ont été réalisées dans ce mode dans la mesure où nous nous intéressons essentiellement à la caractérisation morphologique des couches minces. De plus, ce mode de détection possède un pouvoir résolvant supérieur au mode en électrons rétrodiffusés.

Le microscope électronique utilisé dans cette étude est un SUPRA 40 (Zeiss) équipé d'un canon à effet de champ (MEB-FEG[47]). La source d'électrons est alors une pointe très fine (quelques dizaines de nm de diamètre) en tungstène permettant l'extraction d'électrons par

[46] Les observations MEB-FEG ont été réalisées, dans leur majorité, en collaboration avec le CITRA. MM. P. Duport et Y. Launay ingénieurs d'étude au SPCTS ont également contribué à ces observations.
[47] FEG : *(angl.) Field Emission Gun*

l'établissement d'un champ électrique élevé au voisinage de la pointe (env. 10^7 V.cm^{-1}). Ce type de source comparé à celles reposant sur le principe de l'émission thermoïonique possède l'avantage d'une brillance environ 100 fois plus élevée, la brillance étant définie comme le rapport entre le courant d'entrée et la surface de la source, par unité d'angle solide. Des sources brillantes permettent d'obtenir des micrographies de grande qualité, très résolues, dans la mesure où le spot électronique résultant à la surface de l'échantillon est fin et de forte intensité. La stabilité des sources à effet de champ peut néanmoins se discuter puisque son faible diamètre est plus sensible aux perturbations extérieures.

Afin d'en améliorer la conductivité électrique, chaque échantillon caractérisé par microscopie électronique à balayage a été au préalable métallisé, sauf indication contraire, d'une mince couche d'iridium (5 nm).

5.2.2. La microscopie électronique en transmission haute résolution : *mode image*

En microscopie électronique en transmission[48], l'échantillon à observer se doit d'être transparent aux électrons. Il est donc crucial de limiter son épaisseur : au delà de quelques dizaines de nanomètres, les électrons ne peuvent être transmis, ils sont absorbés ou diffusés par la matière. C'est pourquoi il faut avoir recours à un amincissement préalable de la zone de l'échantillon à observer si ce dernier est massif. S'il s'agit de poudres dispersées, l'opération de préparation consiste à les collecter sur une grille en cuivre recouverte d'une membrane en carbone amorphe.

Un microscope en transmission (MET) délivre un faisceau d'électrons dont l'énergie varie usuellement de 100 à 300 keV. Ceux-ci sont focalisés sur l'échantillon, puis son image en transparence peut être obtenue à l'aide de lentilles magnétiques convergentes consécutives : une lentille objectif, une lentille intermédiaire et une lentille de projection. En *mode image*, le plan objet de la lentille intermédiaire est focalisé sur le plan image de l'objectif.

Sur l'image obtenue, les zones les plus claires correspondent aux électrons ayant été transmis, c'est-à-dire n'ayant pas interagi avec le matériau, alors que les zones sombres de l'image résultent d'une interaction des électrons avec la matière, par diffusion ou absorption. Au final, l'image contrastée constitue une micrographie en transparence de l'échantillon dont la résolution spatiale est typiquement de l'ordre de 0,1 nm.

Dans ce travail, un microscope JEOL 2010 haute résolution équipé d'une source d'électrons en LaB_6 a été utilisé.

[48] Que P. Carles, ingénieur de recherche au SPCTS soit remercié pour sa contribution aux préparations d'échantillons et aux observations MET conduites dans ce travail.

5.3. Analyse structurale des couches

5.3.1. La microscopie en transmission : *mode diffraction*

5.3.1.1. Principe

En plus de fournir des informations de type morphologique sur les échantillons analysés, l'utilisation d'un microscope électronique en transmission permet, en *mode diffraction* de caractériser leur structure cristalline. Dans ce mode, le plan objet de la lentille intermédiaire est focalisé sur le plan focal image de l'objectif, dans lequel un diaphragme permettant la sélection d'aire à analyser limite la zone diffractante.

Si l'échantillon est cristallisé, une figure de diffraction se forme et l'analyse des directions suivies par les électrons donne une information sur sa nature cristallographique. Si l'échantillon diffractant est monocristallin, le cliché de diffraction obtenu est constitué de points, ou taches de diffraction. Si la zone analysée est polycristalline, le cliché obtenu sera composé d'anneaux concentriques plus ou moins continus selon si les grains sont suffisamment nombreux et orientés aléatoirement. Enfin, dans le cas d'un échantillon amorphe où aucune organisation à l'échelle atomique n'est privilégiée, les clichés sont constitués de larges cercles concentriques diffus.

5.3.1.2. Indexation des clichés de diffraction

Dans le cristal, chaque atome est susceptible de diffuser les électrons. Ces derniers ayant un comportement ondulatoire, ils peuvent donner lieu à des interférences. Dans des directions données où la différence de chemin optique est un multiple de la longueur d'onde λ des électrons[49], ces interférences sont constructives et les clichés peuvent être interprétés sur la base de la relation de Bragg, soit au premier ordre :

$$2d_{hkl}sin\theta_B = \lambda \qquad \text{(Eq 29)}$$

relation dans laquelle d_{hkl} est la distance inter-réticulaire du plan diffractant et ϑ_B l'angle d'incidence du faisceau par rapport aux plans (hkl) en condition de diffraction.

La taille réelle du diagramme de diffraction est de quelques dizaines de µm seulement, mais cette image est agrandie par le système de lentilles du microscope [201] ; son grossissement est défini par un paramètre : la longueur de caméra, notée L. Il s'agit d'une longueur « virtuelle » correspondant à ce que serait la distance objet – plan d'enregistrement dans une chambre de diffraction non pourvue de lentille. La Figure 43 montre la relation entre la distance D_{hkl} (distance entre la tache de diffraction et celle du faisceau transmis), la longueur de caméra L et l'angle de Bragg ϑ_B. D'après ce schéma, aux petits angles la relation est la suivante :

$$D_{hkl} = L\tan 2\theta_B \cong 2L\theta_B \qquad \text{(Eq 30)}$$

[49] La longueur d'onde des électrons est de 25 pm à 200 keV

ce qui, d'après la relation de Bragg donne :

$$d_{hkl}D_{hkl} = L\lambda = C \qquad \text{(Eq 31)}$$

relation dans laquelle C est une constante dépendant des conditions d'acquisition du cliché, L étant calibrée à l'aide d'un échantillon de référence.

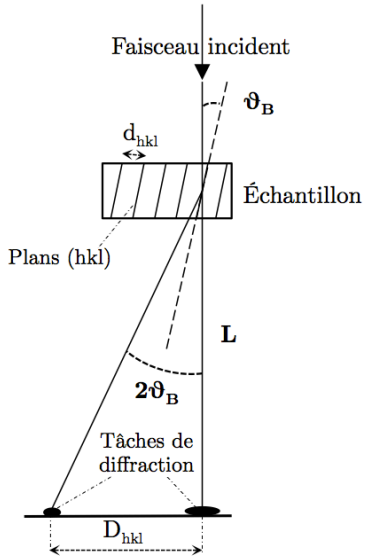


Figure 43 : Formation d'un cliché de diffraction. Relation entre la distance D_{hkl}, l'angle de Bragg ϑ_B correspondant aux plans hkl, et la longueur de caméra L.

Il est donc au final possible de déterminer les d_{hkl} pour chaque D_{hkl} mesuré et d'identifier grâce à la base de données ICDD[50] la nature des cristallites diffractantes.

5.3.2. La diffraction des rayons X

La technique de diffraction des rayons X (DRX) est utilisée dans ce travail dans le but d'identifier la nature des phases cristallines de TiO_2 présentes dans les couches minces. Il s'agit d'une analyse globale de l'échantillon, par opposition à la microscopie électronique en transmission (mode diffraction) qui fournit des informations très locales sur la cristallinité du dépôt.

Le montage fait intervenir une source qui émet un faisceau de rayons X monochromatiques irradiant l'échantillon (supposé cristallin) à analyser. Les ondes incidentes vont être diffusées par les atomes de l'échantillon et donner lieu au phénomène de diffraction. Des interférences constructives sont détectées (pic d'intensité) pour un angle d'incidence donné, lorsque la condition de Bragg est satisfaite. Dans ces conditions, il est alors possible d'attribuer cet angle à une distance interréticulaire du cristal diffractant et de déterminer ainsi la structure cristalline de l'échantillon.

Le diffractomètre utilisé est le type D8 Advance (Bruker), dans la configuration Bragg-Brentano, en mode ϑ-2ϑ, comme illustré par la Figure 44. Dans cette configuration, la source de RX est fixe et le détecteur et l'échantillon mobiles à des vitesses respectives 2ω et ω, le

[50] ICDD : *the International Centre for Diffraction Data.*

détecteur se déplaçant sur le cercle goniométrique. La source utilisée fait intervenir une anode de cuivre dont la seule raie $K_{\alpha 1}$ (0,154 nm) est isolée en sortie du monochromateur. Le détecteur LynxEye (Bruker) permet la détection en continu sur une plage de 3° (2ϑ) du faisceau diffracté pendant la mesure, ce qui augmente considérablement l'intensité collectée, par rapport à un détecteur à scintillation conventionnel.

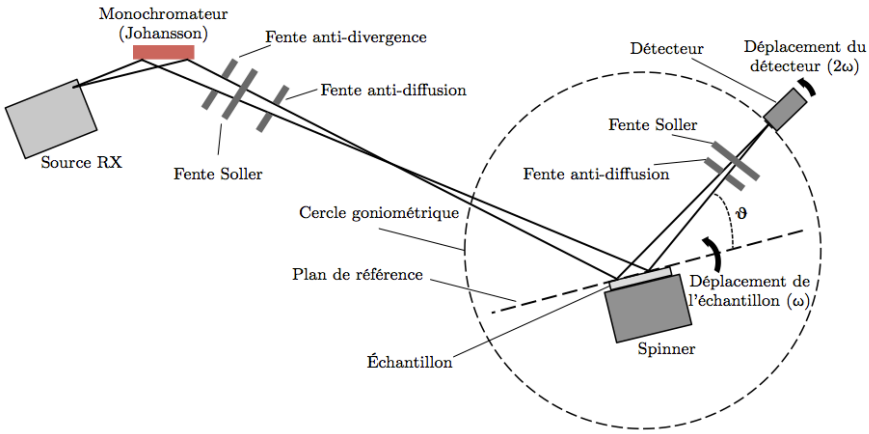


Figure 44 : Représentation schématique du diffractomètre D8 Advance (Bruker) en montage Bragg-Brentano, ϑ-2ϑ.

Pendant chaque acquisition, l'échantillon est mis en rotation dans le plan de référence à la vitesse de 20 tr/min dans le but de s'assurer que l'ensemble de l'échantillon soit analysé. Le pas choisi est de 0,02° pour un temps d'intégration dans la plupart des cas de 7,5 s sur une plage angulaire (2ϑ) de 20 à 60°.

La géométrie Bragg-Brentano du montage permet notamment de connaître la texture de l'échantillon et de mettre ainsi en évidence d'éventuelles orientations préférentielles des cristallites. En effet, dans la mesure où le vecteur de diffraction est perpendiculaire au plan de référence, un plan (hkl) d'un cristallite de l'échantillon donne lieu à un pic si et seulement si ces plans sont parallèles à ce même plan de référence.

5.3.3. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

La technique de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR[51]) permet de détecter dans une certaine mesure les liaisons chimiques composant le matériau et d'en déterminer leur nature. Plusieurs configurations de mesure peuvent être mises en œuvre en FTIR : le mode réflexion spéculaire ou le mode en transmission. C'est ce dernier mode qui sera utilisé et qui est détaillé ici.

En FTIR, l'échantillon à caractériser est soumis à un rayonnement électromagnétique le traversant dont l'énergie correspond classiquement à la gamme 400 – 4000 cm^{-1} (en spectroscopie infrarouge, il est d'usage, par convention, d'utiliser le nombre d'onde du

[51] FTIR : *(angl.) Fourier Transformed InfraRed Spectroscopy*

rayonnement). Cet intervalle correspond en effet aux fréquences de vibration de la plupart des liaisons chimiques.

Lorsque le rayonnement infrarouge est transmis à travers l'échantillon, une certaine proportion d'énergie peut être absorbée par excitation vibrationnelle d'une liaison. La fréquence à laquelle ce phénomène a lieu dépend de la nature de la liaison, de sa géométrie, ou encore de la masse des atomes impliqués. Trois modes d'excitation peuvent alors être distingués :

- la rotation (*rocking*) la liaison dissipe l'énergie par rotation autour d'un axe,
- l'élongation (*stretching*) : les atomes impliqués vibrent par élongation de la liaison,
- la déformation (*bending*) : l'angle entre deux liaisons impliquant un atome commun se déforme.

Les spectres obtenus font apparaître des bandes d'absorption pouvant être assignées à un type de liaison et à un mode d'excitation. Cependant, seules les déformations induisant une variation du moment dipolaire peuvent être détectées par cette méthode. Elles peuvent notamment être identifiées à partir d'études publiées dans la littérature. Les analyses quantitatives sont délicates à effectuer par cette technique, néanmoins l'intensité intégrée d'une bande est proportionnelle à la densité des liaisons chimiques correspondantes.

Dans ces travaux, la technique FTIR a été utilisée principalement pour caractériser les couches mixtes de TiO_2-SiO_2 afin de mettre en évidence des liaisons telles que Si-O-Si ou Si-O-Ti. Le Tableau 9 récapitule la position de ces bandes dans le spectre infrarouge.

Vibrateur	**Mode de vibration**	**Nombre d'onde (cm^{-1})**
Si-O-Si	*Asymetric stretching (ASM)*	980 – 1250
	Bending	805
	Out of plane deformation	460
Si-OH	*Stretching*	940 – 960
O-H	*Stretching*	3400
H-O-H (H_2O)	*Bending*	1650
Si-O-Ti	*Stretching*	950

Tableau 9 : Positions approximatives des bandes d'absorption caractéristiques des couches SiO_2-TiO_2 dans le domaine infrarouge (400 – 4000 cm^{-1}) [202]

5.3.4. La spectroscopie Raman

5.3.4.1. Principe

D'un point de vue général, un spectre Raman apporte des informations à la fois sur les types de liaisons constituant l'échantillon analysé et sur sa structure cristallographique.

Un laser monochromatique irradie une zone de l'échantillon. L'interaction du champ électrique incident avec une molécule constituant l'échantillon donne lieu à un transfert d'énergie induisant un moment dipolaire. L'onde incidente est alors diffusée selon deux

contributions : (i) la diffusion Rayleigh (élastique, *i.e.* le dipôle vibre à la même fréquence que l'onde incidente), (ii) la diffusion Raman (inélastique). Ce dernier mode – celui qui nous intéresse – diffuse à des fréquences inférieures (Stokes) ou supérieures (anti-Stokes) que celle de l'onde incidente, correspondant respectivement à une perte (libération d'un phonon) et à un gain d'énergie (gain d'un phonon). À ce stade, il est important de noter que la diffusion Raman est approximativement un million de fois plus faible en intensité que la diffusion Rayleigh. La variation temporelle du moment dipolaire induit P fait apparaître les contributions élastiques et inélastiques :

$$P(t) = \underbrace{\alpha_0 E_0 \cos(2\pi f_0 t)}_{Rayleigh} + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial\alpha}{\partial q}\right)_{q_0} q_0 E_0 \left[\underbrace{\cos\left(2\pi\left(f_0 - f_p\right)t\right)}_{Stokes} + \underbrace{\cos\left(2\pi\left(f_0 + f_p\right)t\right)}_{anti-Stokes}\right] \quad \text{(Eq 32)}$$

où f_0 et f_p sont les fréquences respectives du photon incident et du phonon échangé, E_0 l'amplitude du champ électrique de l'onde incidente, q la coordonnée indiquant le déplacement des atomes lors de la vibration (q_0 : position d'équilibre) et α la polarisabilité de la molécule (α_0 : à la position d'équilibre). La condition *sine qua non* pour que l'effet Raman ait lieu est donc, qu'à la position d'équilibre, la variation de la polarisabilité doit être non nulle lors de la vibration ; *i.e.* :

$$\left(\frac{\partial\alpha}{\partial q}\right)_{q=q_0} \neq 0 \quad \text{(Eq 33)}$$

Les différences d'énergie entre les photons diffusés par effet Raman et les photons incidents sont attribuées à des transitions d'un niveau vibrationnel à un autre de la molécule. Au final, en spectroscopie Raman c'est donc le décalage en fréquence des raies Stokes par rapport à la raie Rayleigh qui est mesuré. D'un point de vue pratique, l'origine (le « zéro ») d'un spectre Raman est par conséquent calibré par rapport à la raie Rayleigh. Les raies Stokes forment alors des bandes dans le spectre, attribuables à une liaison et à un mode de vibration.

5.3.4.2. La spectroscopie Raman appliquée au dioxyde de titane

Les deux structures cristallographiques du dioxyde de titane anatase et rutile peuvent être identifiées sans équivoque par spectroscopie Raman. D'une part, le spectre de l'anatase fait apparaître des bandes à 144, 197, 399, 515 (superposée avec celle à 519) et 639 cm^{-1}. Ces dernières peuvent être attribuées aux 6 modes Raman actifs de symétrie E_g, E_g, B_{1g}, A_{1g}, B_{1g} et E_g, respectivement [203] ; la bande à 144 cm^{-1} est de loin la plus intense. D'autre part, la structure rutile fait apparaître 4 bandes à 143, 235, 447 et 612 cm^{-1}, respectivement attribuées aux modes B_{1g}, diffusion 2-phonons, E_g et A_{1g} [204]. Dans la mesure où la bande du rutile à 143 cm^{-1} est très faible, sa contribution sera négligée sur celle de l'anatase à 144 cm^{-1} dans l'éventualité où les deux phases sont en présence. À titre d'exemple, la Figure 45 met en évidence les spectres Raman des deux structures du dioxyde de titane : le rutile et l'anatase.

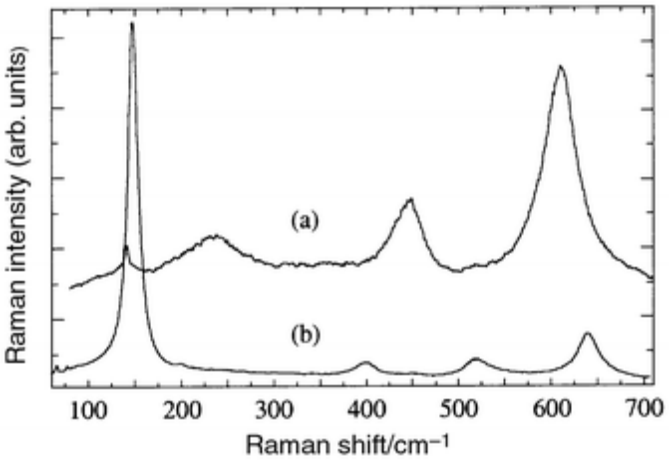


Figure 45 : Exemple de spectres Raman du dioxyde de titane cristallisé sous ses formes rutile (a) et anatase (b) [205].

5.3.4.3. Spectromètres et modes d'acquisition

De manière très générale, un spectromètre Raman est constitué d'une et souvent plusieurs sources laser, de miroirs pour guider le faisceau jusqu'à l'échantillon, d'un objectif permettant à la fois de focaliser le faisceau laser et de collecter le signal diffusé, d'un monochromateur et enfin, d'un détecteur, généralement de type CCD. Des configurations avec filtres (notch, VBG) ou faisant intervenir un triple monochromateur sont mises en œuvre afin de filtrer la diffusion de la lumière et de permettre l'acquisition de spectres au plus près de la raie Rayleigh (jusqu'à 5 cm^{-1}). Dans ce travail, deux spectromètres Raman ont été utilisés : le T64000 (Horiba – Jobin-Yvon) et le Invia Reflex (Renishaw)[52]. Dans le cas présent, le signal détecté correspond au signal rétrodiffusé (faisceaux incident et diffusé confondus).

Le T64000 est un spectromètre micro-Raman muni d'un laser Ar-Kr, équipé d'un microscope confocal et d'un détecteur CCD ; il a permis, dans ce travail, de réaliser des pointés Raman. La raie de l'ion Ar^+ à 514,53 nm a été utilisée comme source monochromatique, avec une densité de puissance considérée comme faible au niveau du substrat : 20 mW. L'aire illuminée de l'échantillon est circulaire d'environ 4 µm de diamètre. Dans les configurations d'acquisition, la résolution des spectres est de 2,5 cm^{-1} et le temps d'acquisition est de 20 s pour tous les spectres.

La particularité du spectromètre Invia Reflex (Renishaw) est qu'il permet de réaliser des cartographies en 2 dimensions (x ; y) et ce, avec une grande rapidité grâce au mode

[52] Le spectromètre Invia ayant été acquis très récemment, en cours de thèse, la détermination de paramètres d'acquisition adéquats et la mise en place de routines de traitement des données a nécessité un lourd travail de mise au point de la part des personnes impliquées dans cette partie. En particulier J. Cornette, ingénieur d'étude (pour la partie acquisition) et M. Colas, chargée de recherche CNRS au SPCTS (pour le traitement des données).

Streamline, mode dans lequel nous avons travaillé. La zone cartographiée pour tous les échantillons en résolution « standard » est une surface carrée de 5x5 mm². La longueur d'onde du laser utilisée est de 532 nm et sa puissance au niveau de l'échantillon est de 30 mW. Un objectif grossissant x 20 et un réseau holographique de 2400 traits/mm ont été utilisés, pour une résolution spectrale résultante de 1,2 cm^{-1} sur une plage étendue de 40 à 1300 cm^{-1}. Le temps d'acquisition a été optimisé afin de maximiser l'intensité des bandes du TiO_2. Ce dernier est néanmoins limité par la bande du silicium à 520 cm^{-1} qui tend à saturer. Ce temps est donc finalement fixé à 2 s pour un pas de 48,5 µm. Finalement, un total de 10816 spectres est enregistré pour la surface cartographiée de 25 mm².

Concernant le traitement des données, le logiciel Wire (version 4.1) développé par Renishaw a été employé. L'objectif est ici de représenter des cartographies 2D en contraste de couleur sur la réponse de la phase anatase d'une part et de la phase rutile d'autre part. La première étape de la méthode de traitement mise en œuvre consiste en : (i) la suppression des raies dites cosmiques pour l'ensemble des spectres ; (ii) le troncage des données sur la plage 90 – 800 cm^{-1} ; (iii) la soustraction d'une ligne de base linéaire. Dans un second temps, les bandes correspondant aux signatures de l'anatase et du rutile ont été identifiées et celles ayant été traitées sont respectivement celle à 144 cm^{-1} et celle à 447 cm^{-1}. Le but est ici de déterminer leurs intensités intégrées respectives pour chacun des 10816 spectres. À ce stade, pour l'anatase et le rutile, seules les plages respectives 132 – 167 cm^{-1} et 415 – 479 cm^{-1} sont considérées. Sur ces plages, les bandes correspondantes sont interpolées par un modèle de type pseudo-Voigt et l'intensité intégrée du signal modélisé est déduite par rapport à la ligne de base. La Figure 46 montre un exemple de cartographies obtenues à l'issue du traitement des données pour une couche de TiO_2 biphasée anatase + rutile.

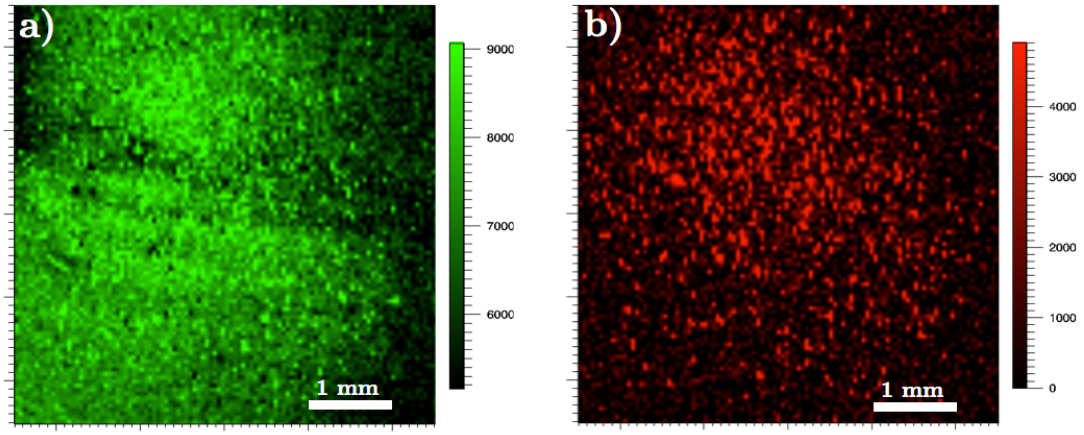


Figure 46 : Exemple de reconstitution de cartographies Raman en contraste de couleur d'un échantillon de TiO_2 biphasé anatase + rutile. a) en vert : composante anatase (bande à 144 cm^{-1}) et b) en rouge : composante rutile (bande à 447 cm^{-1}).

6. Caractérisation de l'activité photocatalytique des couches

Afin de quantifier l'activité photocatalytique des couches synthétisées, nous avons choisi de suivre la cinétique de la réaction de décomposition d'un pigment en solution aqueuse. L'objectif est donc ici de suivre l'évolution temporelle de la concentration en pigment de la solution immergeant les échantillons à caractériser. Ce suivi se fera par spectrophotométrie visible.

6.1. Particularités du pigment : l'Orange II

Le pigment sélectionné, à savoir l'orange II (OII) est de la famille des colorants azoïques, c'est-à-dire que sa molécule comprend au moins un groupement azo (-N=N-). Il possède en outre un certain nombre d'avantages pour ce type de test. En l'occurrence, sa stabilité chimique est son principal atout. En effet, il est non biodégradable et ne se dégrade pas non plus par action photolytique, donc il est stable vis-à-vis d'un rayonnement UV. D'autre part, il est soluble dans l'eau. Malgré tout, son caractère acido-basique impose quelques précautions avant d'établir le protocole de test.

Le pH de la solution a une importance capitale sur les mécanismes de dégradation du précurseur. La raison principale concerne la dépendance entre pH et adsorption de l'OII sur la surface de TiO_2. Bourikas *et al.* montrent que plus le pH augmente, moins la quantité de pigment adsorbée est importante, jusqu'à pouvoir être considérée comme nulle pour pH>7 [206]. La cinétique de dégradation de l'OII s'en trouve par conséquent considérablement modifiée, en étant maximale aux pH les plus acides comme le montre M.N. Ghazzal [207]. Nous choisissons donc une condition de pH pour laquelle l'adsorption du pigment est *a priori* efficace afin que la réaction de dégradation soit la plus rapide possible, dans la mesure où la surface de nos échantillons est faible (12x12 mm^2). Le pH de la solution est fixé à pH=3, par ajout d'une quantité adéquat d'une solution concentrée d'acide nitrique HNO_3 à la solution d'OII.

6.2. Banc de test

Le banc de test est constitué par une enceinte fermée de dimensions 450x200 mm^2, dans laquelle est positionné un tube à décharge UV d'une puissance de 15 W. Son spectre en longueur d'onde est caractérisé par un maximum en intensité aux environs de 265 nm. Comme le montre la Figure 47, les échantillons immergés dans une solution d'orange II, dans des béchers de 100 mL, sont illuminés par le tube néon. La distance séparant le tube des échantillons est choisie la plus faible possible (10 cm) afin que la densité de puissance surfacique reçue soit la plus élevée possible. Outre l'échantillonnage, un bécher dit « de référence » a pour objectif de suivre l'évolution de la concentration d'une solution d'OII qui

n'est pas en contact avec un échantillon photoactif. La température stationnaire dans l'enceinte atteint 27°C dès 30 min de test et peut être considérée comme stable pendant toute sa durée, la température de la pièce étant contrôlée.

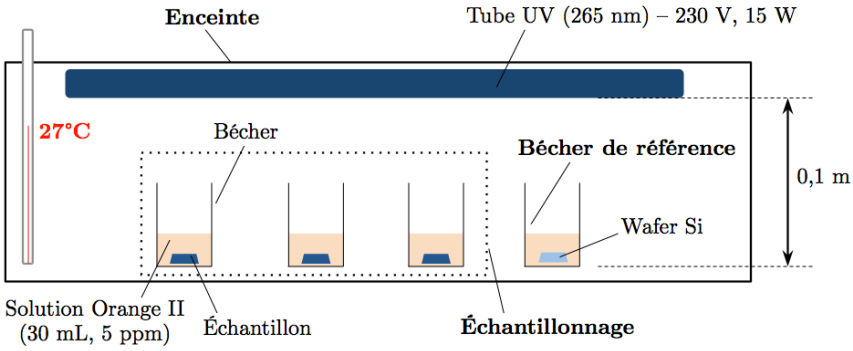


Figure 47 : Schéma du banc de test d'activité photocatalytique par suivi cinétique de la réaction de dégradation d'orange II en solution aqueuse (pH=3)

La concentration de la solution d'orange II initiale est de 5 ppm, correspondant à une concentration massique de 5 mg/L. Une quantité de 30 mL de cette solution est pipetée dans chaque bécher avant le début du test. De plus, afin que les résultats puissent être comparés, il apparaît crucial que les échantillons caractérisés possèdent une surface active comparable. C'est pourquoi ceux-ci sont partiellement masqués par des bandes adhésives de sorte que seule une surface carrée de dimensions 12x12 mm^2 soit laissée en contact avec la solution. Les paramètres du test sont résumés dans le Tableau 10.

pH de la solution	3,0
Concentration initiale de la solution	5 ppm
Volume de solution par échantillon	30 mL
Surface de l'échantillon	12x12 mm^2

Tableau 10 : Paramètres primaires du test photocatalytique

6.3. Cinétique de la dégradation de l'orange II

6.3.1. Mécanisme et activité photocatalytique

Parmi les modèles cinétiques développés en catalyse hétérogène, celui de Langmuir-Hinshelwood est de loin le plus utilisé lorsqu'il s'agit de la dégradation photocatalytique d'un colorant en solution aqueuse [208]. Cela sous-entend tout de même certaines hypothèses, parmi lesquelles :

- l'équilibre est établi entre les molécules adsorbées, la densité de sites disponibles et les molécules libres,
- un site ne permet l'adsorption que d'une seule molécule,
- il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées.

Ce modèle cinétique se formalise selon :

$$v = -\frac{dC}{dt} = k_r \frac{KC}{1 + KC} \quad \text{(Eq 34)}$$

où v est la cinétique de la réaction de dégradation, k_r est la constante cinétique réelle de la réaction, K la constante d'équilibre des processus de sorption et C la concentration en OII à un instant t de la réaction. Deux cas limites sont à noter. Premièrement, si $KC \gg 1$, alors $v \cong k_r$, la vitesse ne dépend donc plus de la concentration C à chaque instant, cela signifie donc que la réaction est d'ordre 0. Enfin, si la solution est très diluée, *i.e.* $KC \ll 1$, alors $v \cong k_r KC$; la réaction est donc de pseudo-ordre 1, de constante cinétique apparente k_{app} telle que :

$$k_{app} = k_r K \quad \text{(Eq 35)}$$

La détermination de cette constante cinétique revient alors à évaluer l'activité photocatalytique de la couche ; de manière évidente, plus k_{app} est élevée plus l'activité photocatalytique est grande.

D'après J.-M. Herrmann [208], à partir de concentrations molaires en pigment inférieures à 10^{-3} mol/L, il est très probable que le cas $KC \ll 1$ soit vérifié. Dans la mesure où nous sommes précisément dans ce cas ([OII] = 5 ppm # 10^{-5} mol/L), l'hypothèse que la cinétique de dégradation de l'OII est de pseudo-ordre 1 pourra être faite en première approche.

6.3.2. Suivi cinétique

Le suivi cinétique est réalisé en effectuant par intervalles des prélevés de la solution au cours du test photocatalytique. Pour le dosage, un spectrophotomètre visible (shimazu UV 1700) est utilisé à la longueur d'onde 485 nm (correspondant au maximum d'absorption de l'OII dans le domaine du visible). En effet, pour des concentrations aussi faibles que le ppm, la loi de Beer-Lambert reliant l'absorbance de la solution A et sa concentration C est vérifiée :

$$A = \varepsilon_\lambda . l . C \quad \text{(Eq 36)}$$

relation dans laquelle ε est le coefficient d'extinction molaire, dépendant notamment de la longueur d'onde et l la longueur de la cuve photométrique.

Les relevés de l'absorbance au cours du temps permettront donc d'accéder directement à l'évolution de la concentration en OII.

7. Conclusion du chapitre 2

Dans ce deuxième chapitre, une description de la torche à injection axiale (TIA), telle que nous l'avons utilisée au laboratoire pour la synthèse de couches minces de TiO_2 et TiO_2-SiO_2 a été dans un premier temps proposé. Le mode d'acheminement des précurseurs organométalliques a également fait l'objet d'un paragraphe, qui a permis de mettre en lumière l'importance de la prise en compte des pressions de vapeur saturante de chaque précurseur. Cette pression peut effectivement différer, dans notre cas, d'un facteur 200 à 500

entre TTIP et HMDSO, ce dernier étant le plus volatil. Elle permet, dans une certaine mesure d'estimer la quantité de précurseur acheminée. À partir d'articles de référence, ce chapitre aura également été l'occasion de donner quelques caractéristiques des plasmas hors ETL produits par une TIA (température électronique, d'excitation, densité électronique...). De plus, ont été reportés les résultats d'une étude préliminaire concernant l'effet des paramètres comme la puissance micro-ondes incidente, le débit d'argon ou la distance torche-substrat sur : les dimensions de la décharge, les densités de flux thermiques mis en jeu et une évaluation de la température du substrat en conditions de dépôt statique. Les valeurs des densités de flux thermique sont comprises entre la dizaine[53] et la centaine[54] de W/cm^2. Dans le même temps, les températures sont comprises entre 100°C et 300°C en fonction de la distance – torche substrat et de la puissance micro-onde incidente. Cette partie avait un double objectif : appréhender au mieux notre système dans ses conditions réelles d'utilisation et fournir des arguments potentiellement utiles pour alimenter de futures discussions ou interprétations.

Les techniques de caractérisation ont fait l'objet d'une présentation dans une seconde partie. Dans un premier temps, la méthode de diagnostic plasma a été décrite ; elle fait intervenir la technique de spectroscopie d'émission optique, permettant d'appréhender le plasma selon une approche qualitative (identification d'espèces dans le plasma) et quantitative, par détermination de températures. Les températures d'excitation obtenues par cette technique permettent par la suite d'accéder à des rapports de densité d'espèces dans le plasma, avec une résolution spatiale. Dans un second temps, les principales techniques de caractérisation mises en œuvre ont été détaillées. Ces dernières permettront par la suite d'optimiser le procédé pour la synthèse de couches de TiO_2 et d'apporter des éléments de compréhension sur le phénomène de croissance des couches de TiO_2 ou des poudres dans la phase plasma. La spectroscopie Raman, la DRX et la microscopie en transmission apporteront des informations sur la structure du dépôt. Ces informations peuvent être locales (MET, Raman), globales (DRX) voire même résolues spatialement (cartographies Raman). La spectroscopie FTIR sera quant à elle exclusivement dédiée à la caractérisation des dépôts mixtes TiO_2 – SiO_2. Enfin, un montage spécifiquement réalisé au laboratoire permettra finalement de conclure sur l'activité photocatalytique des couches synthétisées.

[53] Pour une distance torche – substrat d=30 mm.
[54] Pour une distance torche – substrat d=10 mm.

Chapitre 3 : Optimisation de la TIA pour la synthèse de couches minces de TiO_2 et étude de leur croissance

1. Introduction

Au premier chapitre, nous avons insisté sur la nécessité d'obtenir des couches minces cristallines de TiO_2 (anatase), si possible relativement poreuses afin que celles-ci possèdent les meilleures propriétés photocatalytiques. En plus de ces conditions, il est aussi nécessaire qu'elles soient suffisamment cohésives et adhésives au substrat. Les premiers essais de dépôts à but exploratoire ont confirmé la propension du système à former des poudres en phase gaz et ce, au détriment de la croissance d'une couche. Ainsi, les particules solides (souvent agglomérées) préalablement formées dans le plasma et se déposant à la surface du substrat, contribuent, à des degrés divers, à diminuer l'adhérence et/ou la cohésion du dépôt. Dans ce travail, le terme *poudre* désignera précisément toute particule solide (grain) ou agglomérat libre de particules en phase gazeuse ou supporté ; dans ce dernier cas, la *poudre* ne possède pas de caractère adhésif.

Ce chapitre est dédié à l'optimisation des conditions opératoires pour la synthèse de couches de TiO_2 pour des applications photocatalytiques. Une première partie sera consacrée à la compréhension du phénomène de formation de poudres en phase plasma dans l'objectif de le diminuer. Ensuite, une seconde partie sera dédiée à l'étude de la croissance des couches de dioxyde de titane dans les conditions optimisées et l'effet d'un traitement thermique sur les caractéristiques structurales des couches fera l'objet d'une discussion. Enfin, les résultats de diagnostic de la phase plasma menés au cours de ces travaux devraient permettre d'apporter des éléments de compréhension sur les mécanismes de croissance mis en jeu lors de l'élaboration des couches.

2. Effets des conditions opératoires sur la formation de poudres, la morphologie ainsi que la structure des dépôts

2.1. Avant-propos

Dans cette étude préliminaire, l'objectif premier affiché est de réduire la formation de poudres de TiO_2 ayant lieu dans la phase plasma. Cette croissance en phase homogène étant *a priori* due à la forte réactivité du précurseur TTIP et/ou des espèces produites lors de sa décomposition par collisions électroniques dans le plasma. Cette étude devrait *in fine* nous permettre l'obtention de couches dont le caractère adhésif et cohésif serait satisfaisant pour l'application visée. La démarche exposée ici, consiste à faire varier un paramètre à la fois et d'observer son influence sur les caractéristiques morphologiques des couches. Les paramètres variables sont présentés dans le Tableau 11, ci-dessous.

Paramètre	Valeurs
Distance torche – substrat	**10 mm** – 15 mm – 20 mm – 30 mm
Puissance micro-ondes	**370 W** – 500 W – 600 W
Débit d'argon plasmagène	9 slpm – 14 slpm – **18 slpm**
Débit de TTIP ($Ar_{(TTIP)}$ porteur)	**1 slpm** – 1,5 slpm – 2 slpm

Tableau 11 : Paramètres variables concernant l'étude de la formation de poudres et la morphologie des dépôts. Les valeurs en gras, correspondent aux valeurs fixées des 3 paramètres invariants lorsque l'effet du quatrième est étudié.

Pour un paramètre variant, les 3 autres sont maintenus constants aux valeurs présentées en gras dans le tableau, c'est-à-dire : 10 mm pour la distance torche – substrat, 370 W pour la puissance micro-onde incidente, 18 slpm pour le débit d'argon plasmagène et 1 slpm concernant le débit de précurseur TTIP.

À l'instar des travaux précédents [133], le substrat est fixe par rapport à la torche ; nous qualifierons ce mode de dépôt de *statique*. En conséquence, il est important de préciser que les observations par microscopie électronique présentées dans cette partie ont été menées dans la partie centrale du dépôt. Enfin, le temps de dépôt est arbitrairement fixé à 2 min. L'influence de ce temps sur la nature du dépôt sera par ailleurs étudiée au cours de ce chapitre.

2.2. Problématique de la formation de poudres : effet des paramètres opératoires

Dans cette section, l'effet de trois paramètres de dépôt sur la formation de poudres, à savoir : (i) la distance torche – substrat, (ii) le débit de précurseur et (iii) le débit d'argon plasmagène, va être analysé. Ce dernier paramètre peut être vu comme la dilution du précurseur dans la phase gaz : à débit de précurseur constant, une augmentation du débit d'argon plasmagène conduit à une dilution plus importante du précurseur et de ses espèces

dérivées dans la décharge. L'effet de la puissance ne sera pas évoqué ici, dans la mesure où son influence sur la formation de poudre n'est pas significative. Dans un premier temps, l'objectif est de dégager des tendances d'ordre qualitatif par des observations de surface du dépôt par microscopie électronique à balayage (MEB). Les images présentées sont représentatives de la zone centrale du dépôt[55].

2.2.1. Effet de la distance torche – substrat *(d)*

Le domaine d'investigation s'étend de d=30 mm à d=10 mm, les autres paramètres de dépôt étant maintenus constants. La Figure 48 montre l'effet de *d* sur l'état de surface du dépôt. Pour la plus grande distance, d=30 mm le dépôt apparaît à l'œil nu blanc et très « poudreux ». En outre, ce dernier n'est absolument pas adhérent : le substrat peut être mis à nu par le simple passage d'un tissu ou par immersion dans un bain à ultrasons. La micrographie de surface de l'échantillon met en évidence des agglomérats dont la dispersion en taille est relativement grande : de 50 nm à plusieurs centaines de nm (Figure 48a). Lorsque d décroît à 20 mm, sur le dépôt apparaît un voile opaque suggérant la présence de poudre dont une grande partie est non-adhérente. De faibles irisations subsistant, cela suggère qu'une couche mince adhérente a malgré tout été déposée. La Figure 48b montre en surface la présence d'agglomérats de taille submicronique pour la très grande majorité. Lorsque la distance diminue davantage, les irisations apparaissent plus nettement, synonyme d'un dépôt adhérent, même si la présence de défauts est visible à l'œil nu pour d=15 mm. En effet, comme illustré par la Figure 48c, des agglomérats de taille micrométrique (de 1 µm à plusieurs µm) et de forme assez irrégulière adhèrent à la surface du dépôt. Leur morphologie varie de la pseudo-sphère à des formes pouvant être décrites comme de type fractal ou dendritique. Cependant, après le passage d'un tissu sur le dépôt, un dépôt bien visible de par ses irisations subsiste. Finalement, lorsque d=10 mm, le dépôt est constitué d'une couche adhérente, présentant un minimum de défauts ayant pour origine les agglomérats poudreux, comme mis en évidence par la micrographie présentée Figure 48d.

Ces observations suggèrent donc qu'il existe une compétition entre deux processus physico-chimiques distincts : (i) la nucléation/croissance de particules en phase plasma puis leur dépôt sur le substrat et (ii) le dépôt de surface classique en CVD. La prépondérance du premier phénomène sur le second, ou *vice versa*, peut manifestement être contrôlé en agissant sur la distance torche – substrat. En effet, plus la distance augmente, plus la croissance de particules en phase plasma est favorisée. À l'inverse, lorsque d diminue la croissance de la couche est très largement favorisée puisque peu de particules sont visibles en surface. Pour des dépôts à des distances intermédiaires les deux processus sont, semble-t-il,

[55] La zone dite « centrale » est définie arbitrairement et représente une région circulaire de rayon de 2 mm environ.

en compétition. La section suivante, spécifiquement dédiée à l'examen de la morphologie des dépôts devrait permettre de le confirmer.

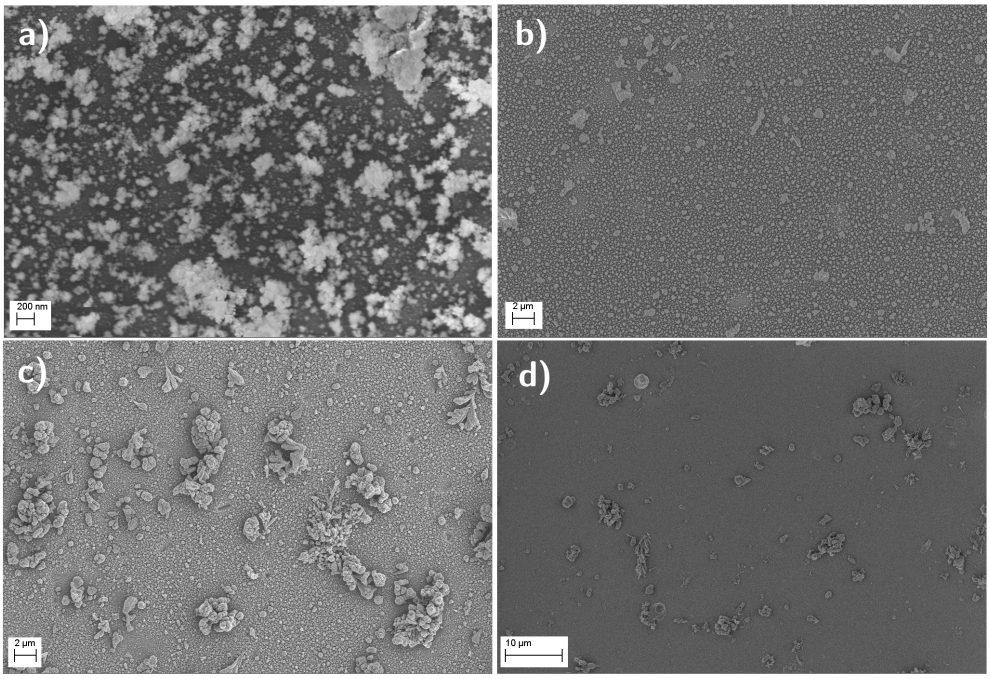


Figure 48 : Micrographies MEB-FEG de la surface du dépôt, dans sa zone centrale. Effet de la distance torche–substrat – d sur son état de surface: a) d=30 mm, b) d=20 mm, c) d=15 mm, d) d=10 mm. P_i=370 W ; D_{Ar}=18 slpm ; $D_{Ar(TTIP)}$=1 slpm.

Cette tendance peut s'expliquer simplement en invoquant la cinétique du processus de polymérisation plasma et le temps de séjour moyen du précurseur ou de ses espèces dérivées le long de la décharge. De fait, plus le temps de séjour est long (*i.e.* plus d est grand), plus la croissance de particules puis leur agglomération est probable. Maurau *et al.* ont observé la même tendance avec une torche AcXys lorsque la distance injecteur de TTIP– substrat varie [136]. De même, pour le dépôt de silice par DBD, Martin *et al.* montrent que l'incorporation de particules nanométriques dans les couches est favorisée par un temps de séjour du précurseur plus long [209].

Par ailleurs, alors que pour d=20 mm et 30 mm les agglomérats sont de taille et de morphologie équivalentes, ceux-ci sont différents des poudres subsistant sur les dépôts obtenus à 15 et 10 mm. Ces dernières sont en effet plus grosses et ont des formes plus irrégulières. Deux hypothèses permettant d'expliquer cela peuvent être formulées. D'une part, à d=15 mm et 10 mm, les conditions sont telles que la croissance de la couche semble être plus favorable qu'à d=20 mm, *a fortiori*, 30 mm et donc les poudres arrivant sur la surface, initialement submicroniques, peuvent rester piégées dans la couche en croissance, induisant alors des défauts de taille micrométrique. D'autre part, il a souvent été mentionné l'existence de *recirculations* dans la décharge [126,133,164]. Plus précisément, l'écoulement du jet plasma sur la surface permettrait à certaines particules formées en amont de la décharge (autrement dit les poudres) d'y séjourner à nouveau après avoir impacté une

surface. Il est même envisageable que plusieurs cycles de retour dans la décharge soient subis par une même particule. De cette façon, le temps de séjour effectif de la particule dans le jet est accru et ainsi, cette dernière peut croître par réaction de surface et/ou agglomération jusqu'à atteindre des dimensions de l'ordre du micromètre. Cette hypothèse est confortée par deux arguments. Le premier concerne la morphologie d'une majorité de poudres subsistant à la surface des dépôts obtenus à d=10 mm ou 15 mm : celle-ci est de type fractal, dendritique, comme mis en évidence dans la Figure 49. Cela suppose par conséquent une croissance par réaction de surface où le flux d'espèces réactives atteignant la particule initiale est dirigé de manière isotrope, ce qui est manifestement le cas pour une particule libre dans la décharge. D'autre part, les recirculations que évoquées sont davantage favorisées lorsque la vitesse d'impact du jet sur la surface est élevée, ce qui est le cas pour les distances les plus faibles. C'est pourquoi de telles particules ne sont pas observées pour les distances élevées. Enfin, même en supposant que des recirculations de particules aient lieu à ces grandes distances, elles ne pourraient croître (ou très peu) puisque à de telles distances les réactions de surface sont, comme suggéré précédemment négligeables, voire nulles pour d=30 mm.

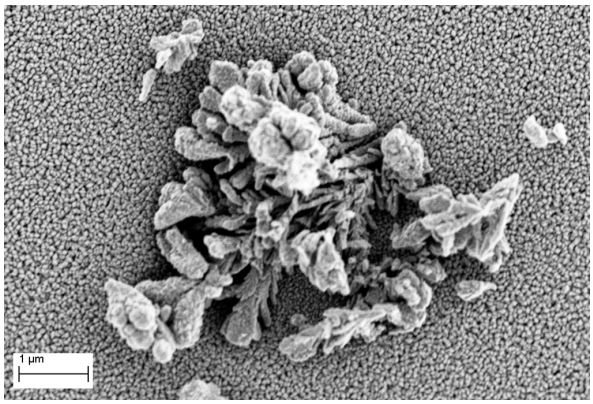


Figure 49 : Morphologie typique d'un agglomérat poudreux subsistant à la surface d'un dépôt obtenu à faible distance torche – substrat (d=10 mm).

2.2.2. Effet du débit de précurseur

L'influence du débit de précurseur sur la formation de poudres est étudiée pour trois débits différents : 2,0 slpm, 1,5 slpm et 1,0 slpm à la distance torche – substrat d=10 mm. Les micrographies de surface représentatives des trois dépôts sont présentées Figure 50.

Tout d'abord, à l'œil nu les échantillons synthétisés aux plus forts débits de précurseur (1,5 slpm, et 2,0 slpm) présentent un caractère extrêmement « poudreux » dont une bonne partie n'est pas adhérente. Les images MEB montrent clairement que lorsque le débit de précurseur décroît de 2,0 slpm à 1,0 slpm la densité de défauts induits par la présence de poudres en surface diminue fortement. La taille caractéristique de ces défauts concernant les plus forts débits de précurseur est de l'ordre du micromètre. Comme à une distance torche – substrat

de 10 mm la réaction de surface est largement favorisée, il est très probable que les poudres arrivant et restant en surface du dépôt, croissent par la suite par réactions de surface.

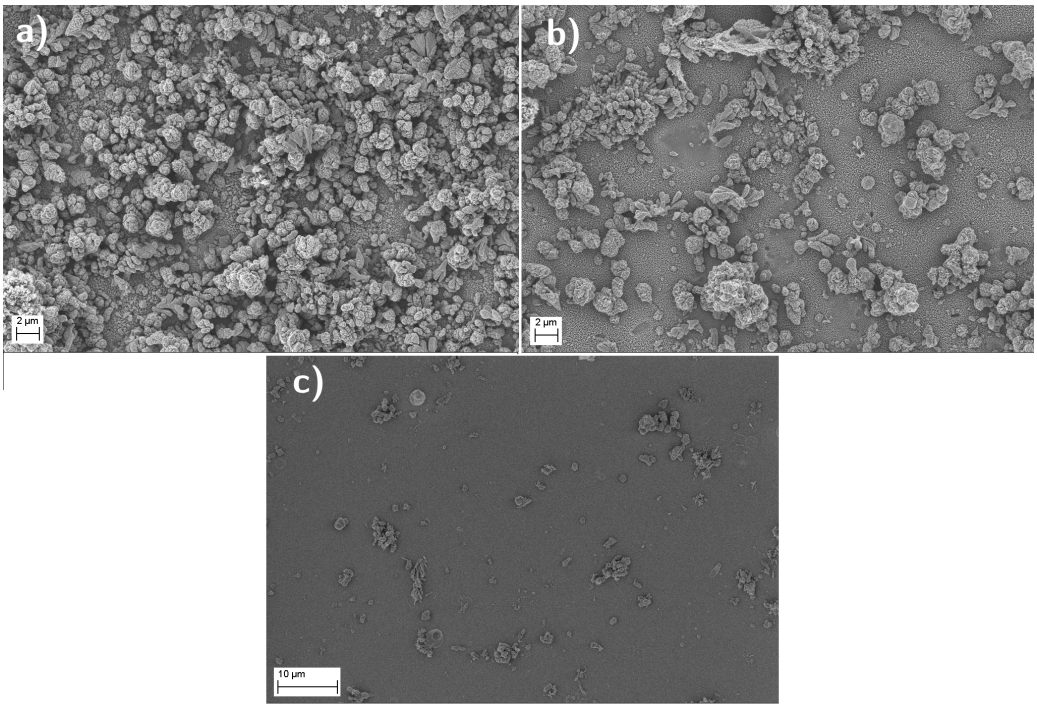


Figure 50 : Micrographies MEB-FEG de la surface du dépôt, dans sa zone centrale. Effet du débit de précurseur TTIP sur son état de surface : a) $D_{Ar(TTIP)}$=2,0 slpm, b) $D_{Ar(TTIP)}$=1,5 slpm, c) $D_{Ar(TTIP)}$=1,0 slpm. P_i=370 W ; D_{Ar}=18 slpm ; d=10 mm.

Cette tendance peut avoir plusieurs origines. Premièrement, une augmentation du débit de précurseur augmente sa pression partielle dans le milieu et favorise donc les réactions en phase homogène. Deuxièmement, l'augmentation du flux d'espèces réactives provenant du précurseur vers le substrat peut induire la saturation de leurs sites d'adsorption, c'est-à-dire que la vitesse de croissance du film est faible devant l'apport des espèces réactives : la croissance est limitée par la réaction de surface. Cela pourrait être dû à une température de surface trop peu élevée, comme mis en évidence par Taylor *et al.* en CVD de TiO_2, à partir de TTIP [210] : pour de faibles températures de surface, les sites sont effectivement saturés ou quasi-saturés et la vitesse croissance est contrôlée par la réaction (Figure 51). Si nous supposons être dans ce cas, alors les espèces ne pouvant s'adsorber en surface sont susceptibles de recirculer dans la décharge et ainsi polymériser en phase plasma jusqu'à produire des poudres en grande quantité.

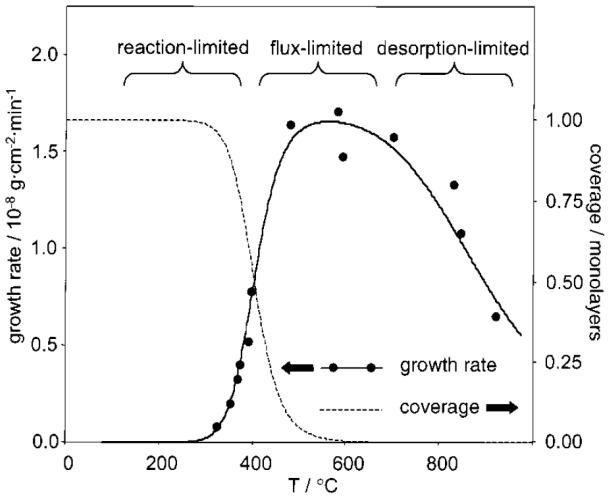


Figure 51 : Taux de recouvrement de TTIP et vitesse de croissance de TiO_2 en fonction de la température de surface T du substrat en CVD. Travaux de Taylor *et al.* [210].

2.2.3. Effet du débit d'argon plasmagène

L'influence du débit d'argon plasmagène, c'est-à-dire la dilution du précurseur dans la phase gaz, est plus difficile à appréhender car les différences concernant l'état de surface de chaque échantillon pour les trois valeurs de débit (9, 14 et 18 slpm) ne sont pas aussi marquées que dans les deux cas précédents.

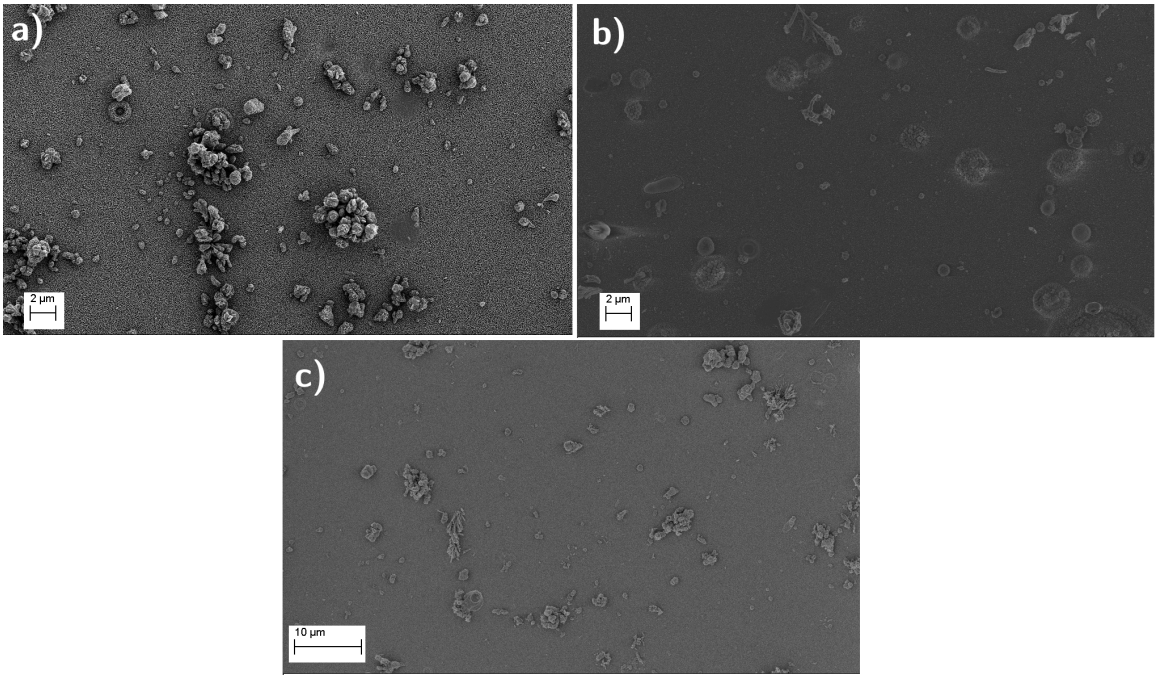


Figure 52 : Micrographies MEB-FEG de la surface du dépôt, dans sa zone centrale. Effet du débit d'argon plasmagène sur son état de surface : a) D_{Ar}=9,0 slpm, b) D_{Ar}=14,0 slpm, c) D_{Ar}=18 slpm. P_i=370 W ; $D_{Ar(TTIP)}$=1,0 slpm ; d=10 mm.

Les résultats présentés Figure 52 tendent à montrer que la quantité de poudres formées subsistant à la surface du dépôt est moins importante pour les débits les plus élevés.

Toutefois, cette tendance n'est pas forcément très nette, ni à l'œil nu ni au vu de ces micrographies. Il est également remarquable que, dans ce domaine de débit d'argon plasmagène, la quantité de poudres formée est relativement faible et ne semble pas avoir un impact négatif notable sur le processus de croissance de la couche.

Le fait que de forts débits d'argon soient propices à un meilleur contrôle des réactions en phase homogène aurait pu être prévu au vu de la littérature. Il s'agit en effet ici, de tenter de maîtriser la pénétration du dioxygène ambiant dans la décharge, ce dernier étant le principal responsable des réactions en phase homogène. Or, Rincón *et al.* montrent que l'air ambiant a de très grandes facilités à s'introduire dans le jet plasma lorsque la vitesse en sortie de buse est faible (*i.e.* pour de faibles débits d'argon). À l'inverse, lorsque le débit augmente, les interactions de la décharge avec l'air ambiant tendraient à se limiter aux régions les plus externes du jet [198].

2.3. Morphologie générale des dépôts en fonction des paramètres opératoires

Dans cette section, de la même façon que précédemment sera abordé l'effet des paramètres opératoires ayant une influence significative sur la morphologie ou la microstructure des dépôts. Les coupes transverses des échantillons seront analysées en détail par microscopie électronique à balayage. Seuls les effets de (i) la distance torche – substrat, (ii) du débit de précurseur et (iii) de la puissance incidente seront discutés. En effet, l'influence du débit d'argon plasmagène sur la morphologie des dépôts n'est pas significative.

2.3.1. Effet de la distance torche – substrat

L'effet de la distance torche – substrat sur la morphologie des dépôts, est présenté Figure 53. Les sections transverses des dépôts rendent comptent de la présence d'une couche adhérente et le cas échéant, de son épaisseur. La section transverse du dépôt obtenu pour d=30 mm n'est pas montrée ici car celui-ci est constitué à 100 % d'agglomérats non adhérents (*cf.* section précédente). Pour d=20 mm (Figure 53a), le dépôt est constitué sur sa partie supérieure, d'agglomérats dont l'ordre de grandeur est généralement compris entre 100 nm à quelques centaines de nm. Dans sa partie inférieure, à l'interface dépôt – substrat, semble s'être formée une mince couche adhérente dont l'épaisseur est comprise entre 50 et 100 nm. Lorsque la distance d diminue (Figure 53b-c), l'architecture du dépôt tend vers celle d'une couche dont l'épaisseur augmente de 200 nm (Figure 53b) à 400 nm (Figure 53c). Leur morphologie est de type colonnaire et la définition des colonnes devient plus nette pour les distances les plus faibles. En effet pour d=15 mm, ces colonnes semblent être le résultat de l'agglomération de très fines particules (de taille de l'ordre de la dizaine de nm). Leur forme est conique, s'évasant vers le haut au cours de la croissance. Si certaines colonnes ont pu se développer du substrat jusqu'à la surface de la couche, d'autres, par effet d'ombrage ont vu

leur croissance stoppée au bénéfice des premières. C'est la raison pour laquelle une région d'environ 50 nm d'épaisseur est caractérisée par la présence de fines colonnes à la base de la couche. Cela reste par ailleurs vrai pour d=10 mm (Figure 53c). Dans ce dernier cas, les colonnes sont d'apparence lisse, très bien définies et la couche possède visiblement une grande porosité intercolonnaire.

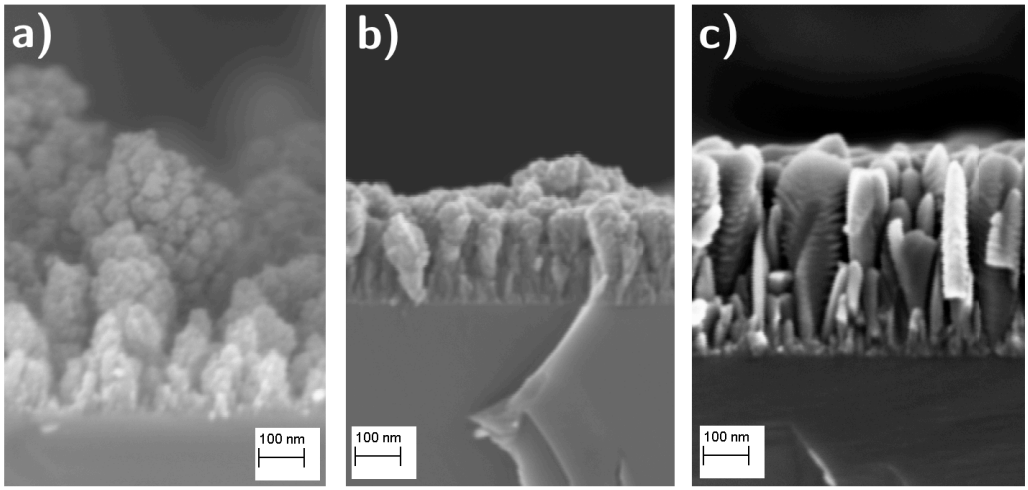


Figure 53 : Micrographies MEB-FEG en section transverse des échantillons obtenus pour différentes distances torche - substrat au centre du dépôt : a) d=20 mm, b) d=15 mm et c) d=10 mm. P_i=370 W ; D_{Ar}=18 slpm ; $D_{Ar(TTIP)}$=1 slpm.

Les différences d'épaisseur de la couche entre les 3 échantillons s'expliquent en première approche très facilement : plus le dépôt est réalisé loin de la torche moins ce dernier sera épais en son centre dans la mesure où celui-ci aura tendance à s'étaler, puisque les gradients radiaux d'épaisseur décroissent naturellement. Ensuite, cette tendance peut être amplifiée par le fait que lorsque le dépôt est réalisé aux plus grandes distances, les espèces réactives provenant du précurseur contribuent de manière non-négligeable à la formation d'agglomérats en phase homogène, eux-mêmes perdus dans le réacteur. Il existerait donc une compétition entre formation de poudre d'une part et croissance de la couche (en phase hétérogène) d'autre part. Chaque dépôt serait donc le résultat d'un équilibre entre ces deux processus physico-chimiques et ce, si nous supposons que la croissance d'une couche adhérente provient effectivement de réactions en phase hétérogène. Ceci est résumé par la Figure 54. En se focalisant sur les deux cas extrêmes, ce schéma traduit le fait que :

- à la distance d=30 mm le dépôt n'est constitué que de poudres agglomérées, celui-ci a pour origine les réactions en phase homogène ;
- à la distance d=10 mm le dépôt est constitué d'une couche très adhérente et que peu de poudres sont visibles, celui-ci a majoritairement pour origine les réactions de surface, en phase hétérogène.

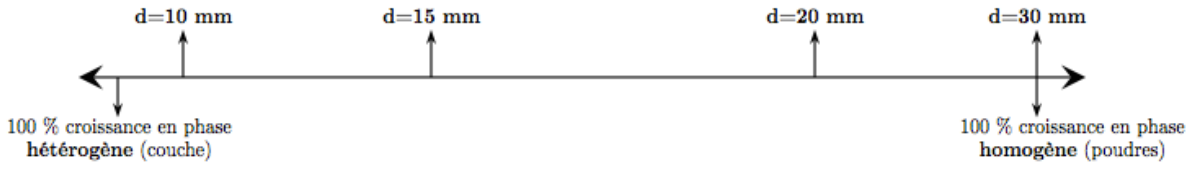


Figure 54 : Représentation schématique de l'équilibre entre les deux processus (croissance en phase homogène et en phase hétérogène) à l'origine des dépôts obtenus pour différentes distances torche – substrat (d=10 mm à 30 mm).

2.3.2. Effet du débit de précurseur

La Figure 55 montre les sections transverses des dépôts obtenus pour deux débits de précurseurs : 2,0 slpm (Figure 55a) et 1,5 slpm (Figure 55b). Sur ces deux micrographies, il est clair que dans les premiers instants du dépôt, une fine couche colonnaire s'est formée, d'épaisseur variable, comprise entre 200 nm et 400 nm. Toutefois, en raison des débits de précurseur élevés, la formation de poudres dans la décharge est favorisée. Ces poudres impactant la surface sont visiblement susceptibles d'y rester collées et, par conséquent, de gêner la croissance de la couche initiale. En témoigne plus particulièrement la micrographie de l'échantillon obtenu pour un débit de précurseur de 1,5 slpm (Figure 55b) : les variations d'épaisseur de la couche sont dues au masquage induit par la présence de poudres. Ces dernières vont dans certains cas rester piégées dans la couche en croissance pour pouvoir ensuite croître par réaction de surface, ce qui explique leur grande taille, pouvant atteindre plusieurs µm. Il est intéressant de noter que sur la micrographie de la Figure 55a, les agglomérats poudreux ne sont visibles qu'en arrière-plan ; il est probable que ceux initialement présents au premier plan aient été enlevés lors du clivage de l'échantillon, du fait de leur pauvre adhérence.

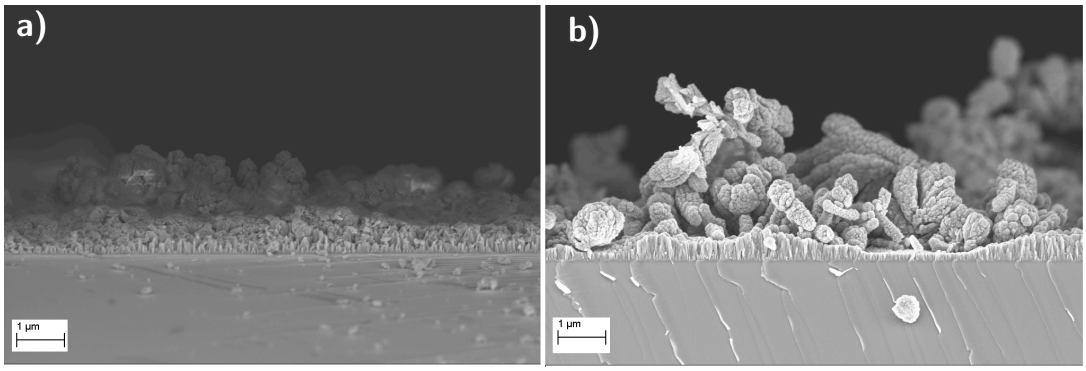


Figure 55 : Micrographies MEB-FEG en section transverse des échantillons, au centre du dépôt, obtenus pour différents débits de précurseur : a) 2,0 slpm, b) 1,5 slpm. d=10 mm ; P_i=370 W ; D_{Ar}=18 slpm

2.3.3. Effet de la puissance incidente

Alors que la puissance micro-ondes incidente n'a pas d'influence significative sur la formation de poudres en phase plasma, il s'agit en revanche d'un paramètre qui modifie

considérablement la morphologie des couches, comme le montrent la Figure 56 (vues de surface) et la Figure 57 (coupes transverses) pour trois valeurs de puissance différentes : 600 W, 500 W et 370 W.

La Figure 56 met en évidence, quelle que soit la puissance micro-onde appliquée, la présence de grains nanométriques dont la taille caractéristique varie de quelques dizaines de nm à 100 nm environ. D'autre part, il est visible que lorsque la puissance diminue (Figure 56a-c, la porosité intergranulaire a tendance à augmenter, suggérant une évolution à la baisse de la densité des couches. Cela semble se confirmer à l'analyse des micrographies des sections transverses des couches (Figure 57). En effet, alors que la couche obtenue avec la puissance M-O la plus faible présente des grains colonnaires parfaitement définis et une relativement grande porosité intercolonnaire (Figure 57c), les couches obtenues avec la puissance la plus élevée (600 W) sont d'apparence très denses et de microstructure homogène[56] (Figure 57c). Dans le premier cas, les vides intercolonnaires sont grands, jusqu'à plusieurs nanomètres. Pour la couche obtenue à une puissance de 600 W en revanche, les grains sont difficilement discernables en section transverse. Concernant l'échantillon synthétisé à une puissance M-O intermédiaire (500 W, Figure 57b), des grains sont clairement visibles mais l'architecture de la couche n'est pas aussi nette qu'à une puissance de 370 W.

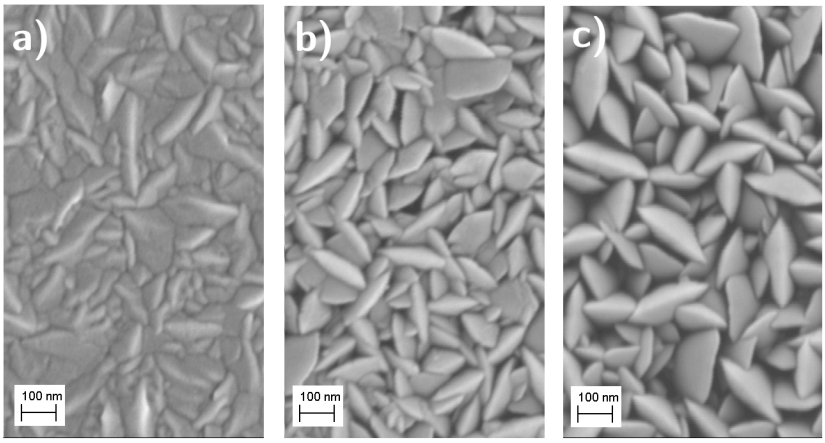


Figure 56 : Micrographies MEB-FEG haute résolution des surface des dépôts, dans leur zone centrale, obtenus pour différentes puissances micro-ondes incidentes P_i : a) P_i=600 W, b) P_i=500 W, c) P_i=370 W. d=10 mm ; D_{Ar}=18 slpm ; $D_{Ar(TTIP)}$=1 slpm.

[56] Dans ce travail, en accord avec les travaux de Borrás *et al.* [166], une microstructure *homogène* renvoie à une microstructure ne mettant en évidence aucun détail intrinsèque particulier (grains, porosité...) à l'échelle d'observation.

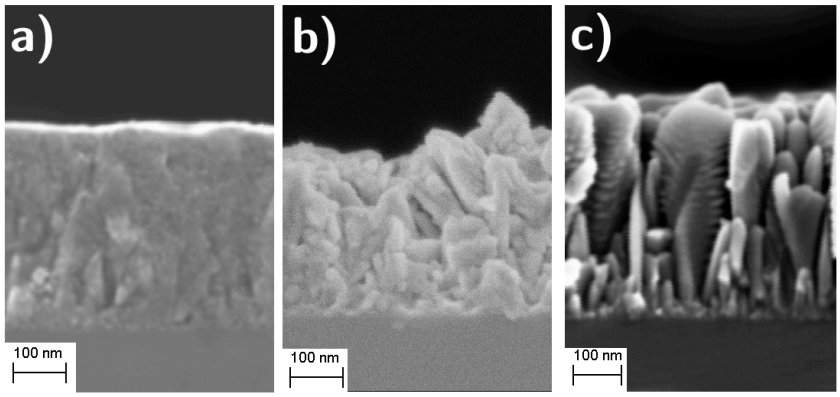


Figure 57 : Micrographies MEB-FEG en section transverse des dépôts, dans leur zone centrale, obtenus pour différentes puissances micro-ondes incidentes P_i : a) P_i=600 W, b) P_i=500 W, c) P_i=370 W. d=10 mm ; D_{Ar}=18 slpm ; $D_{Ar(TTIP)}$=1,0 slpm.

Les tendances énoncées précédemment ont très certainement pour origine des effets thermiques. En effet, comme évoqué au cours de l'étude préliminaire présentée dans le chapitre 2 (p. 71), les flux thermiques plasma-surface diffèrent significativement en fonction de la puissance incidente. Plus précisément, à la distance d=10 mm pour des puissances variant respectivement de 370 W à 600 W les densités de flux évoluent de 85 W/cm^2 à 125 W/cm^2. Cela représente une augmentation de 50 % environ, entre P_i=370 W et P_i=600 W. Dans la mesure où les flux thermiques sont une image de la température de surface, les phénomènes de diffusion en surface s'en trouvent affectés : plus la température de surface augmente, mieux les espèces diffusent en surface. Il faut noter que les mêmes tendances en termes de température de surface ont été établies (chap. 2 § 3.4.2., p. 73) : une évolution entre 230°C et 310°C a été mesurée, même s'il est très probable que ces résultats soient significativement sous-estimés. De cette façon, l'augmentation de la température due à l'augmentation de la puissance M-O conduirait à des couches denses qui tendraient vers des morphologies homogènes. Cette hypothèse est en accord avec le modèle empirique de Thornton, plus récemment modifié par A. Anders [211].

2.4. Structure cristallographique des dépôts

Comme évoqué à plusieurs reprises, en plus des aspects microstructuraux, la structure cristallographique des couches synthétisées est une caractéristique cruciale, compte tenu de l'application visée. C'est pourquoi l'influence des paramètres opératoires de la TIA sur la nature cristallographique des couches est étudiée dans cette section. Dans cet objectif, la technique de spectroscopie micro-Raman a été choisie. C'est en effet une technique plus sensible et surtout plus rapide que la diffraction aux rayons X puisque la durée d'une acquisition est de 20 s. D'autre part, celle-ci permet de sélectionner la zone à analyser, en l'occurrence la partie centrale du dépôt, tout en se focalisant sur la couche, c'est-à-dire la partie adhérente au substrat.

2.4.1. Effet de la puissance

La Figure 58 montre l'influence de la puissance micro-onde incidente (Pi) sur la structure cristallographique de la couche synthétisée. Les bandes observables usuellement attribuées aux deux structures anatase (A) et rutile (R) sont indexées sur le graphe. Premièrement, les couches obtenues sont au moins partiellement cristallisées puisque des signatures de phases cristallines anatase et/ou rutile sont détectées. Deuxièmement, il est clair qu'une augmentation de la puissance favorise la formation de la phase rutile. En effet, la bande de rutile à 447 cm^{-1} augmente notablement en intensité de 370 W à 600 W. D'autre part, la bande de l'anatase à 144 cm^{-1} est visiblement significative pour la couche obtenue à 370 W alors que très peu marquée pour celle obtenue à 600 W.

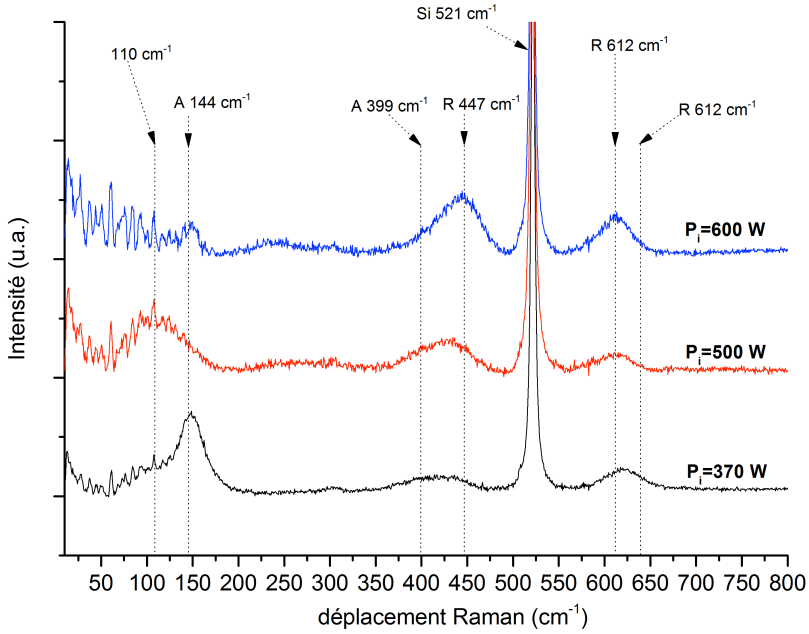


Figure 58 : Spectres Raman de la zone centrale des dépôts obtenus à différentes puissances micro-onde incidentes : 370 W, 500 W et 600 W. *N.B.* : Les indications A et R désignent respectivement des bandes assignées aux structures anatase et rutile.

La prépondérance de la phase rutile lorsque Pi augmente est mise en évidence dans la Figure 59, où chaque spectre a été décomposé dans la gamme 320 – 480 cm^{-1} afin de faire apparaître les contributions des bandes caractéristiques de l'anatase, à 399 cm^{-1}, ainsi que du rutile, à 447 cm^{-1}. Les résultats confirment qu'en effet, à 370 W la bande d'anatase est majoritaire sur celle du rutile, alors qu'à 600 W l'inverse est observé. Quoi qu'il en soit, pour les trois valeurs de puissance M-O, les couches dans leur zone centrale, contiennent un mélange des deux phases : anatase et rutile.

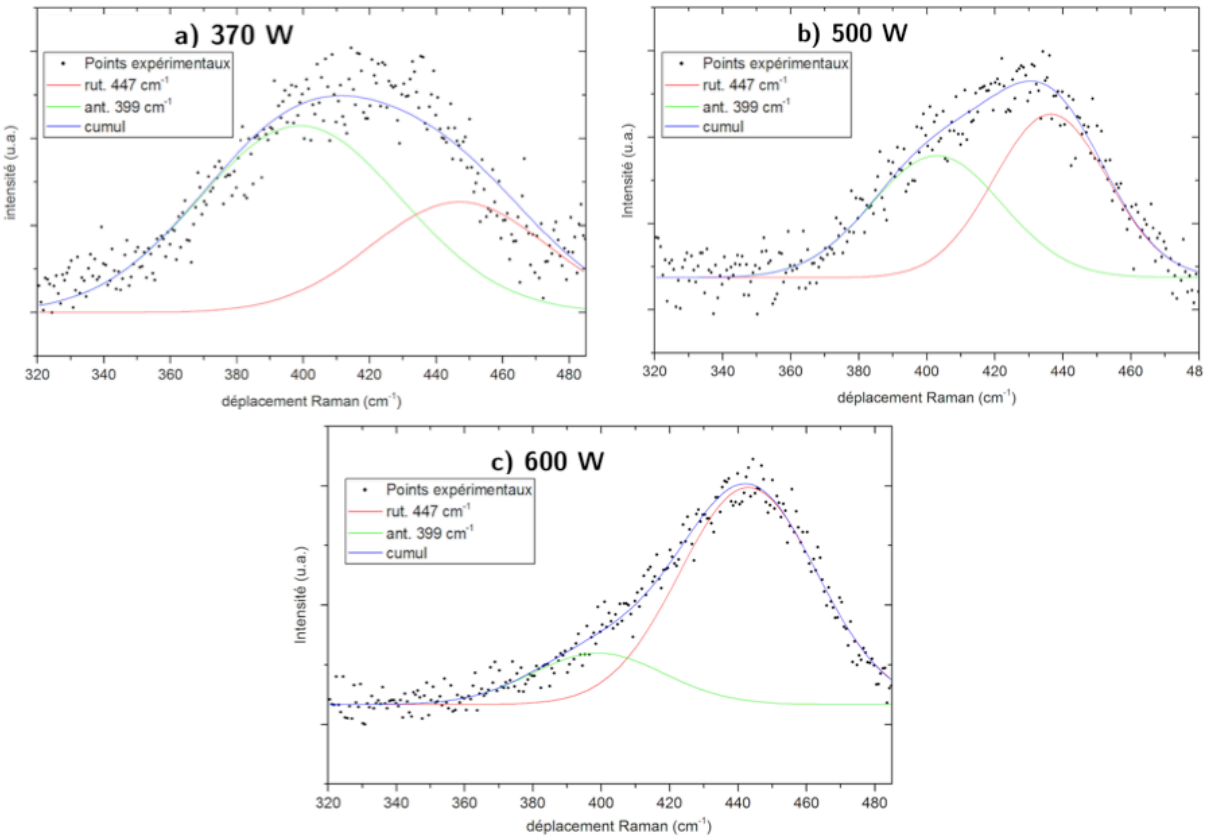


Figure 59 : Décomposition gaussienne des spectres Raman associés au couches obtenues aux puissances a) 370 W, b) 500 W et c) 600 W. Gamme 320 – 480 cm^{-1} : bandes d'anatase (vert) à 399 cm^{-1} et de rutile (rouge) à 447 cm^{-1}.

La Figure 60 montre la décomposition des spectres Raman permettant de dissocier cette contribution de celle de la bande d'anatase à 144 cm^{-1}. Dans ces décompositions, la présence d'une hypothétique bande à 143 cm^{-1} attribuée au rutile est négligée.

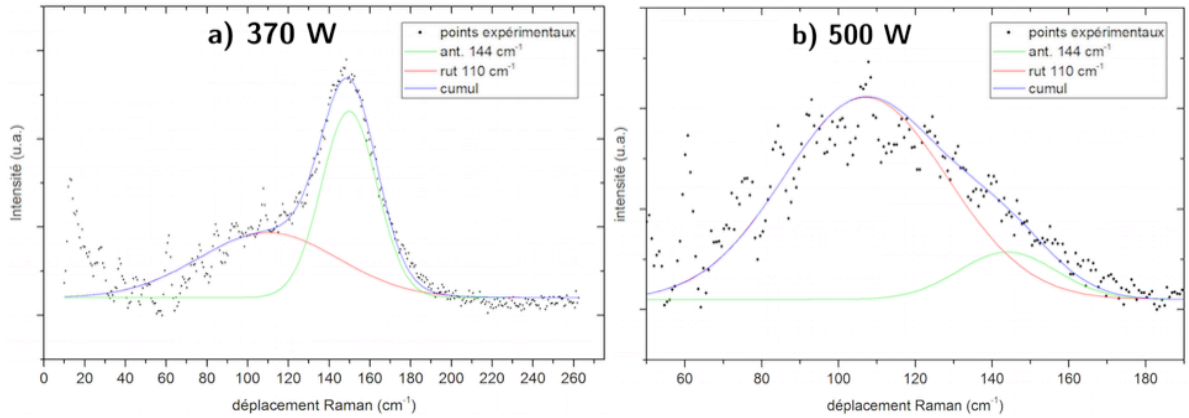


Figure 60 : Décomposition gaussienne des spectres Raman associés aux couches obtenues aux puissances a) 370 W, b) 500 W. Gamme 40 – 200 cm^{-1} : bande à 110 cm^{-1} (rutile, en rouge) et d'anatase à 144 cm^{-1} (en vert).

Que ce soit pour des monocristaux d'anatase ou de rutile, cette bande à 110 cm^{-1} n'est pas observée, mais Park *et al.* [212] ainsi que Cheng *et al.* [213] font également état de cette

bande. Celle-ci est initialement attribuée par Cheng *et al.* à la présence de rutile sous forme nanocristalline [213]. Park *et al.* montrent que cette bande décroît lorsque la température du traitement thermique augmente. Cela est donc expliqué par la croissance des grains par coalescence. Ceci a été confirmé par des observations par microscopie électronique en transmission. Plus particulièrement, lorsque la bande à 110 cm^{-1} est la plus intense, la taille des cristallites de rutile (sous forme de bâtonnets) est d'environ 3 nm x 20 nm, dimensions à comparer avec celles où la bande est à peine visible : 15 nm x 75 nm [212].

L'intensité de la bande à 110 cm^{-1} augmente de manière notable entre 370 W et 500 W. Cette bande n'est alors plus visible dans le spectre correspondant à la couche obtenue à P_i=600 W. Ces observations suggèrent donc que la quantité de cristallites nanométriques de rutile augmente significativement de P_i=370 W à 500 W. De plus, comme il a été établi que la phase rutile prédomine devant la phase anatase à P_i=600 W, dans cette couche, la taille des cristallites de rutile serait donc supérieure à 80 nm, d'après les résultats de Park *et al.* [212].

Ces évolutions peuvent s'expliquer par des effets thermiques : l'augmentation de la température de surface due aux flux thermiques plus importants entre 370 W et 500 W induit une augmentation de la quantité de cristallites de rutile dont la taille demeure nanométrique. En revanche, lorsque P_i=600 W, il est très probable que la température de surface plus élevée favorise la formation de cristaux de rutile de plus grande taille, par coalescence.

2.4.2. Effet de la distance torche – substrat

La Figure 61 montre l'effet de la distance torche – substrat sur la nature structurale des dépôts. De même que précédemment, les analyses ont été menées par spectroscopie micro-Raman. Les spectres Raman montrent que les bandes caractéristiques des phases anatase et rutile présentes pour d=10 mm perdent en intensité jusqu'à n'être plus discernables pour d=20 mm. Cette tendance ne peut s'expliquer seulement par la diminution de l'épaisseur du dépôt à mesure que d augmente. En effet comme vu dans la section précédente, les agglomérats présents en surface compensent la perte d'épaisseur, notamment pour d=20 mm. Il paraît donc évident que lorsque la distance torche – substrat augmente, le caractère cristallin des dépôts se dégrade vers une structure davantage amorphe.

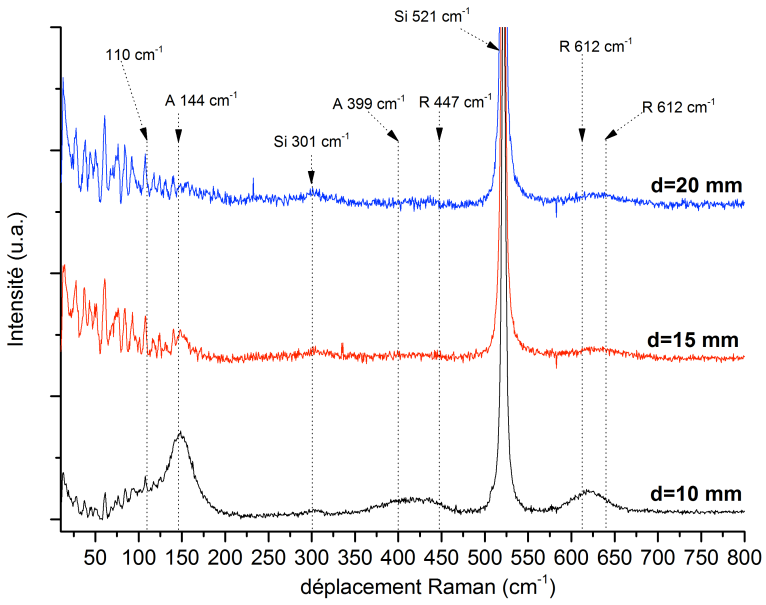


Figure 61 : Spectres Raman de la zone centrale des dépôts obtenus à différentes distances torche – substrat : d=10 mm, 15 mm et 20 mm.

Cette évolution peut s'expliquer par une baisse de la température de substrat (>200°C pour d=10 mm et de l'ordre de 100°C pour d= 20 mm). D'autre part, compte tenu du fait que la région de la décharge en contact avec le substrat n'est pas la même à d=10 mm qu'à 20 mm, le mécanisme de formation du dépôt est très certainement différent. Il est probable que les réactions de surface (à partir des métastables provenant de la décomposition du précurseur), prédominantes à d=10 mm, laissent place à une croissance davantage contrôlée par des processus d'agglomération (à partir de particules ayant nucléé en phase plasma), pour des distances d plus élevées. Le changement de mécanisme de croissance pourrait donc expliquer l'évolution de la nature des dépôts, d'un point de vue structural.

Précédemment, il a été montré que plus la distance torche – substrat augmente, plus le dépôt est constitué de poudres, plus ou moins agglomérées. En l'occurrence, pour d=30 mm le dépôt est constitué à 100 % de poudres ayant nucléé et crû au sein de la décharge. L'enjeu est donc désormais de savoir quelle est la nature structurale de ces poudres. En effet, si ces dernières sont cristallisées en anatase, elles pourraient contribuer à améliorer les propriétés photocatalytiques des couches, si tant est qu'il existe un moyen de les supporter.

Dans un premier temps, l'analyse du dépôt à d=30 mm par spectroscopie Raman ne révèle pas la présence de phases cristallines. Reste toutefois à savoir si cela est dû au fait que la quantité de poudres produites en un dépôt n'est pas suffisante pour obtenir la signature Raman des polymorphes de TiO_2 ou bien si les poudres sont réellement amorphes. Par conséquent, les poudres ont été collectées après le dépôt afin de les analyser en microscopie électronique en transmission (MET).

La Figure 62 montre la micrographie d'un agglomérat collecté à la distance d=30 mm. Il est remarquable que les agglomérats de poudre sont très majoritairement constitués d'oxyde

de titane amorphe. Toutefois, un nombre non négligeable de cristallites noyées dans cette matrice amorphe sont visibles. La taille de ces cristallites est très faible, de l'ordre de quelques nanomètres à 10 nm maximum. Le cliché de diffraction électronique associé à la micrographie Figure 62 apporte des informations complémentaires sur la nature de ces cristallites : il s'agit de TiO_2 rutile, identifié par les plans diffractants (111).

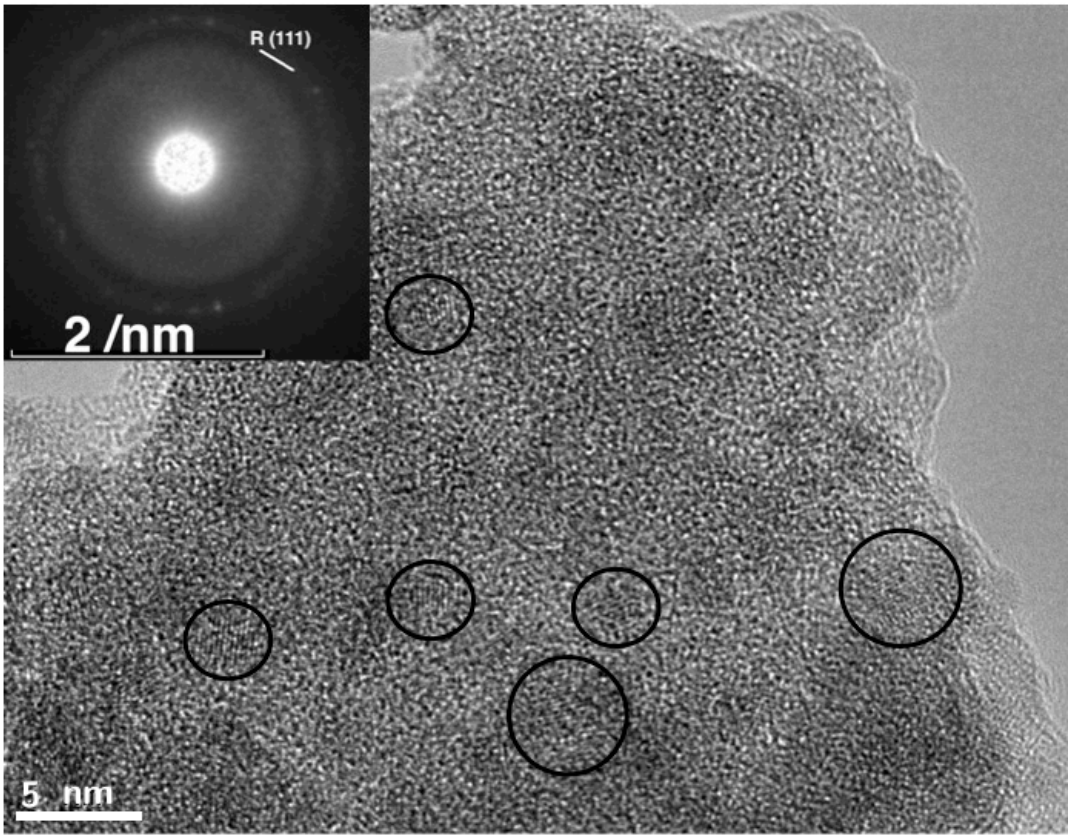


Figure 62 : Micrographie MET haute résolution et cliché de diffraction électronique correspondant, d'un agglomérat de poudre collecté après un dépôt à la distance torche – substrat d=30 mm. P_i=370 W ; D_{Ar}=18 slpm, $D_{Ar(TTIP)}$=1 slpm. Des cristallites visibles ont été encerclées.

2.5. Bilan

À l'issue de cette partie, il convient de dresser un bilan général relatif aux effets des paramètres opératoires sur les caractéristiques microstructurales et structurales des dépôts obtenus.

La **distance torche – substrat** est un paramètre très influent sur les propriétés des dépôts, à la fois d'un point de vue de la formation de poudres, donc morphologique, mais aussi en termes structuraux. En effet, ce paramètre permet de contrôler le temps de séjour des espèces dans la décharge et donc de maîtriser la formation d'agglomérats « poudreux », favorisée aux distances les plus élevées. Il a donc été établi que pour obtenir une couche adhérente, travailler à la distance la plus faible (d=10 mm) était préférable. D'autre part, le

second avantage d'une faible distance torche – substrat réside dans le caractère cristallin (au moins partiel) des couches obtenues.

Le **débit de précurseur TTIP** est quant à lui un paramètre agissant essentiellement sur la formation de poudres en phase homogène. Il a été montré que pour les débits les plus élevés (1,5 et 2,0 slpm d'argon porteur[57]), la quantité de poudre produite est telle qu'elle nuit à la croissance de la couche. En effet, les poudres sont susceptibles de rester à la surface de la couche et par conséquent de gêner sont développement et de diminuer l'adhérence globale du dépôt. Afin d'obtenir la meilleure qualité de couche, il est donc recommandé de fixer le débit d'argon porteur de TTIP à 1 slpm (*i.e.* le plus faible dans notre plage d'étude).

Le **débit d'argon plasmagène** n'est pas un paramètre significativement influent ni sur la morphologie du dépôt, ni sur sa structure cristalline, du moins dans notre gamme d'investigation. Toutefois, aux plus faibles débits, la production de poudre semble être davantage favorisée.

Enfin, la **puissance micro-onde incidente** agit à la fois sur la microstructure de la couche et sur sa cristallinité. Dans un premier temps, il a été montré que plus la puissance augmente, plus la couche possède une microstructure dense, quasi-homogène. À l'inverse, à la puissance la plus faible, la couche est constituée de grains colonnaires et présente *a priori* une grande porosité, dans la mesure où les vides intercolonnaires sont de l'ordre de plusieurs nanomètres. L'étude de la cristallinité des couches a été réalisée par spectroscopie Raman. Celle-ci a permis d'établir qu'à la plus faible puissance (P_i=370 W), la phase anatase est détectée, conjointement à la phase rutile. Lorsque la puissance augmente, l'anatase tend à disparaître au profit du rutile et ce polymorphe devient prédominant à la puissance la plus élevée (P_i=600 W). Pour ces raisons, et compte tenu de l'application visée, il s'avère très intéressant de travailler avec la puissance la plus faible (*i.e.* P_i=370 W), de manière à garantir la présence de la phase anatase, mais également une surface spécifique plus élevée grâce à l'importante porosité ouverte engendrée par les vides intercolonnaires.

En conséquence, la suite de ce chapitre sera consacrée à l'étude de la croissance des couches d'oxyde de titane dans les conditions qui viennent d'être retenues, à savoir :

- distance torche – substrat de 10 mm,
- débit d'argon porteur de TTIP de 1,0 slpm,
- débit d'argon plasmagène de 18 slpm,
- puissance micro-onde incidente de 370 W.

Dans tout ce qui suivra, ces conditions seront dénommées *« conditions de référence »*.

[57] Pour rappel, le précurseur TTIP est dans ces conditions thermostaté à 35°C.

3. Étude de la croissance de TiO_2 dans les conditions de référence

L'objectif de cette partie est double : tout d'abord, déterminer les caractéristiques physico-chimiques des couches synthétisées ; ensuite, à partir de ces résultats, apporter des éléments de compréhension sur le phénomène de croissance des couches de TiO_2 dans les conditions de dépôt choisies et énoncées précédemment, pour finalement proposer un mécanisme de croissance. Ainsi, la morphologie et la structure des couches obtenues seront tout particulièrement étudiées en faisant intervenir les outils de caractérisation comme la microscopie électronique (à balayage et en transmission) ainsi que la diffraction aux RX et la spectroscopie Raman. L'influence d'un traitement thermique visant à améliorer la cristallinité des couches sera également explorée, ainsi que la perspective d'un dépôt en mode dynamique, permettant de recouvrir de larges surfaces.

3.1. Composition chimique des couches

3.1.1. Analyse des spectres XPS

La spectroscopie à photoélectrons induits par rayons X (XPS) est la technique d'analyse choisie afin de déterminer la composition chimique élémentaire des couches. La Figure 63 montre les spectres XPS relatifs à la couche obtenue dans les conditions de référence. Cette couche a subi un léger décapage aux ions Ar^+ : 2,0 keV pendant une durée de 10 s. Le spectre large (Figure 63a) met en évidence la présence de titane, d'oxygène mais aussi de carbone et d'azote.

Les spectres résolus permettent, après décomposition et ajustement mathématique des pics associés aux niveaux de cœur des éléments à doser, de déterminer la composition chimique élémentaire de la couche. La Figure 63 (b,c,d) montre les spectres résolus relatifs aux principaux éléments contenus dans la couche : O, Ti et C. Ces spectres sont représentatifs de l'environnement chimique de chaque élément. Ainsi, les composantes des niveaux de cœur 1s de O et $2p_{3/2}$ de Ti, respectivement à des énergies de 530,3 eV et 458,8 eV sont représentatives du titane de valence IV lié à un atome d'oxygène. Les dépôts étudiés sont donc effectivement des couches de dioxyde de titane. D'autre part, les multiples composantes du spectre du carbone 1s (de 283 eV à 290 eV) mettent en évidence la présence de liaisons C-O, C=O, C-C, ou C-H, donc d'espèces organiques. Cela peut se vérifier sur la 2ème composante de O 1s dont la position en énergie aux environs de 532 eV peut être associée à des liaisons O-H ou C-O.

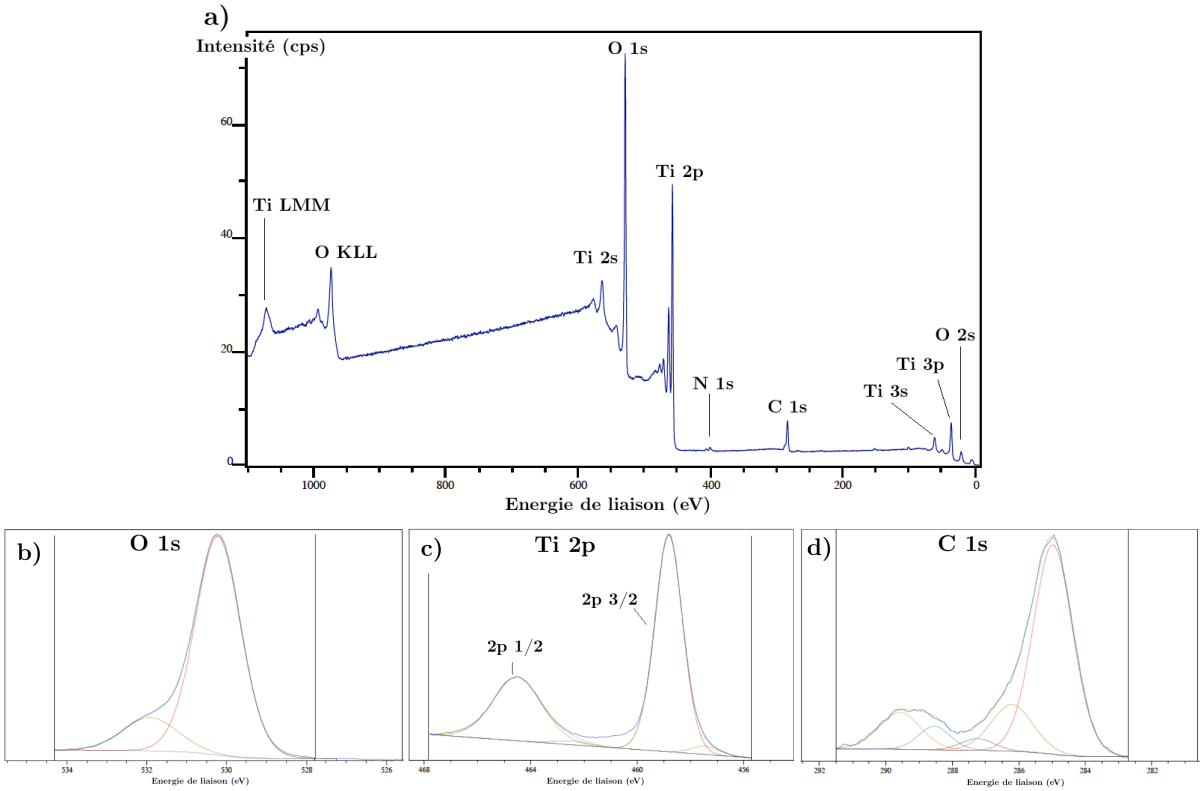


Figure 63 : Spectres XPS d'une couche de référence faiblement décapée : a) spectre de vol, et spectres résolus décomposés mathématiquement des niveaux de cœur b) 1s de l'oxygène, c) 2p du titane et d) 1s du carbone.

En résumé, cette analyse XPS révèle la présence d'une contamination superficielle de la couche mais aussi que cette dernière est bien constituée de TiO_2. La contamination de surface peut avoir plusieurs origines : soit il s'agirait d'une contamination par des espèces organiques non déterminées de l'échantillon durant son stockage et son transport ou bien il s'agirait de la présence de fragments ou de résidus du précurseur organométallique en fin de dépôt.

3.1.2. Dosage élémentaire

Les résultats du dosage élémentaire par XPS de la couche faiblement décapée sont consignés dans le Tableau 12.

O	Ti	C	N	O/Ti
54 $\%^{\pm 1,5}$	23 $\%^{\pm 1,5}$	21 $\%^{\pm 1,5}$	2 $\%^{\pm 1,5}$	2,4 $^{\pm 0,25}$

Tableau 12 : Résultats de l'analyse XPS : composition élémentaire ($\%_{at.}$) relative de la couche de référence faiblement décapée.

Ces résultats montrent notamment que la contamination superficielle n'est pas négligeable : de l'ordre de 21 % atomique pour le carbone. De plus, le rapport atomique O/Ti est supérieur à 2, valeur attendue si la couche de TiO_2 était stoechiométrique et non polluée. Cet écart s'explique donc facilement par la présence de liaisons C-O ou O-H constituant les espèces contaminantes. Comme évoqué, la présence de traces d'azote est détectée, de l'ordre

de 2 %. Précisons toutefois que l'environnement chimique de N n'est pas assimiliable à celui d'une espèce de type nitrure (*e.g.* TiN) mais plutôt à des espèces organiques, c'est-à-dire à des liaisons N-O ou N-H.

Afin de vérifier si le carbone n'est réparti qu'en surface ou bien si sa présence est significative en profondeur dans la couche, cette dernière a été décapée dans des conditions plus sévères en termes d'énergie et de temps de décapage. Les ions Ar^+ sont désormais accélérés à une énergie de 4 keV et le temps de décapage atteint jusqu'à 30 min. La Figure 64 montre les résultats de l'analyse élémentaire en fonction du temps de décapage, c'est-à-dire en profondeur. Seules les espèces Ti, O et C sont représentées. Il est remarquable que dès 5 min d'érosion, le taux de carbone détecté a considérablement diminué (de 22% à 6%). Celui-ci se stabilise aux alentours de 4 % après 10 min d'érosion. Par conséquent, la contamination organique de la couche en profondeur est très faible. Notons que ces résultats sont très proches de ceux reportés dans la littérature, employant des systèmes PECVD fonctionnant à basse pression [110,214].

Le rapport O/Ti, quant à lui (voir Figure 64), évolue à la baisse lorsque le temps de décapage augmente, jusqu'à atteindre une valeur avoisinant 2,0. Cette tendance est attribuée à la pulvérisation de l'oxygène présent dans les composés de contamination et dans la couche. En effet, l'enlèvement d'espèces contaminantes constituées par des liaisons C-O ou C=O n'est pas suffisant pour expliquer la décroissance continue du rapport Ti/O puisque le taux de carbone reste constant après 15 min de décapage. En réalité, les spectres résolus du niveau de cœur 2p du titane mettent en évidence l'apparition de deux autres composantes à des énergies plus faibles que 458,8 eV : 457 eV et 455,5 eV. Celle-ci sont attribuées au titane de valence +III et +II, respectivement. L'origine de ces composantes provient de la pulvérisation préférentielle de l'oxygène présent dans l'oxyde TiO_2 par Ar^+ [215,216].

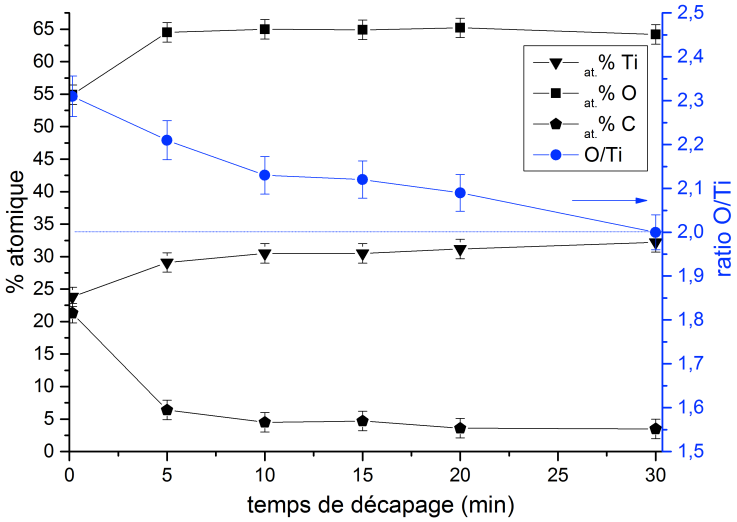


Figure 64 : Composition élémentaire de la couche de référence en profondeur par analyse XPS.

Outre l'XPS, des caractérisations par analyse nucléaire élémentaire ont été effectuées afin notamment de compléter les résultats par la prise en compte de l'élément hydrogène dans les couches. En particulier, l'analyse par détection des atomes de recul (ERDA[58]) permet le dosage de cet élément. D'autres techniques d'analyse comme la spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS) ou par réactions nucléaires (NRA) complètent la caractérisation. Cette dernière méthode permet un dosage du carbone rendu délicat en RBS du fait de la superposition de la réponse du carbone au signal du substrat de silicium.

Deux analyses ont été menées sur un même échantillon. L'une dans la zone centrale, l'autre dans sa zone périphérique. Les résultats combinés issus des trois techniques d'analyse sont consignés dans le Tableau 12.

	Ti	O	C	H	O/Ti
Centre	29 $\%^{\pm 1,5}$	63,5 $\%^{\pm 1,5}$	3,5 $\%^{\pm 1,5}$	4 $\%^{\pm 1,5}$	$2,2^{\pm 0,25}$
Périphérie	26 $\%^{\pm 1,5}$	55,5 $\%^{\pm 1,5}$	3,5 $\%^{\pm 1,5}$	15 $\%^{\pm 1,5}$	$2,1^{\pm 0,25}$

Figure 65 : Résultats de la quantification élémentaire (en $\%_{at.}$) de la couche de référence obtenus par les techniques RBS, NRA et ERDA.

Ces résultats montrent un très bon accord avec ceux obtenus par XPS, notamment en termes de taux de carbone dans la couche. Une différence notable entre la zone centrale du dépôt et sa périphérie concerne le taux d'hydrogène, 4 fois plus important en périphérie que dans le centre. Pour autant, cette différence reste difficilement interprétable.

3.2. Évolution radiale de la microstructure et la structure de la couche de référence

Dans la première partie de ce chapitre, seule la zone centrale du dépôt a été caractérisée. Aussi, il est important de rappeler que, dans les conditions de dépôt statiques (substrat immobile devant la torche), des inhomogénéités radiales d'épaisseur de la couche sont inévitables et dans la mesure où la distance torche – substrat est très faible (d=10 mm), ces gradients radiaux d'épaisseur sont d'autant plus marqués. À l'œil nu et lorsque le substrat est éclairé sous une lumière blanche, ces inhomogénéités se traduisent physiquement au niveau de l'échantillon par des franges d'interférences couvrant le spectre du visible. Ainsi, pour un ordre d'interférence donné et une nuance de couleur, il est possible d'assigner une valeur d'épaisseur. Ce phénomène est mis en évidence sur la photographie du dépôt de référence de la Figure 66.

[58] ERDA : angl. : *Elastic Recoil Detection Analysis.*

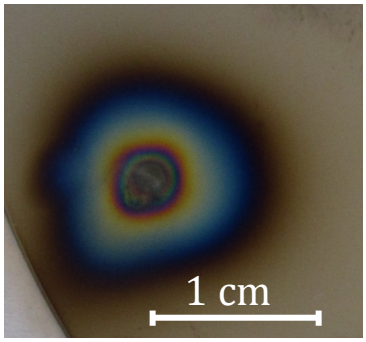


Figure 66 : Photographie d'un dépôt de référence.

Par ailleurs, la Figure 67 montre l'évolution de l'épaisseur de la couche en fonction de r déterminée à partir des micrographies en section transverses qui seront en partie présentées dans la sous-section suivante. L'épaisseur de la couche suit alors bien l'évolution prédite, à savoir que lorsque r augmente, l'épaisseur diminue : de 485 nm environ pour r=0 µm à 170 nm pour r=1800 µm.

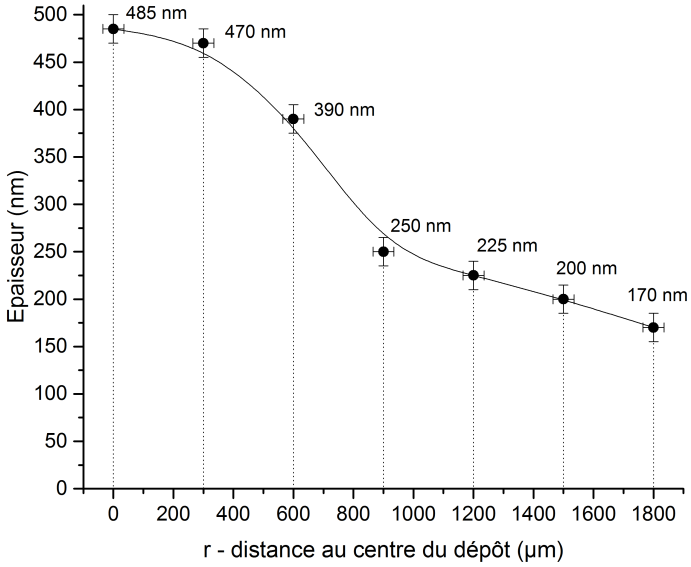


Figure 67 : Évolution de l'épaisseur de la couche de référence en fonction de la distance au centre du dépôt (r). Ces résultats sont obtenus à partir des micrographies en section transverse.

De manière intuitive, mais il est important de le souligner, l'origine radiale r=0 correspond au centre de la couche, point d'intersection entre l'axe du jet et la surface de l'échantillon.

Dans le but d'examiner si ces dépôts présentent également des inhomogénéités microstructurales et structurales, la suite sera consacrée à l'analyse radiale des couches par microscopie à balayage d'une part et par spectroscopie Raman d'autre part.

3.2.1. Microstructure de la couche de référence

Afin de rendre compte des variations radiales de morphologie, quatre zones de l'échantillon seront analysées ; elles sont indexées en fonction de leur coordonnée radiale : r=0 µm, 600 µm, 900 µm et 1200 µm.

Les micrographies de la Figure 68 décrivent la couche en section transverse et celles de la Figure 69 en vue de surface.

Quelle que soit la position de la zone analysée, la couche possède une morphologie qualifiée de *colonnaire*. Les différences morphologiques principales entre les 4 zones concernent majoritairement les colonnes elles-mêmes : taille, forme ou arrangement...

Pour r=0 µm, les colonnes sont très bien définies, lisses et semblent être constituées en un seul « bloc » ; un vide intercolonnaire non négligeable laisse supposer, comme déjà évoqué, une grande porosité ouverte (Figure 68a). La longueur des colonnes équivaut à la dimension de l'épaisseur de la couche, même si certaines, plus fines, situées à la base de la couche sont plus courtes (50 nm environ) et plus densément groupées. Leur développement semble en effet avoir été stoppé par la croissance dominante des colonnes voisines. La Figure 69a permet de mettre en évidence l'enchevêtrement aléatoire des colonnes, garant, sans doute de la bonne cohésion de la couche. De plus la morphologie « grain de riz » (de dimension typique 200 nm x 50 nm) de la surface de la couche laisse penser que ces colonnes ressemblent davantage à des feuillets de 450 nm de hauteur.

Lorsque r augmente (r=600 µm), les colonnes tendent à devenir cylindriques et perdent peu à peu cette structure de type « feuillet ». En témoigne notamment la micrographie présentée Figure 69b, où la largeur du sommet de la colonne est réduite à 100 nm environ ; à noter également la morphologie des colonnes : celles-ci ne sont plus lisses mais plutôt rugueuses, cannelées.

À r=900 µm, une nouvelle transition morphologique s'opère. En se focalisant sur la Figure 69c, une surface composée de grains seuls à terminaison hémisphérique peut être discernée, mais également des agglomérats dont la morphologie de surface est de type « chou-fleur ». La Figure 68c montre effectivement la présence simultanée de colonnes « monoblocs » et d'autres, s'évasant vers le haut de la couche, paraissant résulter de l'agglomération de particules nanométriques.

Enfin, pour r=1200 µm (et au-delà), la surface de type chou-fleur prédomine très largement, résultat de la présence de ces colonnes coniques *a priori* structurées par l'agglomération de fines particules (Figure 68d et Figure 69d).

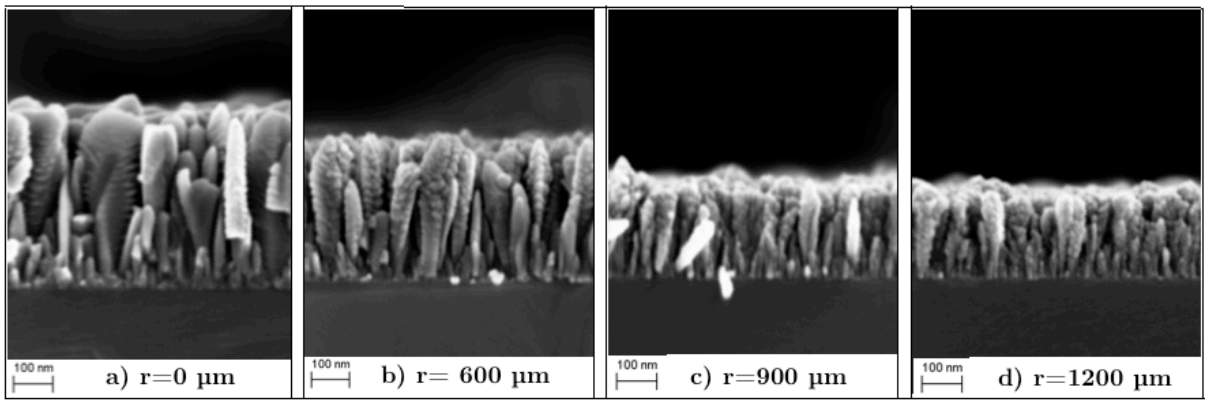


Figure 68 : Micrographies MEB-FEG en section transverse d'un dépôt de référence : a) r=0 µm, b) r= 600 µm, c) r=900 µm et d) r=1200 µm.

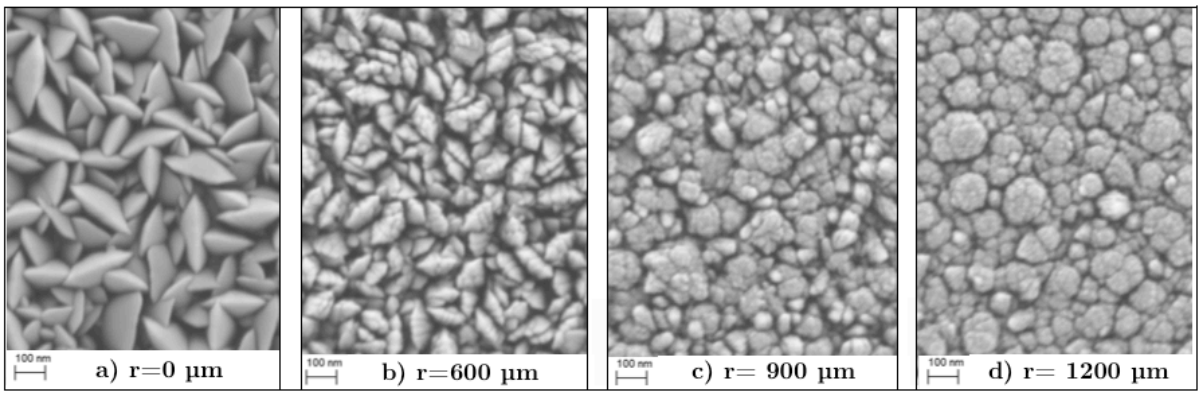


Figure 69 : Micrographies MEB-FEG de surface d'un dépôt de référence : a) r=0 µm, b) r= 600 µm, c) r=900 µm et d) r=1200 µm.

3.2.2. Nature cristallographique de la couche de référence

Dans cette section sont présentés les résultats des caractérisations structurales du dépôt de référence. La diffraction aux rayons X donne une information globale de la structure de la couche alors que les spectres obtenus par la technique de micro-Raman fournissent des informations structurales résolues radialement : de r=0 µm à r=1800 µm.

Le diffractogramme RX (Figure 70a) démontre la présence des deux phases anatase et rutile dans la couche de TiO_2. La phase rutile est mise en évidence par un pic de faible intensité attribué aux plans (110) ; à noter également la présence de deux pics de diffraction intenses attribués à l'anatase et plus précisément à ses plans diffractants associés : (101) et (200). Ce sont par ailleurs les seuls plans diffractants de l'anatase détectés dans ces conditions d'acquisition. Cela suggère donc une orientation préférentielle des grains d'anatase présents dans la couche. Au vu du diffractogramme, l'orientation préférentielle serait davantage selon le plan (200) dans la mesure où son intensité est plus grande que celle du pic assigné au plan (101), théoriquement le plus intense, d'après la fiche ICDD de l'anatase[59].

[59] Selon la fiche ICDD de l'anatase, si l'intensité du pic associé au plan (101) est 100, celle du pic (200) est 35, soit près du tiers. Référence ICDD 021-1272.

En CVD ou PECVD, l'orientation préférentielle est généralement liée à la mobilité des adatomes et à l'énergie de surface des plans cristallins. Plus précisément, lorsque la mobilité des adatomes est faible (*i.e.* à *faible* température de surface), les plans de faible densité atomique se formeront facilement. À l'inverse, si la mobilité est grande (*i.e.* lorsque la température de surface est *élevée*), les adatomes seront capables de se déplacer vers un site stable. De cette façon, les plans cristallins à faible énergie surfacique croîtront de manière préférentielle. Cela a été montré par Tu et Goto, mettant en évidence une croissance préférentielle de l'anatase selon le plan (004) (le moins dense) à faible température de surface et selon le plan (101) (de plus faible énergie) à haute température de surface [217].

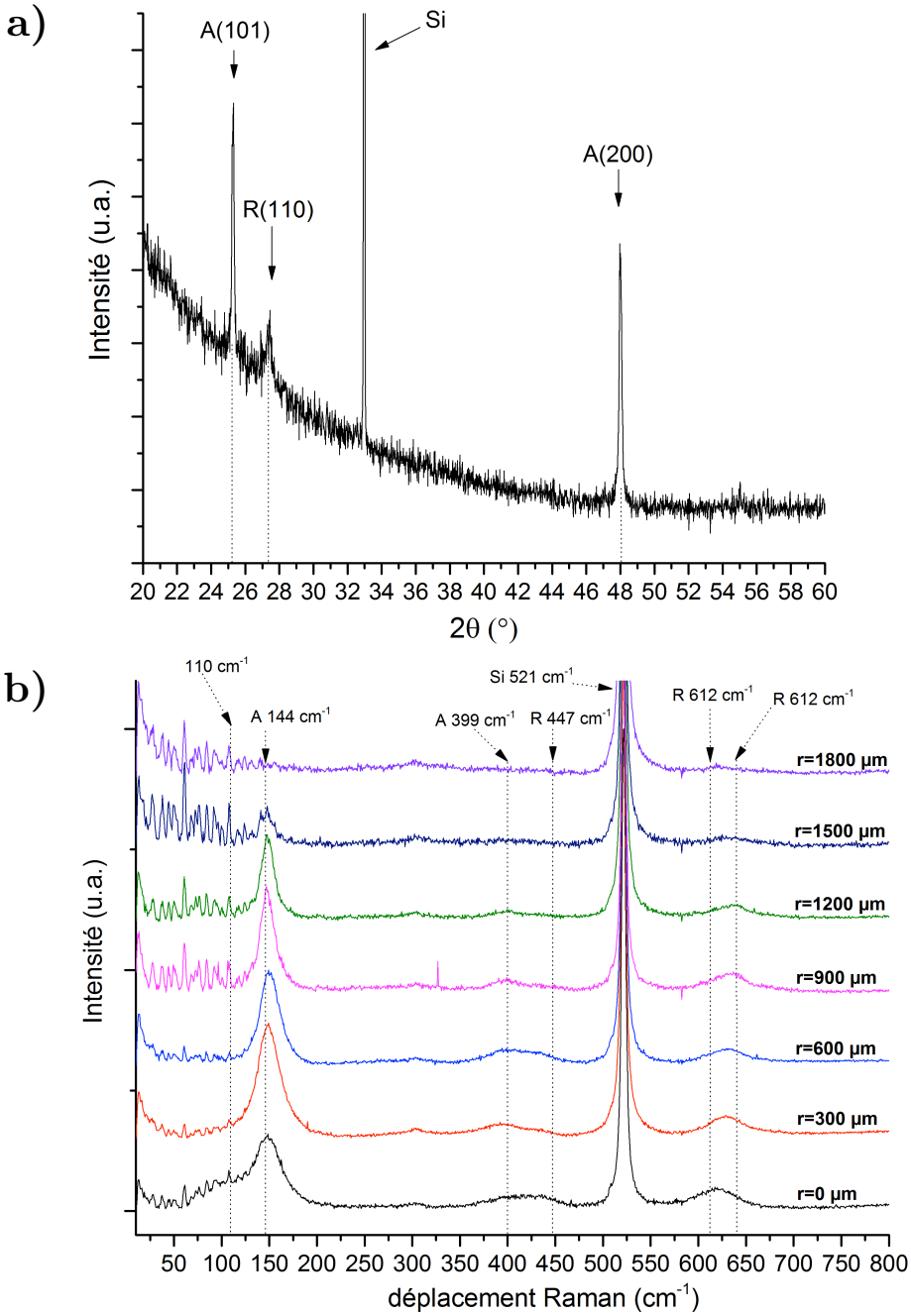


Figure 70 : Caractérisations structurales du dépôt de référence : a) diffractogramme RX et b) spectres Raman résolus radialement

Aussi, si la croissance préférentielle du TiO_2 anatase selon les plans (101), (112), (211) ou (004) est fréquemment reportée (*e.g.* [178,217,218]), à notre connaissance, une seule étude reporte la texturation de l'anatase selon le plan (200). Zhang et Han, opérant avec un système DBD à plaques parallèles montrent qu'une texture (200) est favorisée lorsque la pression de l'enceinte tend vers la pression atmosphérique [171]. Cette tendance est interprétée par les auteurs par une transition de la décharge luminescente à la décharge filamentaire lorsque la pression dans l'enceinte est élevée, bien que cette interprétation ne convienne pas à notre cas. Quoi qu'il en soit ces ambigüités sur l'orientation préférentielle pourront être levées grâce à des études par microscopie électronique en transmission.

Les spectres Raman présentés Figure 70b montrent l'évolution structurale de la couche du centre (r=0 µm) vers sa périphérie. Ceux-ci montrent la présence de phases cristallines dans la zone comprise entre r=0 µm et r=1500 µm. Au-delà de cette position radiale, aucune signature Raman autre que celle attribuée au wafer de silicium n'a été détectée. Dans la partie centrale du dépôt, de r=0 à 600 µm, la présence de rutile est détectée. L'intensité des bandes associées, notamment celle à 447 cm^{-1} semble être plus intense lorsque r tend vers 0. Concernant la phase anatase, celle-ci est détectée jusqu'à r=1500 µm. De plus, la bande d'anatase la plus intense, E_g à 144 cm^{-1}, a tendance à s'estomper lorsque le rayon augmente. Entre r=0 et 300 µm cependant, l'intensité de la bande du rutile à 447 cm^{-1} diminue au profit de la bande d'anatase à 144 cm^{-1} qui augmente significativement. Enfin, notons que pour r=0 µm, la présence de la bande à 110 cm^{-1} montre la présence de cristallites de rutile de taille nanométrique, comme déjà évoqué précédemment. Cette bande n'est plus détectée sur les autres spectres bien que la présence de rutile soit mise en évidence (r=300 µm et 600 µm).

Une dernière remarque sur les spectres Raman concerne la forme de la bande d'anatase dite « à 144 cm^{-1} ». Celle-ci est relativement large : entre 24 cm^{-1} et 29 cm^{-1} de largeur à mi-hauteur[60]. D'autre part, elle n'est pas rigoureusement centrée à 144 cm^{-1}, comme ce serait le cas pour un monocristal parfaitement stoechiométrique, mais subit un décalage vers les hautes fréquences : entre 146 et 149 cm^{-1}. Ce phénomène pourrait être dû soit à une non-stœchiométrie de la couche, soit à un effet de confinement phononique, c'est-à-dire à un effet de taille [219]. Zhang *et al.* montrent que, dans le cas d'un confinement phononique, une largeur à mi-hauteur de cette bande E_g de l'anatase de l'ordre de 15 cm^{-1} et son positionnement à 149 cm^{-1} correspondrait à des tailles de cristallites comprises entre 6 nm et 8 nm [219]. Par ailleurs, les auteurs suggèrent que si expérimentalement, les largeurs à mi-hauteur sont plus élevées, il s'agirait d'un effet combiné entre confinement phononique et non-stœchiométrie des cristallites d'anatase [219]. Cependant, l'hypothèse concernant l'effet

[60] Nous supposons un ajustement gaussien.

évoqué n'est pas en accord avec le diagramme de diffraction RX présenté Figure 70a, puisque les pics de diffraction associés à l'anatase et à ses plans cristallographiques (101) et (200) sont extrêmement fins : environ 0,15° de largeur à mi-hauteur pour le pic (101)[61]. Cela correspondrait à une taille de cristallite supérieure à 30 nm, tandis que des tailles de l'ordre de 8 nm induirait des largeurs à mi-hauteur supérieures au degré, d'après Zhang *et al.* [219].

En résumé, l'analyse de ces spectres Raman montre que dans la zone proche du centre du dépôt, les phases anatase et rutile sont détectées. La signature Raman du rutile semble résulter de la présence de cristallites nanométriques au plus proche du centre. Lorsque la distance au centre du dépôt augmente, la phase rutile laisse place à la phase anatase seule dont la signature s'estompe peu à peu jusqu'à ne plus être détectable pour r>1500 µm. La diminution d'épaisseur lorsque r augmente ne peut, à elle seule expliquer la baisse d'intensité et la disparition de la signature de l'anatase à r=1800 µm. En effet, d'après les résultats présentés Figure 67, entre r=1200 µm et 1800 µm, l'épaisseur ne diminue que de 25 %, alors que la bande de l'anatase relativement intense à r=1200 µm disparaît complètement à r=1800 µm. Le dépôt tendrait donc vers une structure de TiO_2 amorphe vers sa périphérie.

3.2.3. Relations en structure et morphologie de la couche de référence

Après avoir constaté les évolutions radiales en termes de morphologie et de structure de la couche de TiO_2, il s'agit désormais de relier les morphotypes précédemment décrits avec une nature structurale. La microscopie électronique en transmission (MET) paraît, dans cet objectif, être la technique la mieux adaptée.

Dans un premier temps, la section transverse de la zone centrale d'un échantillon de référence a été étudiée par MET haute résolution. La micrographie MET (Figure 71a) fait clairement apparaître la couche et les colonnes qui la constituent. L'épaisseur de la couche avoisine 500 nm, en accord avec l'étude par MEB, ce qui montre que l'analyse a bien été conduite dans la zone centrale de la couche. Le cliché de diffraction électronique à aire sélectionnée (SAED) présenté Figure 71b) est indexé selon les structures tétragonales de l'anatase et du rutile. Ce dernier fait apparaître les réflexions associées aux plans (101) et (200) de l'anatase et quelques taches de diffraction seulement sont associées aux plans (110) et (210) du rutile. Cela suggère donc que la structure anatase prédomine *très largement* devant le rutile dans la couche, du moins dans la zone analysée. Il est important de noter que les taches de diffraction de l'anatase ne sont pas uniformément réparties sur le cercle de diffraction. Celles-ci s'accumulent en effet de façon préférentielle selon une direction. Dans ce cas précis, la direction donnée par les tâches de diffraction des plans (101) coïncide avec la

[61] Pour les pics de diffraction RX, nous supposons un ajustement pseudo-Voigt.

direction de croissance des colonnes. Cela signifie par conséquent que les plans (101) de l'anatase sont perpendiculaires à cette direction et donc, parallèles à la surface du substrat.

L'image MET présentée Figure 71c démontre la très bonne cristallisation de la couche dans cette zone, puisqu'aucune région amorphe n'a été mise en évidence lors de cette analyse. Reste cependant à déterminer l'origine de la cristallinité de la couche : la couche déposée est-elle d'emblée cristallisée ou bien dans les premiers instants de croissance une phase amorphe se forme-t-elle avant de cristalliser ensuite sous l'effet de phénomènes thermiques, par exemple ? Nous y reviendrons ultérieurement. Une région sombre à la base de la couche montre son importante densité sur les premières dizaines de nanomètres. Enfin, une interphase de 8 nm d'épaisseur apparaît entre le substrat monocristallin et la couche de TiO_2. Elle est attribuée à une mince couche de silice amorphe passivante. Cette couche a effectivement déjà été observée lors de travaux antérieurs [220].

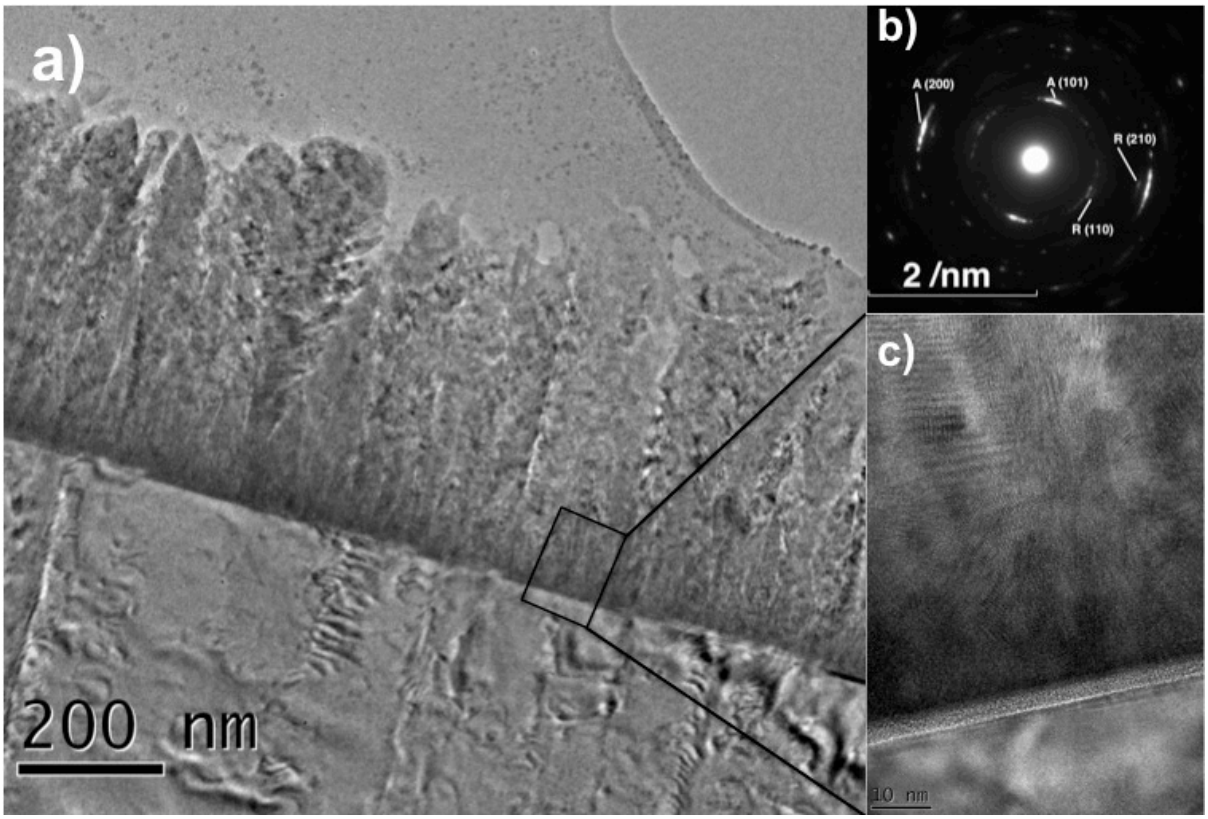


Figure 71 : a) Image de la section transverse par microscopie électronique en transmission haute résolution en champ clair de la zone centrale du dépôt de référence. b) Cliché de diffraction électronique associé (diamètre diaphragme : 200 nm) ; les index A et R sont relatifs aux polymorphes anatase et rutile respectivement. c) Agrandissement de la région interfaciale substrat – couche.

Ce type d'analyse MET est riche d'informations sur la structure et l'architecture de la couche mais un certain nombre d'inconvénients lui sont associés. Premièrement, elle est très coûteuse en temps (du fait des longues étapes de préparation de l'échantillon). Ensuite elle ne donne que des informations très locales. Enfin, l'épaisseur de la zone analysée (bien que très fine afin d'assurer la bonne transmission des électrons) ne permet une analyse fine de la

structure des blocs (colonnes) constituant la couche. C'est la raison pour laquelle une autre méthode de préparation a été mise en œuvre afin de compléter cette analyse. Celle-ci consiste à (i) gratter la couche à l'aide d'une pointe en acier inoxydable, (ii) mettre en suspension dans une solution aqueuse la poudre résultant de l'abrasion du dépôt et (iii) laisser sécher sur une grille de cuivre MET une goutte de la solution, à des fins d'analyse. Cette opération a été appliquée à deux régions du dépôt : la zone *centrale* (de 2 à 3 mm de diamètre environ) et la zone *périphérique* (le reste de la couche).

- **Zone centrale**

Les micrographies MET haute résolution des « blocs » élémentaires constituant la couche de référence provenant de sa zone centrale sont présentées Figure 72. Elles sont représentatives de l'ensemble des observations qui ont été menées sur cet échantillon. Dans un premier temps, il convient de préciser que la très grande majorité des grains observés sont des colonnes dont la taille est variable[62]. La Figure 72a montre un amas typique de colonnes de *faible dimension* (10 nm x 50 nm environ). De multiples analyses par diffraction électronique à aire sélectionnée ont été conduites sur différents amas colonnaires montrent que ceux-ci sont très majoritairement de structure anatase même si la signature du rutile est quelquefois détectée, comme le montre le cliché associé. L'exploration de l'échantillon a permis de détecter un deuxième morphotype, *a priori* très rare, présenté dans la Figure 72b. Il s'agit de grains bien définis, facettés, d'une centaine de nm de long, dont l'analyse SAED révèle qu'il s'agit de rutile.

Enfin, des colonnes de *grande dimension* (entre 400 nm et 500 nm de longueur pour environ 50 à 100 nm de large) sont présentes en nombre. Il a été choisi de présenter l'une d'entre elles (Figure 72c), qui a l'avantage d'être isolée et donc s'avère propice à une analyse fine. Le cliché SAED associé révèle qu'il s'agit d'un édifice monocristallin d'anatase. La direction [101] du cristal se confond quasiment avec la direction de croissance de la colonne. L'écart angulaire mesuré entre ces deux directions est de 6° environ. Ces observations sont confirmées par la micrographie de la Figure 72d, qui est un agrandissement de la base de la colonne présentée Figure 72c. Sur cette micrographie les plans cristallographiques (101) sont effectivement très nettement visibles et permettent de définir plus précisément la direction [101] du cristal.

[62] Précisons que le terme « colonne » renverra dans ce travail à tout édifice cohésif dont le rapport entre sa longueur et sa largeur est supérieur à 3, cette valeur étant arbitrairement fixée. Dans le cas contraire, nous emploierons des termes plus généraux comme « grain », « cristallite », « agglomérat », selon les cas.

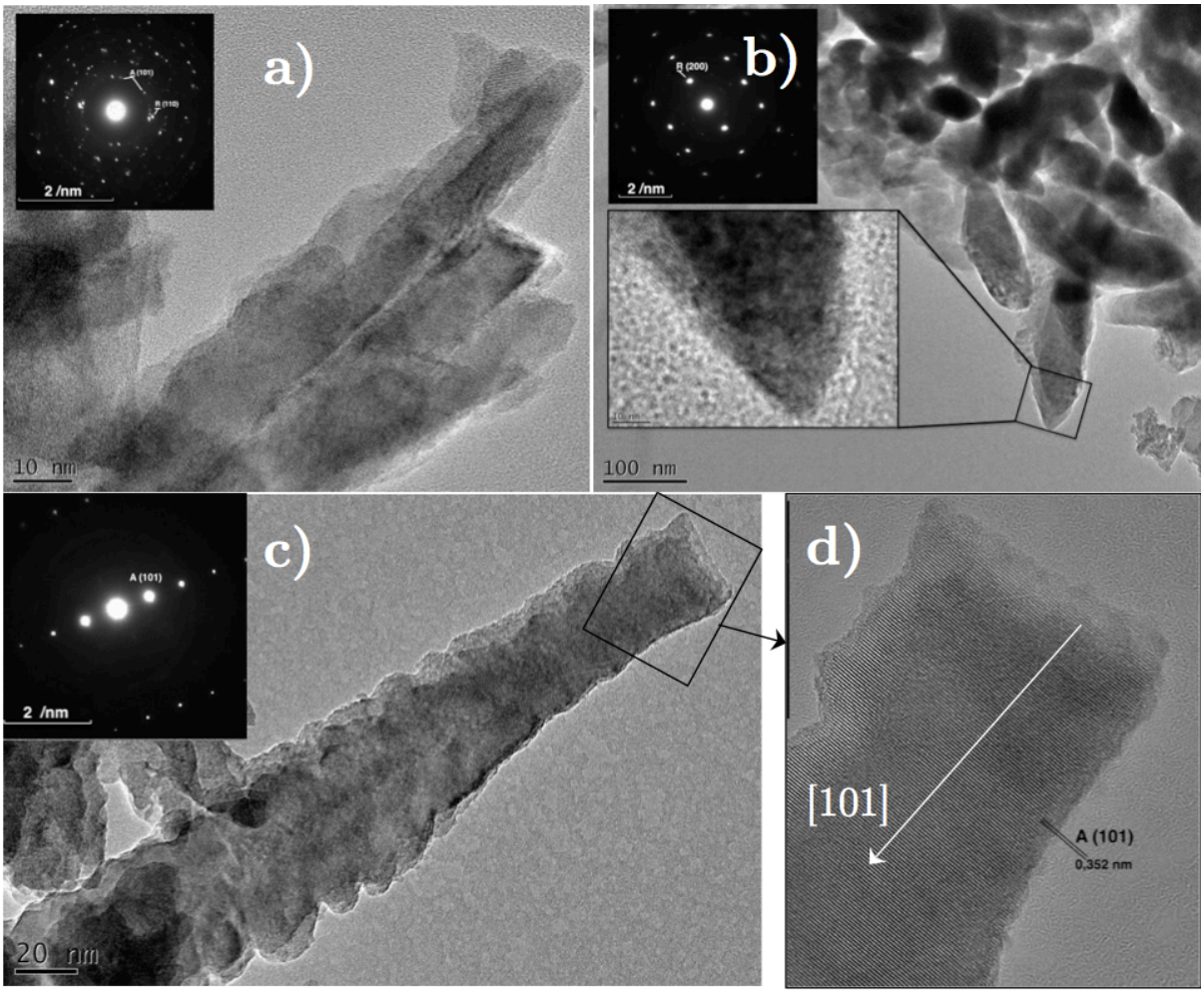


Figure 72 : Micrographies MET-HR des grains constituant la partie *centrale* de la couche de référence ; a) amas de colonnes cristallines et cliché SAED associé, b) amas de cristallites nanométriques de rutile et cliché SAED associé, c) colonne monocristalline d'anatase et cliché SAED associé, d) agrandissement de la base de la colonne présentée en c).

En résumé, dans la zone centrale, les unités constituant la couche sont bien en très grande majorité des colonnes, comme cela aurait pu être prédit à la seule analyse des images MEB présentées précédemment. Ces colonnes sont de taille variable, qu'il est néanmoins possible de classer en deux catégories : les *grandes tailles* entre 400 et 500 nm de long et les *petites tailles* : entre 50 et 100 nm de long. La première catégorie correspond naturellement aux colonnes s'étendant de la base de la couche jusqu'à sa surface et la seconde engloberait les colonnes dont la croissance a été avortée en cours de dépôt, par effet d'ombrage. Dans tous les cas, il s'agit de monocristaux de structure anatase. De plus leur croissance s'effectue quasiment parallèlement au plan (101) avec un faible angle de déviation entre la direction de croissance de la colonne et la direction [101] du cristal : de l'ordre de 5° à 6°. Il est remarquable que cette orientation préférentielle a été constatée sur d'autres colonnes, incluant celles dites de *petite taille*. Enfin, la phase rutile qu'il a été possible de détecter se trouve sous forme de cristallites nanométriques, d'une centaine de nanomètres de long, voire

de plus petite taille encore. À ce stade, il n'est toutefois pas possible de savoir comment ces cristallites sont agencées au sein de la couche.

- **Zone périphérique**

Dans la zone dite « périphérique », comme anticipé par l'analyse des images MEB, un nouveau morphotype de colonnes est mis en évidence (Figure 73). Il s'agit dans ce cas de colonnes en forme d'épis s'évasant de leur base vers la direction de leur croissance, comme le montre la Figure 73a. Ces épis sont clairement cohésifs puisqu'ils restent visiblement entiers après leur arrachage du substrat. En effet, leur longueur mesurée ici est d'environ 200 nm, valeur de l'ordre de l'épaisseur de la couche évaluée dans la section précédente par MEB, dans cette zone du dépôt. Ces colonnes sont nano-architecturées, dans le sens où elles sont constituées par l'agglomération de grains nanométriques, dont la taille est comprise entre 5 nm et 10 nm ; cela est plus particulièrement mis en évidence dans la Figure 73b. Leur structure cristallographique est très majoritairement amorphe, comme en témoigne le cliché de diffraction diffus de l'amas colonnaire présenté Figure 73a. Malgré tout, un certain nombre de ces colonnes contiennent des cristallites nanométriques (Figure 73c), de structure anatase[63]. La taille de ces cristallites reste inférieure à 10 nm, à l'instar des autres grains amorphes, constituants majoritaires des épis.

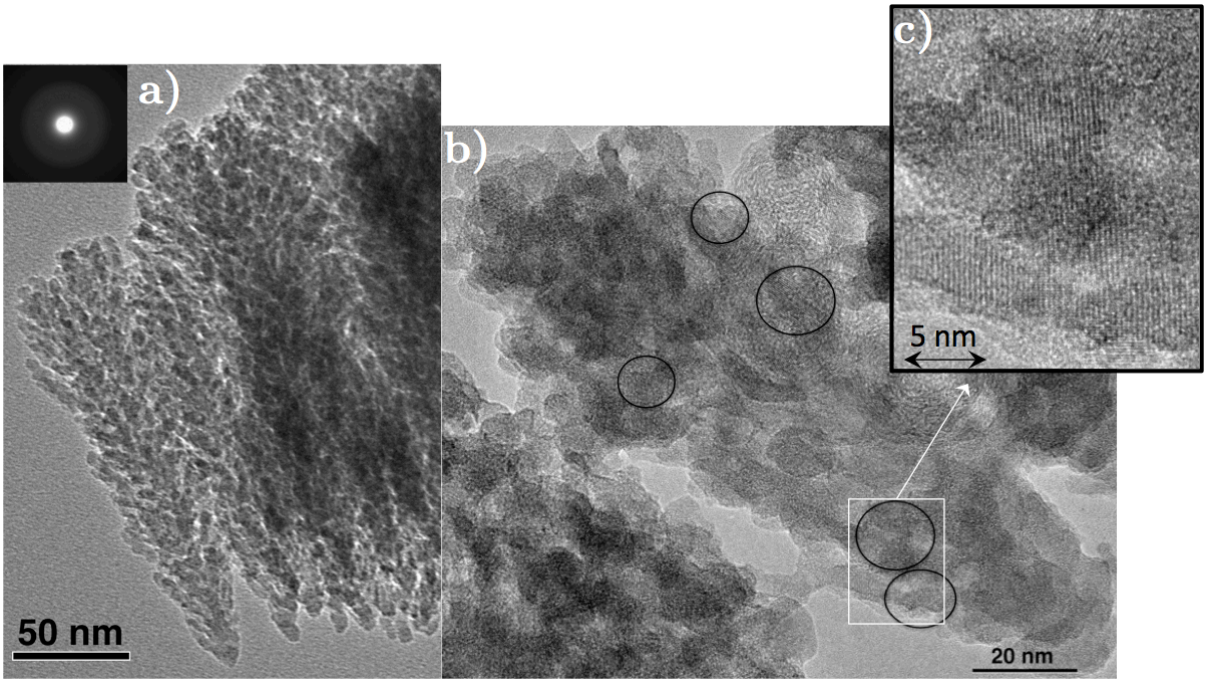


Figure 73 : Micrographies MET-HR des grains constituant la zone périphérique de la couche de référence : a) Amas d'agglomérats colonnaires typique de la zone périphérique et cliché SAED associé, b) colonne partiellement cristallisée (certaines cristallites ont été entourées) et c) agrandissement de b) mettant en évidence des cristallites d'anatase.

[63] La structure anatase a été identifiée directement à partir des micrographies, le cliché de diffraction s'étant avéré être inexploitable. En effet, bon nombre de ces cristallites font apparaître clairement les plans (101) de l'anatase, aisément reconnaissables par leur distance interplanaire élevée (3,52 Å).

3.2.4. Bilan et discussion

Dans cette partie, nous avons vu qu'en mode de dépôt statique, à la fois la morphologie et la structure de la couche dépendent de la position radiale de la zone analysée.

Dans la zone centrale, la couche est constituée en majorité de colonnes monocristallines, de structure anatase. L'étude menée par microscopie électronique en transmission montre que les colonnes d'anatase sont orientées préférentiellement selon la direction cristallographique [101], même si une très légère déviation (de 6° environ) a pu être mise en évidence. La présence d'une phase de rutile est également détectée par DRX notamment et localisée dans la zone la plus proche du centre du dépôt, grâce à l'étude Raman. Les analyses conduites en MET-HR, ont montré que le rutile est présent non pas sous forme colonnaire mais plutôt sous forme de cristallites facettées dont la dimension n'excède pas la centaine de nanomètres. En tout état de cause, cette phase rutile semble être négligeable devant l'anatase dans l'échantillon collecté afin de l'analyser en MET. Qu'il s'agisse de la coupe transverse ou des autres observations, l'ensemble des analyses conduites n'a pas permis de déterminer clairement l'agencement initial de ces cristallites au sein de la couche.

Dans la zone périphérique, la couche est constituée par des colonnes spiciformes cohésives, résultant de l'agglomération de grains d'environ 5 nm de diamètre. Ces derniers sont majoritairement amorphes, mais des cristallites d'anatase peuvent également compléter l'édifice, comme mis en évidence en MET. Cela corrobore les résultats obtenus par spectroscopie Raman.

Au vu de ces observations, il est clair que le mécanisme de dépôt est très complexe et lié aux propriétés de la décharge, à ses dimensions (très faible diamètre) et aux interactions plasma – surface.

Dans la zone centrale, le mécanisme de croissance est classique, s'effectuant par réaction de surface. À la fois l'énergie des espèces réactives et la température de surface du substrat sont supposées être suffisantes pour permettre la croissance de telles colonnes monocristallines et mono-orientées selon la direction [101]. L'origine de la présence de cristallites de rutile n'est pas évidente à interpréter mais des pistes de réflexion peuvent être suggérées, sur la base de travaux menés en CVD classique, lorsque des couches de TiO_2 biphasées anatase + rutile sont obtenues. En particulier, Brevet *et al.* montrent que la phase rutile est principalement présente à l'interface couche/substrat, sous la forme de grains nanométriques ; le reste de la couche est colonnaire, de structure anatase, comme dans notre cas [221]. Il semblerait donc que si la nucléation de cristallites de rutile est favorisée en début de dépôt, leur croissance est rapidement stoppée au bénéfice des grains d'anatase. C'est également ce que montrent Duminica *et al.* : la nucléation de germes de rutile dans les premiers instants de croissance est expliquée par la plus grande stabilité de cette phase devant l'anatase [222]. Au cours de la croissance de la couche, la phase anatase devient peu à peu prépondérante devant le rutile.

Les auteurs justifient cette tendance en termes cinétiques : la croissance de l'anatase est cinétiquement favorisée au détriment du rutile lorsque la phase gaz est sursaturée en précurseur et lorsque la température du substrat est faible. Ainsi, dans notre cas, cela pourrait expliquer l'existence de grains nanométriques mis en évidence à la fois par MET mais également par spectroscopie Raman (bande à 110 cm^{-1}, notamment).

Concernant la zone périphérique, vu la morphologie de la couche, il est fortement probable qu'un autre mécanisme soit mis en jeu. Nous proposons en effet, que la croissance de la couche soit, dans ce cas, contrôlée par l'agglomération de grains préalablement formés dans la phase plasma. Ces grains, qu'ils soient cristallisés ou non (en tout cas, majoritairement amorphes), finissent par s'agencer en colonnes spiciformes sur le substrat. La très faible dimension de ces grains (5 à 10 nm de diamètre) assure la bonne cohésion de la couche. Notons que de prime abord, il est apparu surprenant d'identifier les rares cristallites incorporées dans les épis sous la structure anatase. En effet, précédemment il a été vu que les particules poudreuses formées dans la décharge, bien que de structure majoritairement amorphe, pouvaient être constituées de grains de rutile. Pour rappel, ces poudres ont été collectées à une distance de 30 mm de la sortie de buse. Nous proposons donc qu'initialement, en plus de particules amorphes, se forment des cristallites d'anatase susceptibles de se transformer en rutile pendant le temps de vol restant jusqu'à atteindre la surface de collection à d=30 mm.

De plus, il est important de noter que lors de la collection de grains par micro-grattage, la couche se retirait beaucoup plus facilement en sa périphérie qu'en son centre. Cette relativement faible adhérence constatée corroborerait l'hypothèse invoquant le mécanisme de dépôt de particules nanométriques dans la région périphérique.

L'ensemble des remarques, interprétations ou hypothèses énoncées dans cette section sera utile par la suite, afin de proposer un mécanisme de croissance des couches de TiO_2, dans les conditions de référence.

3.3. Effet du temps de dépôt et premiers instants de la croissance

L'analyse des caractéristiques microstructurales des couches en fonction du temps de dépôt est essentielle pour appréhender leur mécanisme de croissance. L'objectif est également de déterminer l'origine de la nature cristalline des couches en leur centre dans les premiers instants de la croissance.

La Figure 74 montre l'évolution de la morphologie de surface de la couche au cours du dépôt, dans sa zone centrale. À mesure que le temps de dépôt (donc l'épaisseur de la couche) augmente, les grains (colonnaires) constituant la couche s'élargissent. À t=0,5 min, ceux-ci sont densément arrangés et de faible diamètre (20 nm environ) ; au bout de t=1,5 min, le sommet des colonnes revêt une morphologie de type « grain de riz » et par conséquent, une grande porosité peut être observée. Celle-ci se comble à mesure que les grains se développent

en largeur et en longueur (Figure 74d). Le phénomène le plus remarquable réside dans la densification de la couche qui s'opère pour des temps de dépôt supérieurs à 2 min (Figure 74e et f). Il est très probable que ce phénomène soit lié à des effets thermiques induits par le jet plasma.

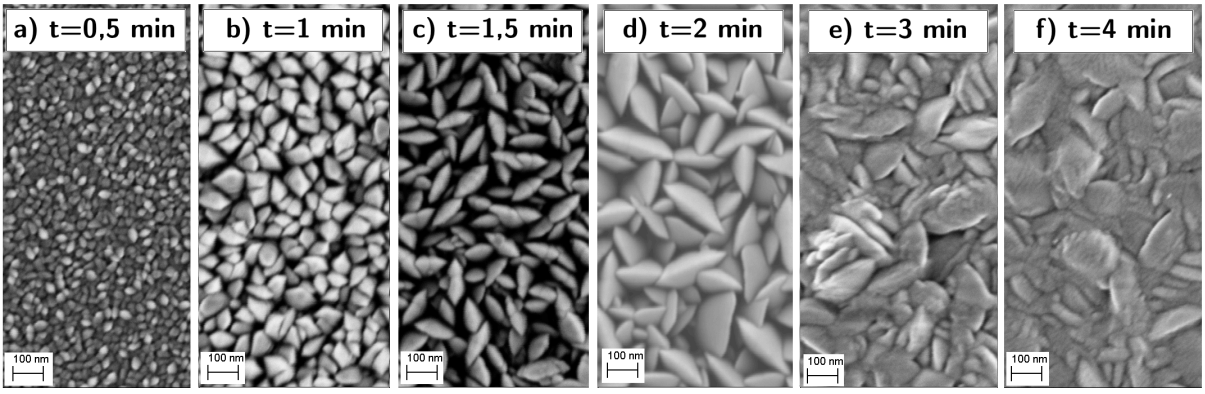


Figure 74 : Microstructures en surface des couches déposées dans les conditions de références obtenues par MEB-FEG, pour différents temps de dépôt (t) : a) 0,5 min ; b) 1 min ; c) 1,5 min ; d) 2 min ; e) 3 min ; f) 4 min.

La Figure 75 montre les images MET-HR obtenues en section transverse de la couche déposée dans les conditions de référence, pour une durée de dépôt t=15 s. La Figure 75a montre tout d'abord que l'épaisseur de la couche est de 50 nm environ, ce qui est en accord avec la valeur attendue en supposant une vitesse de croissance constante au cours du dépôt[64]. L'image MET-HR en champ sombre présentée Figure 75b permet de révéler la nature cristalline des grains colonnaires constituant la couche. Cela est confirmé par le cliché de diffraction électronique de la Figure 75a, mettant en évidence la présence des deux phases cristallines du TiO_2 : anatase et rutile. En outre, la phase rutile semble bien formée dès les premiers instants de la croissance, proche de l'interface couche/substrat, dans la mesure où le cliché de diffraction électronique présenté Figure 75c montre que cette phase n'est pas présente dans la partie dite « supérieure » de la couche, où la phase anatase seule est détectée. Plusieurs clichés corroborent, cette observation. Aussi, l'agrandissement haute résolution de la couche (Figure 75d), montre bien que l'ensemble du dépôt est effectivement cristallin puisqu'aucune région de structure amorphe n'est détectée. D'autre part, cette image confirme que les grains colonnaires sont bien de structure anatase dans la mesure où la plupart d'entre eux font apparaître les plans (101) facilement identifiables.

[64] Pour rappel, l'épaisseur au centre de la couche de référence lorsque le temps de dépôt est de 2 min est de 490 nm. En supposant la vitesse de croissance constante en fonction du temps de dépôt t, l'épaisseur de la couche au bout de t=15 s aurait été de 60 nm environ.

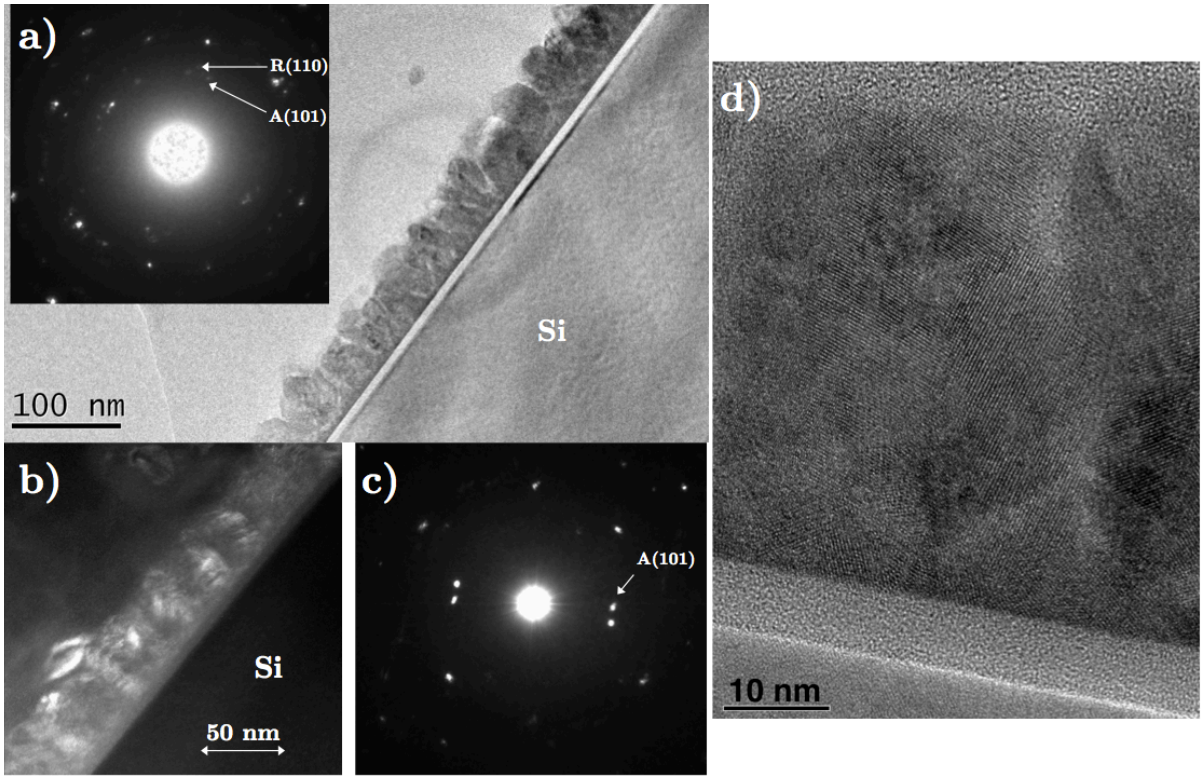


Figure 75 : Analyse MET-HR de la couche de TiO_2 obtenues dans les conditions de référence, pour un temps de dépôt de 15 s : a) Micrographie MET-HR en champ clair cliché de diffraction électronique de l'ensemble de la couche associé ; b) image MET-HR en champ sombre de la couche ; c) cliché de diffraction électronique de la partie supérieure de la couche et d) agrandissement de la couche.

3.4. Effet d'un traitement thermique post-dépôt sur la nature cristallographique des couches

L'objectif de cette étude était d'explorer la potentialité d'un traitement thermique post-dépôt, ou recuit, de manière à homogénéiser la nature structurale de la couche et exacerber, dans la mesure du possible, la structure anatase. Pour cela, des traitements thermiques ont été effectués sous air pour des températures de recuit s'étendant de 450°C à 1200°C. La vitesse des rampes de montée ou de descente est de 10°C/min et le temps du palier est de une heure. Afin de pouvoir comparer au mieux les résultats entre chaque couche recuite, les traitements thermiques ont été effectués sur un seul et unique échantillon de référence. L'utilisation du spectromètre Raman Invia Reflex (Renishaw) a permis de réaliser des cartographies en 2D de l'ensemble de la couche.

3.4.1. Résultats

La Figure 76 montre les diffractogrammes RX de la couche de référence ayant subi les traitements thermiques successifs. Entre l'échantillon non-recuit (a) et celui traité à 800°C (d), les changements concernant la réponse de l'anatase (voir notamment les pics associés aux plans (101) et (200)) et celle du rutile (voir le pic attribué à ses plans (110)) ne sont pas

significatifs. À partir de 900°C (e), le pic du rutile (110) augmente légèrement en intensité : la transformation de phase anatase → rutile s'initie et s'intensifie à l'issue des traitements thermiques ultérieurs à 1000°C (f), 1100°C (g) et 1200°C (h). À partir de 900°C (e) également, de nouveaux pics d'anatase apparaissent, correspondant aux réflexions des plans diffractants (004) et dans une moindre mesure (210). Il est remarquable de constater qu'entre 1000°C et 1100°C (g), l'intensité du pic (200) de l'anatase décroît significativement, alors que dans le même temps, l'intensité du pic (101) a une légère tendance à l'augmentation. Concernant les températures de recuit de 1100°C (g) et 1200°C (h), outre le pic (110) du rutile, d'autres pics secondaires qui lui sont associés apparaissent : (101), (111) et (211). En tout état de cause, l'intensité de la signature du rutile évolue toujours à la hausse de 900°C à 1200°C et visiblement la transformation de phase anatase → rutile n'est pas complètement achevée à cette température-là.

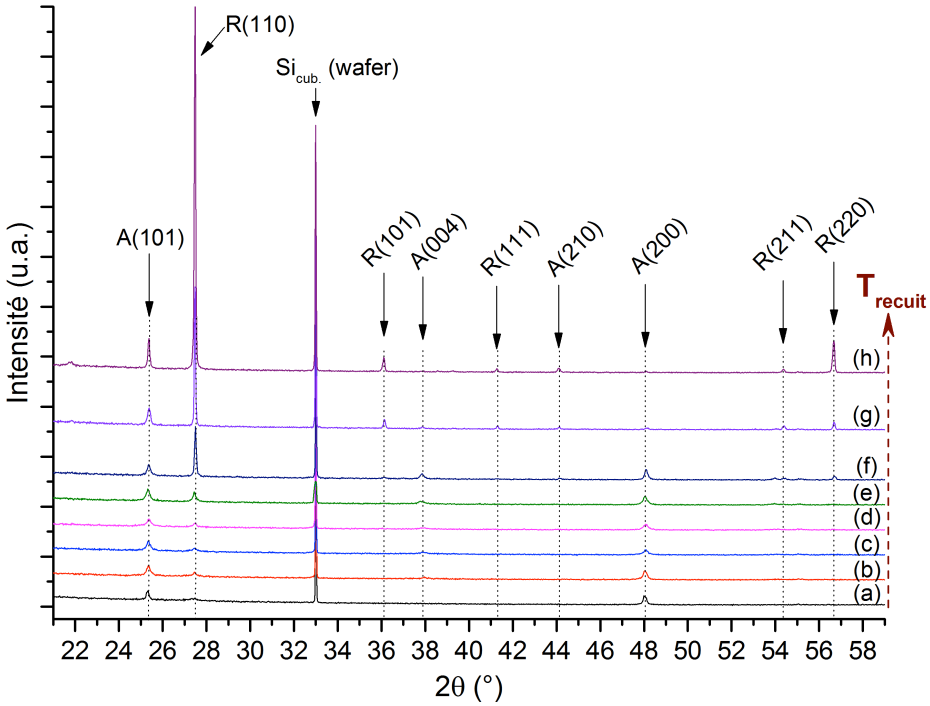


Figure 76 : Diffractogrammes RX des échantillons de référence recuits à différentes températures : a) non-recuit, b) 450°C, c) 600°C, d) 800°C, e) 900°C, f) 1000°C, g) 1100°C et h) 1200°C.

Alors que la DRX fournit des informations cristallographiques globales de l'échantillon, les évolutions structurales locales peuvent être suivies par spectroscopie Raman. Ainsi, la Figure 77 montre les cartographies 2D 5x5 mm^2 de la couche de TiO_2 de référence à l'issue de chaque traitement thermique. Pour chaque température de recuit, deux cartographies sont représentées, une pour l'anatase (en vert) et l'autre pour le rutile (en rouge) ; une échelle en contraste de couleur est associée aux cartographies, indiquant le maximum d'intensité intégrée pour chacune des bandes.

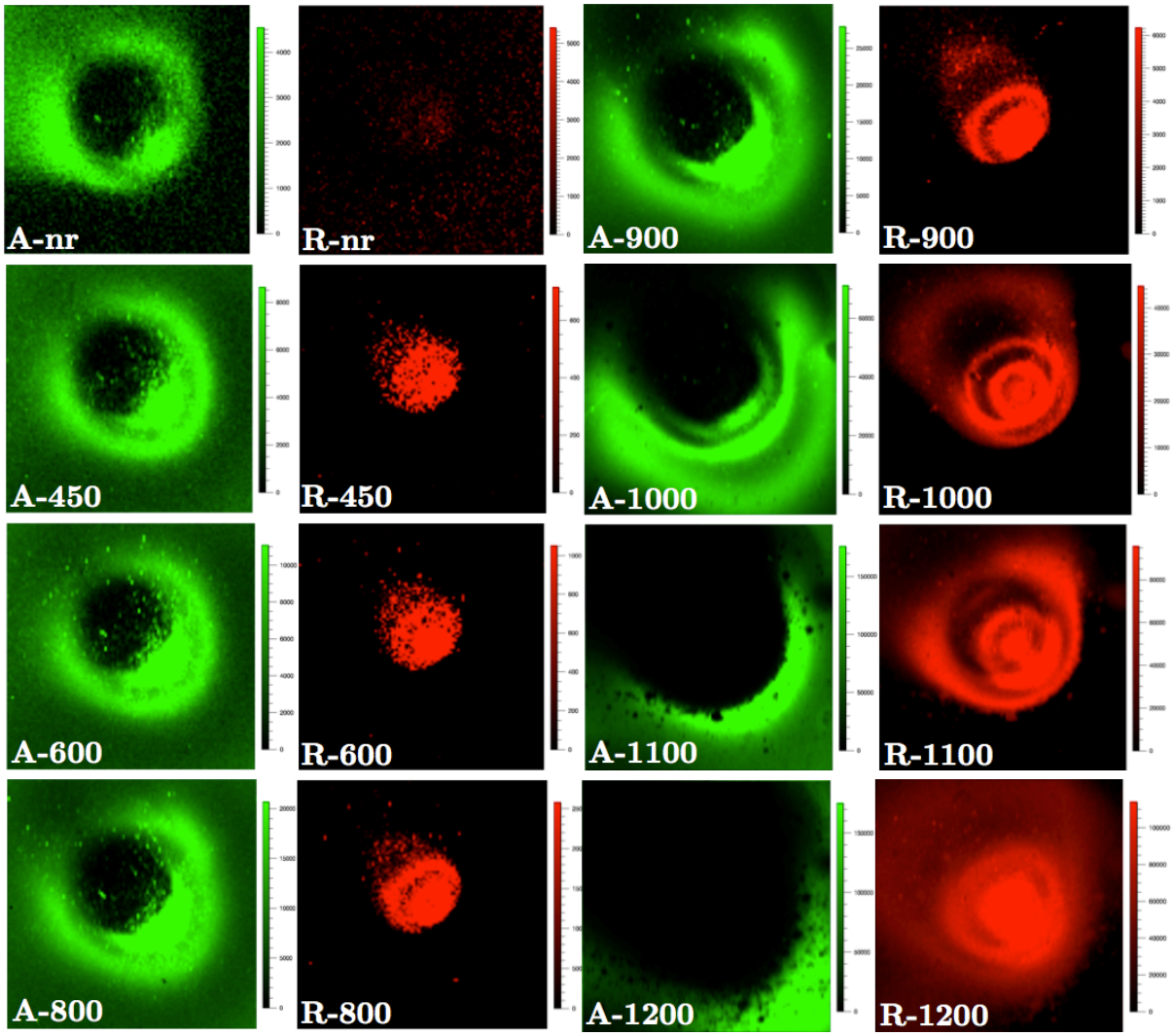


Figure 77 : Cartographies Raman 2D en contraste de couleur de l'échantillon de référence recuit à différentes températures. La surface cartographiée présentée est un carré de 5 mm de côté. Chaque cartographie représente la signature soit de l'anatase légendée A, en vert, soit du rutile, légendée R, en rouge. La température du traitement thermique en °C est également indiquée. La mention *nr* signifie non-recuit.

La première observation qui peut être faite concerne plus particulièrement l'échantillon non-recuit. En se focalisant sur la cartographie de l'anatase, celui-ci possède une tache noire circulaire de 1,8 mm de diamètre en son centre. Cela signifierait donc qu'il n'y aurait pas d'anatase dans cette région centrale, en contradiction avec les études menées par MET-HR présentées précédemment. De plus, cette zone sombre persiste sur tous les recuits successifs. L'hypothèse qui consisterait à considérer que dans cette zone centrale la phase rutile est seule n'est pas non plus envisageable compte tenu de la très faible intensité de la bande détectée pour les plus faibles températures de recuit (jusqu'à 800°C, voir les échelles d'intensité associées), même si celle-ci a tendance à augmenter légèrement. *À la seule lecture* de ces cartographies, l'hypothèse la plus envisageable serait qu'au centre du dépôt, dans cette région circulaire, une structure amorphe de TiO_2 prédominerait avec (éventuellement) des cristallites éparses de rutile. Bien évidemment, compte tenu des études précédentes par

MET-HR notamment, cette hypothèse est à écarter. En revanche, Tian *et al.* [223] et Likodimos *et al.* [224] montrent que l'intensité de la bande E_g (144 cm^{-1}) dans les spectres obtenus est très sensible à l'orientation cristallographique préférentielle des cristallites d'anatase. En particulier, Likodimos *et al.* montrent que lorsque la polarisation du laser est parallèle aux plans cristallographiques (101), l'intensité de la bande E_g est fortement atténuée [224]. À ce stade, il s'agit donc de l'hypothèse la plus probable expliquant l'absence de signal attribuable à l'anatase dans la zone centrale de l'échantillon.

Néanmoins, pour ce qui concerne le reste de la couche, ces cartographies sont riches d'informations. Sur l'échantillon non-recuit, autour de la tâche sombre centrale, une couronne d'anatase est détectée, dont l'intensité augmente progressivement au cours des recuits. Le rutile quant à lui apparaît dans la zone centrale de 1,6 mm de diamètre. L'intensité de sa bande associée (utilisée pour établir ces cartographies) augmente considérablement entre 800°C et 900°C, ce qui corrobore les résultats obtenus en DRX où l'intensité du pic (110) du rutile commençait à augmenter à 900°C. Pour les températures supérieures à 900°C, l'anatase disparaît peu à peu pour laisser la place au rutile, s'étendant au fur et à mesure des recuits de la zone centrale vers la périphérie. À 1200°C, le TiO_2 subsistant sous forme d'anatase est confiné dans les régions périphériques du dépôt.

Dans la région centrale, la présence de formes concentriques alternant des zones intenses et d'autres plus sombres (voir recuit 900°C à 1200°C, plus fortement marquées sur les cartographies du rutile) peut être discernée. Il a été établi qu'il s'agissait d'artefacts de mesure provoqués par les franges d'interférences induites par les inhomogénéités d'épaisseur.

3.4.2. Discussion

Au vu de ces constatations, il semble donc qu'une transformation anatase → rutile s'initie à 900°C et ce, majoritairement dans la zone centrale du dépôt. Cette transformation est *a priori* plus aisée puisqu'elle implique des cristaux d'anatase (en l'occurrence les colonnes observées précédemment) suffisamment gros, comme montré lors des études par MET-HR. En revanche, dans la périphérie de la couche où ces grains sont nanométriques, la transformation s'effectue à plus haute température : jusqu'à 1200°C et même à cette température très élevée, des grains d'anatase subsistent. Dans le même temps, au cours des recuits successifs des grains de TiO_2 vraisemblablement amorphes se transforment en anatase. Cette transformation s'effectue majoritairement dans une zone concentrique autour de la zone centrale, avant de s'étendre davantage vers la périphérie au fur et à mesure que la température de recuit augmente.

La fin de la transformation de phase des colonnes d'anatase orientées préférentiellement en rutile explique probablement la chute brutale en intensité du pic (200) de l'anatase à partir de 1000°C sur le diffractogramme présenté Figure 76. En effet, les diffractogrammes relatifs à l'anatase à 1100°C et 1200°C sont conformes (en intensité relatives des pics) aux

diffractogrammes d'un échantillon contenant des cristallites d'anatase orientées aléatoirement, d'après sa fiche ICDD associée. D'autre part, à 1200°C il est clair que les cristaux de rutile sont orientés préférentiellement selon le plan (110). Par conséquent, il est envisagé qu'à cette température de recuit, les cristaux de rutile ayant pour origine les cristaux d'anatase initialement mono-orientés ont conservé une orientation préférentielle.

3.5. Mécanisme de croissance

À partir des observations et remarques énoncées dans les sections précédentes, il semble désormais envisageable de proposer un mécanisme de dépôt de TiO_2 dans les conditions de référence.

Avant tout, il convient de rappeler les processus inhérents au procédé, se produisant dans la décharge. Une représentation schématique de ces processus est proposée Figure 78. Premièrement, les molécules de précurseur TTIP (injecté à l'état gazeux dans la décharge), vont subir des réactions de nature collisionnelle au sein du plasma. Ces réactions sont susceptibles de produire des espèces métastables (neutres excités, ions, radicaux...) à base de titane, qui resteront à identifier. L'identification (au moins partielle) de ces espèces sera proposée dans la partie qui suivra. Dans le même temps, l'écoulement du jet plasma d'argon (chargé en précurseur) est susceptible, par des effets de turbulence, de contribuer à l'incorporation des molécules présentes dans l'air ambiant (dioxygène et diazote notamment) à l'intérieur de la décharge. Dans ces conditions, deux cas sont envisagés : soit les espèces métastables sont maintenues dans cet état jusqu'à parvenir au substrat, soit elles réagissent entre elles pour former des poudres de TiO_2 directement dans la décharge, comme cela a été établi dans ce chapitre. L'interaction fluide entre le jet plasma et la surface du substrat peut induire comme déjà évoqué, des turbulences sous forme de vortex. Cela permet donc d'envisager qu'après les étapes de nucléation et de croissance en phase plasma, les poudres formées recirculent dans la décharge augmentant ainsi leur temps de séjour « en vol », comme proposé par ailleurs par S. Olivier [164]. Il faut noter que l'ampleur des turbulences dépend fortement de la vitesse du gaz, donc du débit d'argon total, de la puissance micro-onde et surtout, de la distance torche substrat.

Les particules solides présentes dans la décharge sont dès lors soumises à un certain nombre d'interactions. Outre les forces fluides qui s'y exercent afin de les entraîner le long d'une ligne de courant, les forces thermophorétiques sont *a priori* à prendre en compte, dans la mesure où de forts gradients radiaux de température sont attendus. Ainsi, les particules sont très probablement soumises à une force latérale, induisant leur diffusion vers l'extérieur de la décharge. Il est de plus évident que les nanoparticules de faible masse subissent d'autant plus cette force que les agglomérats, ou autres particules plus massives.

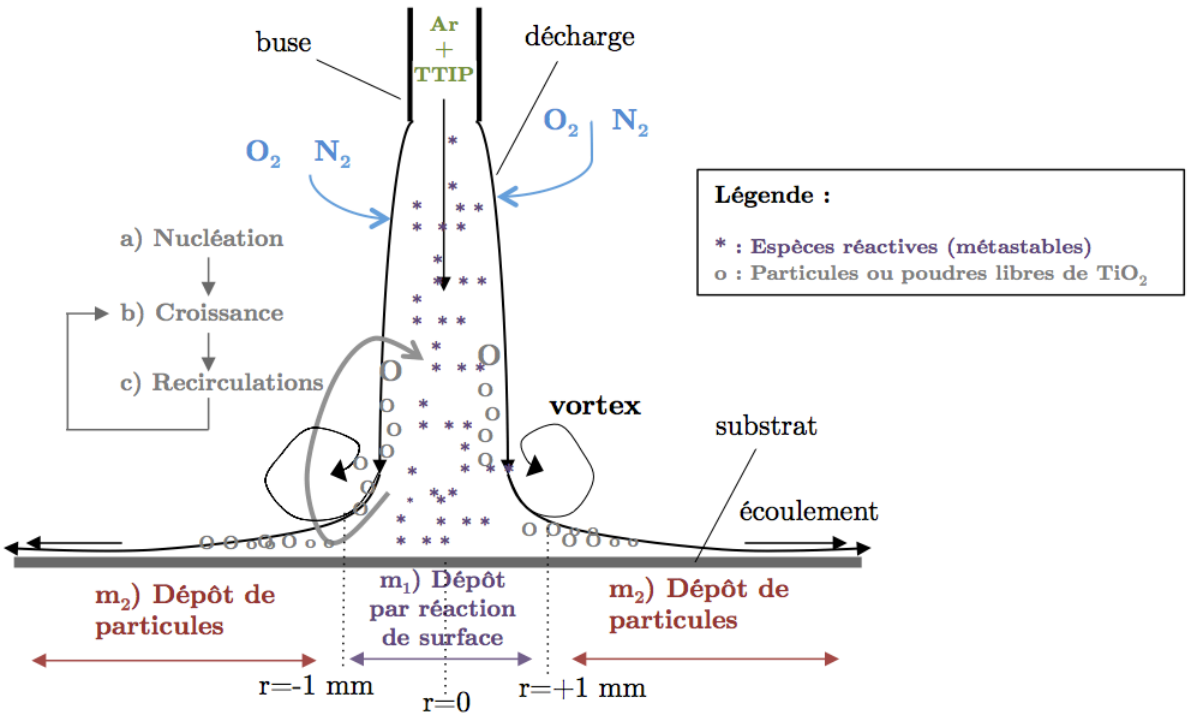


Figure 78 : Processus et mécanismes réactionnels généraux lors du dépôt de TiO_2 dans les conditions de référence, en mode statique.

Comme déjà suggéré, nous proposons deux mécanismes combinés à l'origine de la croissance de la couche obtenue dans les conditions de référence (Figure 78). Le premier (m_1) dans la zone centrale, met en jeu un dépôt de surface classique à partir des espèces activées (métastables) et le second (m_2), dans la zone périphérique, serait un dépôt par agglomération des nanoparticules formées dans la phase plasma. Ces deux mécanismes sont décrits plus précisément dans la Figure 79.

Dans la zone périphérique, le mécanisme m_2 (Figure 79b) décrit l'agglomération des nanoparticules formées en phase gaz et ayant diffusé vers les bords de la décharge, sur la surface.

Dans la zone centrale, un mécanisme très proche du modèle de Kolmogorov présenté dans le chapitre 1 (Figure 79a) est proposé. Dans les premiers instants de croissance, une fine et dense couche cristalline de TiO_2 est formée pour laisser place, lorsque le temps de dépôt augmente à de plus larges colonnes. Deux cas sont distingués, l'un dit « cas idéal » ne prend pas en compte la présence d'agglomérats poudreux formés en amont dans la décharge, à l'inverse du « cas réel ». En effet, même dans les conditions de référence, c'est-à-dire les moins favorables à la croissance de ces agglomérats, ceux-ci sont néanmoins formés en quantité qui ne peut être négligée. En conséquence, les couches vont présenter des défauts d'ordre microstructural qui ont notamment pu être mis en évidence par des observations MEB-FEG (Figure 80). En effet, des poudres plus ou moins sphériques peuvent s'incorporer dans la couche en croissance. Ces défauts se développent ensuite au cours du dépôt par

réaction de surface pour finalement revêtir une morphologie de type « rose des sables », facettée, de par sa structure cristalline.

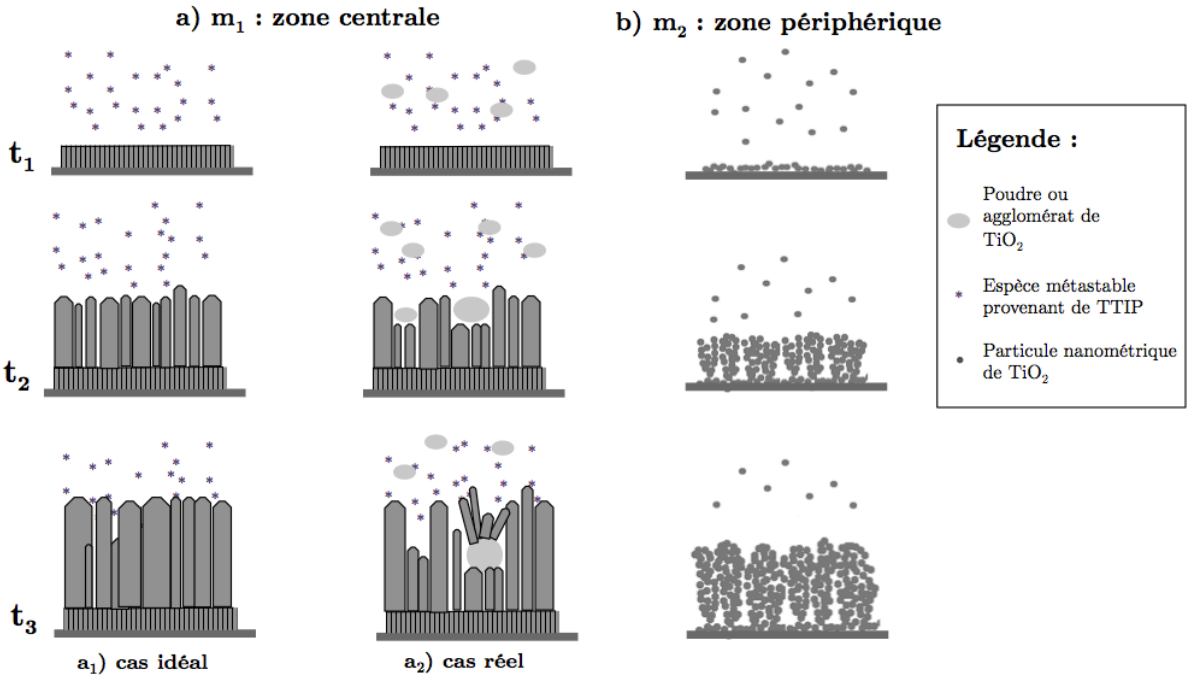


Figure 79 : Mécanismes de croissance de la couche dans les conditions de référence, en mode statique : a) mécanisme m_1 dans la zone centrale et b) mécanisme m_2 en zone périphérique. Pour le mécanisme m_1, deux cas sont distingués : a_1) sans poudre (cas idéal) et a_2) avec poudres (cas réel) dans la phase gaz.

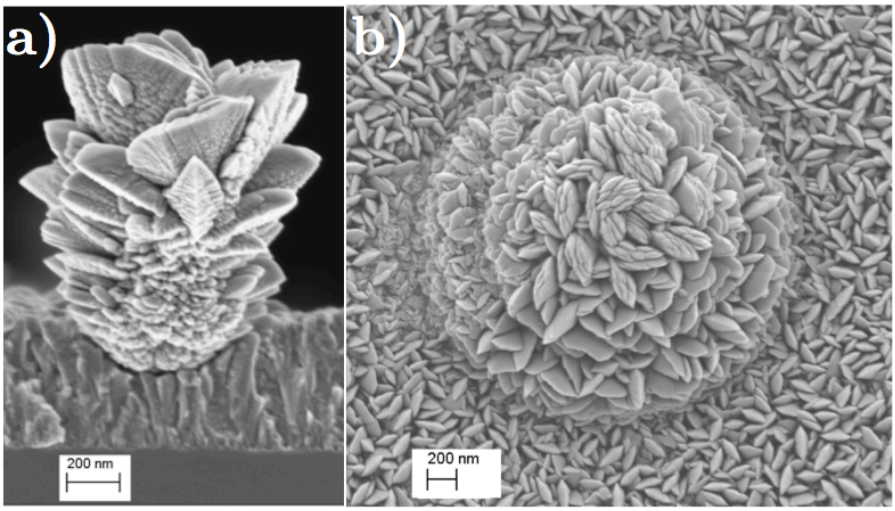


Figure 80 : Micrographies MEB-FEG de défauts microstructuraux dans la zone centrale engendrés par les poudres formées en phase plasma à la surface de la couche dans les condition de croissance de référence : a) inclusion en coupe transverse (dépôt 3 min) ; b) vue de surface (dépôt 2 min)

Notons que ces défauts, si tant est qu'ils soient suffisamment adhérents, ne peuvent qu'être bénéfiques à l'application finale visée puisqu'ils sont de nature cristalline et qu'ils permettent de développer une surface spécifique plus grande.

3.6. Perspective du dépôt en mode « dynamique »

3.6.1. Mise en œuvre

Dans la perspective d'effectuer des dépôts sur de larges surfaces, le système de porte-substrat a été modifié. Celui-ci a été muni de deux vérins motorisés[65] afin que sa position puisse être contrôlée selon les axes x et y. Précisons qu'un montage similaire avait été mis en œuvre dans des travaux ultérieurs par S.S. Asad [191]. Des contrôleurs de type SMC 100 assurent l'interface entre les moteurs et le logiciel de pilotage. De plus, une bibliothèque de commandes Labview® a spécialement été développée par le fabricant, permettant ainsi de piloter les moteurs à partir de programmes personnalisés. Dans ce travail, un programme permettant de réaliser des déplacements en créneaux a été développé. Ce dernier permet à l'expérimentateur d'ajuster : (i) la vitesse de déplacement des vérins, (ii) la longueur des créneaux et (iii) la largeur des créneaux (ou le pas). La Figure 81 montre le schéma du montage (a) et l'allure du déplacement en créneaux du porte-substrat par rapport à la torche au cours du temps (b). Il va de soi qu'à la fois la largeur des créneaux et la vitesse de déplacement des vérins constituent les deux paramètres cinématiques cruciaux pour un dépôt. En effet, ces paramètres peuvent *in fine* affecter l'homogénéité des dépôts et leur épaisseur.

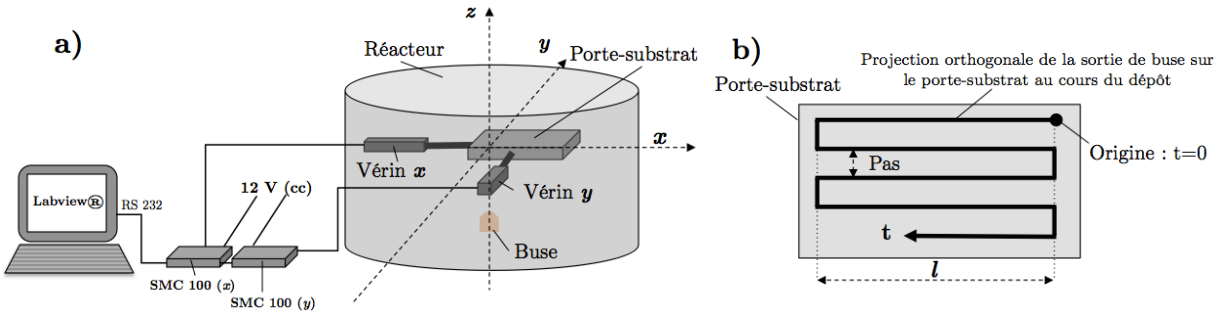


Figure 81 : Mise en œuvre du système de dépôt en dynamique : a) Ensemble interface (logiciel Labview®), pilotage (SMC 100) et actionneurs (vérins motorisés LTA-HS). b) Représentation schématique de la position du porte-substrat par rapport à la buse au cours du temps t (mode de déplacement *en créneau*, pour un pas et une longueur *l* donnés).

Les dépôts dynamiques ont été obtenus à partir des conditions de référence telles que mises en œuvre dans cette section. Les paramètres cinétiques de dépôt sont les suivants : pas de 2 mm, longueur (l) de 45 mm et vitesse de déplacement de 1 $mm.s^{-1}$. 6 périodes au moins ont été effectuées (soit une largeur de dépôt d'au moins 24 mm).

[65] Vérins de type LTA-HS de la société Microcontrole (Newport France)

3.6.2. Résultats et discussion

- **Observation globale des dépôts**

En première approche, il convient d'analyser l'allure des dépôts à l'œil nu obtenus dans ces conditions. Deux valeurs de débit d'argon porteur de TTIP ont été testées : le premier débit correspond aux conditions de référence (1,0 slpm) et le second, réduit de moitié à 0,5 slpm. Les photographies des deux dépôts obtenus sont présentées sur la Figure 82.

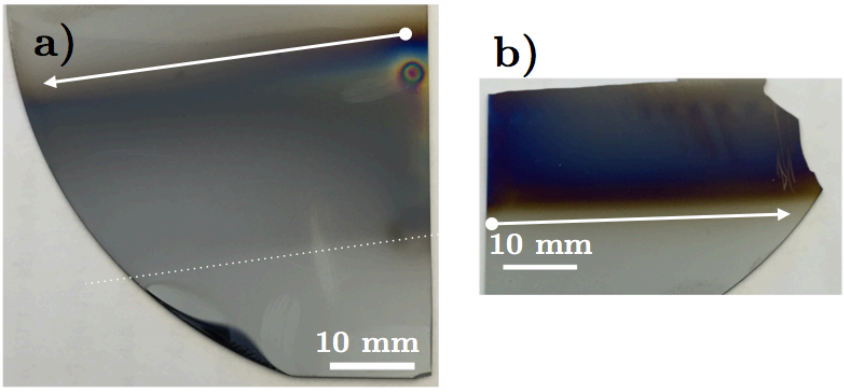


Figure 82 : Photographies des dépôts de TiO_2 obtenus en mode dynamique. Paramètres : P_i=370 W, d=10 mm, D_{Ar}=18 slpm. a) $D_{Ar(TTIP)}$=1,0 slpm et b) $D_{Ar(TTIP)}$=0,5 slpm. *N.B.* : La flèche indique la direction et le sens de la première passe. Le trait pointillé indique la position et la direction de la dernière passe.

La photographie de la Figure 82a montre que le dépôt obtenu est de nature extrêmement poudreuse sur la quasi totalité de la surface recouverte. La première passe apparaît colorée (bleu / indigo), ce qui suggère qu'une mince couche adhérente et transparente a été déposée. Le reste du dépôt n'est, en revanche, pas adhérent : il ne s'agit que de poudres. À un débit de TTIP plus faible (0,5 slpm d'argon porteur), la couche est adhérente et, comme le montre la Figure 82b, les faibles variations de couleur suggèrent que son épaisseur est relativement homogène sur l'ensemble de la surface recouverte. La première passe apparaît de couleur sombre (tons marron) indiquant une faible épaisseur, en comparaison au reste de la couche où les tons bleus prédominent.

Par conséquent, en dépôt dynamique, outre les paramètres cinématiques, le débit d'argon porteur de TTIP est crucial. En effet, il permet, comme cela a été montré dans la première partie de ce chapitre, de maîtriser la production de poudres en phase homogène. De fait, lorsque le débit de TTIP est de 1,0 slpm, la production de poudres et leur recirculation dans la décharge sont non-négligeables. Il est d'ailleurs probable que la cinématique amplifie les processus de recirculation. Lors de la première passe, les poudres créées dans la décharge se déposent dans la zone périphérique. Lorsque celles-ci sont trop nombreuses et trop volumineuses, le dépôt ayant lieu lors des passes suivantes ne peut contribuer à former une structure adhérente, dans la mesure où celui-ci se produit sur des agglomérats initialement non-adhérents. Comme mis en évidence ici, la stratégie à mettre en œuvre pour résoudre

cette problématique est donc de diminuer le débit de précurseur (à 0,5 slpm pour l'argon porteur) afin de limiter la formation des agglomérats poudreux.

Paramètre	TIA				Cinématique		
	P_i (W)	D_{Ar} (slpm)	$D_{Ar(TTIP)}$	d (mm)	v (mm/s)	l (mm)	Pas (mm)
Valeur	370	18	0,5	10	1	45	2

Tableau 13 : Paramètres de dépôt dans les conditions de référence en mode dynamique.

Dans le paragraphe suivant est présentée la caractérisation de la couche adhérente obtenue dans les conditions résumées dans le Tableau 13. Cette couche sera dénommée couche *de référence* en mode dynamique.

- **Morphologie et nature structurale de la couche de référence en mode dynamique**

La Figure 83 montre la morphologie de la couche de référence en mode dynamique. La vue de surface (Figure 83a) met en évidence une surface nanostructurée, résultant, semble-t-il, d'une agglomération de particules nanométriques. Quelques agglomérats sphériques, plus volumineux (100 nm de diamètre, environ) sont également visibles et semblent peu adhérer. D'ailleurs, des zones plus sombres, sphériques, d'une centaine de nanomètres de diamètre suggèrent la présence de sortes de pores. Il est très vraisemblable que ces pores aient pour origine la présence initiale d'agglomérats peu adhérents qui ont été retirés soit au cours de la croissance par l'effet de l'écoulement du jet plasma, soit après le dépôt pendant le stockage ou le transport de l'échantillon. La coupe transverse, quant à elle, permet une mesure de l'épaisseur de la couche : 100 nm environ, en exceptant les agglomérats présents en surface qui semblent peu adhérents. La microstructure de la couche est colonnaire et la morphologie des grains qui la constituent rappelle celle de ceux présents en périphérie de la couche obtenue en mode statique, dans les conditions de référence. En effet, ceux-ci semblent résulter de l'agglomération de nanoparticules, probablement formées en amont, dans la phase gaz.

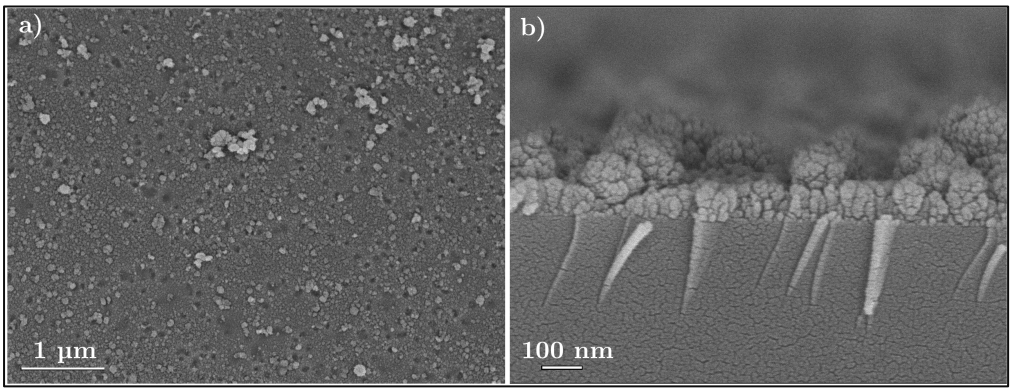


Figure 83 : Micrographies MEB-FEG de la couche de référence en mode dynamique : a) vue de surface et b) coupe transverse.

La Figure 84 représente le diagramme de diffraction RX de la couche. Celui-ci met en évidence la présence de la phase anatase au sein de la couche, par le pic caractéristique de ses plans diffractants (101). Le signal est très peu intense malgré le temps d'intégration élevé lors de cette analyse[66]. Cela peut être attribué à la fois à une pauvre cristallinité de la couche et à sa faible épaisseur. En tout état de cause, l'origine de ces cristallites d'anatase ne peut, à ce stade, être élucidée de manière irréfutable, mais deux voies sont proposées. (i) les cristallites d'anatase proviennent des nanoparticules ayant nucléé puis crû dans la décharge. Ces cristallites ont également pu s'inclure dans les agglomérats qui constituent une partie non négligeable (bien que peu adhérente) du dépôt. (ii) La phase anatase peut aussi, comme évoqué précédemment, avoir germé par réaction de surface au passage de la décharge sur la surface.

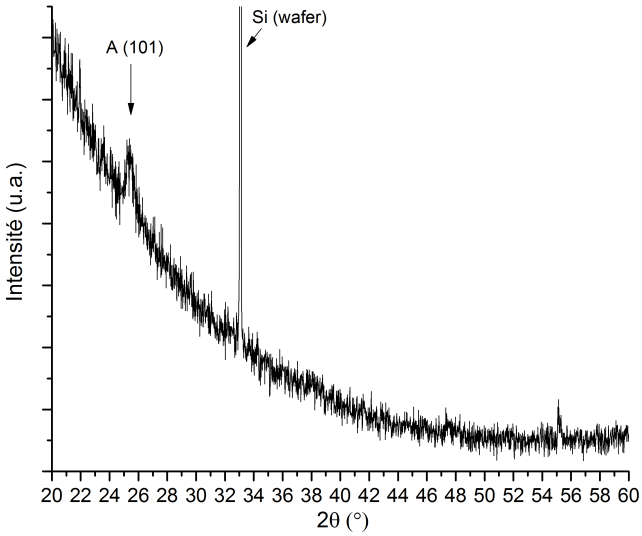


Figure 84 : Diffractogramme RX de la couche de référence en mode dynamique.

3.6.3. Dépôt dynamique : bilan

Dans cette section, a été mis en œuvre un système permettant le déplacement automatisé de la platine porte-substrat. Le programme développé dans ce travail permet d'effectuer des déplacements en créneaux de longueur et de pas définis par l'expérimentateur dans l'interface Labview®. Concernant les paramètres de dépôt, ils sont basés sur ceux optimisés dans la première partie de ce chapitre, en mode statique. Dans ces conditions, la problématique des poudres s'est à nouveau posée et la diminution du débit de précurseur a permis d'y remédier. Par la suite, les paramètres cinématiques judicieux (pas, vitesse de déplacement) ont été optimisés de sorte que la couche ne présente pas d'inhomogénéités d'épaisseur, ou en tout cas, le moins possible.

[66] Temps d'intégration de 22 s sur le D8 Bruker Adavnce, pour un pas angulaire de 0,02°. Soit 12 h d'analyse environ pour toute la plage angulaire.

L'analyse de la couche dite *de référence* en mode dynamique montre que sa morphologie est colonnaire, semblant résulter de l'agglomération de nanoparticules. Des agglomérats plus gros (> 100 nm), non-adhérents ou pouvant être inclus dans la couche, constituent une partie non-négligeable du dépôt. Ils sont fortement susceptibles de s'en détacher pendant ou après le dépôt. Enfin, l'analyse par DRX montre que le dépôt s'avère – sans doute très partiellement – cristallisé en anatase.

En conclusion, les résultats relatifs au dépôt de TiO_2 en dynamique sont très encourageants que ce soit en terme de morphologie obtenue ou de cristallinité. Toutefois, il est clair que cela mériterait une étude plus approfondie afin notamment de déterminer dans quelle mesure l'adhérence et la cristallinité de la couche pourraient être améliorées. De plus, en vue d'une potentielle application à l'échelle industrielle, il serait intéressant de voir si la vitesse de dépôt pourrait elle aussi être augmentée.

4. Contribution à l'étude de la décharge par spectroscopie d'émission optique: application au dépôt de dioxyde de titane

4.1. Avant-propos

Les résultats précédents montrent la possibilité de réaliser des couches de TiO_2 en utilisant la torche à injection axiale. Les couches réalisées en mode statique présentent des gradients radiaux de nature structurale et surtout morphologique. Dans ce qui suit, le but est de caractériser le jet de plasma généré par la TIA en configuration de dépôt, c'est-à-dire lorsque TTIP est injecté. Bien que ce type de décharge ait déjà été étudié, les paramètres opératoires utilisés au cours de ce travail sont assez éloignés de ceux rencontrés dans la littérature. Cette partie sera abordée selon deux approches. La première, plutôt qualitative permettra d'identifier les espèces présentes dans la décharge. La deuxième sera semi-quantitative : elle permettra un « dosage » résolu spatialement de certaines espèces émissives. Le terme de « dosage » est en effet abusif puisque la méthode implique des erreurs, mais surtout il s'agit d'un dosage relatif à une autre espèce émissive, d'où la qualification de dosage *semi-quantitatif*. Certains aspects de ce travail ont déjà fait l'objet d'études dans des travaux antérieurs ; nous y ferons référence au moment opportun, afin de confronter nos résultats.

Cette première partie relative au diagnostic par spectroscopie d'émission optique est davantage appliquée au plasma de dépôt de TiO_2, donc avec injection du précurseur TTIP. Malgré tout, une partie non-négligeable de l'étude aura trait au diagnostic de la décharge sans précurseur.

4.2. Identification des espèces

Dans cette section, l'identification des espèces n'est pas résolue spatialement et l'axe optique de visée est ajusté tel que la « tranche » de plasma analysée soit celle de coordonnée z=2 mm. À titre informatif, la Figure 85 donne la position de l'axe de visée du système optique pour différentes coordonnées (en z). Pour rappel, cette distance de 2 mm correspond à celle la plus proche de la sortie de buse exploitable avec le dispositif expérimental. Les paramètres « plasma » sont ceux de référence, à savoir : P_i=370 W, D_{Ar}=18 slpm, $D_{Ar(TTIP)}$=1,0 slpm.

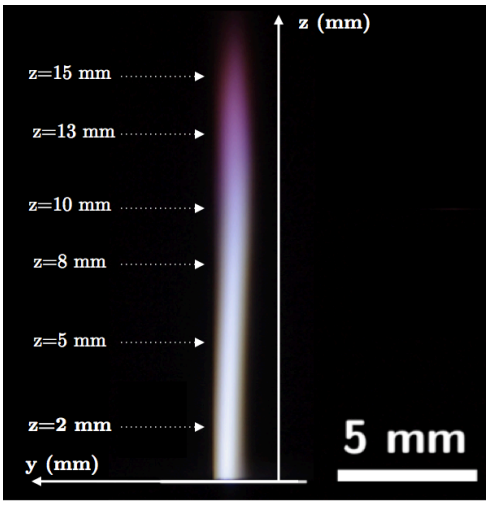


Figure 85 : Photographie du plasma dans les conditions de référence (P_i=370 W et D_{Ar}=18 slpm) et position de l'axe de visée du système optique pour différentes coordonnées en *z*.

Les spectres d'émission sont enregistrés sur la gamme de longueur d'onde 300 nm à 800 nm, sans injection de précurseur tout d'abord, puis avec TTIP d'autre part. Pour davantage de lisibilité, deux graphes sont présentés, le premier sur la plage 300 – 500 nm et le second sur 500 – 800 nm.

4.2.1. Plage spectrale 300 nm – 500 nm

Sur cette plage spectrale, de grandes différences sont constatées entre les spectres sans (1) et avec précurseur (2) (Figure 86). Le spectre (2) est en effet constitué d'une multitude de raies, très intenses, absentes sur le spectre (1). Ces raies sont attribuées au titane sous sa forme ionisée une fois (Ti^+) vers les hautes énergies et au titane atomique (Ti^*) dans les domaines plus bas en énergie. Cette première observation permet d'affirmer que la molécule de TTIP est très bien décomposée, au point que l'ensemble des 4 liaisons Ti–O peuvent être rompues sur une même molécule. La présence de raies intenses attribuées à l'espèce Ti^+ s'explique par le fait que le titane, comme la grande majorité des espèces métalliques, possède un niveau d'énergie d'ionisation relativement bas, d'environ 6,8 eV.

De manière assez évidente, des raies de l'argon atomique (Ar^*) sont également détectées dès 420 nm, bien que très peu intenses dans cette gamme de longueur d'onde.

Concernant les espèces moléculaires diatomiques, les espèces N_2 et N_2^+ sont respectivement mises en évidence par les bandes rovibrationnelles du *second système positif* de N_2 et du *premier système négatif* de N_2^+. Il s'agit en particulier des transitions entre deux niveaux électroniques moléculaires : $N_2(B^2\Pi_g \leftarrow C^3\Pi_u)$ et $N_2^+(X^2\Sigma_g^+ \leftarrow B^2\Sigma_g^+)$. Par la suite, par souci de concision et de clarté, les termes spectroscopiques seront volontairement omis, si tant est qu'ils aient été définis et qu'aucune confusion ne soit possible. Seule la lettre indiquant le niveau électronique[67] apparaitra. Par exemple : $N_2(B)$ pour $N_2(B^2\Pi_g)$. Il sera en outre possible à tout moment de se reporter à la Figure 87 pour avoir une représentation de la position en énergie de ces niveaux électroniques moléculaires.

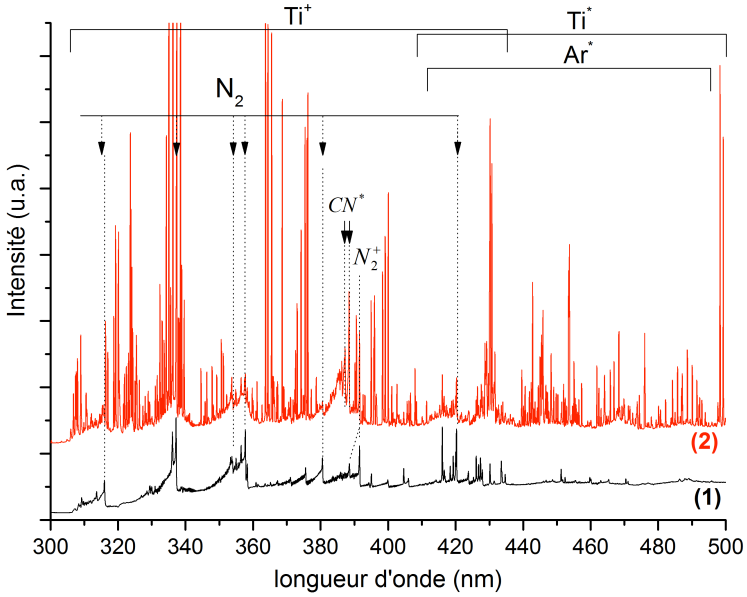


Figure 86 : Spectres d'émission optique du plasma pour z=2 mm sur la plage 300 nm – 500 nm. En noir (1) : argon ; en rouge (2) : argon + TTIP. Conditions de référence : P_i=370 W, D_{Ar}=18 slpm, $D_{Ar(TTIP)}$=1,0 slpm. Ouverture de fente : 20 µm, temps d'acquisition : 0,1 s.

[67] Par convention, la lettre X désigne le niveau fondamental électronique de la molécule et A, B, ... *etc.* les niveaux excités successifs.

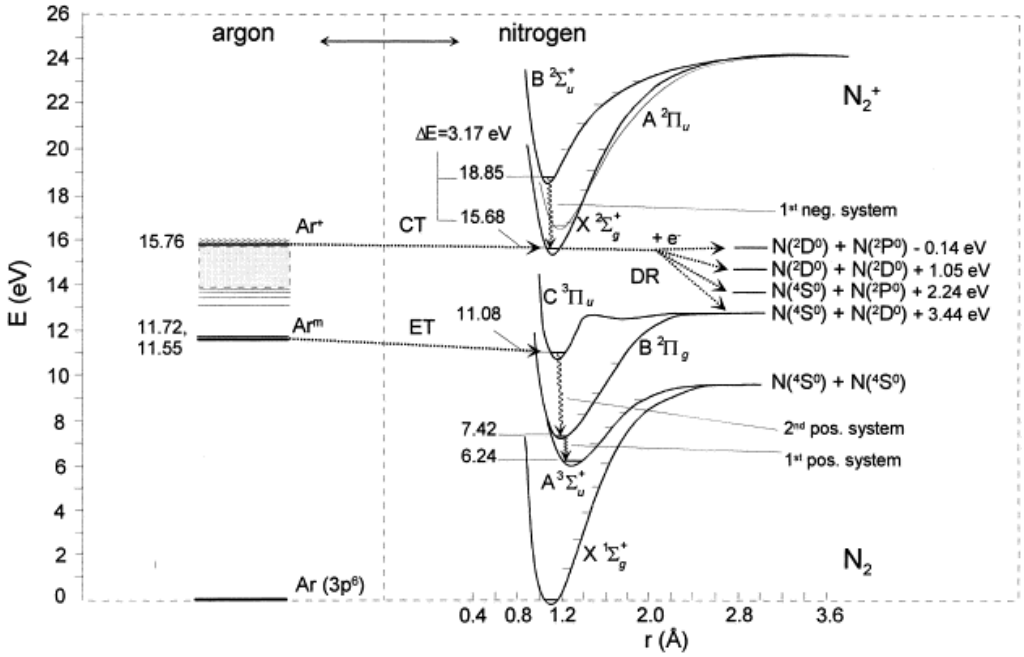


Figure 87 : Diagrammes d'énergie de l'argon et de la molécule N_2. Le niveau d'énergie 0 eV est défini par le fondamental de l'atome Ar. Les transferts d'énergie possibles entre les deux espèces sont notées CT pour transfert de charge, et ET pour transfert d'excitation. Des recombinaisons dissociatives (DR) peuvent donner lieu à l'apparition d'espèces atomiques à partir d'espèces moléculaires diatomiques [197].

À partir de l'état fondamental $N_2(X)$, l'état $N_2(C)$ peut être peuplé selon un grand nombre de réactions, parmi lesquelles :

- l'impact électronique [225] :

$$N_2(X) + e \rightarrow N_2(C) + e \qquad \text{(R. 7)}$$

$$N_2(X) + e \rightarrow N_2(A) + e \text{ suivi de } N_2(A) + e \rightarrow N_2(C) + e \qquad \text{(R. 8)}$$

(Dans les plasmas « froids », à température électronique relativement faible (# 2 - 3 eV), le mécanisme R. 8 est plus probable car il a recours à des électrons de plus faible énergie que R. 7)

- le transfert d'énergie :

$$N_2(A) + N_2(A) \rightarrow N_2(C) + N_2(X) \qquad \text{(R. 9)}$$

- l'excitation Penning [226] (voir également Figure 87) :

$$N_2(X) + Ar_m^* \rightarrow N_2(C) + Ar \qquad \text{(R. 10)}$$

Ces réactions d'excitation peuvent donc expliquer la présence des bandes attribuées au *second système positif* de N_2 dont les positions spectrales des têtes de bandes principales, en fonction de la transition vibrationnelle associée (Δv=1, 0, -1 ou -2) sont à : 315,9 nm (1-0), 337,1 nm (0-0), 357,7 nm (0-1), 375,5 nm (1-3) et 380,5 nm (0-2)[68].

[68] Entre parenthèses sont notées les transitions vibrationnelles associées. Par exemple pour le 2nd système positif de N_2 : (1-0) signifie une transition Δv=+1, et plus précisément : N_2(A,v=0)←N_2(C,v=1).

Timmermans *et al.* supposent que dans ce type de plasma, l'espèce N_2^+ dans son état $N_2^+(B)$ est préférentiellement produite par des transferts de charge impliquant l'ion positif Ar^+ dans son état fondamental [197]. Même si Ar^+ n'est pas détecté dans les spectres présentés sur la Figure 88, sa présence n'est toutefois pas à exclure. Le mécanisme le plus probable invoque alors une ionisation par transfert de charge (transfert quasi-résonant, au vu des positions en énergie des espèces impliquées, voir Figure 87) :

$$N_2(X) + Ar^+ \rightarrow N_2^+(X) + Ar \qquad \text{(R. 11)}$$

suivie d'une excitation par collision électronique :

$$N_2^+(X) + e_{(3,17\,eV)} \rightarrow N_2^+(B) + e \qquad \text{(R. 12)}$$

De cette façon, des bandes du *premier système négatif* de N_2^+ sont décelables sur les spectres, principalement pour la transition $\Delta v=0$: à 391,4 nm (0-0) et 388,5 nm (1-1)[69].

Il faut noter que l'intensité des bandes associées aux espèces N_2 et N_2^+ ne semble pas être modifiée entre les courbes (1) et (2), même si la comparaison s'avère délicate à cause de la présence des multiples raies du titane sur le spectre (2).

Une autre différence notable entre les spectres est la mise en évidence de l'espèce radicalaire CN dans le spectre (2), par la détection de bandes attribuées au *système violet* de CN. Ce système correspond à la transition électronique $CN(X^2\Sigma^+ \leftarrow B^2\Sigma^+)$ et les bandes décelables sur le spectre correspondent à la transition vibrationnelle $\Delta v=0$, aux positions 388,3 nm (0-0) et 387,2 nm (1-1). CN provient donc de la réaction entre les métastables produits par la fragmentation du précurseur (concernant le carbone) et de N_2. En effet, Timmermans *et al.* supposent que l'azote atomique excité (N^*) est produit par des réactions de recombinaison dissociative, à partir de N_2^+ (voir également Figure 87) [197] :

$$N_2^+(X) + e \rightarrow N + N \qquad \text{(R. 13)}$$

Enfin, la présence du radical CH est suspectée sans pour autant qu'il soit formellement identifié. À 430 nm, une bande peut en effet être attribuée à la transition électronique $CH(X^2\Pi_r \leftarrow A^2\Delta)$, de transition vibrationnelle $\Delta v=0$, (0-0). Également, d'autres bandes pourraient être attribuées à CN et à sa transition $CN(X^2\Sigma^+ \leftarrow B^2\Sigma^+)$: entre 410 nm et 420 nm ($\Delta v=-1$) et entre 465 nm et 470 nm ($\Delta v=-2$), même s'il n'est pas possible d'être formel sur ce point.

4.2.2. Plage spectrale 500 nm – 800 nm

Sur cette plage spectrale, les spectre (1) et (2) sont majoritairement composés de raies attribuables à Ar^*, très intenses vers les hautes longueurs d'onde. D'autres raies correspondant à l'émission de l'azote atomique (N^*) à 742,4 nm, 744,2 nm et 746,8 nm, ainsi que de l'oxygène atomique (O^*) sous la forme d'un triplet entre 777,2 nm et 777,5 nm sont

[69] La position spectrale d'une bande rovibrationnelle est définie par la position de la tête de bande.

aussi détectées. L'oxygène provient donc en très grande majorité du dioxygène ambiant et l'azote, originaire lui aussi de l'air ambiant, découle très probablement de la recombinaison dissociative de N_2^+ proposée par Timmermans et al [197]. À noter que la présence de N^* explique dans une certaine mesure la présence du radical CN, dont la présence a été reportée précédemment. L'hydrogène atomique est également mis en évidence par la raie α de la série de Balmer, à 656,3 nm. Il est remarquable que l'intensité de cette raie est plus importante lorsque TTIP est introduit (2) que sans TTIP (1). En considérant que l'ajout de TTIP ne modifie pas la température d'excitation du plasma, cela s'explique très simplement par l'augmentation de la densité d'hydrogène dans la décharge, provenant du précurseur. Sans TTIP dans la décharge, il peut être supposé que l'hydrogène provient essentiellement de l'humidité de l'air ($H_2O_{(g)}$).

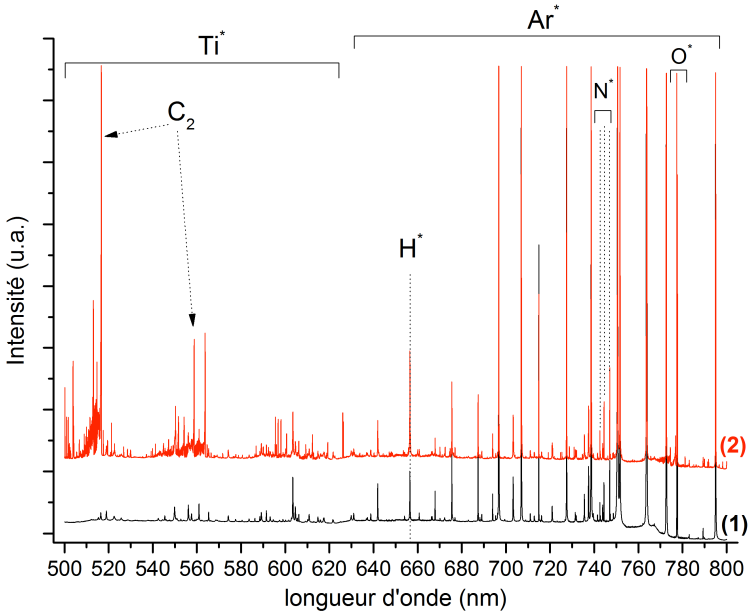


Figure 88 : Spectres d'émission optique du plasma pour z=2 mm sur la plage 500 nm – 800 nm. En noir (1) : argon ; en rouge (2) : argon + TTIP. Conditions de référence : P_i=370 W, D_{Ar}=18 slpm, $D_{Ar(TTIP)}$=1,0 slpm. Ouverture de fente : 20 µm, temps d'acquisition : 0,1 s.

Les différences fondamentales entre les deux spectres (1) et (2) concernent, comme précédemment, la présence de nombreuses raies du titane atomique provenant du précurseur entre 500 nm et 650 nm sur le spectre (2). Ensuite, la présence de carbone dans le plasma de TTIP+Ar (2) est mise en évidence par des bandes moléculaires appartenant au *système de Swan* du radical C_2. Le *système de Swan* de C_2 correspond à la transition électronique $C_2(a^3\Pi_u \leftarrow d^3\Pi_g)$[70], le niveau $a^3\Pi_u$ étant relativement très proche du fondamental $X^1\Sigma_g^+$. Les bandes associées correspondent principalement aux transitions vibrationnelles Δv=0 : 516,8 nm (0-0) et 512,9 nm (1-1) ainsi que Δv=-1 : 563,5 nm (0-1), 558,7 nm (1-2), 553,8 nm (2-3) et 550,0 nm (3-4). De manière assez évidente, le radical C_2 provient du précurseur TTIP.

[70] Ces deux niveaux électroniques sont, par convention, écrits en minuscules : a et d, puisque leur multiplicité (ici 3=2S+1, où S est le nombre quantique de spin) est différente de celle du fondamental (1 : $X^1\Sigma_g^+$).

Soit ce dernier s'est fragmenté partiellement, produisant directement des radicaux C_2, soit une fragmentation complète peut être envisagée et les radicaux C_2 proviennent de la recombinaison d'atomes de carbone.

4.2.3. Conclusion sur l'identification des espèces

L'ensemble des espèces (atomiques ou moléculaires) détectées dans cette étude sont rassemblées dans le Tableau 14. Premièrement, cette étude a montré que le plasma est très réactif : dans la mesure où le titane atomique est décelé, la décomposition complète de la molécule de TTIP est envisageable. Cette forte réactivité se traduit également par la présence des espèces N_2^+ et N^* atomique puisque la triple liaison N≡N a pu être rompue, de même que la liaison double O=O. Enfin, il est remarquable que l'introduction dans la décharge des espèces présentes dans l'air ambiant (N_2 et O_2), favorisée par les turbulences de l'écoulement est très rapide, puisqu'elles sont déjà détectées à 2 mm de la sortie de buse. Cela pourrait donc expliquer la forte réactivité du précurseur (avec l'oxygène), très tôt dans la décharge.

Espèce	**Transition(s) principale(s)**	**Position λ (nm)**	**Commentaire(s)**
N_2	*2nd système positif* : Δv=1, 0, -1, -2	315 à 381	(1)/(2)
N_2^+	*1er système négatif* : Δv=0	387 à 392	(1)/(2)
N^*	Triplet : $^4P_{1/2,3/2,5/2} \leftarrow {}^4S_{3/2}$	742,3 à 746,9	(1)/(2)
Ar^*	-	-	Nombreuses raies (1)/(2)
Ti^*	-	-	Nombreuses raies (2)
Ti^+	-	-	Nombreuses raies (2)
O^*	Triplet : $^5S_2 \leftarrow {}^5P_{3,2,1}$	777,2 à 777,5	(1)/(2)
H^*	α (série de Balmer)	656,3	(1)/(2) - Plus intense sur (2)
CN	*Système violet* : Δv=0	387 à 388	(2)
C_2	*Système de Swan* : Δv=0, -1	512 à 563	(2)

Tableau 14 : Espèces (et positions spectrales des transitions associées) formellement identifiées dans la décharge d'argon pour z=2 mm, dans les conditions de référence, sans (1) ou avec (2) TTIP.

4.3. Densités relatives des espèces atomiques dans le plasma

4.3.1. Étude de l'engouffrement d'air dans le plasma sans injection de précurseur

L'objectif est ici de déterminer de manière semi-quantitative les densités de certaines espèces précédemment identifiées dans le plasma, à savoir : l'oxygène et l'azote atomiques. La méthode appliquée ici a été décrite dans le chapitre 2 (§ 4.4., p. 79) et nécessite de sélectionner une raie pour chacune des espèces à « doser ». Finalement, le rapport de densité N_X/N_{Ar} est obtenu (où X est l'espèce atomique dosée). Les raies choisies sont présentées dans le Tableau 15.

Espèce	λ_{ij} (nm)	$A_{ij}.g_i$ (x10^7 s^{-1})	E_i (eV)	Transition
Ar^*	603,21	2,21	15,1305	$(^2P_{3/2})4p \leftarrow (^2P_{3/2})5d$
O^*	777,19	25,8	10,7409	$(^4S)3s \leftarrow (^4S)3p$
N^*	744,23	4,76	11,9956	$(^3P)3s \leftarrow (^3P)3p$

Tableau 15 : Transitions sélectionnées pour l'évaluation des rapports de densité des espèces atomiques oxygène et azote dans le plasma.

Il convient de déterminer au préalable la température d'excitation du plasma, en fonction de la région du jet analysée. Comme évoqué dans le chapitre précédent, la méthode employée pour la détermination de ces températures est celle du tracé de Boltzmann, à partir de l'argon atomique. Ainsi, 7 raies de l'argon correspondant à des transitions de longueur d'onde λ_{ij} ont été sélectionnées. Elles sont listées dans le Tableau 16, ainsi que leurs caractéristiques associées : le produit du poids statistique (g_i) avec la probabilité de transition (A_{ij}) et le niveau d'énergie du niveau supérieur émetteur (E_i).

λ_{ij} (nm)	$A_{ij}.g_i$ (x10^7 s^{-1})	E_i (eV)	Transition
603,21	2,21	15,1305	$(^2P_{3/2})4p \leftarrow (^2P_{3/2})5d$
703,03	1,34	14,8388	$(^2P_{3/2})4p \leftarrow (^2P_{3/2})6s$
714,70	0,188	13,2826	$(^2P_{3/2})4s \leftarrow (^2P_{1/2})4p$
737,21	1,70	14,7570	$(^2P_{3/2})4p \leftarrow (^2P_{3/2})4d$
738,40	4,24	13,3022	$(^2P_{3/2})4p \leftarrow (^2P_{1/2})4p$
750,39	4,45	13,4799	$(^2P_{1/2})4s \leftarrow (^2P_{1/2})4p$
751,46	4,02	13,2730	$(^2P_{3/2})4s \leftarrow (^2P_{3/2})4p$

Tableau 16 : Transitions de l'argon atomique (Ar^*) utilisées pour la détermination de la température d'excitation T_{exc} du plasma par la méthode du tracé de Boltzmann.

L'intensité intégrée I de chacune des raies est utilisée après un ajustement gaussien. La Figure 89 montre un exemple typique d'un tracé de Boltzmann obtenu. Sur la gamme d'énergie 13,2 – 15,2 eV, les points sont alignés sur une droite dont le coefficient de corrélation est proche de 1 : R^2=0,9902. Il sera par conséquent supposé que la fonction de distribution des états atomiques de l'argon suit la loi de Boltzmann à la température T_{exc}, déduite de la pente de cette même droite.

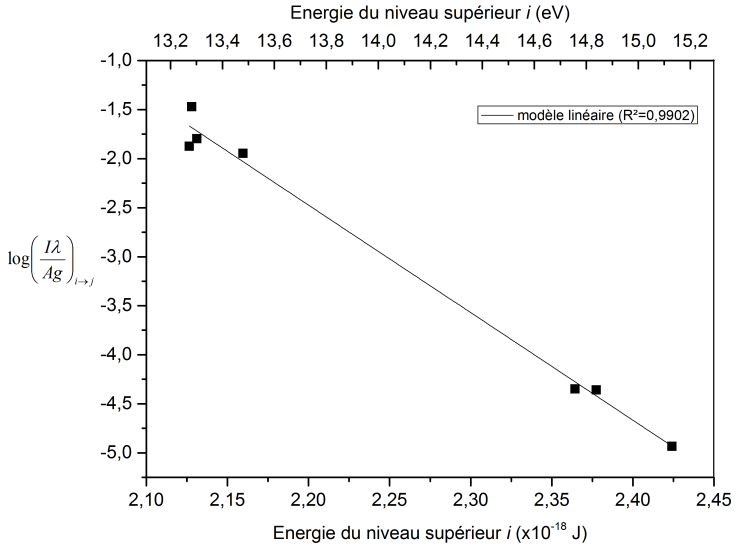


Figure 89 : Exemple d'un tracé de Boltzmann obtenu à z=4 mm à partir des raies d'argon dans les conditions de référence sans précurseur : D_{Ar}=18 slpm et P_i=370 W.

Cette méthode est alors appliquée pour 6 coordonnées différentes : z=2, 5, 8, 10, 13 et 15 mm afin de déterminer la température d'excitation pour chacune de ces zones du plasma. La Figure 90 montre l'évolution de la température d'excitation le long de la décharge. Les barres d'erreur ont été déduites d'après les coefficients de corrélation des droites obtenues. Ainsi, pour z=15 mm une plus forte dispersion des points a inévitablement induit une plus large erreur que pour les autres points. Cela peut s'expliquer soit par le faible rapport signal sur bruit sur les spectres obtenus à cette distance (ce qui n'a pas permis une suffisamment bonne exploitation des résultats), ou, d'un point de vue physique, à un écart réel par rapport à la distribution de Boltzmann à cette distance. Entre z=2 mm et z=10 mm, T_{exc} a tendance à augmenter légèrement : de 6400 K à 6700 K environ. Puis plus haut dans la décharge la température d'excitation diminue rapidement : de 6700 K à 5500 K entre z=10 mm et z=15 mm.

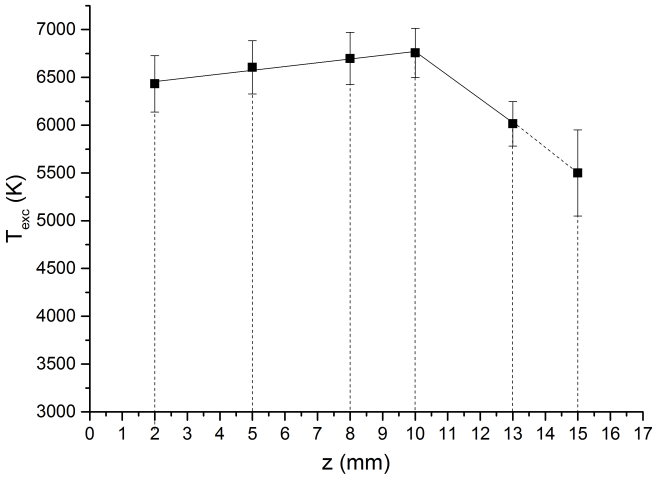


Figure 90 : Température d'excitation en fonction de z, d'après la méthode du tracé de Boltzmann.

Ces résultats peuvent être discutés en s'appuyant sur la photographie de la décharge prise dans ces conditions, présentée Figure 85. La région baptisée dans le chapitre précédent « dard » ou zone ionisante, s'étend jusqu'à environ z=11 mm. Entre z=11 mm et z=16,5 mm, il s'agit du « panache » ou zone de recombinaison. Ainsi, dans la zone ionisante, la température d'excitation a une tendance très légère à l'augmentation, alors que le long du panache la température chute rapidement. Cette chute de température dans le panache est très probablement liée à la chute de la densité électronique dans cette région.

La Figure 91 met en évidence l'entrainement de l'air ambiant dans le jet plasma par l'évolution des densités relatives des espèces atomiques oxygène et azote le long de la décharge : de z=2 mm à z=15 mm.

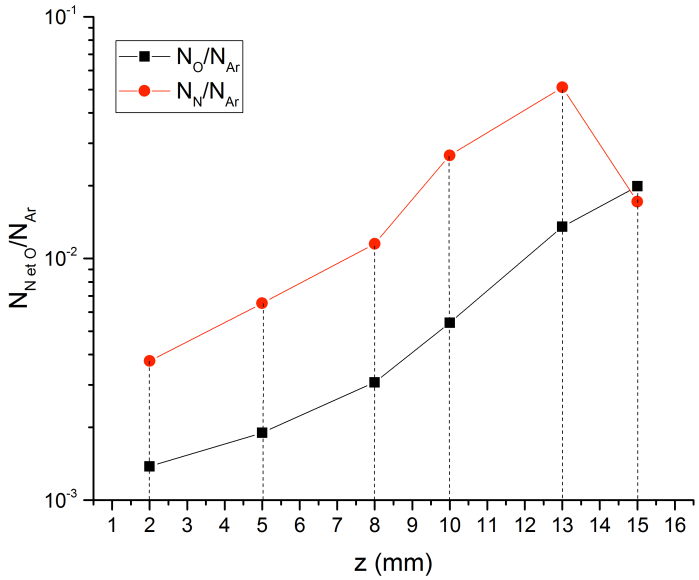


Figure 91 : Rapports de densité des espèces atomiques O et N le long de la décharge (z).

La tendance générale qui se dégage de ces courbes est l'augmentation de la densité des espèces O et N au fil de l'écoulement. Cela avait par ailleurs été estimé pas S.S. Asad dans ses travaux de thèse [191]. Le rapport entre les densités des espèces atomiques O et N à z=2 mm est de l'ordre de 10^{-3} par atome d'argon alors qu'il est multiplié par 10 environ pour z=13 mm, c'est-à-dire dans le panache de la décharge. Si ces rapports de densité pour les deux espèces suivent la même évolution entre z=2 mm et 13 mm, pour z>13 mm, en revanche, leur comportement diffère. Une chute de densité est observée pour l'espèce atomique N (divisée par un facteur 5 environ) tandis que la densité de l'espèce O continue à augmenter, bien que très légèrement (multipliée par un facteur 1,5 environ). Cette tendance peut s'expliquer par la réaction de recombinaison exothermique :

$$N + N \rightarrow N \equiv N \qquad \text{(R. 14)}$$

probablement plus favorisée que la réaction de recombinaison :

$$O + O \rightarrow O = O \qquad \text{(R. 15)}$$

compte tenu de la différence d'énergie de liaison entre ces molécules diatomiques : 9,8 eV pour N≡N, contre 5,1 eV pour O=O.

Ainsi donc, pour z>13 mm les réactions de recombinaison sont initiées, ralentissant la hausse de la concentration en oxygène atomique dans le plasma et réduisant considérablement celle en azote atomique.

4.3.2. Injection de TTIP

Dans un premier temps, il est important de préciser que, conformément à ce que reportait S.S. Asad dans ses travaux de thèse, nous avons vérifié que l'ajout du précurseur n'a pas d'influence notable sur la température d'excitation du plasma [191]. De plus, afin de vérifier si la fonction de distribution des états atomiques du titane suivait également la loi de Boltzmann, un tracé de Boltzmann a été réalisé en utilisant des raies du titane Ti^*. Les raies utilisées et leurs caractéristiques sont compilées dans le Tableau 14.

λ_{ij} (nm)	$A_{ij}.g_i$ (x10^7 s^{-1})	E_i (eV)	Transition
466,76	2,26	2,6766	$3d^24s^2 \leftarrow 3d^2(^3F)4s4p(^3P)$
482,04	10,4	4,0738	$3d^24s^2 \leftarrow 3d^2(^1D)4s4p(^1P)$
484,09	8,80	3,4600	$3d^24s^2 \leftarrow 3d^2(^1D)4s4p(^1P)$
485,60	78	4,8081	$3d^3(^2H)4s \leftarrow 3d^3(^2H)4p$
517,37	2,12	2,3957	$3d^24s^2 \leftarrow 3d^2(^3F)4s4p(^3P)$
535,11	24,0	5,0942	$3d^2(^3F)4s4p(^3P) \leftarrow 3d^24s(^2F)5s$
594,18	0,57	3,1390	$3d^24s^2 \leftarrow 3d^3(^4F)4p$

Tableau 17 : Transitions du titane atomique (Ti^*) utillisées pour le tracé de Boltzmann

La Figure 92 montre le tracé de Boltzmann obtenu avec les transitions du titane atomiques choisies.

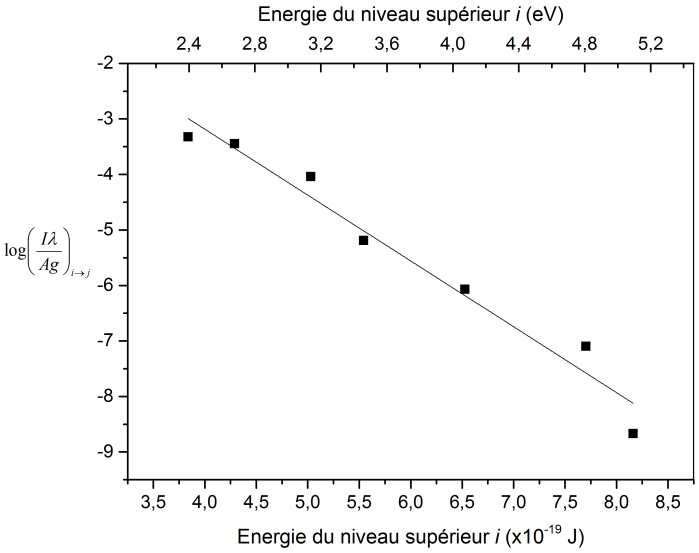


Figure 92 : Tracé de Boltzmann obtenu à z=2 mm à partir des raies de titane atomique dans les conditions de référence avec précurseur : D_{Ar}=18 slpm, $D_{Ar(TTIP)}$=1,0 slpm et P_i=370 W.

Comme pour l'argon, les points alignés suggèrent que la loi de distribution des populations des niveaux du titane suit la loi de Boltzmann. En outre, la température déduite de ce tracé est de $6100^{\pm 300}$ K. Cette température est voisine de celle déduite pour l'argon à z=2 mm, à savoir 6400 K. Il sera par conséquent considéré, que, pour toute mesure, tous les atomes pourront être décrits par une seule température T_{exc}, déterminée par la méthode du tracé de Boltzmann à l'aide des transitions de l'argon atomique.

Dans cette section les rapports de densité du titane atomique seront calculés à partir des transitions présentées dans le Tableau 18.

Espèce	**λ_{ij} (nm)**	**$A_{ij}.g_i$ (x10^7 s^{-1})**	**E_i (eV)**	**Transition**
Ar^*	603,21	2,21	15,1305	$(^2P_{3/2})4p \leftarrow (^2P_{3/2})5d$
Ti^*	466,76	2,26	2,6766	$3d^24s^2 \leftarrow 3d^2(^3F)4s4p(^3P)$

Tableau 18 : Transitions sélectionnées pour l'évaluation des rapports de densité du titane atomique dans le plasma (Ar+TTIP).

La Figure 93 montre l'évolution de la densité de titane par rapport à celle de l'argon, en fonction de z. Le graphe montre tout d'abord que dans la zone ionisante du plasma (jusqu'à 10 mm environ) la densité relative du titane est de l'ordre de 10^{-9}. Cette valeur relativement faible peut être comparée à la valeur de la densité relative d'oxygène atomique discutée auparavant, qui est de l'ordre de 10^{-3}. Cela montre donc, comme attendu, que le titane est bien le réactif limitant dans la réaction de dépôt.

Dès lors, l'ordre de grandeur de la densité relative de titane atomique N_{Ti}/N_{Ar} déterminée peut être discutée.

Le débit molaire maximal de TTIP ($D_{TTIP,m}$) peut être estimé (grâce à l'équation Eq. 15 du chapitre 2, p. 60). En effectuant le calcul pour un débit d'argon porteur de TTIP de **1,0 slpm**, une valeur $\mathbf{D_{TTIP,m}=1,3\cdot10^{-5}}$ **mol/min** est obtenue. Le débit total d'argon, quant à lui, est de **19 slpm**, soit un débit molaire $\mathbf{D_{Ar,m}=0,83}$ **mol/min**. En supposant les molécules de TTIP complètement fragmentées, la densité maximale N_{Ti}/N_{Ar} dans le plasma serait donc d'environ $\mathbf{1,6\cdot10^{-5}}$, valeur largement supérieure à celle déterminée (de l'ordre de 10^{-9}). En première approche, cela s'explique par le fait que le gaz porteur de TTIP n'est vraisemblablement pas saturé en précurseur à la sortie du réservoir ; nous proposons par conséquent d'estimer le débit molaire de précurseur. Au vu des résultats précédents, les hypothèses réalistes suivantes seront considérées :

- l'ensemble du précurseur injecté contribue à la croissance de la couche,
- la surface totale recouverte est de 15 x 15 mm^2,
- l'épaisseur moyenne est de 250 nm, en 2 min de dépôt.
- le taux volumique de porosité est de 10%,
- la masse volumique de TiO_2 est prise égale à 4,2 g/cm^3 et sa masse molaire à 80 g/mol.

Par conséquent la quantité de matière de TiO_2 déposée *en 2 minutes* est : **$2{,}7 \cdot 10^{-9}$ mol**. Cela nécessiterait par conséquent un débit molaire de titane (donc un débit molaire de TTIP) de **$1{,}3 \cdot 10^{-9}$ mol/min**. En considérant que la molécule est totalement fragmentée, un rapport de densité de titane par rapport à l'argon avoisinerait **$1{,}6 \cdot 10^{-9}$**. Cet ordre de grandeur du rapport N_{Ti}/N_{Ar} est donc bien en accord avec celui déduit des mesures par spectroscopie d'émission optique. Finalement, bien que nous n'ayons pas pris en compte la densité du titane ionisé ou la formation de poudre dans nos estimations, cette méthode paraît fiable pour estimer les densités relatives d'espèces atomiques comme le titane. Il semblerait en outre, d'après cette estimation que le précurseur soit complètement fragmenté dans la décharge. Cela montre également que la quantité de précurseur réellement injectée dans le plasma n'est pas celle attendue, c'est-à-dire que le gaz porteur est loin d'être saturé en TTIP.

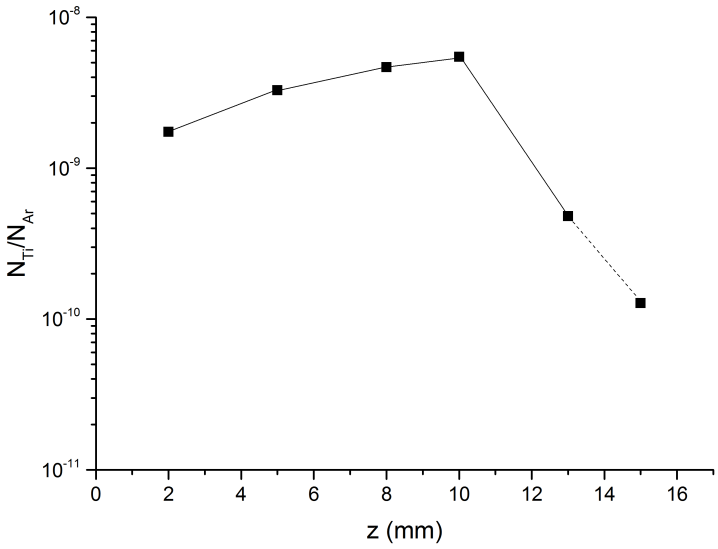


Figure 93 : Rapports de densité du titane sur celle de l'argon le long de la décharge (z).

De plus, la Figure 93 montre que le rapport de densités N_{Ti}/N_{Ar}, augmente d'un facteur 3 environ dans la zone ionisante (entre z=2 mm et z= 10 mm). Par conséquent, cette tendance pourrait être interprétée par le fait que la molécule de TTIP est progressivement décomposée dans le dard de la décharge.

Pour z>10 mm en revanche, la densité relative de titane évolue significativement à la baisse : celle-ci est divisée par un facteur de 15 environ entre z=10 mm et z=15 mm pour atteindre la valeur de 10^{-10} à z=15 mm. Cela semble donc montrer que le titane atomique réagit très facilement, dès z=10 mm. Comme à cette distance la concentration relative en oxygène est très forte (# 5.10^{-3}), il est fortement probable que la diminution de Ti dans la décharge pour z>10 mm soit liée à la nucléation de TiO_2 en phase homogène. Cette interprétation est corroborée par le fait que, dans la première partie de ce chapitre, il a été

montré que les poudres de TiO_2 se forment très facilement dans ce type de plasma, *a fortiori* dans les régions éloignées de la sortie de buse.

Afin de déterminer des profils de densité résolus radialement, la température d'excitation a été résolue selon les cordes de coordonnée y de la « tranche » de plasma analysée. La méthode appliquée ici est toujours celle du tracé de Boltzmann en utilisant les transitions de l'argon atomique. Comme expliqué dans le chapitre 2, un binnage de la cible de détection CCD en pistes de 10 lignes a été effectué. En définitive, vus la taille des pixels de la cible CCD, le grossissement du montage optique et le binnage de la CCD, il serait possible d'obtenir une mesure de température tous les 110 µm. Toutefois, dans la pratique, seule une piste sur deux a été traitée, conduisant à une mesure de température tous les 220 µm.

La Figure 94 montre ainsi l'évolution de T_{exc} radialement pour deux distances : (a) z=2 mm et (b) z=10 mm.

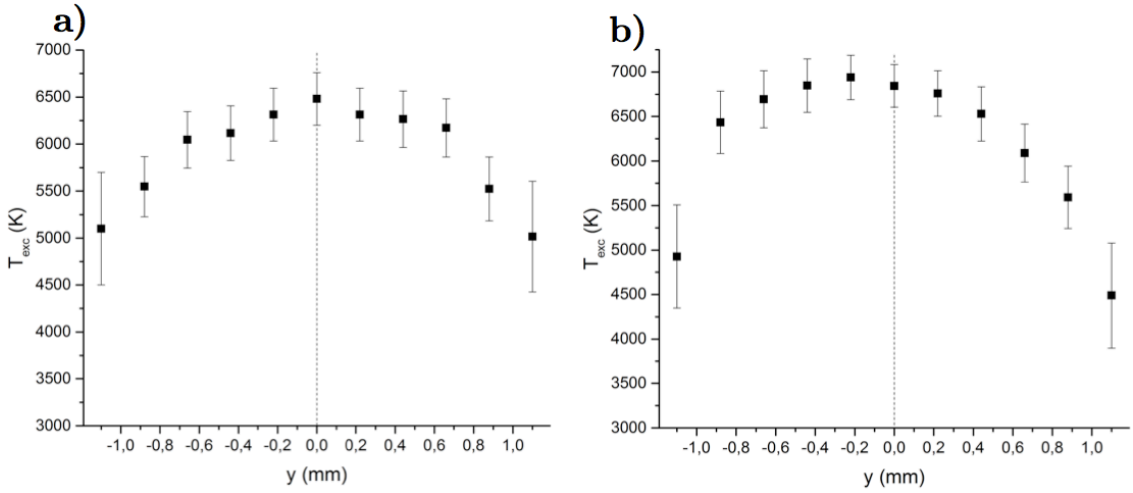


Figure 94 : Évolution radiale de la température d'excitation : a) z=2 mm, b) z=10 mm.

Les profils de température obtenus sont relativement symétriques, en forme de « cloche » où le maximum est relativement bien centré dans l'axe de la décharge (y=0). La température varie entre 5000 K (y=±1,1 mm) et 6500 K pour z=2 mm et 6800 K pour z=10 mm (y=0 mm). Compte tenu de l'erreur commise lors du traitement des données et du calcul de T_{exc} pour y=1,1 mm, ce point ne sera pas pris en compte par la suite. En effet, sur les bords de la décharge, la loi de distribution de Boltzmann se vérifie de moins en moins bien à cause, sans doute, des forts gradients qui existent dans cette zone de la décharge. La comparaison des *maxima* des deux profils obtenus à z=2 mm et z= 10 mm sont en accord avec les résultats précédents (Figure 90), qui ont montré que la température est plus élevée à z=10 mm qu'à z= 2 mm.

La Figure 95 met en évidence les profils de densité radiaux des espèces O et N à la distance z=10 mm.

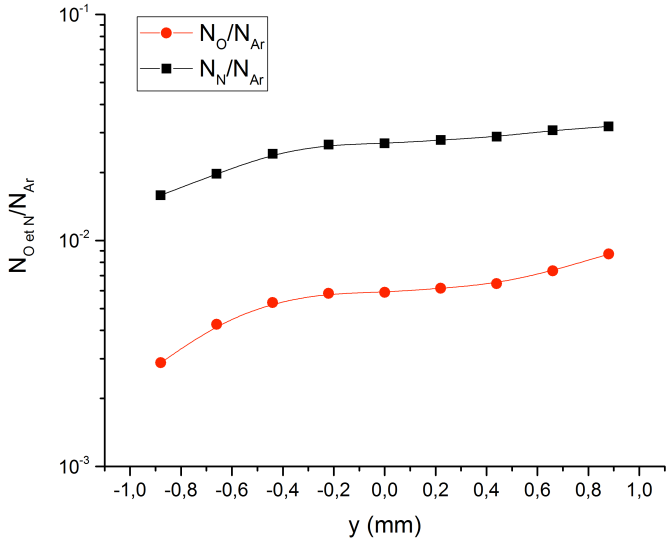


Figure 95 : Profils radiaux des densités relatives des espèces atomiques O et N par rapport à Ar à z=10 mm.

Tout d'abord, les valeurs des rapports de densités sont comparables à celles obtenues précédemment, lorsque la « tranche » du jet était analysée de manière globale à cette même distance : environ $5{\cdot}10^{-3}$ pour O et $1{,}5{\cdot}10^{-2}$ pour N. L'allure du profil, en forme de vague, plus marquée pour l'oxygène que pour l'azote semble mettre en évidence une très légère dissymétrie dans la pénétration de l'air dans le plasma. Ceci étant, cela démontre tout de même une bonne répartition de ces éléments au sein de la décharge.

La Figure 96 montre les profils radiaux de densité relative du titane atomique dans la décharge à z=2 mm (a) et z= 10 mm (b). Si le mélange de l'azote et de l'oxygène est relativement homogène radialement (Figure 95), ce n'est pas le cas pour le titane. En effet, l'allure des profils de densité associés, en forme de parabole dont le maximum est centré sur l'axe de la décharge, suggère que la très grande majorité des atomes de titane est confinée dans les premiers dixièmes de millimètres autour de l'axe central du jet. Concernant l'ordre de grandeur des densités relatives obtenues, celles-ci sont en accord avec celles présentées plus haut pour les deux distances, Figure 93. Il semble en effet que les valeurs de densité obtenues précédemment sur l'ensemble de la « tranche » de plasma résulteraient d'une moyenne des densités résolues radialement. La moyenne des densités N_{Ti}/N_{Ar} obtenue ici pour z=2 mm est de $2{,}5{\cdot}10^{-9}$, à comparer avec $1{,}8{\cdot}10^{-9}$ lors de l'étude précédente. Pour z=10 mm la moyenne des densités résolues radialement est $8{,}1{\cdot}10^{-9}$, à comparer avec la valeur $6{,}0{\cdot}10^{-9}$ obtenue lorsque toutes les lignes sont binnées.

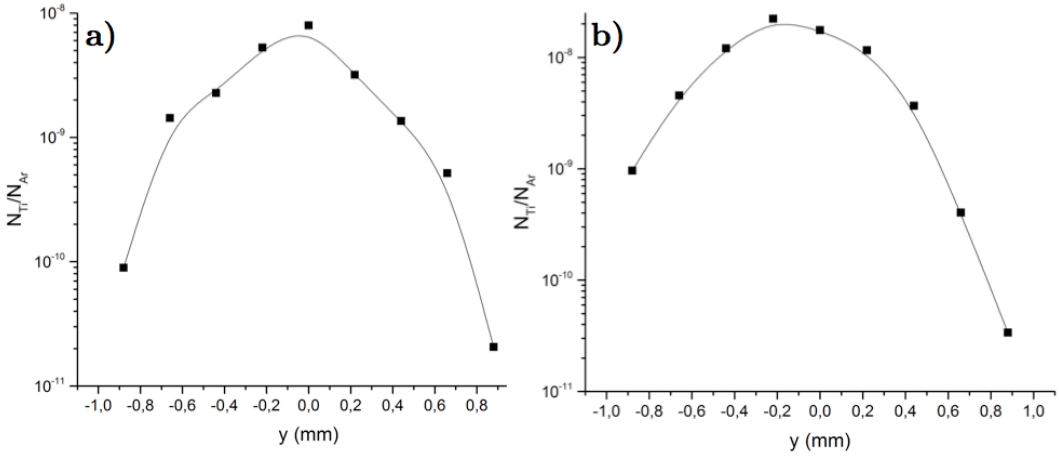


Figure 96 : Profils radiaux de densité du titane atomique à la distance a) z=2 mm et b) z=10 mm.

L'allure des profils obtenus pourrait, dans une certaine mesure, valider l'hypothèse du double mécanisme de croissance de la couche exposé dans le paragraphe § 3.5 (p. 136) de ce chapitre. À savoir que les métastables de titane sont majoritairement confinés dans la zone centrale de la décharge pour pouvoir donner lieu à un dépôt par réaction de surface. Le fait que les bords du plasma soient si peu peuplés en titane atomique est peut-être la conséquence de la nucléation de particules dans cette zone, où siègent de forts gradients de température.

4.4. Bilan des mesures par spectroscopie d'émission optique

Dans un premier temps, cette partie a permis l'identification au moins partielle des espèces présentes dans la décharge. De manière évidente, un très grand nombre de raies est attribué à l'argon. Cependant, même à la base de la décharge (z=2 mm), les espèces provenant de l'air ambiant sont détectées. Parmi elles, les espèces diatomiques N_2, N_2^+, ainsi que N^* et O^* atomiques. La densité relative de ces dernières augmente significativement le long de la décharge, suggérant ainsi que l'engouffrement de l'air ambiant dans le jet s'intensifie de la base vers le panache. Dans le panache justement, la chute de densité de N^* semble traduire les réactions de recombinaison qui ont lieu, à partir de z=13 mm. Les analyses radiales montrent qu'à z=10 mm, ces espèces atomiques sont réparties de manière relativement homogène dans la décharge.

Lorsque le précurseur est injecté, d'autres raies et bandes moléculaires apparaissent. Les bandes moléculaires sont attribuées à des espèces diatomiques carbonées CN, C_2, voire CH et les raies traduisent la présence Ti^* et Ti^+. Le dosage semi-quantitatif de l'espèce Ti atomique a été effectué et montre que sa densité augmente légèrement le long de la décharge suggérant une fragmentation progressive du précurseur. La décroissance brutale dès z=10 mm semble mettre en évidence sa recombinaison par le biais, très probablement, de réactions d'oxydation menant à la nucléation de particules de TiO_2 « en vol ». Cela est en accord avec

l'étude menée dans la première partie de ce chapitre, dans laquelle la formation de poudre de TiO_2 a été mise en évidence à mesure que la distance torche – substrat augmentait. En outre, l'évolution radiale de la densité relative de Ti montre que cette espèce n'est pas répartie uniformément dans la décharge mais préférentiellement au centre de la décharge. Il est par conséquent probable qu'en bordure de plasma, de la même manière que dans le panache, Ti se recombine pour *in fine* former des particules solides de TiO_2. Enfin, les ordres de grandeur des densités relatives du titane obtenues suggèrent que la quantité de précurseur acheminée n'est pas celle attendue, c'est-à-dire en supposant que l'argon porteur est, en sortie de bulleur, saturé en TTIP.

5. Conclusion du chapitre 3

Trois parties distinctes constituaient ce troisième chapitre.

La première fut consacrée à l'évaluation de l'influence des paramètres de dépôt sur les caractéristiques physiques du dépôt, à savoir sa morphologie et sa nature structurale. Toutefois, ce système PECVD ayant une grande propension à former des poudres par réactions en phase homogène, l'impact des paramètres de dépôt sur l'ampleur de ce phénomène a fait l'objet d'une étude préalable. La priorité de cette investigation liminaire est justifiée par le fait que la formation de poudres en phase plasma s'effectue au détriment de la croissance de la couche. De plus, les défauts induits par ces poudres sur la couche provoquent inévitablement une chute de l'adhérence du dépôt. Dans cette première partie, il a été montré qu'à la fois la distance torche – substrat et le débit de TTIP constituent les deux paramètres ayant une influence significative sur la formation de poudres. Premièrement, plus la distance augmente, plus la nature du dépôt est « poudreuse ». La morphologie des dépôts est donc fortement influencée par le dépôt de poudres sous forme d'agglomérats, à mesure que la distance augmente. Cela s'explique par l'augmentation du temps de résidence dans la décharge des espèces réactives. Deuxièmement, plus le débit de précurseur augmente, plus le milieu réactif est saturé en TTIP et donc, plus la formation de poudres est favorisée. Il a également été montré que pour une distance torche – substrat donnée (d=10 mm), la diminution de la puissance micro-onde conduit à l'obtention d'une couche à morphologie colonnaire, nanostructurée et assez poreuse du fait des nombreux vides intercolonnaires. Par opposition, pour des puissances plus élevées, des microstructures plus denses sont obtenues. D'autre part, la nature structurale des couches dépend principalement de la puissance micro-onde (P_i) et de la distance torche – substrat. Si à d=10 mm et P_i=370 W la structure de la couche se caractérise par la présence d'une phase anatase et, dans une moindre mesure de rutile, lorsque d augmente celle-ci devient davantage amorphe. En revanche, lorsque P_i augmente, la phase rutile devient peu à peu prépondérante devant l'anatase ; des effets thermiques sont supposés expliquer cette tendance.

Au final, cette première partie a permis de définir les paramètres de dépôt *a priori* les plus en adéquation avec l'application finale visée, c'est-à-dire la photocatalyse. En effet dans les conditions opératoires telles que : d=10 mm, P_i=370 W, D_{Ar}=18 slpm, $D_{Ar(TTIP)}$=1,0 slpm, les couches obtenues ont une morphologie colonnaire et poreuse et sont de nature cristalline (anatase).

La deuxième partie de ce chapitre a été dédiée à la caractérisation et l'étude de la croissance des couches de TiO_2 obtenues dans les conditions optimisées. Premièrement, il a été mis en évidence que les couches obtenues en mode statique possèdent des inhomogénéités radiales (quasi-centrosymmétriques), tant d'un point de vue microstructural que structural. En effet, deux zones peuvent être distinguées dans ces conditions : une zone centrale d'environ 800 µm de rayon et une zone périphérique comprenant le reste de la surface recouverte. Au centre de la couche, sa morphologie est de type colonnaire. Les colonnes sont facettées et monocristallines, de structure anatase principalement. Des cristallites nanométriques sont également détectées et il semblerait qu'elles prennent naissance à la base de la couche, à l'interface couche/substrat lors des premiers instants de la croissance. Dans la zone périphérique en revanche, la microstructure est différente et suggère l'agglomération de nanoparticules de TiO_2. Celles-ci s'agencent de manière à former des colonnes cohésives spiciformes et majoritairement amorphes bien que quelques cristallites de structure anatase peuvent compléter l'édifice. Ces résultats suggèrent par conséquent qu'en mode statique, deux mécanismes de dépôt aient lieu. Le premier, dans la zone centrale, résulterait de manière classique en (PE)CVD de réactions de surface à partir des métastables originaires du précurseur produits au sein de la décharge. Dans la zone périphérique en revanche, le dépôt se formerait préférentiellement par l'agglomération de nanoparticules préalablement formées dans le plasma. Enfin, cette partie est conclue par la mise en œuvre d'un dépôt en mode dynamique. Pour ce faire, les paramètres cinématiques et le débit de précurseur ont été optimisés de façon à obtenir un dépôt adhérent (*i.e.* le moins « poudreux » possible) et relativement homogène en épaisseur.

La troisième et dernière partie de ce chapitre visait à étudier les caractéristiques de la décharge par spectroscopie d'émission optique. Une première approche qualitative a permis de déterminer la nature des espèces émissives présentes dans le plasma. En particulier, la présence des espèces O^*, N^*, Ti^* et Ti^+ met en évidence la forte réactivité de la décharge et la très bonne efficacité de décomposition des molécules de précurseur, ainsi que celles présentes dans l'air ambiant (N_2 et O_2). Les espèces diatomiques radicalaires C_2 et CN résultant de la fragmentation du précurseur en sont également la preuve.

La seconde approche, davantage quantitative, avait pour objectif le dosage relatif (par rapport à l'argon atomique) des espèces atomiques provenant de l'air ambiant (O^* et N^*) et

injectées (Ti^*). Les mesures ont été résolues spatialement selon l'axe de la décharge (en z) et radialement (en y). Au final, il a été montré que les espèces O^* et N^* sont présentes en grande quantité (de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-2} par atome d'argon) et sont radialement très bien réparties. L'augmentation de la densité de ces espèces atomiques axialement met clairement en évidence l'incorporation progressive de l'air dans la décharge. Dans la région du panache cependant (z#13 mm), la diminution de densité de l'azote semble mettre en évidence sa recombinaison. L'espèce Ti^*, quant à elle, est présente en quantité beaucoup plus négligeable, de l'ordre de 10^{-9} à 10^{-8} par atome d'Ar. Cela semble de plus cohérent avec la quantité de TTIP injectée estimée. Alors qu'entre z=2 mm et 10 mm la densité relative de Ti^* augmente légèrement, une diminution brutale s'amorce dès z=10 mm. Il est alors très probable que cela traduise les recombinaisons de Ti sous forme de réactions d'oxydation menant à la nucléation de particules solides de TiO_2 « en vol », en accord avec les résultats de la première partie. D'autre part, les analyses radiales montrent que la répartition du titane atomique n'est pas homogène dans la décharge. Ti^* est en effet préférentiellement localisé dans sa zone centrale, autour de l'axe du jet, alors que dans sa périphérie Ti^* n'est présent qu'en quantité négligeable.

Après avoir optimisé la TIA pour le dépôt de dioxyde de titane en couche mince, le chapitre suivant sera consacré à la synthèse de couches mixtes TiO_2/SiO_2.

Chapitre 4 : Croissance de couches mixtes TiO_2/SiO_2 et propriétés photocatalytiques

1. Introduction

Dans le premier chapitre, nous avons évoqué le fait que l'adjonction de SiO_2 à du dioxyde de titane cristallisé (en anatase, préférentiellement) pouvait, dans certains cas, améliorer les propriétés photocatalytiques du matériau. Bien qu'*a priori* l'amélioration des propriétés photocatalytique ne soit effective que pour des faibles ratios de silice, ce chapitre vise en outre à montrer que ce dispositif peut aussi être une alternative pour la synthèse de couches minces mixtes TiO_2/SiO_2 par rapport aux procédés traditionnels (notamment sol-gel) et que celles-ci puissent donc être appliquées à d'autre domaines, comme l'optique. Par conséquent, de manière plus large, sur une gamme de composition étendue, l'influence de l'ajout de silice sur la morphologie, la structure et l'architecture des dépôts sera discutée. Concernant ce dernier point, les connaissances acquises lors du précédent chapitre sur le procédé et les mécanismes de dépôt seront d'une aide précieuse dans ce deuxième volet de nos travaux. Les paramètres de dépôt en termes de puissance micro-onde incidente (370 W), débit d'argon plasmagène (18 slpm) et distance torche – substrat (10 mm) seront identiques aux conditions de référence établies auparavant. Toutefois, la possibilité de dépôt à une distance torche – substrat plus élevée (30 mm) sera explorée et les avantages éventuels liés à cette condition de dépôt seront abordés. Enfin, la spectroscopie d'émission optique sera, là aussi, utilisée comme outil de métrologie appliqué à la synthèse des couches mixtes TiO_2/SiO_2.

2. Croissance de couches mixtes TiO_2/SiO_2

2.1. Échantillonnage

Dans le but d'élaborer des couches d'oxyde mixtes comportant des ratios Si/Ti variables, il est nécessaire d'agir sur le débit d'argon porteur des deux précurseurs : TTIP et HMDSO. Dans un premier temps, les débits d'argon porteur des précurseurs pour l'obtention des deux couches d'oxyde simples : 100% d'oxyde de titane d'une part et 100% d'oxyde de silicium d'autre part, ont été définies. Un débit de 1,0 slpm pour TTIP et 18 sccm pour HMDSO ont été choisis. Si la valeur de débit concernant le TTIP correspond aux conditions de référence définies dans le chapitre précédent, la valeur de 18 sccm pour HMDSO correspond à un débit molaire *a priori* comparable à celui de TTIP dans les conditions de référence. En effet, pour rappel, dans les conditions de température des réservoirs bulleurs, les pressions de vapeur saturante de TTIP et HMDSO sont 0,29 Pa et 2080 Pa, respectivement.

Le Tableau 19 récapitule les conditions d'obtention des couches mixtes. Les ratios molaires des précurseurs attendus dans la phase gaz (R_{HMDSO}, R_{TTIP}) sont contrôlés en agissant sur le débit d'argon porteur de chacun des deux précurseurs :

$$R_{HMDSO} = \frac{D_{HMDSO,m}}{D_{HMDSO,m} + D_{TTIP,m}} \times 100\ (\%) \qquad \text{(Eq 37)}$$

où $D_{HMDSO,m}$ et $D_{TTIP,m}$ sont respectivement les débits molaires de HMDSO et TTIP. Soit :

$$R_{HMDSO} = \frac{P_{sat,HMDSO}\ D_{Ar(HMDSO)}}{P_{sat,HMDSO}\ D_{Ar(HMDSO)} + P_{sat,TTIP}\ D_{Ar(TTIP)}} \times 100\ (\%) \qquad \text{(Eq 38)}$$

où P_{sat} est la pression de vapeur saturante des précurseurs à la température du réservoir. Pour rappel, les réservoirs bulleurs de TTIP et HMDSO sont respectivement thermostatés à 35°C et 7°C. Les débits d'argon porteur ont été choisis de manière à assurer *a priori* un débit molaire de précurseur total (HMDSO+TTIP) constant. Au final, compte tenu de la formule des molécules HMDSO et TTIP (*cf.* Figure 27, p.60), le ratio prévu de Si dans la phase gaz est donc calculé selon :

$$R_{Si} = \frac{2\ R_{HMDSO}}{2\ R_{HMDSO} + R_{TTIP}} \times 100\ (\%) \qquad \text{(Eq 39)}$$

Dans cette étude, le débit d'argon plasmagène est de 18 slpm et la puissance micro-onde incidente de 370 W. Dans tout ce qui suivra, les échantillons mixtes seront identifiés par le ratio prévu dans la phase gaz : R_{Si}. Il est toutefois important de garder à l'esprit, qu'*a priori* ce ratio ne définit pas la composition finale du dépôt mixte. Dans les sections qui suivent, une partie sera donc consacrée à la détermination de la composition chimique élémentaire des dépôts, en fonction de R_{Si}.

$D_{Ar(TTIP)}$ (sccm)	$D_{Ar(HMDSO)}$ (sccm)	R_{TTIP} (%)	R_{HMDSO} (%)	R_{Ti} (%)	R_{Si} (%) (nomenclature)
1000	0	100	0	100	**0**
900	2	90	10	82	**18**
740	5	75	25	60	**40**
600	8	60	40	43	**57**
500	10	50	50	33	**67**
400	11	40	60	25	**75**
240	14	25	75	14	**86**
0	18	0	100	0	**100**

Tableau 19 : Conditions d'obtention des couches mixtes TiO_2/SiO_2. P_i=370 W, D_{Ar}=18 slpm. R désigne les ratios molaires des précurseurs (TTIP, HMDSO) et des éléments Ti et Si attendus dans la phase gaz en fonction du débit d'argon porteur de chaque précurseur ($D_{Ar(X)}$).

2.2. Couches mixtes de TiO_2/SiO_2 obtenues à la distance torche – substrat d=10 mm

Les dépôts d'oxydes mixtes ont été réalisés dans les conditions de référence et il sera possible à tout moment de se référer au Tableau 19 pour les détails concernant les débits des précurseurs. Par souci de concision, les caractéristiques des dépôts réalisés ne seront pas forcément toutes reportées ici.

2.2.1. Morphologie des dépôts

La Figure 97 met en évidence la surface des couches réalisées pour R_{Si} croissant et la Figure 98 montre leur section transverse. Avant tout, il est important de noter que tous les dépôts sont des couches adhérentes. De plus, le ratio des deux précurseurs TTIP et HMDSO influe considérablement sur la morphologie des dépôts. La couche contenant 100 % d'oxyde de titane (Figure 97a) est celle de référence, caractérisée dans le chapitre précédent. Lorsque du silicium (HMDSO) est introduit dans le plasma à un ratio R_{Si}=40 %, des grains en forme de « grain de riz » en surface sont visibles (Figure 97b). Cette morphologie rappelle celle de la couche contenant 100 % de TiO_2. Ceci étant, pour R_{Si}=40 %, la couche est clairement plus dense et par conséquent assez peu poreuse (Figure 98b). Ces observations semblent donc suggérer que des grains soient emprisonnés dans une matrice dont la nature resterait à définir. Cependant, il est probable que les grains soient du dioxyde de titane – vu leur morphologie – et que cette matrice soit constituée d'oxyde de silicium. À mesure que le ratio en silicium augmente, la microstructure de la couche devient davantage homogène et sa surface fait apparaître çà et là des grains à morphologie globulaire, d'une centaine de nm de diamètre (R_{Si}=67 %, Figure 97c). Pour de forts ratios, R_{Si}=87% en particulier, la microstructure des couches revêt un morphotype « chou-fleur » (Figure 97d, Figure 98d). Les couches contenant 100 % d'oxyde de silicium sont quant à elles très denses (Figure 98e)

et la morphologie de la surface s'apparente également à un type « chou-fleur » bien que développant visiblement une surface spécifique plus faible que pour R_{Si}=87 %.

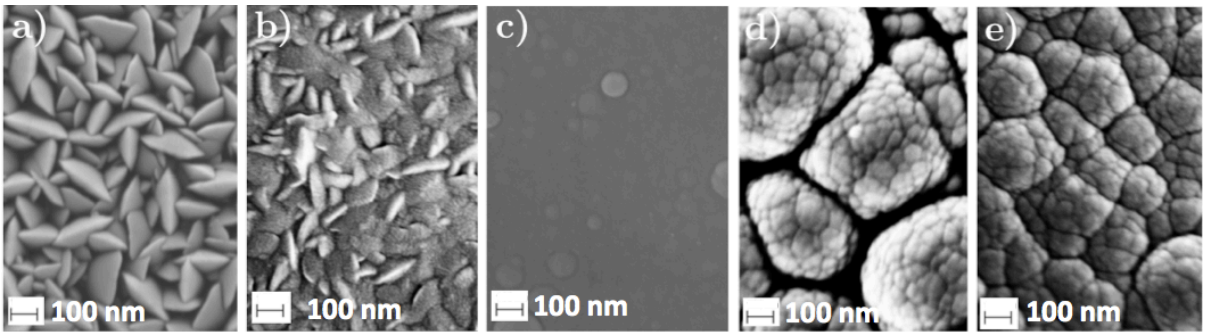


Figure 97 : Micrographies MEB-FEG de la surface des dépôts mixtes obtenus à d=10 mm pour différents ratios R_{Si} (zone centrale). a) R_{Si}=0%, b) R_{Si}=40%, c) R_{Si}=67%, d) R_{Si}=87%, e) R_{Si}=100%.

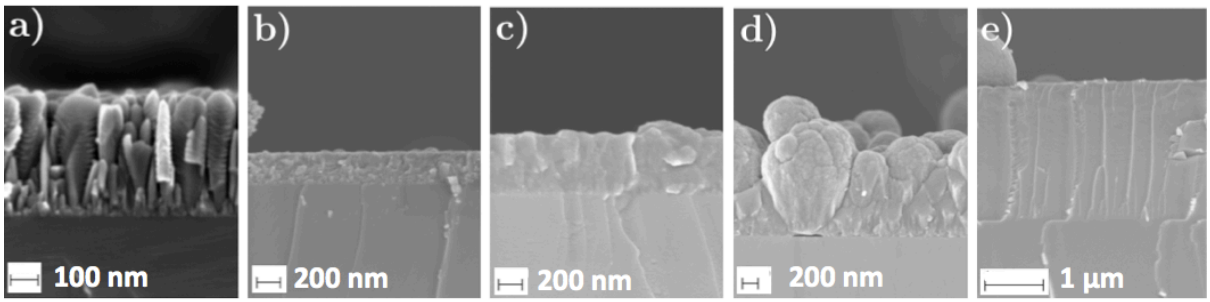


Figure 98 : Micrographies MEB-FEG de la section transverse des dépôts mixtes obtenus à d=10 mm pour différents ratios R_{Si} (zone centrale). a) R_{Si}=0%, b) R_{Si}=40%, c) R_{Si}=67%, d) R_{Si}=87%, e) R_{Si}=100%.

2.2.2. Étude de la nature structurale des couches

Les résultats présentés précédemment montrent donc que le ratio de silicium dans la phase gaz (R_{Si}) influence considérablement la microstructure des couches obtenues. En particulier, pour de faibles R_{Si}, la présence de grains de morphotype « grain de riz » est mise en évidence et semblent noyés dans une matrice. À ce stade, il convient donc d'élucider certains points d'ordre structural. En particulier : comment est architecturée la couche ? S'agit-il d'une structure monophasée ou diphasée (c'est-à-dire composite au sens strict du terme) ? Dans le cas d'un système diphasé, le dioxyde de titane se trouve-t-il sous une forme cristallisée ? Dans cet objectif, des caractérisations par spectroscopie vibrationnelle (Raman et FTIR) et par DRX ont été menées.

2.2.2.1. Cristallinité des couches

Dans un premier temps, des analyses par diffraction des rayons X ont permis d'obtenir des informations structurales générales des couches. La Figure 99 représente les diagrammes de diffraction RX des couches mixtes. Pour R_{Si} compris entre 0 % et 67 %, des pics attribués à l'anatase sont détectés. De fait, il s'agit des réflexions associées aux plans diffractants (101)

et (200). La phase rutile est également présente dans la majorité des échantillons TiO_2/SiO_2, bien que le pic associé à ses plans diffractants (110) soit de très faible intensité. Il est donc d'ores et déjà possible d'affirmer que les couches sont au moins diphasées, caractérisées par une phase anatase et très probablement par une seconde phase d'oxyde de silicium amorphe. À partir de R_{Si}=75 % plus aucune phase cristalline n'est détectée. Cela est très probablement dû au fait que la quantité de titane injectée étant trop faible, la détection du TiO_2 cristallisé s'avère impossible dans les conditions d'acquisition des diffractogrammes.

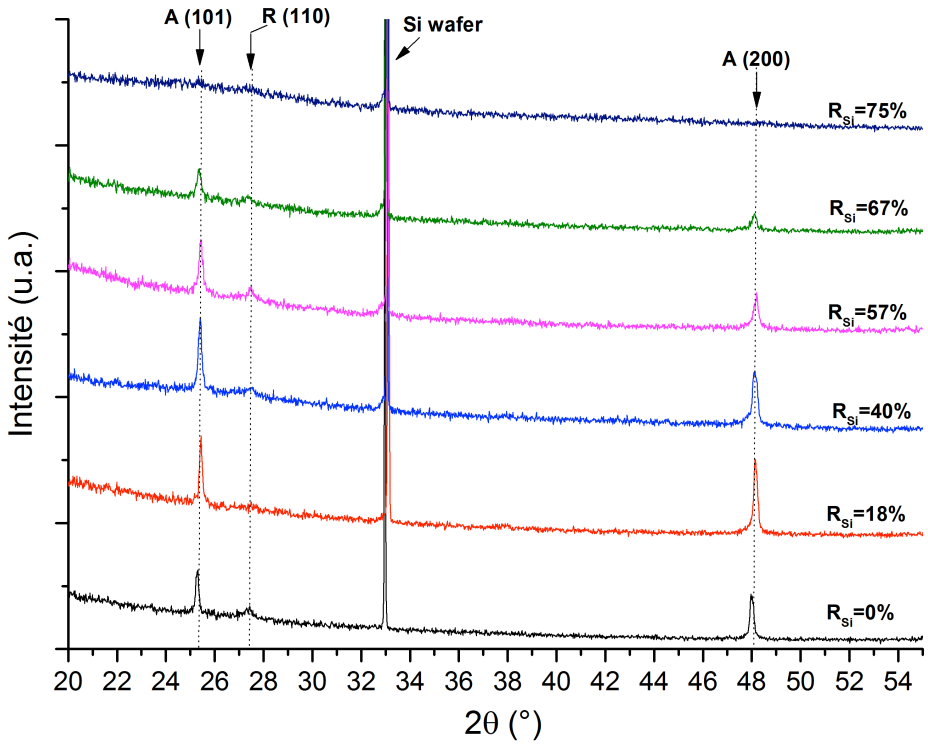


Figure 99 : Diffractogrammes RX des couches mixtes obtenues à d=10 mm pour différents ratios R_{Si} : $0 \leq R_{Si} \leq 75\%$.

À l'instar des couches contenant 100 % de TiO_2 (R_{Si}=0 %), les diffractogrammes des couches obtenues à partir d'un faible R_{Si} mettent en évidence un pic (200) de l'anatase dont l'intensité est au moins égale – sinon supérieure – au pic (101) (R_{Si}=18%, Figure 99). Compte tenu des observations rapportées dans le chapitre 3, il semblerait donc que les grains d'anatase soient orientés préférentiellement pour ces faibles ratios. Cette tendance s'atténue au fur et à mesure que R_{Si} augmente. En effet, le rapport des intensités du pic (200) sur (101) décroît entre R_{Si}=18 % et 67 %.

Les caractérisations par spectroscopie Raman 2D permettent d'appréhender la répartition spatiale des phases cristallines détectées précédemment en DRX. Les cartographies associées présentées Figure 100 montrent la répartition de la phase anatase dans les couches mixtes pour R_{Si}=40 % et 67 %. Dans les conditions d'acquisition employées, pour les ratios R_{Si} plus élevés que 67 %, le signal collecté ne permet pas d'identifier une quelconque phase de TiO_2 cristallisée. D'autre part, la Figure 100 ne fait pas apparaître les cartographies du rutile dans

la mesure où, là aussi, les spectres enregistrés ne permettent pas la détection de cette phase, en accord avec les diffractogrammes RX présentés Figure 99 où la phase rutile semble être présente en bien plus faible quantité que celle d'anatase. Enfin, précisons que dans ces cartographies, ce n'est pas directement l'intensité de la bande de l'anatase à 144 cm^{-1} (I_A) qui est représentée mais son rapport avec l'intensité intégrée de la bande de silicium à 511 cm^{-1} (I_{Si}). L'intensité I_r représentée est donc :

$$I_r = \frac{I_A}{I_{Si}} \qquad \text{(Eq 40)}$$

Cette opération permet de s'affranchir des artefacts de mesure liés aux inhomogénéités radiales en épaisseur des couches, tout en fournissant une information sur la quantité des cristallites d'anatase en présence.

En comparant les deux cartographies, et en prenant en compte les valeurs pleine échelle (0,35 pour R_{Si}=40% et 0,05 pour 67 %), il est clair que la quantité de cristallites d'anatase est plus importante pour le plus faible R_{Si} (=40%). Cela s'explique de manière assez évidente par la plus forte quantité de TTIP injectée pour R_{Si}=40 % (où $D_{Ar(TTIP)}$=740 sccm) que pour R_{Si}=67% (où $D_{Ar(TTIP)}$=500 sccm). Pour les deux échantillons, la région dans laquelle les cristallites sont présentes en quantité non-négligeable est circulaire, de 1600 µm de rayon environ. Cela correspond à la région où l'anatase reste détectable dans les couches de TiO_2 de référence (voir chapitre 3, Figure 70b, p. 122).

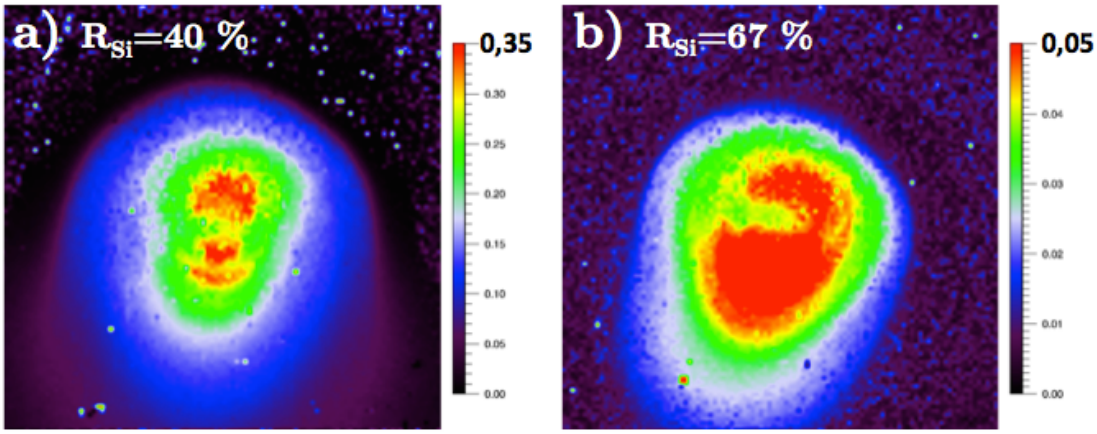


Figure 100 : Cartographies Raman 5x5 mm^2 de deux échantillons mixtes TiO_2/SiO_2 : a) R_{Si}=40% et b) R_{Si}=67%, sur la signature de l'anatase. L'échelle de couleur représente l'intensité de la bande de l'anatase à 144 cm^{-1} normalisée par rapport à celle du silicium.

La dissymétrie centrale des cartographies peut s'expliquer par une interaction plasma-substrat (ou un écoulement du jet sur le substrat) non-homogène. En témoigne la photographie prise du plasma en condition de dépôt où un substrat est positionné à la distance d=10 mm (Figure 101). Cette photographie met clairement en évidence une dissymétrie axiale du jet au voisinage du substrat.

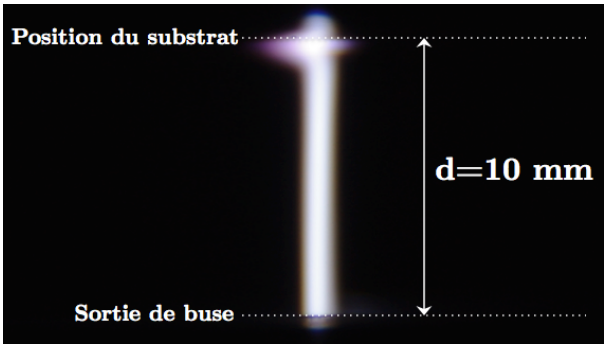


Figure 101 : Photographie de la décharge en condition de dépôt. Le substrat est positionné à une distance d=10 mm de la sortie de buse.

Les variations d'intensité sont en toute logique attribuables aux variations d'épaisseur de la couche, plus épaisse au centre que vers sa périphérie. Il n'est malgré tout pas exclu que la cristallinité des phases de TiO_2 dans les régions excentrées soit plus pauvre qu'au centre du fait des gradients radiaux de température attendus : température plus élevée au centre que vers la périphérie.

2.2.2.2. Liaisons chimiques

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier permet de déterminer la nature des liaisons au sein de la couche. La Figure 102 montre les spectres IR obtenus en fonction du ratio R_{Si}. Dans un souci de clarté, les spectres ont été tronqués entre 1700 et 2700 cm^{-1} dans la mesure où aucune bande n'apparaît de manière significative dans cette gamme de fréquence.

Pour les plus forts ratios R_{Si}, les spectres sont principalement constitués de bandes attribuables au vibrateur Si-O-Si : à 455 cm^{-1}, 810 cm^{-1} et 1070 cm^{-1}, 1175 cm^{-1} (modes TO_1 et TO_2, respectivement). L'intensité de ces bandes décroît logiquement avec le ratio R_{Si}. En deçà de R_{Si}=40 %, la quantité de phase SiO_x dans les couches est très certainement trop faible pour que les liaisons Si-O-Si puissent être détectables dans ces conditions. Enfin, la liaison Si-OH (mode de déformation, décelable en théorie dans les environs de 930 cm^{-1}) n'est ici pas détectée dans la couche correspondant à un ratio R_{Si}=100 %. Cela peut s'expliquer par la température de substrat relativement haute dans ces conditions de dépôt (d=10 mm). En effet, Babayan *et al.* montrent qu'au delà d'une température de 200°C, cette bande n'apparaît plus en FTIR dans leurs couches de SiO_x [138]. Il est donc fortement probable que cette liaison n'est pas présente quel que soit le ratios R_{Si}. En conséquence, concernant les échantillons mixtes avec des ratios R_{Si} variant de 86 % à 57 %, la bande identifiée à 940-950 cm^{-1} peut être formellement attribuée à des liaisons Ti-O-Si [227].

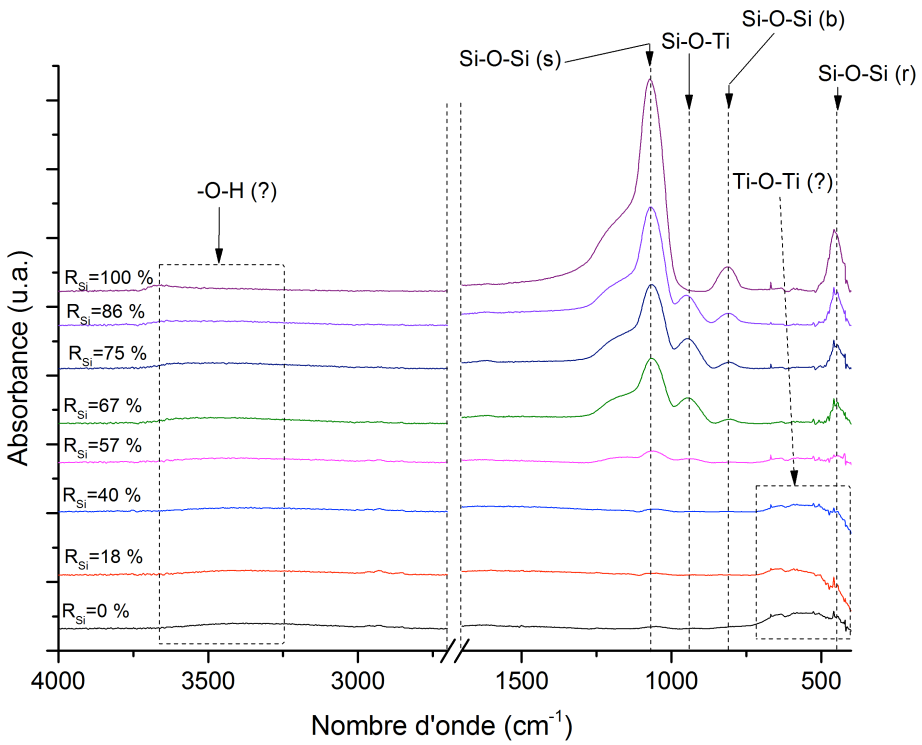


Figure 102 : Spectres FTIR des couches mixtes TiO_2/SiO_2 obtenues à la distance d=10 mm, pour différents ratios R_{Si}. Le mode de vibration des liaisons Si-O-Si est indiqué entre parenthèses : (s) *stretching*, (b) *bending* et (r) *rocking*.

L'évolution de la quantité de liaisons Si-O-Ti dans les couches mixtes en fonction de R_{Si} peut être mise en évidence en déterminant le rapport entre l'intensité intégrée de sa bande associée à 950 cm^{-1} (I_{SiOTi}) et celle de la bande TO_1 à 1070 cm^{-1} (*stretching*) de Si-O-$Si_{(s)}$ (I_{SiOSi}). Les bandes correspondantes ont été ajustées mathématiquement par des gaussiennes. Les résultats sont présentés dans le Tableau 20. Ceux-ci traduisent l'augmentation de la quantité de liaisons Si-O-Ti dans la couche lorsque R_{Si} diminue de 86 % à 67 % ; en deçà de ce ratio, l'intensité relative de la l'intensité de la bande Si-O-Ti semble diminuer à nouveau. Ainsi, lorsque R_{Si} diminue la quantité de Ti augmente et favorise la formation d'une phase mixte Ti_xSi_yO, pour atteindre un maximum à R_{Si}=57 %. Lorsque R_{Si} continue de décroître, il est très probable que l'apport de Ti ne contribue plus qu'à la formation de phases simples d'oxyde de titane et que par conséquent la densité de la phase mixte évolue à la baisse.

R_{Si} (%)	I_{SiOSi} (u.a.)	I_{SiOTi} (u.a.)	I_{SiOTi} / I_{SiOSi}
86	10,0	1,54	**0,15**
75	6,4	2,25	**0,35**
67	6,03	2,55	**0,42**
57	1,41	0,42	**0,30**

Tableau 20 : Rapports de l'intensité intégrée de la bande Si-O-Ti sur celle de la bande Si-O-Si stretching (TO_1) en fonction de R_{Si}, pour les dépôts obtenus à d=10 mm.

Pour les plus faibles ratios R_{Si}, plus précisément lorsque $R_{Si} \leq 40$ %, une large bande d'absorption apparaît entre 400 cm^{-1} et 700 cm^{-1}. Celle-ci, s'intensifiant à mesure que le ratio R_{Si} tend vers 0 % peut vraisemblablement être attribuée à l'élongation (*stretching*) symétrique des liaisons Ti-O-Ti [228,229,230]. Cette bande n'est pas détectée dans les couches mixtes dont le ratio R_{Si} est supérieur à 40 % car la densité des phases d'oxyde de titane est faible. Malgré tout, la présence de cristallites de TiO_2 avait déjà été mise en évidence par spectroscopie Raman pour un ratio R_{Si}=67 %.

Enfin, une large bande à 3400 cm^{-1} (complétée par un épaulement à 3650 cm^{-1} en présence d'une phase SiO_x), bien que très peu intense, peut être attribuée aux groupements hydroxyles.

En résumé, les couches mixtes semblent donc bien être composées d'une phase d'oxyde de silicium et d'une autre phase d'oxyde de titane. Une troisième phase mixte a également pu être décelée, constituée par un réseau impliquant des liaisons Ti-O-Si. Il est probable qu'il s'agisse d'une interphase entre les phases riches en Ti d'une part et en Si d'autre part.

2.2.3. Composition élémentaire

Les compositions des couches mixtes TiO_2/SiO_2 ont été déterminées par XPS après avoir subi un décapage ionique (Ar^+, 4 keV, 15 min). La composition chimique des couches est relative aux éléments C, O, Ti et Si. Pour cela, dans les spectres XPS haute résolution, les intensités intégrées et les largeurs à mi-hauteur des pics relatifs aux niveaux de cœur 1s de C et O et 2p de Ti et Si sont déterminées.

Le Tableau 21 dresse le bilan des quantifications élémentaires des couches en fonction de R_{Si}, taux de silicium calculé dans la phase gaz. Les taux de Si et Ti permettent *in fine* de déterminer un ratio de silicium $R_{Si(XPS)}$ défini de la même manière que R_{Si}, en fonction des pourcentages atomiques de silicium et titane dans la couche (respectivement $\%_{Si}$ et $\%_{Ti}$), soit :

$$R_{Si(XPS)} = \frac{\%_{Si}}{\%_{Si} + \%_{Ti}} \times 100\ (\%) \qquad \text{(Eq 41)}$$

Comme auparavant pour R_{Si}, $R_{Si(XPS)}$ sera exprimé en %.

R_{Si} (%) (nomenclature)	C (%at.)	O (%at.)	Ti (%at.)	Si (%at.)	$R_{Si(XPS)}$ (%)
0	4	66	30	-	**-**
18	3	65	31	1	**3**
40	2	65	30,5	2,5	**8**
57	1	63	12	24	**33**
67	2	62,5	5,5	30	**85**
75	1	61	2	36	**94**
86	5	62	1	32	**97**
100	9	59	-	33	**100**

Tableau 21 : Résultats de la quantification élémentaire des couches obtenues à d=10 mm en fonction de R_{Si}, à partir des spectres XPS enregistrés après décapage par bombardement ionique. Le ratio de silicium dans la couche $R_{Si(XPS)}$ est déterminé à partir de cette quantification.

L'écart entre les ratios $R_{Si(XPS)}$ et R_{Si}, mis en évidence Figure 103 s'avère considérable : lorsque R_{Si} tend vers les plus faibles valeurs, le taux de titane dans les couches est largement supérieur aux valeurs théoriquement attendues. *A contrario*, lorsque R_{Si} tend vers 100 % le taux de silicium dans les couches mixtes est supérieur aux valeurs estimées par le calcul. Concernant ces tendances, la reproductibilité de la synthèse des couches et donc des mesures XPS a été vérifiée et ne peut donc pas être invoquée comme argument.

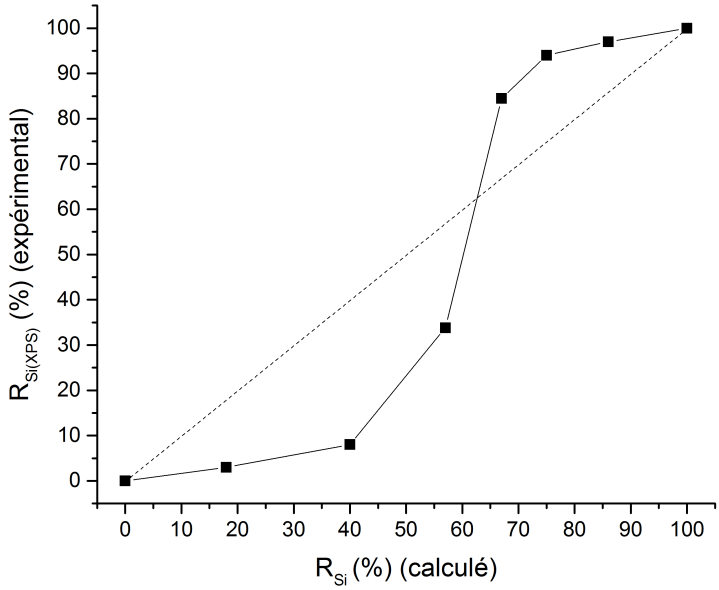


Figure 103 : Équivalence entre le ratio de silicium dans la couche, déterminé par XPS ($R_{Si(XPS)}$ expérimental) et celui calculé dans la phase gaz (R_{Si}). La droite en pointillé est la droite linéaire de pente 1 unité.

L'interprétation des écarts observés n'est pas aisée mais quoi qu'il en soit, il convient de rappeler que les systèmes de bullage employés ici ne permettent pas de connaître le débit réel de précurseur acheminé. Ces systèmes ont néanmoins l'avantage d'être bon marché, faciles d'utilisation et aisément implantables sur un procédé tel que la TIA. Par ailleurs, dans la

littérature et en CVD, Smith *et al.* [231] reportent que la croissance de couches mixtes en co-dépôt s'avère très complexe à appréhender de par les interactions qui peuvent exister entre les deux précurseurs, que ce soit dans la phase gaz ou bien à la surface du substrat. Dans le cas le plus simple, la vitesse de croissance de la couche mixte peut être prédite à partir des vitesses de croissance des couches d'oxyde simples (c'est-à-dire lorsque la phase gaz ne contient qu'un seul précurseur) et ce, dans les mêmes conditions de débit de précurseurs. Ainsi la présence d'un second précurseur n'affecte pas la vitesse de dépôt du premier et *vice versa*. Néanmoins, deux autres cas sont envisagés par les auteurs, à savoir un scénario « d'accélération » et un scénario de « retardement ». Dans le premier cas, les interactions entre les précurseurs ou leurs produits dérivés (dans la phase gaz ou en surface) entraîne l'accélération de la vitesse de dépôt de l'un, de l'autre, ou des deux précurseurs. À l'inverse, le scénario dit « de retardement » implique qu'il y ait une compétition entre les deux précurseurs au niveau des sites réactionnels. Ainsi la vitesse de dépôt d'un des précurseurs est favorisée au détriment de l'autre [231].

2.3. Couches mixtes de TiO_2/SiO_2 obtenues à la distance torche – substrat d=30 mm

Dans cette partie, les dépôts ont été synthétisés dans les mêmes conditions que précédemment (D_{Ar}=18 slpm et P_i=370 W), en revanche, la distance torche – substrat a été changée et fixée à la valeur d=30 mm. La même nomenclature est utilisée et il sera possible de se référer au Tableau 19, p. 165.

2.3.1. Morphologie des dépôts

Les morphologies des dépôts ont, de même que précédemment, été analysées en fonction du ratio de silicium R_{Si} par microscopie électronique à balayage en vue de surface (Figure 104) et en section transverse (Figure 105).

La Figure 104a montre l'allure du dépôt lorsque R_{Si}=0 %, c'est-à-dire lorsqu'il s'agit d'une phase d'oxyde de titane seule. Celui-ci est alors constitué de poudres résultant de l'agglomération de particules de TiO_2 déposées à la surface du wafer de silicium. Le dépôt n'est pas adhérent et c'est d'ailleurs la raison pour laquelle la section transverse de ce dépôt n'a pas été analysée et n'est pas représentée Figure 105. Lorsqu'une certaine quantité de HMDSO est introduite dans le plasma (R_{Si}=40 – 67 %, Figure 104b,c), l'allure des dépôts change considérablement. Ces derniers sont constitués d'agglomérats dont le diamètre varie de quelques dizaines de nanomètres à 100 nm. Les micrographies en section transverse (Figure 105a,b) indiquent que l'épaisseur déposée est faible (200 nm environ) et que ces agglomérats ont pour la plupart une forme pseudo-colonnaire. À ce stade, il est très important d'observer que, contrairement au dépôt constitué de 100 % d'oxyde de titane (R_{Si}=0 %), pour R_{Si}=40 % et 67 %, les dépôts sont adhérents. Pour R_{Si}=87 %, la

microstructure de la couche obtenue est, là encore, bien différente. La Figure 105c montre que le dépôt est très dense, d'une épaisseur comparable aux précédents. La micrographie de surface (Figure 104d) est très intéressante puisqu'elle met en évidence la présence de grains ou d'agglomérats de quelques dizaines de nanomètres de diamètre semblant être « noyés » dans la couche. Ceux-ci lui confèrent alors un certain relief. Enfin, la couche d'oxyde de silicium pur (R_{Si}=100 %) est, à l'instar de la couche R_{Si}=87 % très dense (voir Figure 105d), caractérisée par une morphologie homogène et sa surface apparaît très lisse (Figure 104e).

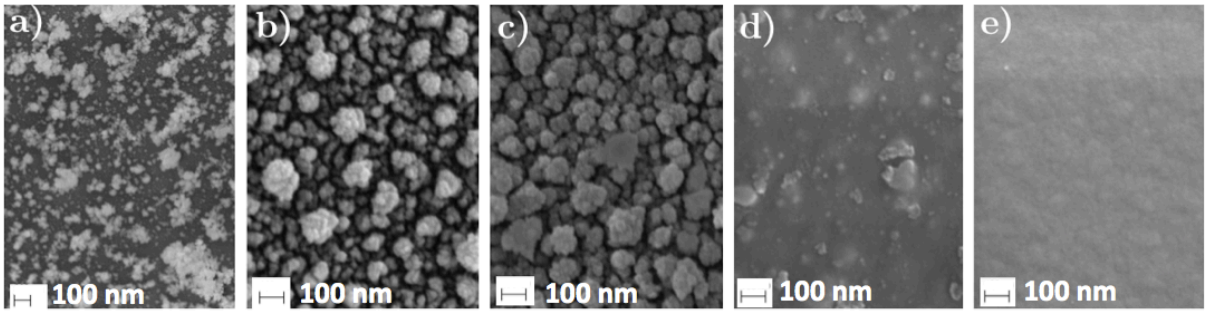


Figure 104 : Micrographies MEB-FEG de la surface des dépôts mixtes obtenus à d=30 mm pour différents ratios R_{Si} (zone centrale). a) R_{Si}=0%, b) R_{Si}=40%, c) R_{Si}=67%, d) R_{Si}=87%, e) R_{Si}=100%.

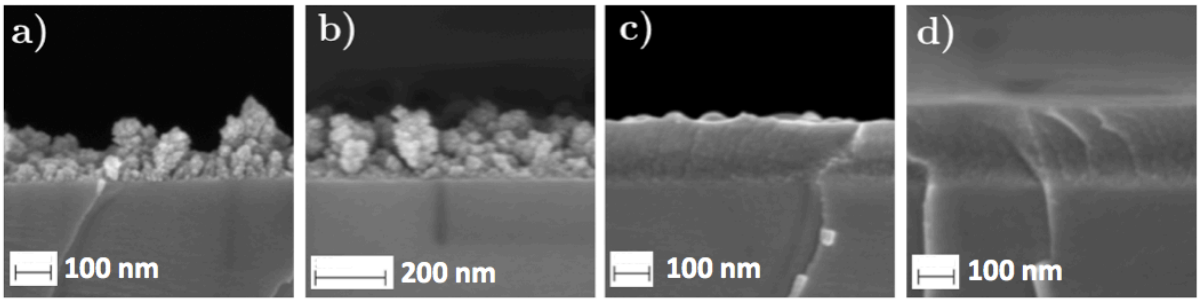


Figure 105 : Micrographies MEB-FEG de la section transverse des dépôts mixtes obtenus à d=30 mm pour différents ratios R_{Si} (zone centrale). a) R_{Si}=40%, b) R_{Si}=67%, c) R_{Si}=87%, d) R_{Si}=100%.

En somme, à la distance torche – substrat d=30 mm, partant d'un dépôt poudreux donc non adhérent lorsqu'il s'agit d'oxyde de titane pur, l'adjonction de HMDSO dans la phase gaz permet de conférer une certaine adhérence au dépôt. Par ailleurs, plus R_{Si} est élevé, plus le dépôt est adhérent (test qualitatif par micro-rayage). En outre, vu les morphologies constatées ici, il est envisageable de proposer un mécanisme de dépôt lorsqu'un co-dépôt TiO_2/SiO_2 est mis en œuvre. D'une part, à la distance torche-substrat d=30 mm le temps de résidence des espèces réactives dans la décharge provenant du précurseur TTIP est tel que la nucléation et la croissance « en vol » de particules de TiO_2 a lieu. Ces particules peuvent alors s'agglomérer entre elles jusqu'à atteindre le substrat. D'autre part, compte tenu de la morphologie du dépôt R_{Si}=100 %, il est clair que la réactivité des espèces provenant de HMDSO est très différente de celles de TTIP. Celles-ci ont alors visiblement une plus grande durée de vie comparée à celles associées au TTIP, puisque les dépôts ne comportent pas de

poudres apparentes. Ainsi, la couche de silice croît exclusivement par réaction de surface. Ces mécanismes réactionnels sont transposables dans les conditions d'un co-dépôt TiO_2/SiO_2, comme le résume la Figure 106. Plus précisément, lorsqu'à la fois TTIP et HMDSO sont injectés dans la décharge (Figure 106c), les espèces dérivant de TTIP donneront lieu à la formation d'agglomérats, qui, une fois le substrat atteint, vont être le siège de réactions de surface induites par le flux d'espèces provenant du précurseur HMDSO. Ce sont *a priori* ces réactions en phase hétérogène qui permettent *in fine* de conférer un caractère adhérent au dépôt. À noter qu'il est envisageable que ces réactions se produisent en phase gaz, à la surface de particules ou d'agglomérats de TiO_2 préalablement formés. Aussi, de manière évidente, lorsque le débit d'HMDSO est suffisamment élevé devant le débit de TTIP (R_{Si}=87 % par exemple), les agglomérats d'oxyde de titane se retrouvent « noyés » dans une matrice d'oxyde de silicium. Par conséquent, les dépôts mixtes obtenus à la distance d=30 mm sont *a priori* de nature composite puisqu'en vertu du mécanisme proposé, deux phases d'oxydes constituent le dépôt.

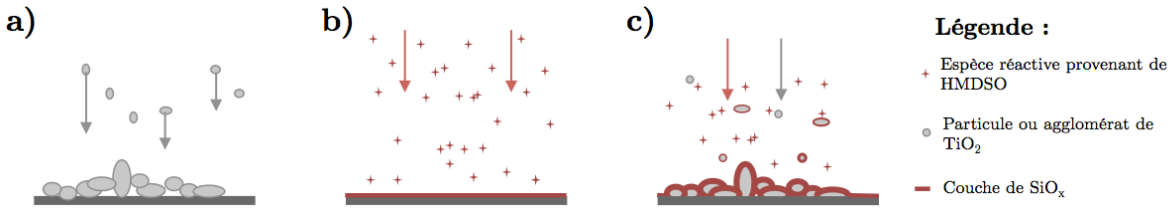


Figure 106 : Mécanismes de dépôt à d=30 mm en fonction de la nature du ou des précurseurs injectés dans la décharge : a) injection de TTIP, b) injection de HMDSO et c) injection de TTIP + HMDSO

2.3.2. Nature structurale des dépôts

Dès lors, il apparaît intéressant de caractériser la nature structurale des dépôts obtenus à d=30 mm, afin de les comparer à ceux synthétisés à d=10 mm. Ainsi, les caractérisations menées par DRX n'ont révélé aucune phase cristalline attribuable au dioxyde de titane. Cela était prévisible dans la mesure où il a été montré dans le chapitre précédent que les poudres de TiO_2 formées en phase plasma, collectées à la distance d=30 mm, sont majoritairement amorphes. D'autre part, dans l'hypothèse où le dépôt serait partiellement cristallisé, il est fort probable que les phases cristallines n'auraient pu être détectées par DRX ou même par spectroscopie Raman vu les faibles quantités de matière mises en jeu. C'est la raison pour laquelle un dépôt mixte a été analysé par microscopie électronique en transmission. Ce dépôt correspond à celui dont le ratio R_{Si} est égal à 67 %. Un échantillon de la couche a été collecté par micro-grattage. La micrographie MET-HR de la Figure 107a révèle les agglomérats constituant la couche décrits précédemment ; leur dimension est bien en accord avec les micrographies MEB présentées Figure 104c et Figure 105b.

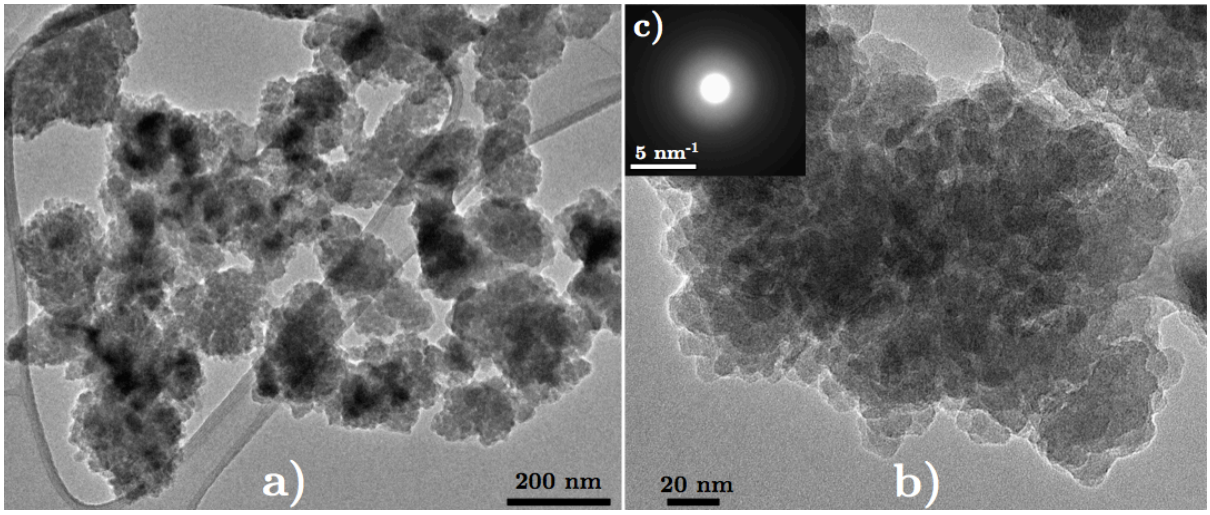


Figure 107 : Micrographies MET-HR d'un échantillon de la couche mixte TiO_2/SiO_2 R_{Si}=67 % synthétisée à la distance 30 mm, obtenu par micro-grattage : a) vue d'ensemble, b) agrandissement d'un agglomérat, c) cliché de diffraction électronique associé.

L'image agrandie présentée Figure 107b révèle la sous-structure de la couche : celle-ci est formée par l'agglomération de nanoparticules dont les tailles caractéristiques ne semblent pas excéder 20 nm. En outre, le cliché de diffraction électronique caractéristique de l'ensemble de l'échantillon (Figure 107c) révèle que la couche est effectivement de nature amorphe. Enfin, des pointés EDS sur les agglomérats ont bien mis en évidence la présence des éléments Ti et Si dans les agglomérats ; il s'agit donc bien d'oxydes mixtes TiO_2/SiO_2.

De même que les dépôts obtenus à la distance d=10 mm, ceux-ci ont également été caractérisés par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (Figure 108) pour un ratio R_{Si} variant de 40 % à 100 %.

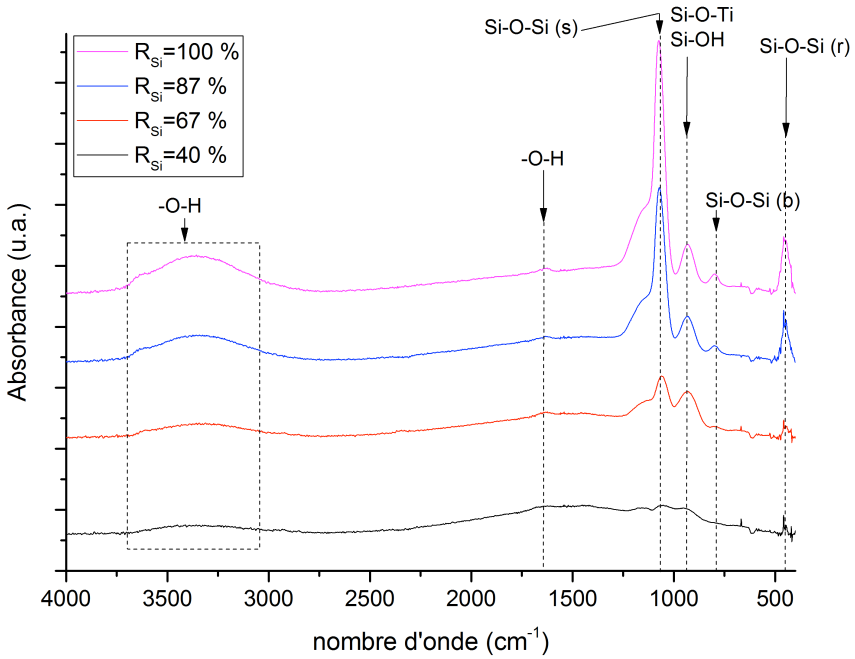


Figure 108 : Spectres FTIR des couches obtenues à d=30 mm, pour différents ratios R_{Si}.

Le point commun entre ces spectres de la Figure 108 et ceux réalisés sur les couches synthétisées à d=10 mm (Figure 102, p. 170) réside dans la présence des liaisons Si-O-Si. Bien entendu, l'intensité des bandes associées croît à mesure qu'augmente le ratio R_{Si}. En revanche, les différences majeures entre les deux jeux d'échantillons (d=10 mm et d=30 mm) concernent la présence non-négligeable de groupements hydroxyles (pour d=30 mm). En effet, outre les bandes à 3400 cm^{-1} (plus son épaulement à 3650 cm^{-1}) et à 1650 cm^{-1} détectées pour chacun des échantillons, le spectre associé à la couche contenant uniquement la phase SiO_x (R_{Si}=100 %) présente une bande à 930 cm^{-1} caractéristique de liaisons Si-OH. Ces observations confortent donc l'hypothèse proposée précédemment, selon laquelle la température de surface du substrat pendant la croissance de la couche joue un rôle majeur dans la présence ou non d'hydroxyles sous forme adsorbée ou de silanol. Pour rappel, la température de surface lors d'un dépôt à d=30 mm est de 170°C contre 230°C à d=10 mm. Cela est en parfait accord avec les résultats reportés par Babayan et al [138].

En outre, les spectres présentés Figure 108 indiquent que l'intensité de la large bande à 3400 cm^{-1} évolue à la baisse au fur et à mesure que le ratio R_{Si} diminue. Or, les micrographies présentées Figure 105 (p. 174) montrent sans ambigüité que la surface spécifique et la porosité ouverte des couches sont maximales lorsque R_{Si} est faible. En clair, la densité de groupements hydroxyles ne serait donc pas liée à la surface spécifique mais plutôt à la quantité d'oxyde de silicium dans les couches.

Enfin, les spectres associés aux couches R_{Si}=40 % à 87 % mettent en évidence une bande dans la gamme 930 – 950 cm^{-1}. Contrairement aux couches synthétisées à d=10 mm, il n'est pas possible d'affirmer si des liaisons Si-O-Ti sont présentes dans les couches mixtes obtenues à d=30 mm. En effet, il n'est pas possible de discriminer la contribution de la bande associée à Si-OH de l'éventuelle bande Si-O-Ti, du fait de leur proximité spectrale. Almeida *et al.* ont montré que les groupements hydroxyles – quel que soit leur environnement chimique, pouvaient être retirés par l'effet d'un traitement thermique sous air à une température de 600°C [232]. Ce même traitement a été appliqué pour nos couches, qui ont ensuite été de nouveau analysées par FTIR (Figure 109).

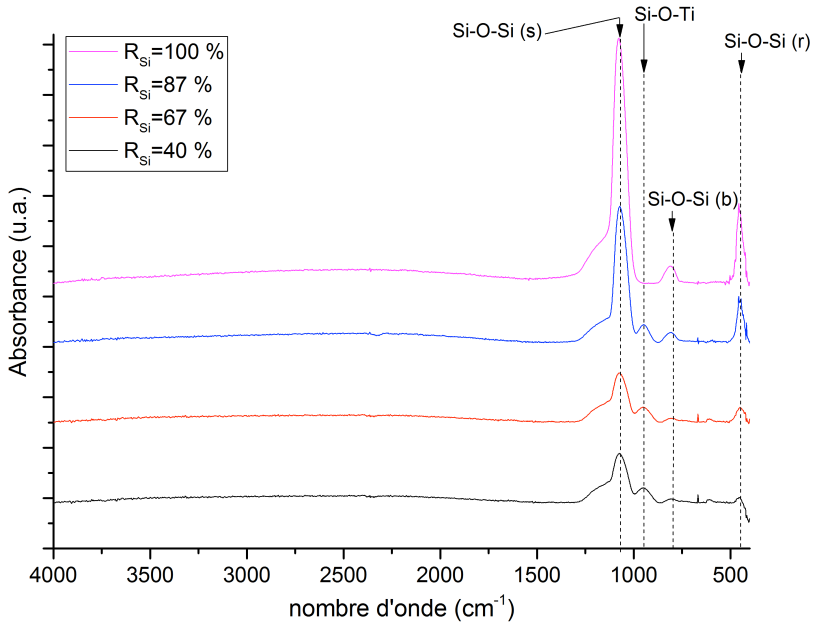


Figure 109 : Spectres FTIR des couches obtenues à d=30 mm traitées thermiquement à 600°C sous air (30 min), pour différents ratios R_{Si}.

Après traitement thermique, la large bande caractéristique des groupements hydroxyles à 3400 cm^{-1} a disparu pour l'ensemble des dépôts. De plus, sur le spectre R_{Si}=100 % de la Figure 109, la bande à 930 cm^{-1} caractéristique des liaisons Si-OH initialement présentes dans la couche non-recuite a disparu. Pour les couches d'oxydes mixtes, subsiste en revanche une bande à 945 cm^{-1} désormais attribuable sans ambigüité aux liaisons Si-O-Ti. De même que pour les couches synthétisées à d=10 mm, pour évaluer la densité de liaisons Si-O-Ti, l'intensité relative de leur bande associée a été déterminée en fonction de R_{Si}. Là encore, il semblerait que le maximum de densité soit atteint aux environs de R_{Si}=67 %, même si dans ce cas, la différence entre R_{Si}=40 % et 67 % est peu significative contrairement aux échantillons obtenus à 10 mm.

R_{Si} (%)	I_{SiOSi} (u.a.)	I_{SiOTi} (u.a.)	I_{SiOTi} / I_{SiOSi}
86	10,27	0,42	**0,04**
67	4,04	1,10	**0,27**
40	4,09	1,12	**0,27**

Tableau 22 : Rapports de l'intensité intégrée de la bande Si-O-Ti sur celle de la bande Si-O-Si stretching (TO_1) en fonction de R_{Si}, pour les dépôts obtenus à d=30 mm.

En résumé, les dépôts mixtes obtenus à d=30 mm sont très largement amorphes puisqu'aucune signature d'un quelconque polymorphe cristallin du TiO_2 n'a été détectée, que ce soit en DRX, Raman ou même en MET-HR. Des liaisons Si-O-Ti ont de plus été mises en évidence en FTIR et par conséquent ces caractérisations structurales ne peuvent, de manière irréfutable, permettre de conclure à la présence ou non de phases isolées d'oxyde de titane.

2.3.3. Composition élémentaire

Finalement la composition de ces couches a également été déterminée par XPS et les résultats de la quantification élémentaire sont compilés dans le Tableau 23, en fonction de R_{Si}. Au final, comme pour les couches obtenues à d=10 mm, le ratio expérimental de silicium dans la couche R_{Si} est déterminé.

R_{Si} (%) (nomenclature)	**C (%$_{at.}$)**	**O (%$_{at.}$)**	**Ti (%$_{at.}$)**	**Si (%$_{at.}$)**	**$R_{Si(XPS)}$ (%)**
0	14	60	22	-	**(-)**
18	12	59	21	8	**28**
40	9,5	61	17,5	12	**41**
57	9	63	5	23	**82**
67	3	70	4	23	**85**
75	4	63,5	3,5	29	**89**
86	4,5	70	0,5	28	**98**
100	4	68	-	28	**100**

Tableau 23 : Résultats de la quantification élémentaire des couches obtenues à d=30 mm en fonction de R_{Si}, à partir des spectres XPS enregistrés après décapage par bombardement ionique.

À cette distance de dépôt, le taux de carbone augmente significativement lorsque R_{Si} diminue, c'est-à-dire lorsque les couches deviennent de plus en plus riches en titane. Par conséquent, à d=30 mm, plus le débit de TTIP est élevé, plus les dépôts ont un caractère organique. En particulier, pour R_{Si}=0 % (lorsque le dépôt est constitué de poudre d'oxyde de titane amorphe), le taux de carbone est de 14 %, à comparer à la valeur de 4 % environ lorsque $R_{Si} \geq 67$ %. D'autre part, le ratio $R_{Si(XPS)}$ est toujours supérieur à R_{Si}, contrairement aux couches synthétisées à d=10 mm. Le Tableau 24 établit une comparaison entre les ratios $R_{Si(XPS)}$ déterminés pour les deux jeux de dépôts : ceux obtenus à d=10 mm et ceux obtenus à d=30 mm. L'écart entre les valeurs est très élevé lorsque $R_{Si} \leq 57$ %. Cela peut s'expliquer par le fait que lorsque le débit de TTIP est élevé une certaine quantité de titane peut être perdue dans le réacteur du fait de la formation de poudres de TiO_2. L'écart entre les deux ratios devient alors de moins en moins marqué lorsque le débit de TTIP diminue.

R_{Si} (%) (nomenclature)	$R_{Si(XPS)}$ (%) d=10 mm	$R_{Si(XPS)}$ (%) d=30 mm	Écart relatif
18	3	28	89 %
40	8	41	80 %
57	33	82	60 %
67	85	85	0 %
75	94	89	5%
86	97	98	1%

Tableau 24 : Comparaison des ratios expérimentaux $R_{Si(XPS)}$ de silicium dans les couches obtenues à d=10 mm et d=30 mm.

2.4. Synthèse de couches mixtes TiO_2/SiO_2 : bilan

En conclusion, des couches mixtes d'oxydes TiO_2/SiO_2 ont été synthétisées à deux distances torche – substrat : d=10 mm puis d=30 mm. Il a été montré que la morphologie et la structure des dépôts sont très dépendantes (i) du ratio de silicium R_{Si} et (ii) de la distance d.

À la distance d=10 mm, les couches mixtes obtenues ont une structure diphasée faisant intervenir une matrice d'oxyde de silicium amorphe ainsi que des grains de TiO_2 dont la nature cristalline (anatase) a été établie. Une troisième phase mixte Ti_xSi_yO a également pu être mise en évidence et il s'agirait probablement d'une interphase entre les phases d'oxydes riches en Ti d'une part et en Si d'autre part.

Les couches obtenues à la distance d=30 mm sont très différentes des premières d'un point de vue morphologique et structural ; cela est dû à un changement du mécanisme de dépôt. Dans ce dernier cas, la croissance est régie par la compétition entre le dépôt de poudres formées dans la décharge (par nucléation en phase homogène) et le dépôt par réactions de surface. Compte tenu de nos connaissances sur le procédé et la réactivité des précurseurs TTIP et HMDSO, nous envisageons que des phases d'oxyde de titane nucléent avant de croître dans la décharge. À l'inverse, les phases de SiO_x dans le dépôt final ont probablement pour origine les réactions de surface (en phase hétérogène). Ainsi, l'adhérence des couches est alors assurée par la phase riche en Si. En outre, lorsque R_{Si} devient suffisamment élevé, des agglomérats d'oxyde riches en Ti peuvent être encapsulés dans une matrice amorphe d'oxyde de silicium. De même que pour les couches obtenues à d=10 mm, une phase mixte est décelée ainsi qu'une phase d'oxyde de silicium (pour les R_{Si} les plus élevés) mais aucune phase cristalline de TiO_2 n'a pu être mise en évidence. La phase de TiO_2 est malgré tout présente sous sa forme amorphe comme en témoignent les spectres XPS haute résolution du niveau de cœur 2p du titane. Un exemple de ces spectres est donné Figure 110, pour l'échantillon R_{Si}=67 %. Dans ce spectre la composante principale relative au niveau $2p_{3/2}$, a une position en énergie voisine de 458,8 eV. Cette valeur est égale à celle du même pic correspondant aux couches de dioxyde de titane caractérisées dans le chapitre 3 (§ 3.1.1, p. 115). Or, d'après Guittet *et al.*, [233] et Sarkar *et al.* [234], dans un oxyde de type $MSiO_4$ (ou

M est un métal), la position du pic du niveau de cœur Ti $2p_{3/2}$ est décalée vers les hautes énergies (jusqu'à +1 eV) et ce n'est pas le cas ici.

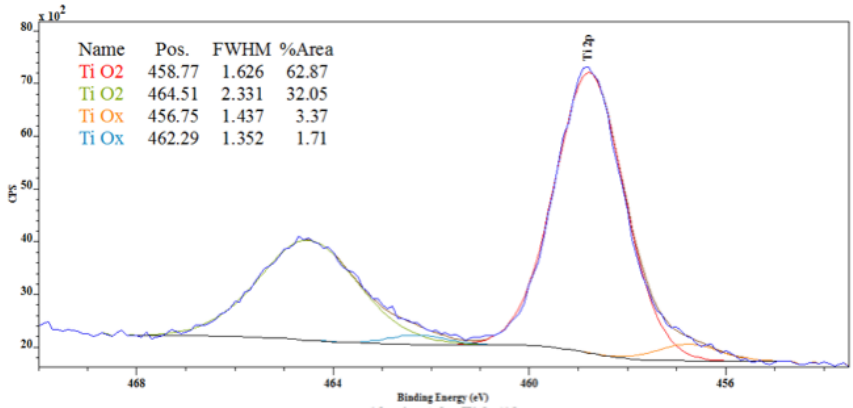


Figure 110 : Spectre XPS haute résolution (expérimental et ajusté) du niveau de cœur 2p du titane de la couche R_{Si}=67 % obtenue à d=30 mm.

Pour une application future en photocatalyse, les dépôts mixtes synthétisés à la distance d=10 mm ont l'avantage d'être constitués d'une phase cristallisée en anatase. Ce n'est en revanche pas le cas pour les co-dépôts obtenus à la distance d=30 mm qui sont amorphes. Néanmoins, à cette distance, la morphologie des couches les plus riches en Ti est très intéressante puisqu'elle permet de développer une très grande surface spécifique. Nous proposons par conséquent dans la suite de ce travail, d'explorer la possibilité de cristalliser ces couches mixtes par le biais de traitements thermiques. Une seule et unique composition sera choisie et correspondra au ratio R_{Si}=67 %. Ce choix est motivé par le fait qu'il s'agit du dépôt le plus adhérent et comportant la plus grande densité de liaisons Si-O-Ti.

2.5. Traitements thermiques : effets sur le dépôt R_{Si}=67 % obtenu à d=30 mm

Dans cette partie, les effets d'un traitement thermique de la couche mixte R_{Si}=67 % obtenue à d=30 seront étudiés. Les recuits sont effectués sous air, pour une durée de palier de 1 h et des rampes de montée / descente en température de 10°C/min.

2.5.1. Effet sur la microstructure

- **Morphologies des dépôts**

La Figure 111 montre l'influence de recuits sur la morphologie du dépôt en fonction de la température. Celle-ci met en évidence le changement de la microstructure qui s'opère entre la température 1000°C et 1100°C. Les micrographies de surface des couches recuites à des températures inférieures à 1000°C ne sont pas présentées dans la mesure où elles sont semblables en tout point à celle de la couche non-recuite. D'après les Figure 111a et b, elles sont constituées d'agglomérats de particules, identiques en taille et en morphologie. Le dépôt est par conséquent très stable en température (d'un point de vue strictement microstructural) jusqu'à au moins 1000°C. À 1100°C en revanche, ces agglomérats tendent

vers une morphologie davantage sphérique et d'apparence beaucoup plus lisse (Figure 111c). Il semblerait donc que les grains les constituant aient subi un frittage. Par conséquent, à 1100°C les agglomérats ont été affectés de manière *individuelle* par le traitement thermique, puisque leur taille demeure inchangée. En revanche, la couche recuite à 1200°C ne permet plus de discerner les agglomérats (Figure 111d). Celle-ci est alors lisse et d'apparence homogène et dense. Pour cette température, les agglomérats semblent donc avoir été frittés.

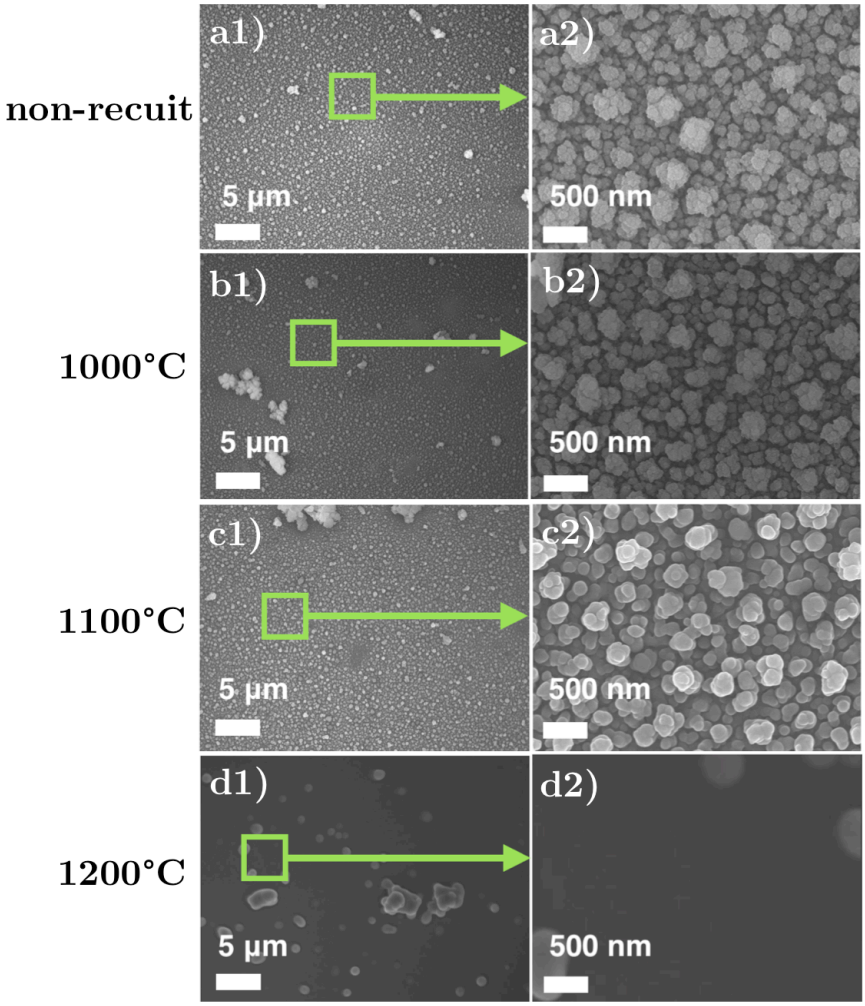


Figure 111 : Effet de la température de recuit sur la microstructure du dépôt R_{Si}=67 % obtenu à d=30 mm. Micrographies MEB-FEG des surfaces des dépôts : a) non-recuit, et recuits à b) 1000°C, c) 1100°C, d) 1200°C.

- **Architecture des dépôts (recuit à 1200°C)**

Pour rappel, les caractérisations détaillées dans la partie précédente par MET-HR sur cette couche mixte n'ont pas permis d'identifier l'architecture du dépôt, c'est-à-dire comment sont réparties les phases d'oxydes dans la couche. Toutefois, qu'en est-il des couches recuites et plus précisément de celle traitée à 1200°C ? Un échantillon de ce dépôt traité thermiquement a donc été analysé par MET-HR après avoir été collecté par micro-grattage ; les résultats sont présentés Figure 112.

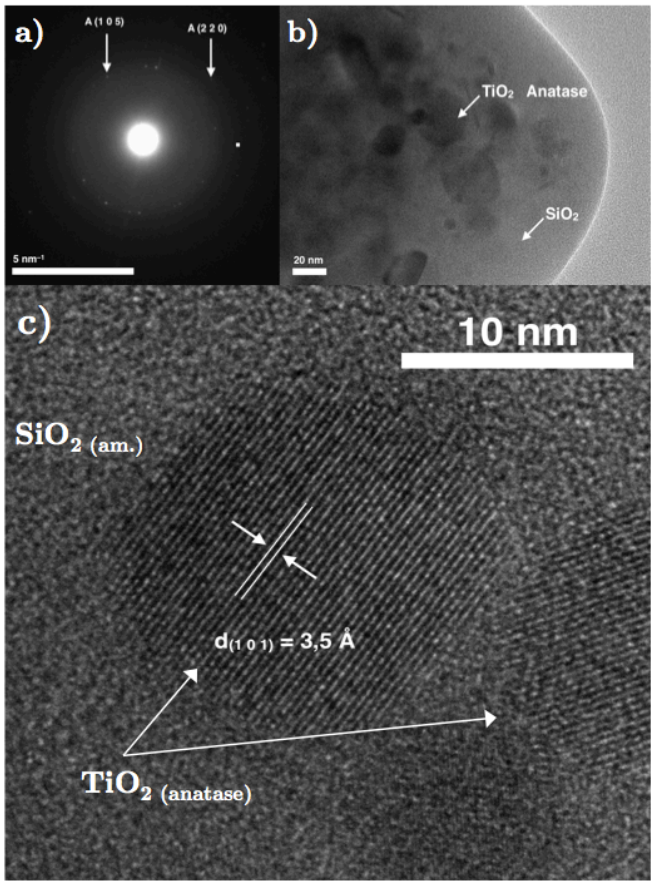


Figure 112 : Observation MET-HR de l'échantillon R_{Si}=67 % obtenu à d=30 mm, recuit à 1200°C. a) cliché de diffraction électronique, et mise en évidence de l'architecture de la couche : b) vue d'ensemble et c) agrandissement.

Le cliché de diffraction électronique (Figure 112a) montre que l'échantillon comporte des cristallites de TiO_2 de type anatase. Les micrographies MET-HR (Figure 112b et c) montrent clairement que ces cristallites de dioxyde de titane sont noyées dans une matrice amorphe de silice. Ceux-ci ont des dimensions caractéristiques comprises entre 10 et 20 nm. Il est par conséquent très probable que ces grains, initialement amorphes et présents dans les agglomérats constituant la couche non-recuite étaient déjà emprisonnés dans la matrice de silice.

2.5.2. Effet sur la structure

Dans cette section, afin de s'affranchir de tout problème de reproductibilité lors des mesures, le même échantillon a été caractérisé[71]. Ce dernier a donc subi des traitements thermiques successifs à 450°C, 600°C, 800°C, 900°C, 1000°C, 1100°C et 1200°C. La diffraction aux RX puis la spectroscopie Raman ont permis de déterminer la nature cristallographique des couches, de manière globale tout d'abord, puis résolue spatialement, en cartographie 2D. En

[71] D'éventuelles différences d'épaisseur ou de ratio de silicium dans les couches – mêmes minimes – pourraient conduire à des interprétations faussées.

complément de ces caractérisations, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier a permis de mettre en évidence les liaison chimiques au sein du matériau synthétisé.

2.5.2.1. Phases cristallines

Dans un premier temps, un suivi de l'évolution de la cristallinité de la couche mixte a été effectué à l'issue des recuits successifs (Figure 113a). Un échantillon témoin de TiO_2 seul, obtenu lui aussi à la distance d=30 mm, dans les mêmes conditions de débit que l'échantillon mixte a également été analysé, à des fins de comparaison (Figure 113b).

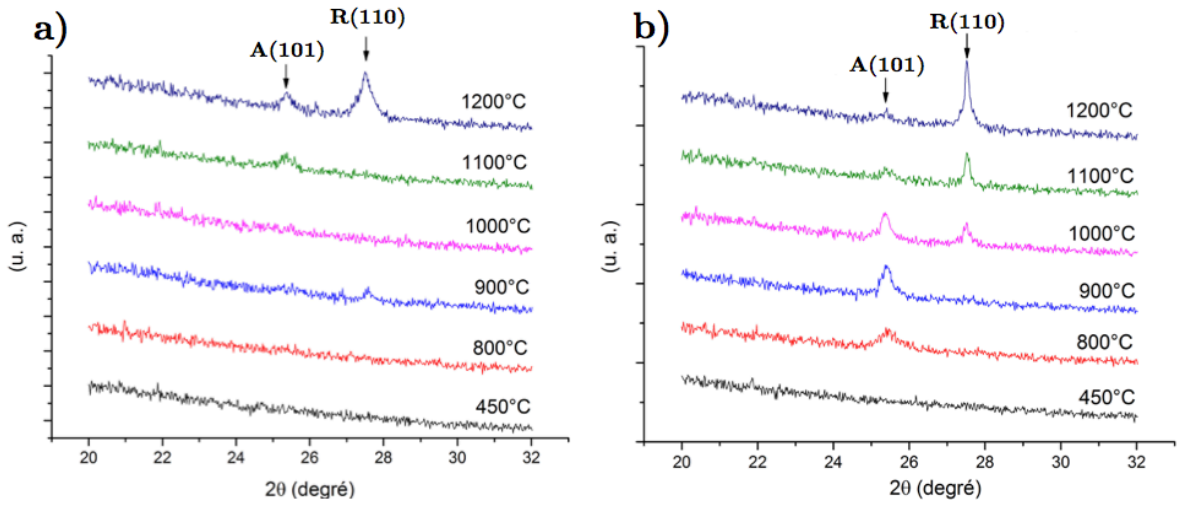


Figure 113 : Diffractogrammes RX en fonction de la température de recuits des dépôts de : a) TiO_2/SiO_2 R_{Si}=67 % et b) de TiO_2, obtenus à d=30 mm.

Les diffractogrammes de la Figure 113a montrent qu'il est possible d'obtenir une phase cristalline de TiO_2 (anatase) pour une température de recuit d'au plus 1100°C. À 1200°C, le pic relatif au plan (110) du rutile prouve qu'une partie des cristallites d'anatase ont été transformés dans cette phase. L'augmentation de l'intensité du pic (101) de l'anatase entre 1100°C et 1200°C suggère que la transformation de phase amorphe → anatase s'est poursuivie à 1200°C. Pour un dépôt simple de TiO_2 (Figure 113b), la phase anatase est décelée dès 800°C. Le gain en intensité du pic (101) de l'anatase montre que la cristallisation se poursuit ensuite jusqu'à au moins 1000°C. En outre, le fait que le pic devienne de plus en plus étroit suggère que la taille moyenne des cristallites augmente en moyenne au fil des recuits. La phase rutile est également détectée à partir d'une température de 1000°C, caractérisée par le pic associé aux plans diffractants (110). Son intensité augmente de 1000°C à 1200°C, alors que dans le même temps l'intensité du pic (101) de l'anatase décroît. Cela traduit par conséquent le fait que la transformation de phase anatase → rutile s'effectue dans cette gamme de température.

Les processus de cristallisation progressive des phases de TiO_2 amorphe en anatase et de transformation de phase anatase → rutile peuvent être mis en évidence par Raman en cartographie 2D sur la signature de l'anatase (bande à 144 cm^{-1}) (Figure 114). Les

cartographies correspondant aux échantillons recuits à des températures inférieures à 900°C ne sont pas présentées car l'intensité de la bande d'anatase était trop faible, à l'instar de l'échantillon non recuit (Figure 114a). Il faut noter que les valeurs d'intensité pleine échelle sont identiques pour chaque cartographie. La Figure 114 (a-d) montre clairement l'augmentation en intensité de la signature de l'anatase dans la couche, en particulier de 900°C à 1100°C. Entre 1100°C et 1200°C la baisse d'intensité de la composante de l'anatase dans l'ensemble de la couche confirme la transformation prédominante anatase → rutile dans cette gamme de température. Sur toutes les images, la bande à 144 cm^{-1} est statistiquement plus intense dans la zone centrale du dépôt, ce qui s'explique logiquement par la plus forte épaisseur de dépôt dans cette région. Quoi qu'il en soit, les phases de TiO_2 semblent uniformément réparties sur l'ensemble de la surface recouverte.

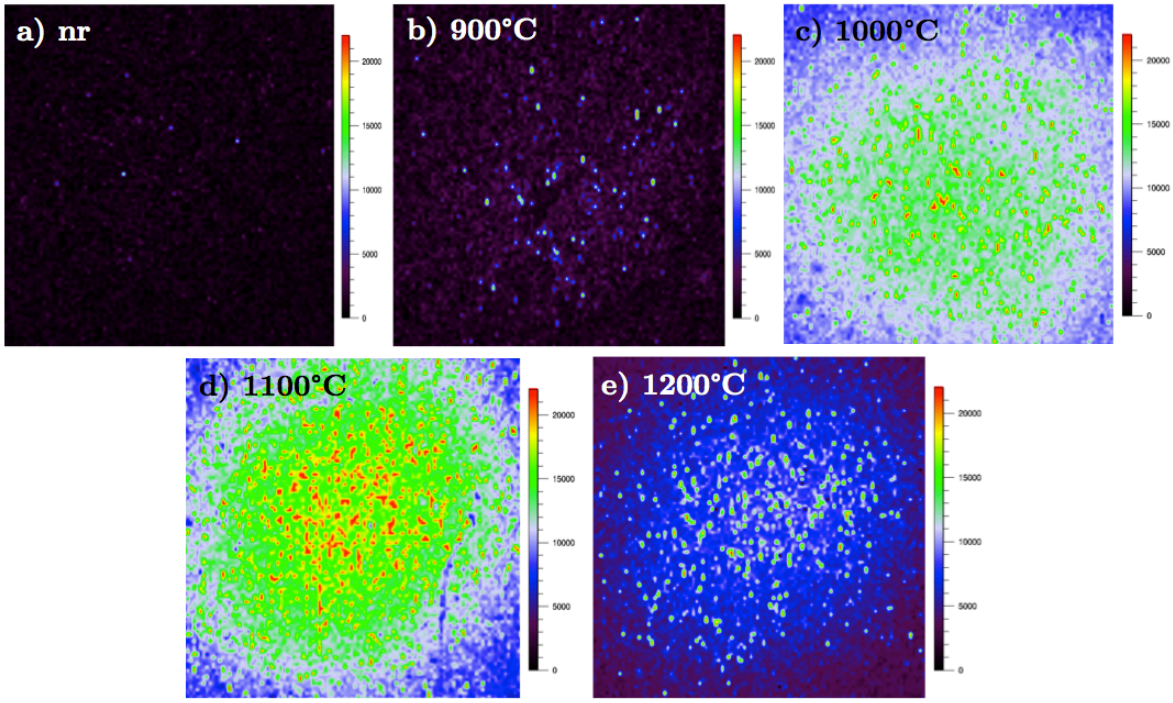


Figure 114 : Cartographies Raman 5x5 mm^2 de la couche R_{Si}=67 % obtenue à 30 mm, sur l'intensité intégrée de la bande de TiO_2 anatase à 144 cm^{-1}.

La taille des cristallites de rutile et d'anatase contenus dans les dépôts a été estimée à partir des diffractogrammes de la Figure 113. La méthode de calcul utilisée ici fait intervenir l'équation de Scherrer :

$$T = \frac{\lambda}{\beta \cdot cos\theta} \qquad \text{(Eq 42)}$$

où T est la taille apparente des cristallites, λ la longueur d'onde du faisceau RX, ϑ l'angle de Bragg et β tel que :

$$\beta = \frac{A}{H} \qquad \text{(Eq 43)}$$

où A est l'aire du pic de diffraction et H sa hauteur. Les pics expérimentaux sont ajustés par une fonction pseudo Voigt et A et H sont déduits de l'ajustement. Les plans choisis sont le (101) pour l'anatase et le (110) pour le rutile. Avec cette méthode, la taille T des cristaux peut être vue comme la dimension du cristal perpendiculaire aux plans choisis ; bien entendu il s'agit d'une moyenne et la méthode ne rend pas compte de l'écart type statistique. Les résultats finaux sont présentés Figure 115.

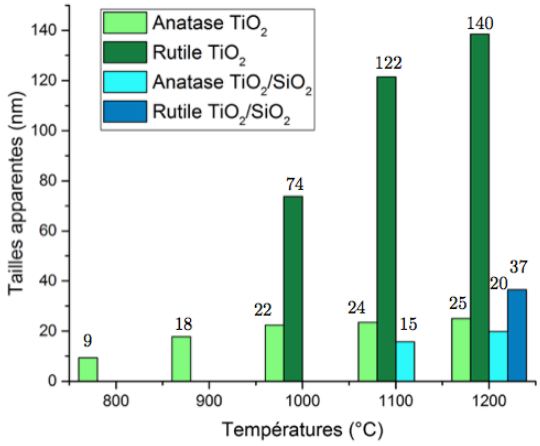


Figure 115 : Histogrammes représentant l'évolution de la tailles des grains de rutile et d'anatase dans les dépôts mixte TiO_2/SiO_2 (R_{Si}=67 %, bleu) et simple TiO_2 (vert) obtenus à 30 mm en fonction de la température de recuit.

Pour l'échantillon ne contenant que du TiO_2, l'histogramme montre que la taille des grains d'anatase – d'une dizaine de nanomètres à 800°C degrés, tend à augmenter avec la température de recuit. Cela semble traduire leur coalescence au fur et à mesure des traitements successifs. Dès 1000°C, la phase rutile apparaît et la taille apparente de ces cristallites est d'environ 70 nm. Cela suggère donc que ce sont bien les grains d'anatase les plus volumineux qui ont subi la transformation vers la phase rutile, comme prévu par la thermodynamique (*cf.* chapitre 1 § 2.1.2, p.8). Lorsque la température augmente, la taille des cristallites de rutile augmente également jusqu'à 140 nm environ, très probablement par leur coalescence. À l'inverse, la taille des grains d'anatase demeure relativement faible, autour de 20 nm. Cette taille confère en effet une bonne stabilité thermique, assurée par la faible énergie de surface de l'anatase comparée à celle du rutile (voir chap. 1, § 2.1.2.2, p.8).

Dans la couche mixte TiO_2/SiO_2 en revanche, une fois les cristallites formés, leur taille reste très faible (<20 nm), ce qui corrobore les résultats obtenus par MET-HR dans la partie précédente. Il est important de noter que Viswanath *et al.* obtiennent des résultats similaires : partant de grains de TiO_2 amorphes dans une matrice de silice, la taille des grains de rutile est finalement d'environ 40 nm après recuit à 1300°C [235].

Au final, la silice joue donc essentiellement le rôle de barrière à la coalescence des grains de dioxyde de titane et, par voie de conséquence, de retardateur de cristallisation puis de

transformation de phase. Les cristallites conservent ainsi des dimensions nanométriques, de l'ordre de 20 nm.

2.5.2.2. Liaisons chimiques

L'échantillon recuit successivement entre 450°C et 1100°C a été caractérisé par FTIR et les spectres associés sont présentés Figure 116.

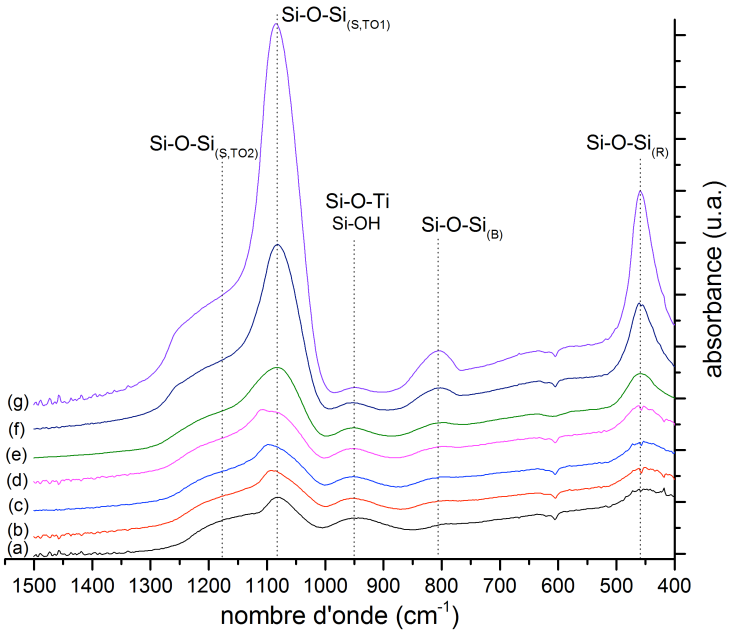


Figure 116 : Spectres FTIR dans le domaine 400 – 1500 cm^{-1} des échantillons : a) non-recuit et recuits à b) 450°C, c) 600°C, d) 800°C, e) 900°C, f) 1000°C, g) 1100°C. (Couche R_{Si}=67 % obtenue à d=30 mm).

Les caractéristiques structurales de l'échantillon non-recuit ont été décrites dans la section précédente. Rappelons simplement que son spectre fait apparaître les contributions de liaisons (i) Si-O-Si, dont la composante principale (*bending* – TO_1) se situe à 1070 cm^{-1}, (ii) Si-O-Ti (950 cm^{-1}) et très probablement (iii) Si-OH (940 cm^{-1}). Lorsque la température de recuit augmente, les mêmes bandes restent observables et aucune autre contribution supplémentaire n'est décelée. Toutefois, deux phénomènes significatifs sont observés lorsque la température du traitement thermique croît. D'une part, l'intensité des bandes attribuées aux liaisons Si-O-Si augmente considérablement. D'autre part, la bande Si-O-Ti semble diminuer en intensité. La variation des aires des bandes associées ont été reportées sur les graphes exposés Figure 117.

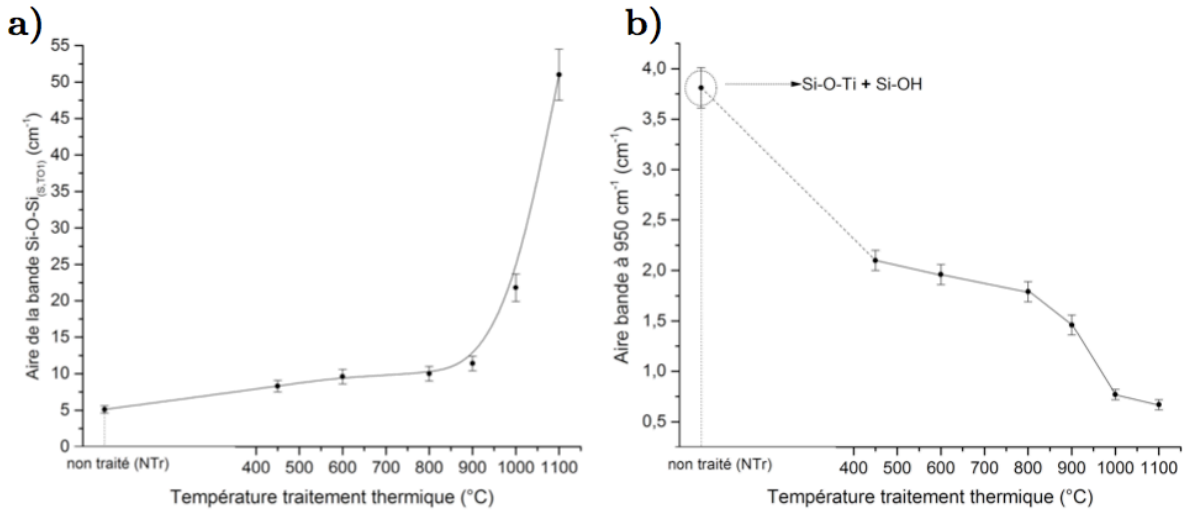


Figure 117 : Évolution de l'intensité intégrée des bandes a) Si-O-Si (*bending* – TO_1) et b) Si-O-Ti (950 cm^{-1}) en fonction de la température du traitement thermique.

À mesure que la température du traitement thermique augmente, l'aire de la bande TO_1 (Si-O-$Si_{(s)}$ à 1070 cm^{-1}) augmente légèrement jusqu'à 900°C : celle-ci double en intensité entre l'échantillon non-recuit et celui traité à 900°C (Figure 117a). Pour des températures de traitement de plus de 900°C en revanche, l'intensité de la bande croît considérablement : elle est multipliée par près de 5 entre 900 et 1100°C.

L'intensité de la bande à 950 cm^{-1} attribuée à la liaison Si-O-Ti est très probablement accrue par la contribution suspectée de la bande relative aux liaisons Si-OH (930 – 940 cm^{-1}). C'est la raison pour laquelle son intensité décroît très fortement dès le premier recuit à 450°C (intensité divisée par près de 2 entre l'échantillon non-recuit et celui traité à 450°C) : les groupements hydroxyles (silanols) ont été dégazés (Figure 117b). Entre 450°C et 800°C la bande Si-O-Ti décroît légèrement en intensité, alors que dans la gamme 800°C – 1000°C une chute plus abrupte en intensité a lieu.

Pour rappel, les traitements thermiques ont été effectués sous air et les mesures par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier en mode transmission. En conséquence, l'augmentation brutale de la bande TO_1 (Si-O-Si) dès 900°C peut être expliquée par l'oxydation du wafer de silicium à haute température, *a minima* côté face arrière du wafer. Néanmoins, l'oxydation du substrat dans la zone interfaciale wafer/couche peut être envisagée, en accord avec les résultats reportés par Hodroj *et al.* [236]. Les auteurs reportent en effet une oxydation du wafer de silicium à l'interface substrat/couche se manifestant par la croissance d'une interphase de silice amorphe d'une épaisseur de 50 nm environ. À noter que les conditions de traitement thermique sont proches des nôtres : 1 h sous air à 950°C. En outre, d'après L. Filipovic, la croissance d'une couche d'oxyde SiO_2 à la surface d'un wafer de silicium orienté (100) devient non-négligeable dès 900°C (10 nm environ) [237].

La décroissance de l'intensité de la bande Si-O-Ti à partir de T=450°C est très probablement liée à un phénomène de ségrégation de phase à haute température. Cette

hypothèse est reprise par plusieurs auteurs et semble se dérouler à haute température (900 – 1000°C) [236,238], bien que Larouche *et al.* constatent la décroissance de la bande de Si-O-Ti dès 400°C [186]. Ces derniers auteurs montrent que la décroissance de la bande Si-O-Ti est associée à la croissance de celles attribuées à la phase amorphe de silice (Si-O-Si). Ces remarques corroborent par conséquent nos résultats où la décroissance en intensité de la bande Si-O-Ti est monotone mais plus abrupte dans la région 800 – 1000°C. Aussi, outre l'oxydation du wafer, la séparation des phases d'oxydes contribue sans doute à l'augmentation de l'intensité de la bande $Si\text{-}O\text{-}Si_{(s)}$.

2.5.3. Bilan

Dans cette section, il a été montré que l'ajout de silice au dioxyde de titane permettait de conférer au matériau une grande stabilité thermique, tant d'un point de vue microstructural que structural. En effet, après un traitement thermique sous air pendant 1 h, la morphologie de la couche reste inchangée jusqu'à 1000°C. Au-delà de cette température en revanche, les grains constituant la couche coalescent jusqu'à mener à une morphologie homogène (à 1200°C). En outre, le début de cristallisation du dioxyde de titane dans le dépôt n'est significatif qu'à partir de 1000°C. L'adjonction de silice au dioxyde de titane provoque donc un retard dans sa cristallisation et la transformation de phase anatase → rutile. Cela s'explique principalement par le faible volume des phases de TiO_2 au sein du matériau. Les caractérisations par FTIR ont également permis d'établir que la densité de liaisons Si-O-Ti dans le matériau a tendance à diminuer au fil des recuits successifs. Il est donc très probable qu'à suffisamment haute température les phases Ti_xSi_yO aient tendance à ségréger, en accord avec la littérature.

De même que dans le chapitre 3, la partie qui suit est consacrée à l'étude de la décharge par spectroscopie d'émission optique en conditions de co-dépôt.

3. Contribution à l'étude de la décharge par spectroscopie d'émission optique: application au dépôt mixte d'oxydes TiO_2/SiO_2

Dans le chapitre 3, l'étude de la phase plasma par spectroscopie d'émission optique (SEO) concernait principalement la décharge d'argon dans laquelle une certaine quantité de précurseur TTIP y était injectée. Dans cette partie, la décharge sera étudiée par cette même technique lorsque à la fois TTIP et HMDSO y sont injectés et ce, dans les mêmes conditions que celles utilisées lors des dépôts dans ce chapitre. Il sera donc possible à tout moment de se référer au Tableau 19, p. 165.

Cette section sera articulée en deux sous-sections. La première sera consacrée à l'identification des espèces dans la décharge et la seconde à la détermination des densités relatives des espèces atomiques dérivant des précurseurs. L'objectif de cette étude est de confronter ces résultats au dosage par XPS des espèces dans les couches finales.

Enfin, nous faisons l'hypothèse que l'ajout de précurseur ne modifie pas la température d'excitation des espèces atomiques dans la décharge. Par conséquent, si elles sont nécessaires, ces températures seront celles déterminées dans le chapitre 3.

3.1. Identification des espèces dans la décharge

Le plasma a été caractérisé à l'altitude de visée z=2 mm. Dans cette partie, seul le plasma contenant uniquement le précurseur HMDSO sera caractérisé. En effet, les trop nombreuses raies attribuées aux espèces Ti et Ti^+ présentes lorsque TTIP est également injecté ne permettent pas de déterminer la contribution attribuée au précurseur HMDSO. Pour plus de lisibilité les spectres d'émission enregistrés sont présentés sur deux plages de longueur d'onde : 260 nm – 500 nm (Figure 118) et 500 nm – 800 nm (Figure 119).

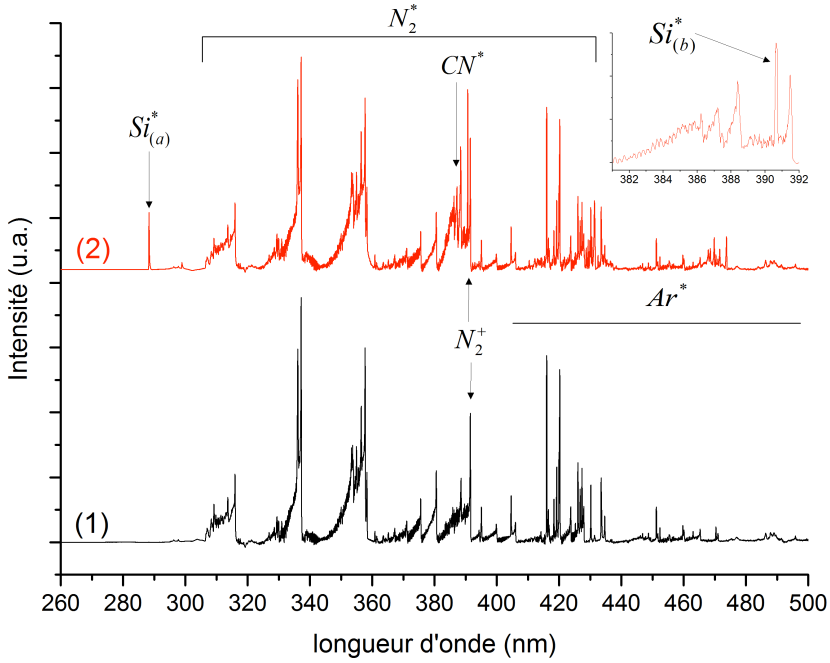


Figure 118 : Spectres d'émission du plasma à z=2 mm dans la gamme 260 nm – 500 nm : (1) Ar et (2) Ar + HMDSO.
Conditions : P_i=370 W, D_{Ar}=18 slpm, ($D_{Ar(HMDSO)}$=18 sccm pour le spectre (2).

Les spectres sur la plage 260-500 nm (Figure 118) ne mettent en évidence qu'assez peu de différences entre les plasmas avec et sans HMDSO. Ainsi, les espèces N_2 et N_2^+ (transitions du *2nd système positif* et du *1er système négatif*, respectivement) sont décelées dans la décharge, ainsi qu'un certain nombre de raies attribuables à l'argon atomique. La comparaison des deux spectres met en évidence la présence du radical CN (*système violet*) mais surtout celle de l'espèce atomique Si^* pour le spectre (2). En particulier, deux raies

attribuées à Si^* sont détectées : la première à 288,2 nm (a) et la seconde à 390,6 nm (b), superposée à la bande la plus intense du *système violet* de CN. Il semblerait par conséquent que le précurseur HMDSO soit complètement décomposé, ou du moins, une certaine fraction des molécules acheminées dans le plasma.

Dans la seconde gamme spectrale (500 nm – 800 nm, présentée Figure 119), comme attendu, les espèces atomiques provenant de l'air ambiant N^* et O^* sont détectées. Les raies de l'argon sont également présentes vers les plus hautes longueurs d'onde et finalement, la seule différence notable entre les spectres sans (1) et avec HMDSO (2) réside dans la présence de la bande la plus intense du système de Swan du radical C_2, originaire du carbone constituant HMDSO. De plus, comme attendu également, la raie alpha des transitions de Balmer de l'hydrogène atomique semble plus intense dans le spectre (2) que dans le spectre (1), conséquence de la libération de l'hydrogène de la molécule de HMDSO.

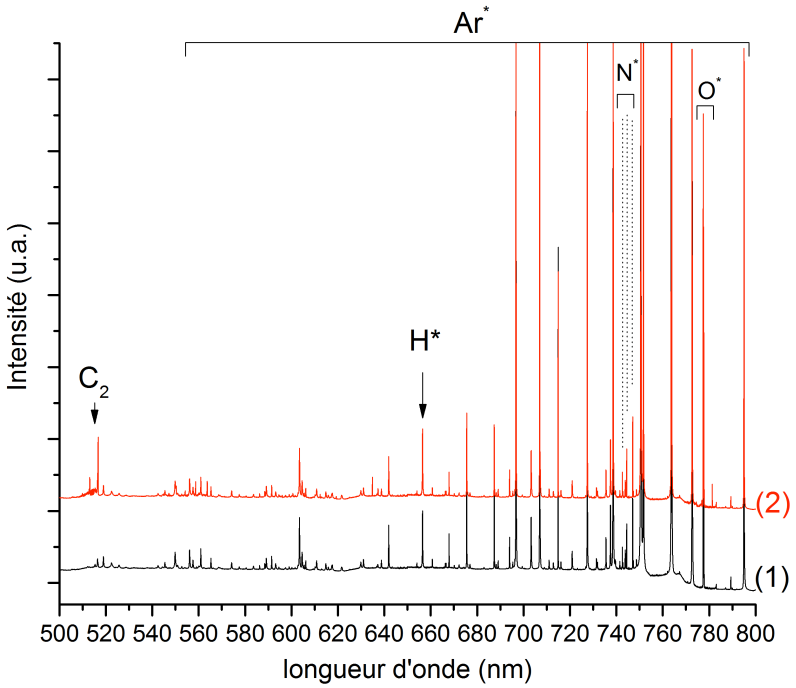


Figure 119 : Spectres d'émission du plasma à z=2 mm dans la gamme 500 nm – 800 nm : (1) Ar et (2) Ar + HMDSO.

En résumé, l'information à retenir de l'identification des espèces dans un plasma contenant HMDSO est la présence du silicium atomique. C'est à partir de cet élément que sera évaluée par la suite, la composition du plasma en espèces réactives.

3.2. Dosage relatif des espèces Ti^* et Si^* dans la décharge

Comme la présence des espèces atomiques Ti^* et Si^* dans un plasma contenant les deux précurseurs TTIP et HMDSO est avérée, il paraît intéressant d'évaluer le ratio de silicium dans le plasma et de le comparer au ratio théorique calculé (R_{Si}) et au ratio expérimental dans la couche, déterminé par XPS ($R_{Si(XPS)}$). La méthode employée ici consiste à déterminer

les densités relatives d'espèces (*i.e.* N_{Ti}/N_{Ar} et N_{Si}/N_{Ar}), avant de déterminer le ratio expérimental de silicium dans la phase gaz, $R_{Si(SEO)}$, tel que :

$$R_{Si(SOE)} = \frac{N_{Si}/N_{Ar}}{N_{Si}/N_{Ar} + N_{Ti}/N_{Ar}} \qquad \text{(Eq 44)}$$

Les raies choisies pour la détermination des densités d'espèces et leurs caractéristiques sont compilées dans le Tableau 25.

Espèce	**λ_{ij} (nm)**	**$A_{ij}.g_i$ (x10^7 s^{-1})**	**E_i (eV)**	**Transition**
Ar^*	603,21	2,21	15,1305	$(^2P_{3/2})4p \leftarrow (^2P_{3/2})5d$
Si^*	288,15	65,1	5,08235	$3s^23p^2 \leftarrow 3s^23p4s$
Ti^*	498,17	85,8	3,33650	$3d^3(^4F)4s \leftarrow 3d^3(^4F)4p$

Tableau 25 : Caractéristiques des transitions utilisées pour la détermination des densités relatives de Si^* et Ti^* dans la décharge.

Dans un premier temps, les densités relatives des éléments métalliques atomiques Ti et Si ont été évaluées en fonction du débit d'argon porteur pour chacun des deux précurseurs, à l'altitude de visée z=2 mm. L'étude a été menée sur la gamme usuelle de débit, à savoir 0 – 1 slpm pour TTIP et 0 – 18 sccm pour HMDSO et les résultats sont présentés Figure 120 ; les précurseurs sont injectés en simultané, comme en situation de dépôt.

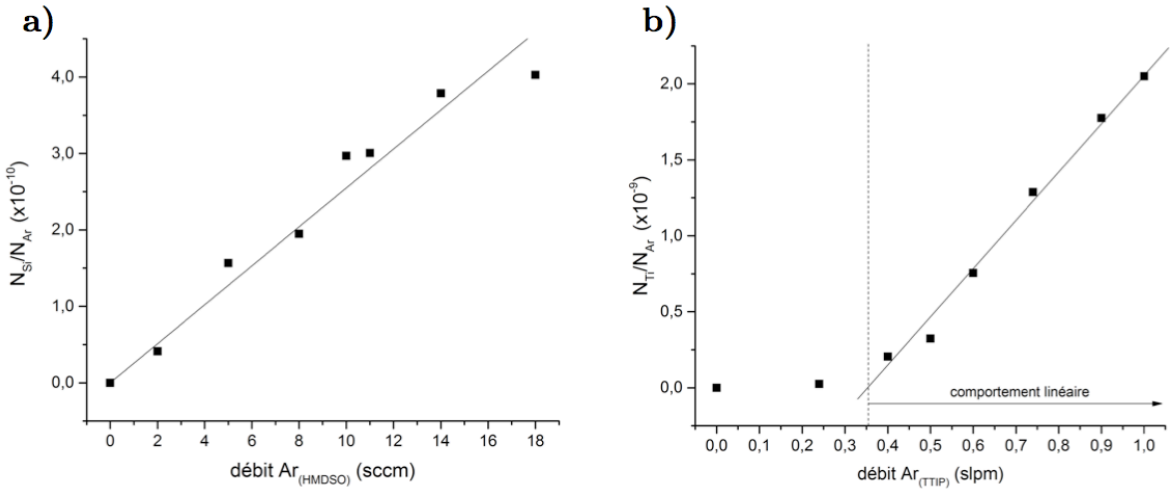


Figure 120 : Densités relatives dans la décharge a) du titane atomique et b) du silicium atomique en fonction du débit d'argon porteur dans leurs plages de variation usuelles. Altitude de visée : z=2 mm.

Alors que le graphe représentant la densité relative de Si en fonction du débit d'argon porteur met en évidence un comportement linéaire, comme attendu (Figure 120a), celui représentant le titane atomique montre une anomalie aux faibles débits d'argon porteur (Figure 120b). En effet, dans la plage 0 – 0,3 slpm, les valeurs de densité de titane semblent anormalement basses et le comportement linéaire densité – débit d'Ar porteur n'est mis en évidence que pour des débits supérieurs à 0,3 slpm. Principalement une raison peut expliquer

ce comportement : *a posteriori* il s'est avéré que ce débitmètre n'était pas recommandé pour asservir des débits plus faibles que 0,5 slpm, puisque non calibré à l'origine pour de tels débits. Les valeurs des densités du titane sont cohérentes avec celles déterminées dans le chapitre 3 : entre $1{\cdot}10^{-10}$ et $2{\cdot}10^{-9}$ par atome d'argon. Celles du silicium sont relativement plus faibles, de l'ordre de 10^{-10} (valeur maximale : $4{\cdot}10^{-10}$ pour $D_{Ar(HMDSO)}$=18 sccm).

À partir de ces résultats il devient possible d'estimer $R_{Si(SEO)}$ et de le comparer au ratio représentatif du matériau mixte TiO_2/SiO_2 synthétisé à d=10 mm, $R_{Si(XPS)}$ (Figure 121).

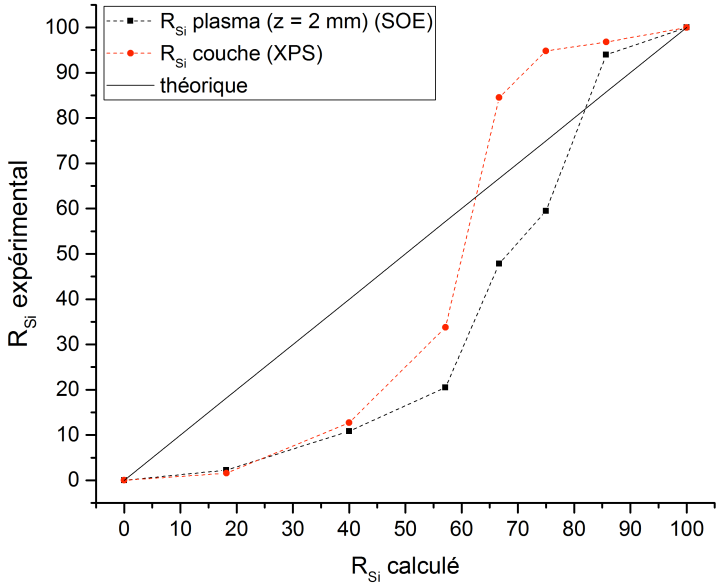


Figure 121 : Comparaison des ratios de silicium R_{Si} expérimentaux estimés par SEO (dans la phase plasma à z=2 mm) et par XPS (dans la couche pour d=10 mm), en fonction de R_{Si}.

Il semblerait qu'une corrélation existe entre les ratios de silicium expérimentaux déterminés par SEO et XPS. En effet, les mêmes allures de courbes sont obtenues, même si les valeurs obtenues par SEO sont globalement plus faibles que celles obtenues par XPS. Les valeurs de densités relatives de Si déterminées par SEO semblent effectivement trop faibles comparées à celles du Ti. En effet, un ordre de grandeur les sépare alors qu'on aurait pu attendre des valeurs du même ordre de grandeur, *i.e.* 10^{-9}. Sans doute une calibration du détecteur CCD aurait pu permettre d'obtenir des valeurs de densité plus proches de la réalité pour l'élément atomique Si. En admettant toutefois que les ratios R_{Si} expérimentaux ont un comportement similaire en fonction du ratio R_{Si} calculé, cela reviendrait à conclure que l'acheminement des précurseurs par le biais de bulleurs tels qu'ils ont été employés dans ce travail, n'est pas optimisé, en particulier lorsque les débits d'argon porteur sont trop faibles. Ainsi, la composition de la phase gaz et, par voie de conséquence, celle de la couche n'est pas celle désirée.

3.3. Bilan

En conclusion, lorsque HMDSO est injecté dans la décharge, outre les espèces carbonées C_2 et CN provenant de la décomposition du précurseur, l'élément Si atomique est détecté. Cela

suggère donc que le plasma est suffisamment réactif pour qu'à l'instar de la molécule de TTIP dans le cas d'un dépôt de TiO_2, la molécule d'HMDSO puisse être complètement fragmentée. En particulier, les deux liaisons Si-O sont susceptibles d'être rompues par collisions électroniques.

La raie de silicium à 288,2 nm permet alors son dosage relatif et en se plaçant dans les mêmes conditions que lors de l'élaboration des couches mixtes d'oxyde (en termes de débit de gaz porteur notamment), il est possible de déduire le ratio R_{Si} dans la phase gaz. Il semblerait finalement, qu'en comparant les ratios déterminés expérimentalement, par SEO d'une part et par XPS d'autre part, il y ait une corrélation entre les deux ratios, dans la mesure où ceux-ci suivent une évolution similaire en fonction de R_{Si}.

4. Activité photocatalytique des couches

Au préalable, la couche de référence contenant uniquement du dioxyde de titane a été caractérisée par la méthode employée par une équipe de recherche du Centre de Recherche Public Gabriel Lippmann au Luxembourg[72]. Cette étude a permis de situer l'activité photocatalytique de nos couches par rapport à celles étudiées par cette équipe. Le protocole de mesure ainsi que les résultats sont présentés en annexe B (p. 211). Ces derniers révèlent que les couches de TiO_2 élaborées dans les conditions de référence avec la TIA ont une activité photocatalytique qualifiée comme bonne sur l'échelle établie par l'équipe de recherche (k#0,3 $cm^{-1}.h^{-1}$). Ces résultats sont de l'ordre de grandeur de ceux obtenus par S. Olivier, dont les valeurs des constantes cinétiques k sont comprises entre 0,07 $cm^{-1}.h^{-1}$ et 0,75 $cm^{-1}.h^{-1}$ [164]. Dans la suite de cette dernière partie, l'activité photocatalytique de l'ensemble des couches synthétisées a été déterminée selon notre méthode de test.

Pour rappel, le protocole de mesure et le montage utilisé sont détaillés dans le chapitre 2 (§ 6, p. 91). Le dépôt de référence de dioxyde de titane ainsi que les couches mixtes TiO_2/SiO_2 obtenues à la distance torche – substrat d=10 mm ont été caractérisées. En outre, la couche mixte R_{Si}=67 % synthétisée à d=30 mm et ayant subi des traitements thermiques a également fait l'objet de cette étude. Il est à noter dans un premier temps, que toutes les couches mixtes TiO_2/SiO_2 obtenues à la distance torche – substrat d=30 mm n'ont révélé aucune activité photocatalytique significative. Cela s'explique naturellement par le fait qu'elles ne contiennent pas de phases cristallisées de dioxyde de titane.

Le suivi cinétique de la réaction de dégradation de l'orange II en solution aqueuse a été effectué par spectrophotométrie. Après avoir « fait le blanc »[73], trois prélèvements ont été

[72] En collaboration avec N. Boscher et S. Bulou du CRP-GL (Luxembourg).
[73] *i.e.* l'absorbance A=0 correspond à un prélèvement d'eau distillée.

effectués pour chaque mesure et la moyenne des trois valeurs a été retenue. De plus, avant le début des mesures, les échantillons ont été laissés immergés dans leur solution d'orange II, dans le noir, pendant une durée de 2 h. Ce laps de temps a pour objectif de laisser les processus d'adsorption se dérouler et ainsi, de s'en affranchir lors des premières mesures. Aucune variation de l'absorbance n'a néanmoins été détectée à l'issue des deux heures. Enfin, lors de la présentation des résultats, les prélèvements notés « *réf.* » correspondent à la solution immergeant un wafer de silicium non-recouvert.

Rappelons en outre, que l'absorbance est directement proportionnelle à la concentration en pigment d'après la loi de Beer-Lambert et que la réaction de décomposition est supposée d'ordre cinétique 1 (*cf.* chap. 2 § 6.3., p. 92). Par conséquent les résultats présentés dans cette partie sont linéarisés et représentent donc l'évolution du logarithme de l'absorbance en fonction du temps. La pente des droites obtenues est alors égale à la constante cinétique k de la réaction photocatalysée.

4.1. Résultats

La Figure 122 présente les résultats relatifs aux couches mixtes TiO_2/SiO_2 obtenues à 10 mm et fait apparaître les régressions linéaires pour chaque échantillon. Les constantes cinétiques des réactions issues du test sont alors compilées dans le Tableau 26.

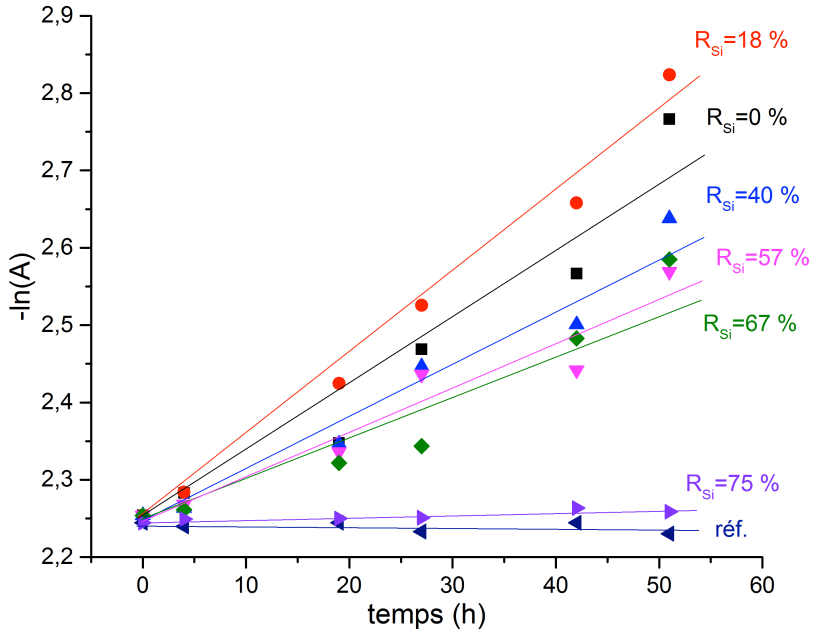


Figure 122 : Dégradation photocatalytique de l'orange II en solution aqueuse acidifiée par les couches synthétisées à d=10 mm : évolution au cours du temps du logarithme de l'absorbance normalisée de la solution.

Tout d'abord, cette figure montre que l'absorbance de la solution de référence a tendance à diminuer légèrement au cours du temps ; ce phénomène est attribué à l'évaporation de la solution pendant la durée du test. Ensuite, la tendance générale se dégageant de l'étude est que les couches mixtes contenant le plus fort ratio de titane possèdent également la plus

forte activité photocatalytique : entre R_{Si}=67 % et R_{Si}=18 %, la constante cinétique est multipliée par un facteur de près de 2. De plus les couches dont le ratio R_{Si} excède 67% possèdent toutes une activité photocatalytique négligeable et sont associées à une constante cinétique proche de 0. Par ailleurs, l'activité photocatalytique de la couche contenant un faible pourcentage de silice semble être supérieure à celle de la couche contenant uniquement du dioxyde de titane. Il y aurait donc un effet bénéfique (+15% environ) à l'activité photocatalytique des couches par l'adjonction de silice au dioxyde de titane.

Échantillon	R_{Si}=0 %	R_{Si}=18 %	R_{Si}=40 %	R_{Si}=57 %	R_{Si}=67 %	R_{Si}=75 %
k ($x10^{-3}$ h^{-1})	9,3	10,8	7,2	5,8	5,6	0,3

Tableau 26 : Résultats des tests photocatalytiques des couches obtenues à d=10 mm.

Concernant maintenant le dépôt R_{Si}=67 % obtenu à d=30 mm ayant subi des traitements thermiques, les résultats sont présentés Figure 123. Seules les températures de recuit supérieures ou égales à 900°C ont été retenus dans la mesure où ce sont ces traitements thermiques qui ont permis d'obtenir des phases cristallisées de dioxyde de titane dans les couches. Clairement, la Figure 123 ne met en évidence aucune activité photocatalytique pour ces couches puisque la constante cinétique est nulle, quelle que soit la température du traitement thermique. Par conséquent la présence de phases cristallines de TiO_2 dans le dépôt ne suffit pas à leur conférer une propriété photocatalytique.

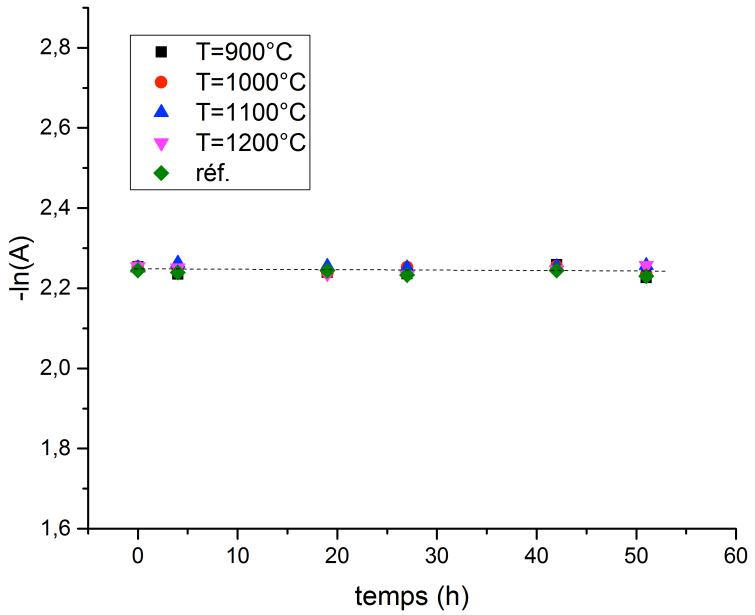


Figure 123 : Dégradation photocatalytique de l'orange II en solution aqueuse acidifiée par les couches traitées thermiquement (R_{Si}=67 %), synthétisées à d=30 mm : évolution au cours du temps du logarithme de l'absorbance normalisée de la solution.

4.2. Discussion

Premièrement, remarquons que la durée totale du test est très longue en comparaison aux nombreuses études publiées dans la littérature (typiquement de la trentaine de minutes à quelques heures seulement). Le taux de dégradation peut être estimé grâce aux données brutes de l'étude. En effet, l'absorbance à t=0 est égale à environ 0,105 ±0,001, à comparer à l'absorbance des solutions associées aux dépôts les plus efficients d'un point de vue photocatalytique au bout de 51 h, de l'ordre de 0,06. Cela suggère donc qu'environ 40 % du pigment est au maximum dégradé à la fin du test. Ces faibles vitesses de dégradation du pigment sont très probablement dues au fait que de faibles surfaces catalytiques sont mise en œuvre ; pour rappel, la surface active de l'échantillon est seulement de 12x12 mm^2.

Concernant les dépôts obtenus à la distance torche – substrat d=10 mm, il a été montré dans les parties précédentes que ceux-ci sont constitués de phases cristallines de TiO_2, donc actives, d'un point de vue photocatalytique comme mis en évidence dans cette étude. Les résultats montrent donc que l'activité photocatalytique des couches est contrôlée par le ratio de dioxyde de titane cristallisé qu'elles contiennent. À ce stade, il s'avère néanmoins difficile de déterminer le rôle de la surface spécifique, dans la mesure où celle-ci n'a pu être mesurée. Cependant, conformément à la littérature, en l'absence de TiO_2 cristallisé et malgré une surface spécifique élevée, les couches mixtes élaborées à la distance torche – substrat d=30 mm n'ont aucune activité photocatalytique. L'amélioration de l'activité photocatalytique lorsque une faible quantité de silice est présente dans le dépôt peut être interprétée par l'effet des liaisons Si-O-Ti ou par une meilleure adsorption du pigment à la surface du photocatalyseur. En tout état de cause, une éventuelle augmentation de la surface spécifique de la couche ne peut visiblement pas expliquer le phénomène dans la mesure où comme le montrent les micrographies MEB, la porosité ouverte semble diminuer lors de l'addition de SiO_x, entre R_{Si}=0 % et R_{Si}=18 % (*cf.* Figure 97, p. 166).

Si, à d=10 mm les couches de ratio R_{Si}=67 % présentent une activité photocatalytique avérée, il en va différemment pour les couches synthétisées à d=30 mm, de même ratio et traitées thermiquement. Ce résultat peut dans un premier temps paraître surprenant dans la mesure où, dès 1000°C la phase anatase est détectée de manière significative. Il est alors fort probable que l'architecture du dépôt soit responsable de ce défaut d'activité photocatalytique, avec les phases de dioxyde de titane présentes dans la couche seulement en profondeur. Cela peut s'expliquer par le mécanisme de dépôt à d=30 mm, lors duquel la phase de titane nuclée en phase gaz avant de se déposer à la surface du substrat. Dans le même temps le dépôt de SiO_x par réaction de surface s'opère pour encapsuler *in fine* les particules de TiO_2. Finalement, bien que cristallisées dans la couche après recuit à suffisamment haute température, les phases de TiO_2 sont séparées de la surface du matériau par une barrière de silice bloquant le transfert des charges vers la surface du matériau en

contact avec le milieu aqueux. Bosc *et al.* proposent une explication similaire à l'inhibition de l'activité photocatalytique de leur matériau mixte à mesure que le ratio en Si augmente [105].

5. Conclusion du chapitre 4

Dans ce dernier chapitre, la possibilité de la synthèse de couches mixtes TiO_2/SiO_2 par un procédé aussi simple à mettre en œuvre que la TIA a été démontrée. Les paramètres de dépôt en termes de puissance micro-onde incidente et de débit d'argon plasmagène étaient identiques à ceux des conditions optimisées en dépôt statique dans le chapitre 3. La variation des débits d'argon porteur (de HMDSO et de TTIP) a permis de contrôler le ratio de silicium acheminé par rapport au titane afin d'élaborer les couches mixtes.

La possibilité d'un dépôt à deux distances torche substrat : d=10 mm et 30 mm a été explorée, menant alors à l'élaboration de couches très différentes tant d'un point de vue microstructual que structural. À d=10 mm, les couches mixtes élaborées contiennent essentiellement deux phases : une de silice amorphe et l'autre de dioxyde de titane cristallisé (au moins partiellement) en anatase. L'apparition de cette dernière phase s'explique très certainement par la température du substrat relativement élevée à cette distance de dépôt. Une phase d'oxyde mixte de type Ti_xSi_yO est également détectée par la mise en évidence grâce à des caractérisations par spectroscopie infrarouge de liaisons Si-O-Ti. À ce stade, l'hypothèse émise consiste à supposer qu'il s'agirait d'une interphase entre les deux autres phases, de TiO_2 d'une part et de silice d'autre part. Pour d=30 mm, les couches sont au contraire très majoritairement amorphes et caractérisées par une relativement grande porosité ouverte. Cela est dû à un mécanisme de dépôt très différent de celui observé à d=10 mm, contrôlé essentiellement par les réactions de surface. À d=30 mm, l'injection de TTIP dans la décharge mène à la nucléation puis à la croissance de poudres d'oxyde de titane directement en phase gaz. Ces poudres se déposent alors sur le substrat alors que les espèces réactives dérivant de HMDSO sont davantage susceptibles de former un dépôt par réaction de surface. Ainsi, l'adjonction de HMDSO dans le plasma confère une plutôt bonne adhérence au dépôt. Dans ces couches, la phase mixte Ti_xSi_yO est également détectée.

Dans l'objectif d'une application en photocatalyse, afin de pouvoir bénéficier de la grande surface spécifique des couches obtenues à d=30 mm, des traitements thermiques post-dépôts ont été envisagés. Il a été montré que ceux-ci permettaient d'obtenir la phase anatase dès 1000°C, la phase rutile quant à elle, apparaissant pour des températures supérieures à 1100°C. La présence d'une phase de silice provoque alors manifestement un retard de transformation de phase, dans la mesure où celle-ci aurait dû apparaître à des températures plus basses (800°C) dans le cas d'un dépôt de TiO_2 seul. Ce n'est pas la seule conséquence de la présence de cette phase de silice puisque celle-ci permet de jouer très probablement le rôle

de barrière à la coalescence des grains de dioxyde de titane. En effet, leur taille demeure extrêmement faible, de l'ordre de 20 nm, même à une température de recuit de 1200°C. En outre, les dépôts s'avèrent très stables thermiquement en terme de morphologie : ce n'est qu'à partir de 1100°C que les agglomérats pseudo-colonnaires constituant la couche commencent à fritter. Le traitement à 1200°C en revanche, confère au dépôt une morphologie homogène et par voie de conséquence une surface extrêmement lisse. Les agglomérats ont donc coalescé.

Les résultats photocatalytiques montrent que seules les couches mixtes obtenues à d=10 mm possèdent une activité photocatalytique. Celle-ci est à notre sens directement liée à la quantité de dioxyde de titane cristallisé dans la couche, dans la mesure où, lorsque le ratio de silicium augmente, l'activité photocatalytique diminue jusqu'à être négligeable pour $R_{Si} \geq 75$ %. Il a également été montré que l'addition d'une petite quantité de silice dans la couche ($R_{Si(XPS)}$=3 %) permet d'augmenter son activité photocatalytique. Enfin, concernant les couches R_{Si}=67 % obtenues à 30 mm, malgré les traitements thermiques subis et la cristallisation des phases de dioxyde de titane associée, ceux-ci ne montrent aucun pouvoir photocatalytique. Cela peut s'expliquer par l'effet barrière qu'induit la présence de silice amorphe autour des cristallites de TiO_2.

Finalement, une étude par spectroscopie d'émission optique avait pour but de comprendre les écarts qui pouvaient exister entre d'une part, le ratio de silicium calculé initialement à partir des débits d'argon porteur des deux précurseurs et d'autre part, le ratio déterminé expérimentalement dans la couche par XPS. Il semblerait finalement qu'il existe une corrélation entre ces deux ratios, même si les hypothèses et les imprécisions de mesure inhérentes à la technique de diagnostic imposent la prudence sur ce point.

Conclusion générale

Dans le cadre de ces travaux de thèse, nous nous sommes intéressés à la synthèse de couches minces de dioxyde de titane et mixtes dioxyde de titane / silice. Dans cet objectif, le dispositif employé est la torche à injection axiale (TIA), reposant sur le principe de dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD), ce dernier étant créé et maintenu grâce à une source micro-ondes. L'intérêt d'un tel système réside dans sa capacité à opérer à la pression atmosphérique, contrairement aux procédés PECVD traditionnels fonctionnant à basse pression, généralement entre 0,1 et 100 Pa.

La perspective d'une application de ces couches d'oxyde dans le domaine de la photocatalyse hétérogène a requis, dans un premier temps, l'identification des caractéristiques influant *a priori* sur leur activité photocatalytique. Ainsi, l'étude bibliographique présentée dans le chapitre 1 a notamment permis d'établir un « cahier des charges » dans lequel se dégagent principalement deux aspects, décrivant les caractéristiques du photocatalyseur en forme de couche mince de dioxyde de titane idéal. D'une part, il en découle la nécessité de synthétiser un matériau cristallin, préférentiellement de structure anatase. D'autre part, la morphologie de la couche a une influence avérée sur l'activité photocatalytique dans la mesure où, dans la plupart des cas, celle-ci affecte la surface spécifique. Plus précisément, il s'agit alors d'obtenir de préférence des couches dont la morphologie implique une porosité ouverte la plus élevée possible. La synthèse bibliographique a en outre permis de décrire les phases cristallines du dioxyde de titane les plus communes, à savoir l'anatase et le rutile. Cette dernière phase, bien que la plus stable d'un point de vue thermodynamique et ce quelle que soit la température, n'apparaît généralement qu'à des températures relativement hautes (600°C à 900°C) alors que la phase anatase prédomine aux plus basses températures. Une revue bibliographique concernant l'obtention de couches minces de dioxyde de titane par PECVD a ainsi montré la nécessité d'une croissance dans un domaine de température de substrat variant de 230°C à 500°C afin d'obtenir la phase anatase. En deçà, la phase amorphe sera *a priori* prédominante et dans ce cas le recours à des traitements thermiques post-dépôt peut s'avérer nécessaire.

Dans le deuxième chapitre, outre la description des techniques de caractérisation utilisées au cours de ce travail, les résultats préliminaires relatifs au diagnostic du jet plasma et de ses interactions avec une surface en contact avec celui-ci ont été présentés. Ces résultats montrent que les flux thermiques et la température de substrat sont fortement dépendants des paramètres opératoires, à savoir : la distance torche – substrat (d), la puissance micro-onde incidente et, dans une moindre mesure, le débit d'argon plasmagène. Lorsque la

distance d augmente, la densité de flux thermique transmis à une surface évolue de la centaine (d=10 mm) à la dizaine (d=30 mm) de W/cm^2. Ces densités de flux sont une image de la température du substrat qui évolue de la même manière, comme le montrent les résultats obtenus par des mesures par thermocouple positionné en face arrière du substrat.

La première partie des travaux reportés dans le chapitre 3 de ce manuscrit a été consacrée à l'optimisation de la torche à injection axiale pour l'obtention de couches minces de dioxyde de titane (i) adhérentes, (ii) cristallisées (préférentiellement sous la forme anatase) et (iii) de morphologie permettant d'obtenir la plus grande surface spécifique possible.

Les dépôts ont été réalisés en mode statique, c'est-à-dire que le substrat est fixe par rapport à la torche. Dans un premier temps, il a été montré que deux paramètres ont une influence considérable sur la formation de poudres en phase plasma : le débit de précurseur (tétraisopropoxyde de titane ou TTIP) et la distance torche substrat. Plus leur valeur est élevée plus la formation de poudre est favorisée, au détriment de la croissance d'une couche adhérente. Ainsi la valeur de 1,0 slpm pour le débit de gaz porteur de TTIP et la distance d=10 mm constituent les deux valeurs optimisées pour ces paramètres. Par la suite, il a été montré que la puissance micro-onde incidente (P_i) influe sur la structure cristalline des couches, mais aussi sur leur morphologie. Ainsi, à mesure que P_i augmente, la phase cristalline rutile devient prédominante devant l'anatase et dans le même temps, la microstructure devient plus dense. Cela a été attribué à des effets thermiques, plus intenses lorsque la puissance augmente. Finalement, cette étude a permis de fixer une valeur optimisée pour chacun des paramètres opératoires, constituant ainsi les paramètres *de référence*. Ceux-ci permettent *in fine* d'obtenir des couches partiellement cristallisées en anatase et de morphologie colonnaire.

Dans un second temps, les caractérisations menées sur la couche de référence (MEB, Raman, DRX, MET-HR) ont mis en évidence des inhomogénéités radiales en termes de structure cristallographique et de morphologie. En effet, dans la zone centrale, la couche est constituée par des grains colonnaires majoritairement de structure anatase. En revanche, dans la zone périphérique, la couche est constituée de colonnes coniques résultant de l'agglomération de nanoparticules principalement amorphes. À l'issue de cette étude, nous proposons que la croissance de la couche se déroule selon deux mécanismes combinés. Le premier s'effectuant dans la zone centrale autour de l'axe du jet est, de manière classique, gouverné par les réactions de surface (en phase hétérogène) à partir des métastables provenant de la décomposition du précurseur. Le second, correspondant à la zone périphérique de la couche, consiste en un dépôt de nanoparticules ayant préalablement nucléé en phase gaz (par réactions en phase homogène), se déposant ensuite à la surface du substrat.

La seconde partie du travail, présentée dans le chapitre 4 a consisté à synthétiser des couches minces mixtes de type dioxyde de titane / silice, par l'injection combinée dans la décharge des précurseurs TTIP et hexaméthyldisiloxane (HMDSO). En effet, d'après la littérature, l'ajout de silice au dioxyde de titane cristallisé pourrait, dans une certaine mesure, augmenter l'activité photocatalytique du matériau. Ainsi, des couches d'oxyde mixtes à composition variable en élément silicium ont été synthétisées à deux distances torche – substrat : d=10 mm et d=30 mm.

À la distance d=10 mm, la morphologie des couches est très variable : pour les plus faibles ratios de silicium (R_{Si}), leur microstructure met en évidence des grains dont la porosité intergranulaire semble être comblée par l'ajout de silice. Lorsque R_{Si} augmente, les grains ne sont plus discernables et la microstructure évolue vers un type « chou-fleur », à l'instar de la couche contenant uniquement de la silice. Les analyses conduites par DRX, Raman et FTIR montrent que les couches sont cristallisées majoritairement sous la forme anatase et qu'elles sont de nature composite dans la mesure où les phases de silice et de dioxyde de titane sont mises en évidence.

À la distance d=30 mm, alors que les dépôts de dioxyde de titane sont constitués de poudres amorphes et non-adhérentes, il apparaît que l'ajout de silice augmente l'adhérence du dépôt de façon significative. Pour les ratios en Si les plus bas, les couches sont constituées d'agglomérats de forme pseudo colonnaire alors que pour les plus élevés, des grains semblent être inclus dans une matrice vraisemblablement composée de silice. De plus, aucune phase cristalline n'a été mise en évidence. Le mécanisme proposé consiste alors en une croissance dans la phase plasma de poudres de dioxyde de titane couplée à un dépôt par réaction de surface de silice, à partir des espèces métastables issues de la décomposition de HMDSO.

En tout état de cause, qu'ils soient obtenus à d=10 mm ou 30 mm, les dépôts sont partiellement constitués d'une phase amorphe mixte Ti_xSi_yO très probablement en interphase entre les phases d'oxydes de titane et de silicium.

Dans le but de bénéficier de la surface spécifique élevée des couches synthétisées à 30 mm, des traitements thermiques post-dépôts ont été effectués. Ceux-ci montrent l'effet retardateur de la silice sur la cristallisation des phases de dioxyde de titane dont le début ne s'initie de manière significative qu'à partir de 900°C. De plus, l'adjonction de silice confère au dépôt une très bonne stabilité en termes de morphologie et ce, jusqu'à 1000°C au moins ; au delà, les grains coalescent jusqu'à former un dépôt homogène, à 1200°C.

Finalement les résultats d'activité photocatalytiques montrent que les couches synthétisées à 10 mm ont toutes une activité dont l'intensité décroît avec la teneur en titane. Il semblerait en outre que l'adjonction d'une faible quantité de silice (R_{Si}=3 % dans la couche) contribue à améliorer l'activité photocatalytique en comparaison à la couche de dioxyde de titane seul. En revanche, aucune activité photocatalytique n'a été décelée pour les couches recuites synthétisées à 30 mm. Cela suggère donc que dans ce cas la silice joue le rôle de

barrière de diffusion des porteurs de charge dans la mesure où les grains de dioxyde de titane se trouvent inclus dans cette matrice de silice.

En complément, des études menées par spectroscopie d'émission optique ont permis de caractériser la décharge en conditions de dépôt. Des rapports relatifs d'intensité des espèces atomiques N^* et O^* ont permis d'apprécier l'engouffrement de l'air le long de la décharge. La densité de ces espèces, dont l'ordre de grandeur est d'environ 10^{-2} à 10^{-3} par atome d'argon, augmente en effet considérablement de la sortie de buse vers le panache. De plus, la répartition de ces espèces est relativement constante radialement. En injectant le précurseur TTIP, le titane atomique est détecté, démontrant l'efficacité de décomposition de la molécule dans le plasma. La valeur de la densité relative de cette espèce, de l'ordre de 10^{-9} à 10^{-8}, montre qu'à partir de 10 mm au-dessus de la sortie de buse, celle-ci décroît considérablement (jusqu'à deux ordres de grandeur), suggérant la nucléation en phase homogène du dioxyde de titane. Enfin, lors d'un dépôt mixte d'oxydes TiO_2/SiO_2, nous montrons la possibilité de doser les éléments métalliques dans la décharge ce qui éventuellement peut être corrélé à la composition finale des couches. Cette étude a également montré que la quantité de précurseur réellement injectée dans le plasma n'est pas celle attendue, confirmant ainsi que le gaz porteur n'est pas saturé en précurseur.

En résumé, la torche à injection axiale est un procédé performant, permettant visiblement d'obtenir des microstructures relativement variées concernant TiO_2, mais également lors d'un co-dépôt d'oxydes tel que TiO_2/SiO_2. Dans ce travail, la perspective d'un dépôt en mode dynamique a été proposée : un programme Labview a été développé, permettant alors de contrôler le mouvement du porte-substrat par rapport à la torche. Il a ainsi été possible de traiter de larges surfaces et en optimisant en première approche les paramètres cinématiques et de débit de précurseur, nous avons montré la possibilité d'obtenir des couches adhérentes et homogènes en épaisseur. Ainsi, si le dépôt en mode statique a permis de comprendre les mécanismes de croissance mis en jeu, il est évident qu'à l'avenir, le procédé devra être optimisé en mode dynamique. De plus, quelle que soit l'application visée, la cristallinité et, dans une moindre mesure, la morphologie des dépôts devront être également être maitrisés dans ce mode et si possible sans avoir recours à des traitements post-dépôt. En outre, au cours du chapitre 4, il a été établi que les quantités des précurseurs acheminés sont difficilement maitrisables du fait de l'utilisation de réservoirs bulleurs. Ainsi, une amélioration du dispositif concernant ce point précis devrait permettre de parvenir à de plus hauts niveaux de performance en terme de contrôle de la composition de la phase gaz. Enfin, une étude plus complète de la décharge par spectroscopie d'émission optique pourrait également permettre de mieux comprendre l'influence des paramètres de dépôt sur ses caractéristiques.

Annexes

Annexe A : Fonctions de partition des espèces atomiques.

Annexe B : Mesure de l'activité photocatalytique de la couche de TiO_2 obtenue dans les conditions de référence (Méthode CRP Lippmann) : protocole et résultats.

Annexe C : Intégration du fluxmètre et exemple de résultats.

Annexe A : Fonctions de partition des espèces atomiques

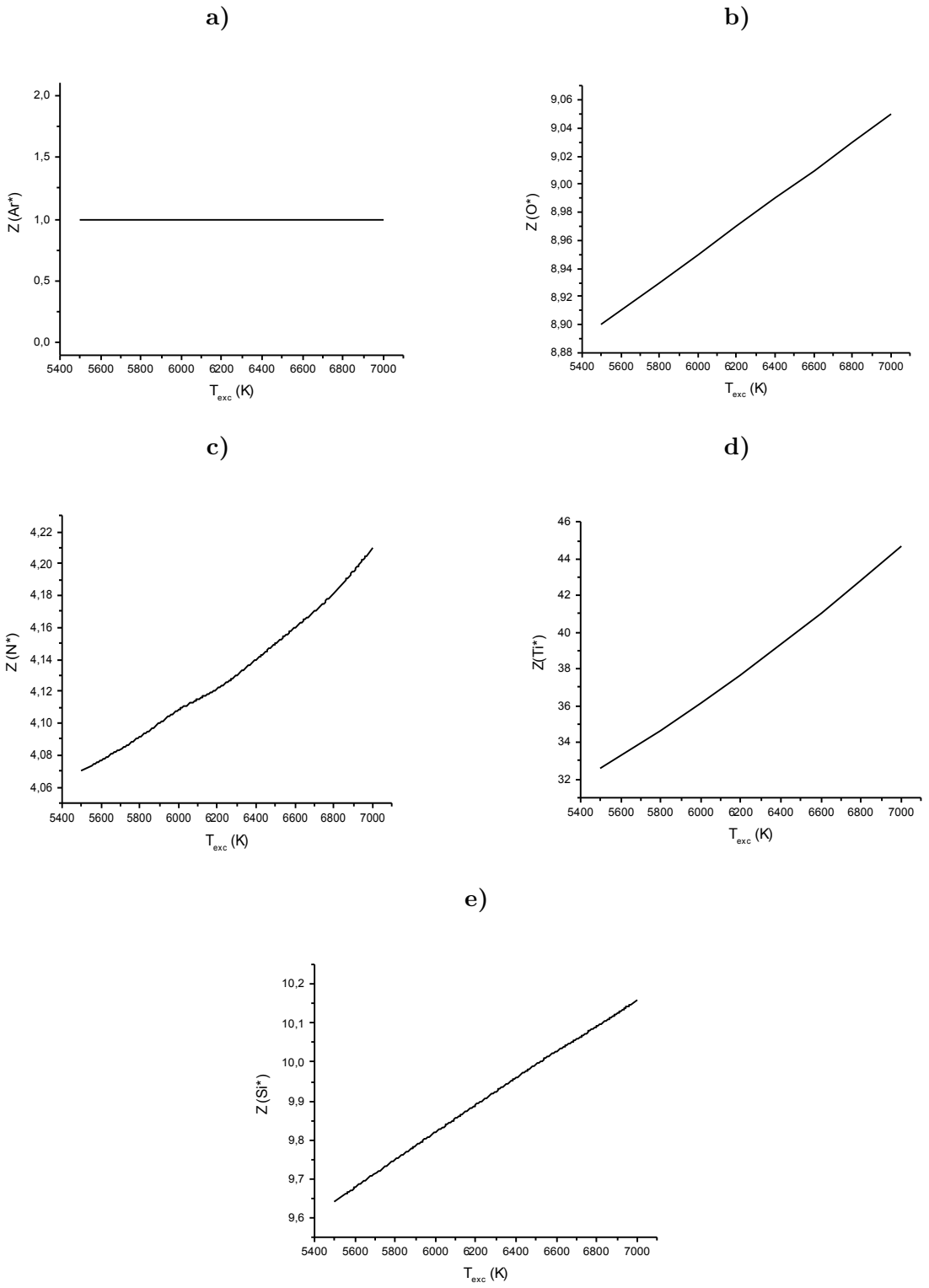


Figure 124 : Fonctions de partition Z des espèces atomiques : a) Ar, b) O, c) N, d) Ti et e) Si en fonction de la température d'excitation T_{exc}. D'après la base de données du NIST.

Annexe B : Mesure de l'activité photocatalytique de la couche de TiO_2 obtenue dans les conditions de référence (Méthode CRP Lippmann) : protocole et résultats

L'activité photocatlaytique des échantillons a été évaluée en observant la dégradation d'une couche d'aide stéarique déposée par *spin-coating* sur l'échantillon en fonction du temps sous illumination UV à 254 nm.

Protocole de mesure

10 microlitres de solution d'acide stéarique dans méthanol (2,65 mol.L^{-1}) est étalée par *spin-coating* sur l'échantillon.

À l'aide d'un spectromètre FTIR, un spectre d'absorbance IR en transmittance est réalisé sur l'échantillon (substrat/dépôt TiO_2/acide stéarique). L'aire des bandes de vibrations correspondantes aux liaisons CH_2 et CH_3 de l'acide stéarique (entre 2820 cm^{-1} et 3000 cm^{-1}) est mesurée.

Les échantillons sont ensuite placés dans une chambre sous illumination UV pour différentes durées. On observe en fonction du temps d'illumination la décroissance de l'aire des bandes de CH_2 et CH_3 de l'acide stéarique.

L'aire des bandes de vibration CH_2-CH_3 est alors tracée en fonction du temps d'illumination et on déduit de la pente de cette courbe une vitesse de dégradation, *i.e.* l'activté photocatalytique, en h^{-1}.

Tests réalisés

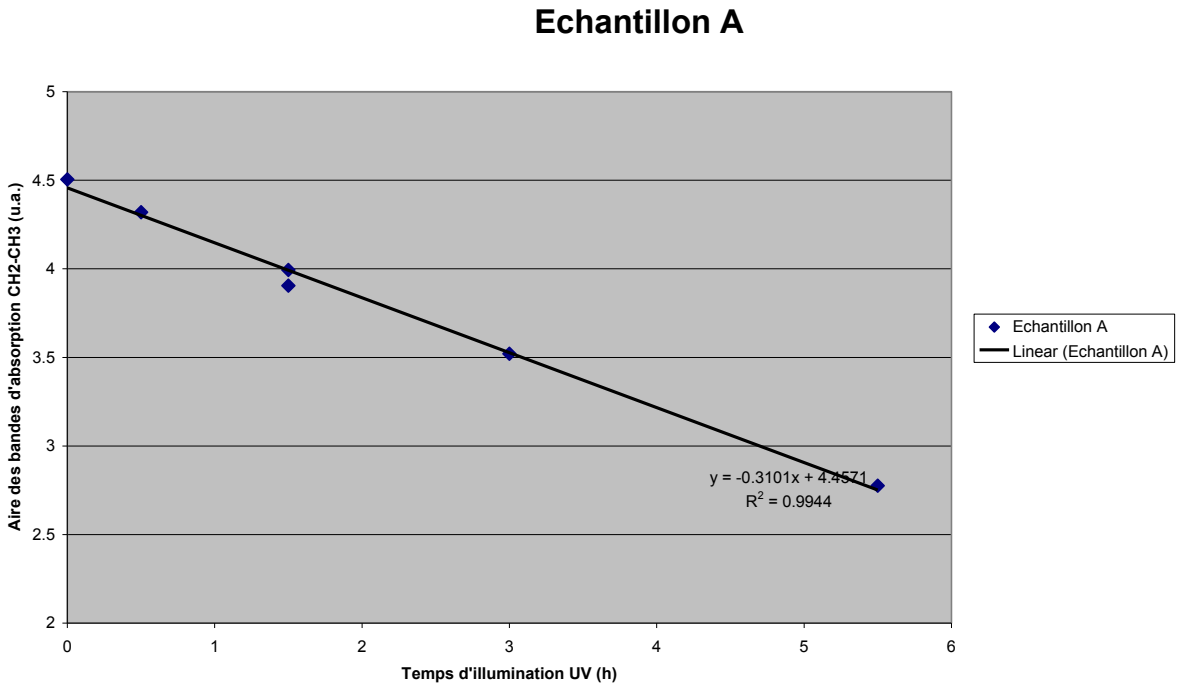
Pour les premiers tests, nous avons analysé la zone de 5 mm de diamètre correspondant à la tache centrale du dépôt.

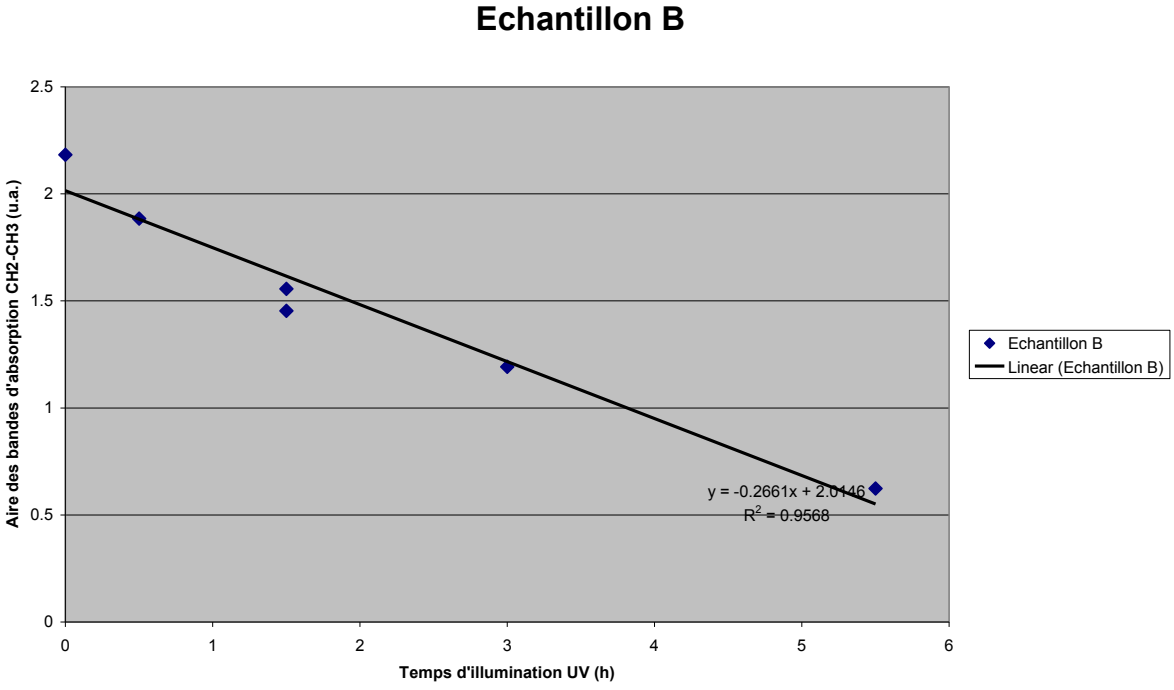
Résultats

Trois échantillons de référence ont été testés, respectivement nommés A, B et C.

Tous les échantillons testés présentent une activité photocatalytique *correcte* (entre 0,25 $cm^{-1}.h^{-1}$ et 0,32 $cm^{-1}.h^{-1}$). Les résultats montrent que le test est relativement bien reproductible. Ci-dessous sont présentées les courbes de dégradation de l'acide stéarique.

Il est important de noter que l'activité photocatalytique est considérée comme *bonne* à partir de 0,5 $cm^{-1}.h^{-1}$. Au dessus de 0,25 $cm^{-1}.h^{-1}$, celle-ci est *correcte*. Ces qualifications ont été définies par l'équipe de recherche du Centre Gabriel Lippmann.


Echantillon A
Aire des bandes d'absorption CH2-CH3 (u.a.)
Temps d'illumination UV (h)
y = -0.3101x + 4.4571
R2 = 0.9944
Echantillon A
Linear (Echantillon A)


Echantillon B
Aire des bandes d'absorption CH2-CH3 (u.a.)
Temps d'illumination UV (h)
y = -0.2661x + 2.0146
R2 = 0.9568
Echantillon B
Linear (Echantillon B)

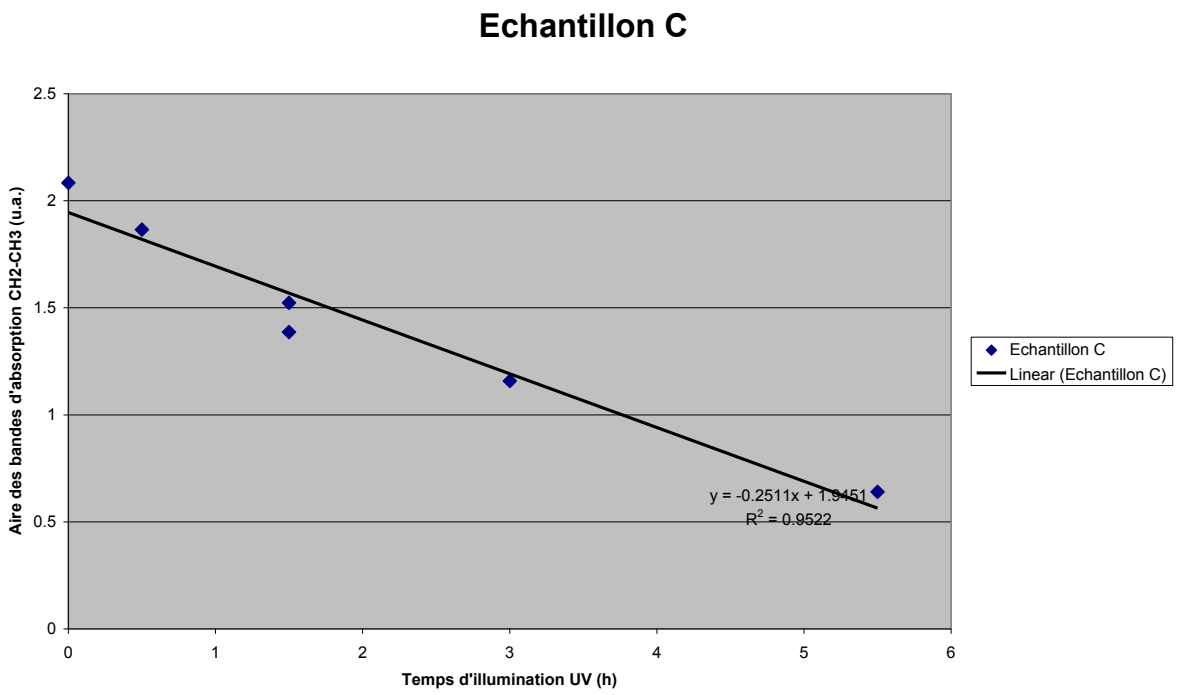


Figure 125 : Résultats des tests d'activité photocatalytique de la couche de référence menés au Centre Gabriel Lippmann (Luxembourg). Trois couches A, B et C obtenues dans ces mêmes conditions ont été testées.

Annexe C : Intégration du fluxmètre et exemple de résultats

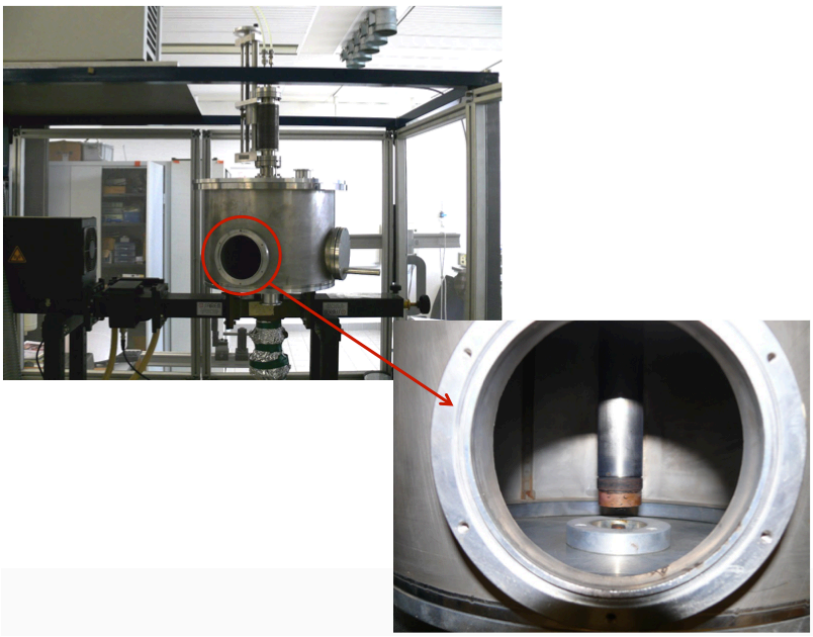


Figure 126 : Photographie du réacteur muni du fluxmètre.

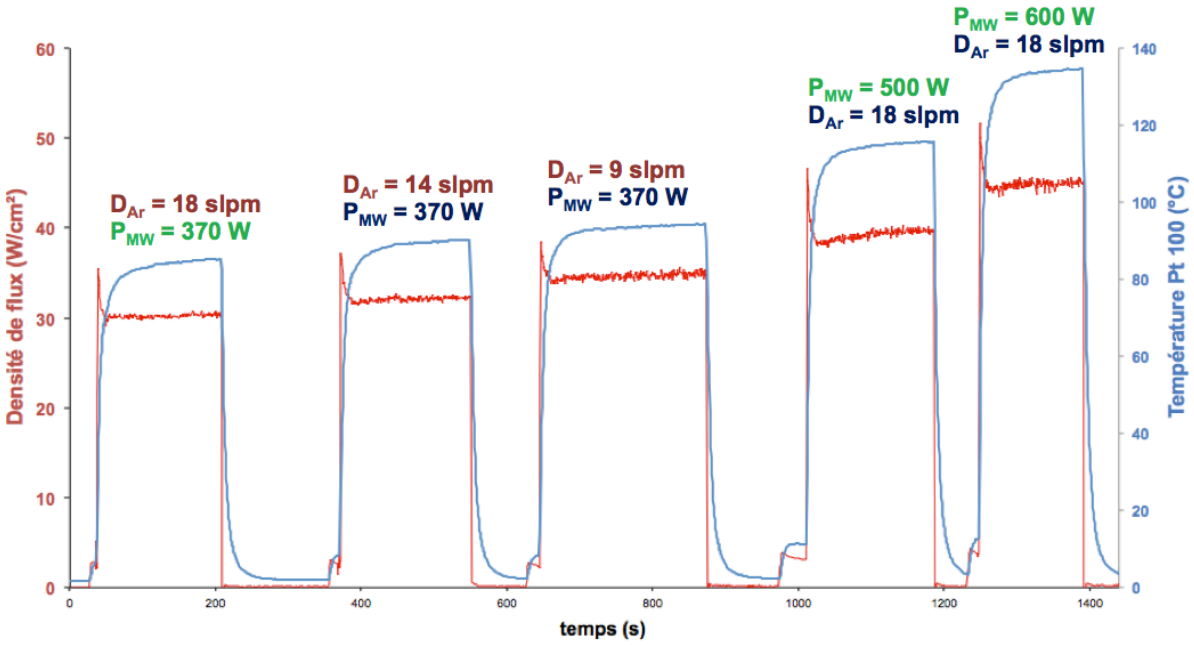


Figure 127 : Influence du débit de gaz plasmagène et de la puissance micro-onde incidente sur la densité de flux thermique et la température de la sonde Pt100 pour une distance d=30 mm.

Références bibliographiques

[1] M.A. Lazar, S. Varghese, S.S Nair, *Photocatalytic water treatment by titanium dioxide : recent updates,* Catalysts, 2012, vol. 2, pp. 572-601.

[2] O. Rosseler, *Dépollution et décontamination de l'air en environnements confinés par photocatalyse d'oxydation*, Thèse de doctorat, 2010, Université de Strasbourg.
[2] O. Rosseler, *Dépollution et décontamination de l'air en environnements confinés par photocatalyse d'oxydation*, Thèse de doctorat, 2010, Université de Strasbourg.

[3] T.N. Obee, R.T. Brown, *TiO_2 photocatalysis for indoor air applications : effect of humidity and trace contaminant levels on the oxidation rates of formaldehyde, toluene and 1,3-butadiene*, Environemental Science & Technology, 1995, vol. 29 (5), pp. 1223-1231.

[4] M. Ni, M. K.H. Leung, D. Y.C. Leung, K. Sumathy, *A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO_2 for hydrogen production,* Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2005, vol. 11, pp. 401-425.

[5] M. Grätzel, *Photoelectrochemical Cells*, Nature, 2001, vol. 414, p. 338.

[6] A. N. Banerjee, *The design, fabrication and photocatalytic utility of nanostructured semiconductors : focus on TiO_2-based nanostructures*, Nanotechnology, Science and Applications, 2011, vol. 4, pp. 35-65.

[7] Q. Deng, M. Wei, X. Ding, L. Jiang, B. Ye, K. Wei, *Brookite-type TiO_2 nanotubes*, Chemical Communications, 2008 (iss. 31), pp. 3657-3659.

[8] H. Lin, L. Li, M. Zhao, X. Huang, X. Chen, G. Li, R. Yu, *Synthesis of high-quality brookite TiO_2 Single-crystalline nanosheets with specific facets exposed : Tuning catalysts from inert to highly reactive*, Journal of the american chemical society, 2012, vol. 134, pp. 8328-8331.

[9] O. Tonomura, T. Sekiguchi, N. Inada, T. Hamada, H. Miki, K. Torii, *Band engineering of Ru/rutile-TiO_2/Ru capacitors by doping cobalt to supress leakage current*, Journal of Electrochemical Society, 2012, vol 159 (1) pp. G1-G5

[10] A. Pottier, S. Cassaignon, C. Chanéac, F. Vilain, E. Tronc, J.-P. Jolivet, *Size tailoring of TiO_2 anatase nanoparticles in aqueous medium and synthesis of nanocomposites. Characterization by Raman Spectroscopy*, Journal of Materials Chemistry, 2003, vol. 13, pp 877.

[11] D.A.H. Hanaor, C.C. Sorell, *Review of the anatase to rutile phase transformation*, Journal of Materials Science, 2011, vol. 46, pp. 855-874.

[12] M. Horn, C.F. Schwerdtfeger, E.P. Meagher, *Refinement of the structure of anatase at several temperatures*, Z. Kristallographie, 1972, vol. 136, pp. 273-281.

[13] J. Banfield, H. Zhang, *Understanding polymorphic phase transformation behavior during growth of nanocrystalline aggregates: insights from TiO_2*, Journal of Physical Chemistry B, 2000, vol. 104, pp. 3481.

[14] H. Zhang, J. Banfield, *Thermodynamics analysis of phase stability of nanocrystalline titania*, Journal of Materials Chemistry, vol. 8 (9), pp. 2073-2076.

[15] A. Barnard, P. Zapol, L.A. Curtiss, *Modeling the morphology and phase stability of TiO_2 nanocrystals in water*, Journal of Chemical Theory and Computation, 2005, vol. 1, p. 107.

[16] A. Orendorz, A. Brodyanski, J. Lösch, L. H. Bai, Z. H. Chen, Y. K. Le, C. Ziegler, H. Gnaser, *Phase transformation and particle growth in nanocrystalline anatase TiO_2 films analyzed by X-Ray diffraction and Raman Spectroscopy*, Surface Science, 2007, vol. 601, pp. 4390-4394.

[17] J.W. Verhoeven, *Glossary of terms used in photochemistry*, Pure Applied Chemistry, 1996, vol. 68, pp. 2223-2286.

[18] C. F. Goodeve, J. A. Kitchener, *The mechanism of photosensitisation by solids*, Transaction of the Faraday Society, 1938, vol. 34, pp. 902-908.

[19] S. Kato, F. Mashio, *Autooxidation by TiO_2 as a photocatalyst*, Abtr. Book of Annual Meeting of the Chemical Society of Japan, 1956, vol. 223.

[20] K. Hashimoto, H. Irie, A. Fujishima, *TiO_2 photocatalysis : a historical overview and future prospects*, Japanese Journal of Applied Physics, 2005, vol 44 (12), pp. 8269-8285.

[21] Y. Lan, Y. Lu, Z. Ren, *Mini review on photocatalysis of titanium dioxide nanoparticles and their solar applications*, Nano Energy, 2013, vol. 2, pp. 1031-1045.

[22] A. Walker, M. Formenti, P. Meriaudeau, S.J. Teichner, *Heterogeneous photocatalysis : photo-oxidation of methylbutanols*, Journal of catalysis, 1977, vol. 50, pp. 237-243.

[23] J.-M. Hermann, J. Disdier, M.-N. Mozzanega, P. Pichat, *Heterogeneous photocatalysis : in situ photoconductivity study of TiO_2 during oxidation of isobutane into acetone*, Journal of catalysis, 1981, vol. 60 (3), pp. 369-377.

[24] A. Fujishima, K. Honda, *Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode*, Nature, 1972, vol. 238, pp. 37-38.

[25] A. Fujishima, X. Zhang, D. A. Tryk, *TiO_2 photocatalysis and related phenomena*, Surface Science Reports, 2008, vol 63, pp. 515-582.

[26] L. Liu, H. Zhao, J.M. Andino, Y. Li, *Photocatalytic CO_2 reduction with H_2O on TiO_2 nanocrystals : comparison of anatase, rutile and brookite polymorphs and exploration of surface chemistry*, ACS Catalysis, 2012, vol. 2, pp. 1817-1828.

[27] M. Batzill, *Fundamental aspects of surface engineering of transition metal oxide photocatalysts*, Energy & environmental science, 2011, vol. 4, pp. 3275-3286.

[28] C. Guillard, B. Kartheuser, S. Lacombe, *La photocatalyse : dépollution de l'eau ou de l'air et matériaux autonettoyants*, Techniques de l'ingénieur, j1270.

[29] J.-M. Herrmann, *Heterogeneous photocatalysis : fundamentals and applications to the removal of various type of aqueous pollutants*, Catalysis today, 1999, vol. 53 (1), pp. 115-129.

[30] V. Shapovalov, E.V. Stefanovich, T.N. Truong, *Nature of the excited states of the rutile TiO_2 (110) surface with adsorbed water*, Surface Science Letters, 2002, vol. 498, pp. 103-108.

[31] J.-M. Herrmann, *Fundamentals and misconceptions in photocatalysis*, Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry, 2010, vol. 216, pp. 85-93.

[32] V. Augugliaro, M. Bellardita, V. Loddo, G. Palmisano, L. Palmisano, S. Yurdakal, *Overview on oxidation mechanism of organic compounds by TiO_2 in heterogeneous photocatalysis*, Journal of Photochemistry and Photobiology C : Photochemistry Reviews, 2012, vol. 13, pp. 224-245.

[33] B. Ohtani, Y. Ogawa, S.I. Nishimoto, *Photocatalytic activity of amorphous – anatase mixture of titanium (IV) oxide particles suspended in aqueous solutions*, Journal of Physical Chemistry B, 1997, vol. 101, pp. 3746-3752.

[34] C. Colbeau-Justin, M. Kunst, D. Huguenin, *Structural influence on charge-carrier lifetimes in TiO_2 powders studied by microwave absorption*, Journal of materials science, 2003, vol. 38, pp. 2429-2437.

[35] G. Li, K. A. Gray, *The solid-solid interface : explaining the high and unique photocatalytic reactivity of TiO_2-based nanocomposite materials*, Chemical Physics, 2007, vol. 339, pp. 173-187.

[36] T. Luttrell, S. Halpegamage, J. Tao, A. Kramer, E. Sutter, M. Batzill, *Why is anatase a better photocatalyst than rutile ? – Model studies on epitaxial TiO_2 films*, Scientific reports, 2014, vol. 4, p. 4043.

[37] T. Ohno, K. Sarukawa, K. Tokieda, M. Matsumura, *Morphology of a TiO_2 photocatalyst (Degussa P-25) consisting of anatase and rutile crystalline phases*, Journal of Catalysis, 2001, vol. 203, pp. 82-86.

[38] H. Cheng, J. Wang, Y. Zhao, X. Hang, *Effect of phase composition, morphology and specific surface area on the photocatalytic activity of TiO_2 nanomaterials*, RSC Advances, 2014, vol. 4 (87), pp. 47031-47038.

[39] C. Wu, Y. Yue, X. Deng, W. Hua, Z. Gao, *Investigation on the synergetic effect between anatase and rutile nanoparticles in gas-phase photocatalytic oxidations*, Catalysis Today, 2004, vols. 93-95, pp. 863-869.

[40] R. Kaplan, B. Erjavec, A. Pintar, *Enhanced photocatalytic activity of single-phase, nanocomposite and physically mixed TiO_2 polymorphs*, Applied Catalysis A : General, 2015, vol. 489, pp. 51-60.

[41] X. Zhang, Y. Lin, D. He, J. Zhang, Z. Fan, T. Xie, *Interface junction at anatase / rutile in mixed-phase TiO2 : formation and photogenerated charge carriers properties*, Chemical Physics Letters, 2011, vol. 504, pp. 71-75.

[42] L. Zhao, M. Han, J. Lian, *Photocatalytic activity of TiO_2 films with mixed anatase and rutile structures prepared by pulsed laser deposition*, Thin Solid Films, 2008, vol. 516, pp. 3394-3398.

[43] Z. Zheng, B. Huang, X. Qin, X. Zhang, Y. Dai, M. Jiang, P. Wang, M.-H. Whangbo, *Highly efficient photocatalyst : TiO_2 microspheres produced from TiO_2 nanosheets with a high percentage of reactive {001} facets*, Chemistry A : European Journal, 2009, vol. 15, pp. 12576-12579.

[44] J. Pan, G. Liu, G.Q. Max Lu, H.-M. Cheng, *On the true photoreactivity order of {001}, {010} and {101} facets of anatase TiO_2 crystals*, Angewandte Chemie International Edition, 2011, vol. 50, pp. 2133-2137.

[45] N. Roy, Y. Sohn, D. Pradhan, *Synergy of low-energy {101} and high energy {001} TiO crystal facets for enhanced photocatalysis*, ACS Nano, 2013, vol. 7 (3), pp. 2532-2540.

[46] T. Tachikawa, S. Yamashita, T. Majima, *Evidence for crystal-face-dependent TiO_2 photocatalysis from single-molecule imaging and kinetic analysis*, Journal of the American Chemical Society, 2011, vol. 133, pp. 7197-7204.

[47] C. Liu, X. Han, S. Xie, Q. Kuang, X. Wang, M. Jin, Z. Xie, L. Zheng, *Enhancing the photocatalytic activity of anatase TiO_2 by improving the specific facet-induced spontaneous separation of photogenerated electrons and holes*, Chemistry an Asian Journal, 2013, vol. 8, pp. 282-289.

[48] C.M. Malengreaux, G.M.-L. Léonard, S.L. Pirard, I. Cimieri, S.D. Lambert, J.R. Bartlett, B. Heinrichs, *How to modify the photocatalytic activity of TiO_2 thin films through their roughness by using additives. A relation between kinetics, morphology and synthesis*, Chemical engineering Journal, 2014, vol. 243, pp 537-548.

[49] S. Segota, L. Curcovic, D. Ljubas, V. Svetlicic, I. Fiamengo Houra, N. Tomasic, *Synthesis, characterization and photocatalytic properties of sol-gel TiO_2 films*, Ceramics International, 2011, vol. 37, pp. 1153-1160.

[50] K. Eufinger, D. Poelman, H. Poelman, R. De Gryse, G.B. Marin, *Effect of microstructure and crystallinity on the photocatalytic activity of TiO_2 thin films deposited by DC magnetron sputtering*, Journal of Physics D : Applied Physics, 2007, vol. 40, pp. 5232-5238.

[51] J. Yu, X. Zhao, Q. Zhao, *Effect of surface structure on photocatalytic activity of TiO_2 thin films prepared by sol-gel method*, Thin Solid Films, 2000, vol. 379, pp. 7-14.

[52] J.C. Yu, J. Yu, W. Ho, J. Zhao, *Light-induced super-hydrophilicity and photocatalytic activity of mesoporous TiO_2 thin films*, Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry, 2002, vol. 148, pp. 331-339.

[53] K. Nakata, A. Fujishima, *TiO_2 photocatalysis : Design and applications*, Journal of Photochemistry and photobiology C : Photochemistry Reviews, 2012, vol. 13, pp. 169-189.

[54] H. Tang, D. Zhang, G. Tang, X. Ji, C. Li, X. Yan, Q. Wu, *Low temperature synthesis and photocatalytic properties of mesoporous TiO_2 nanospheres*, Journal of Alloys and Compounds, 2014, vol. 591, pp. 52-57.

[55] H.B. Wu, H.H. Hong, X.W. Lou, *Direct synthesis of anatase TiO_2 nanowires with enhanced photocatalytic activity*, Advanced Materials, 2012, vol. 24, pp. 2567-2571.

[56] Y. Yu, P. Zhang, L. Guo, Z. Chen, Q. Wu, Y. Ding, W. Zheng, Y. Cao, *The design of TiO_2 nanostructures (nanoparticles, nanotube, and nanosheet) and their photocatalytic activity*, Journal of Physical Chemistry C, 2014, vol. 118, pp. 12727-12733.

[57] M. Grandcolas, L. Yonge, O. Van Overschelde, R. Snyders, *Photocatalytic activity of TiO_2 nanodome thin films*, Ceramics International, 2014, vol. 40, pp. 12939-12946.

[58] O. Zywitzki, T. Modes, P. Frach, D. Glöss, *Effect of structure and morphology on photocatalytic properties of TiO_2 layers*, Surface & Coatings Technology, 2008, vol. 202, pp. 2488-2493.

[59] N. Wu, J. Wang, D.N. Tafen, H. Wang, J.G. Zheng, J.P. Lewis, X. Liu, S.S. Leonard, A. Manivannan, *Shape-enhanced photocatalytic activity of single-crystalline anatase TiO_2 (101) nanobelts*, Journal of American Chemical Society, 2010, vol. 132, pp. 6679-6685.

[60] M.S. Lee, S.S. Hong, M. Mohseni, *Synthesis of photocatalytic nanosized TiO_2-Ag particles with sol-gel method using reduction agent*, Journal of Molecular Catalysis A, 2005, vol. 242, pp. 15-140.

[61] L.M. Ahmed, I. Ivanova, F.H. Hussein, D.W. Bahnemann, *Role of platinum deposited on TiO_2 in photocatalytic methanol oxidation and dehydrgenation reactions*, International journal of photoenergy, 2014, vol. 2014, art. ID 503516.

[62] X.Z. Li, F.B. Li, *The enhancement of photodegradation efficiency using Pt-TiO_2 catalyst*, Chemosphere, 2002, vol. 48, pp. 1103-1111.

[63] J.O. Carneiro, V. Texeira, A. Portinha, L. Dupak, A. Magalhaes, P. Coutinho, *Study of the deposition parameters and Fe-dopant effect in the photocatalytic activity of TiO_2 films prepared by dc reactive magnetron sputtering*, Vacuum, 2005, vol. 78, pp 37-46.

[64] Y. Liu, J.H. Wei, R. Xiong, C.X. Pan, J. Shi, *Enhanced visible light photocatalytic properties of Fe-doped TiO_2 nanorod clusters and monodispersed nanoparticles*, Applied Surface Science, 2011, vol. 257 (18), pp. 8121-8126.

[65] P. Pongwan, B. Inceesungvorn, K. Wetchakun, S. Phanichpant, N. Wetchakun, *Highly efficient visible-light-induced photocatalytic activity of Fe-doped TiO_2 nanoparticles*, Engineering Journal, 2012, vol. 16 (3), pp. 143-151.

[66] C. Burda, Y. Lou, X. Chen, A.C.S. Samia, J. Stout, J.L. Gole, *Enhanced nitrogen doping in TiO_2 nanoparticles*, Nano Letters, 2003, vol. 3 (8), pp. 1049-1051.

[67] G. Yang, Z. Jiang, H. Shi, T. Xiao, Z. Yan, *Preparation of highly visible-light active N-doped TiO_2 photocatalyst*, Journal of Materials Chemistry, 2010, vol. 20, pp. 5301-5309.

[68] A.N. Kadam, R.S. Dhabbe, M.R. Kokate, Y.B. Gaikwad, K.M. Garadkar, *Preparation of N-doped TiO_2 via microwave-assisted method and its photocatalytic activity for degradation of Malathion*, Spectrochimica Acta part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2014, vol. 133, pp. 669-676.

[69] S. Sato, *Photocatalytic activity of NO_x-doped TiO_2 in the visible light region*, Chemical Physics Letters, 1986, vol. 123, pp. 126-128.

[70] P.V.R.K. Ramacharyulu, J. Praveen Kumar, G.K. Prasad, B. Sreedhar, *Sulfur doped nano-TiO_2 : Synthesis characterization and photocatalytic degradation of a toxic chemical in presence of sunlight*, Materials chemistry and physics, 2014, vol. 148 (3), pp. 692-698.

[71] R.G. Chaudhuri, S. Paria, *Visible-light induced photocatalytic activity of sulfur doped hollow TiO_2 nanoparticles, synthesized* via *a novel route*, Dalton Transactions, 2014, vol. 43, pp. 5526-5534.

[72] J.C. Yu, J. Yu, W. Ho, Z. Jiang, L. Zhang, *Effects of F doping on the photocatalytic activity and microstructures of nanocrystalline TiO_2 powders*, Chemistry of Materials, 2002, vol. 14, pp. 3808-3816.

[73] W.L. Kostedt, A.A. Ismail, D.W. Mazyck, *Impact of heat treatment and composition of ZnO-TiO_2 nanoparticles for photocatalytic oxidation of an azo dye*, Industrial & Engineering Chemistry Research, 2008, vol. 47, pp. 1483-1487.

[74] G. Marci, V. Augugliaro, M.J. López-Muñoz, C. Martín, L. Palmisano, V. Rives, M. Schiavello, R.J.D. Tilley, A.M. Venezia, *Preparation characterization and photocatalytic properties of polycrystalline ZnO/TiO_2 systems. Surface, bulk characterization, and 4-nitrophenol photodegradation in liquid-solid regime*, Journal of Physical Chemistry B, 2001, vol. 105, pp. 1033-1040.

[75] Y. Li, S. Luo, C. Liu, S. Yang, *High photocatalytic activity of CdS modified TiO2 nanofiber heteroarchitectures via an electrospinning method*, Advances in Biomedical Engineering (APEST conference), 2012, vol. 6, pp. 273-276.

[76] K. Vinodgopal, P.V. Kamat, *Enhanced rates of photocatalytic degradation of an azo dye using SnO_2/TiO_2 coupled semiconductor thin films*, Environmental Science & Technology, 1995, vol. 29 (3), pp. 841-845.

[77] Z. Liu, D.D. Sun, P. Guo, J.O. Leckie, *An efficient bicomponent TiO_2/SnO_2 nanofiber photocatalyst fabricated by electrospinning with a side by side dual spinneret method*, Nano Letters, 2007, vol. 7 (4), pp. 1081-1085.

[78] E. Pakdel, W.A. Daoud, *Self-cleaning cotton functionalized with TiO_2/SiO_2 : focus on the role of silica*, Journal of Colloid and Interface Science, 2013, vol. 401, pp. 1-7.

[79] S. Pausova, J. Krysa, J. Jirkovsky, V. Prévot, G. Mailhot, *Preparation of TiO_2-SiO_2 composite photocatalysts for environmental applications*, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2014, vol. 89, pp. 1129-1135.

[80] C. Huang, H. Bai, Y. Huang, S. Liu, S. Yen, Y. Tseng, *Synthesis of neutral TiO_2/SiO_2 hydrosol and its application as antireflective self-cleaning thin film*, International Journal of Photoenergy, 2012, vol. 2012, p. 620764 (8 p.).

[81] L. Galeano, J.A. Navío, G.M. Restrepo, J.M. Marín, *Preparación de sistemas óxido de titanio / óxido de silicio (TiO_2/SiO_2) mediante el método solvotérmico para aplicaciones en fotocatalisis*, Información Tecnológica, 2013, vol. 24 (5), pp. 81-92.

[82] P.K. Doolin, S. Alerasool, D.J. Zalewski, J.F. Hoffman, *Acidity studies of titania-silica mixed oxides*, Catalysis Letteres, 1994, vol. 25, pp. 209-223.

[83] S. Imamura, S. Ishida, H. Tarumoto, Y. Saito, T. Ito, *Effect of the composition of titania-silica on its physical and catalytic properties*, Journal of Chemical Society – Faraday Transactions, 1993, vol. 89 (4), pp. 757-762.

[84] B. Notari, R.J. Willey, M. Panizza, G. Busca, *Which sites are the active sites in TiO_2-SiO_2 mixed oxides?*, Catalysis Today, 2006, vol. 116 (2), pp. 99-110.

[85] J. Lu, K.M. Kosuda, R.P. Van Duyne, P.C. Stair, *Surface acidity and properties of TiO_2/SiO_2 catalysts prepared by atomic layer deposition : UV-visible diffuse reflectance, DRIFTS, and visible Raman spectroscopy studies*, Journal of Physical Chemistry C, 2009, vol. 113, pp. 12412-12418.

[86] K. Guan, B. Lu, Y. Lin, *Enhanced effect and mechanism of SiO_2 addition in super-hydrophilic property of TiO_2 films*, Surface & Coatings Technology, 2003, vol. 173 (2-3), pp. 219-223.

[87] K. Guan, *Relationship between photocatalytic activity, hydrophilicity and self-cleaning effect of TiO_2/SiO_2 films*, Surface & Coatings Technology, 2005, vol. 191 (2-3), pp. 155-160.

[88] M. Houmard, *Revêtements sol-gel TiO_2-SiO_2 naturellement superhydrophiles visant à développer des surfaces à nettoyabilité accrue*, Thèse de doctorat, 2009, Institut Polytechnique de Grenoble.

[89] C. He, B. Tian, J. Zhang, *Thermally stable SiO_2-doped mesoporous anatase TiO_2 with large surface area and excellent photocatalytic activity*, Journal of Colloids and Interface Science, 2010, vol. 344 (2), pp. 382-389.

[90] G. Xu, Z. Zheng, Y. Wu, N. Feng, *Effect of silica on the microstructure and photocatalytic properties of titania*, Ceramics International, 2009, vol. 35, pp. 1-5.

[91] M. Machida, K. Norimoto, T. Watanabe, K. Hashimoto, A. Fujishima, *The effect of SiO_2 addition in super-hydrophilic property of TiO_2 photocatalyst*, Journal of Materials Science, 1999, vol. 34, pp. 2569-2574.

[92] J. Yu, J.C. Yu, X. Zhao, *The effect of SiO_2 addition on the grain size and photocatalytic activity of TiO_2 thin films*, Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2002, vol. 24, pp. 95-103.

[93] C. Anderson, A.J. Bard, *An improved photocatalyst of TiO_2/SiO_2 prepared by a sol-gel synthesis*, Journal of Physical Chemistry, 1995, vol. 99, pp. 9882-9885.

[94] C. Anderson, A.J. Bard, *Improved Photocatalytic activity and characterization of mixed TiO_2/SiO_2 and TiO_2/Al_2O_3 materials*, Journal of Physical Chemistry B, 1997, vol. 101, pp. 2611-2616.

[95] Y. Xu, W. Zheng, W. Liu, *Enhanced photocatalytic activity of supported TiO_2 : dispersing effect of SiO_2*, Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry, 1999, vol. 122, pp. 57-60.

[96] S.F. Resende, E.H.M. Nunes, M. Houmard, W.L. Vasconcelos, *Simple sol-gel process to obtain silica-coated anatase particles with enhanced TiO_2-SiO_2 interfacial area*, Colloid and Interface Science, 2014, vol. 433, pp. 211-217.

[97] H.J. Lee, S.H. Hahn, E.J. Kim, Y.Z. You, *Influence of calcination temperature on structural and optical properties of TiO_2-SiO_2 thin films prepared by sol-gel dip coating*, Journal of Materials Science, 2004, vol. 39, pp. 3683-3688.

[98] Z. Zhang, C.-C. Wang, R. Zakaria, J.Y. Ying, *Role of particle size in nanocrystalline TiO2-based photocatalysts*, Journal of Physical Chemistry B, 1998, vol. 102, pp. 10871-10878.

[99] H. Lin, C.P. Huang, W. Li, C. Ni, S. Ismat Shah, Y.-H. Tseng, *Size dependency of nanocrystalline TiO_2 on its optical property and photocatalytic reactivity exemplified by 2-chlorophenol*, Applied Catalysis B : Environmental, 2006, vol. 68, pp. 1-11.

[100] Z. Wang, P. Wang, J. Li, Q. Lu, *Structure and optical properties of ordered mesoporous titania-silica composite thin films*, Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2009, vol. 9 (4), pp. 2574-2581.

[101] G. Lassaleta, A. Fernández, J.P. Espinós, A.R. González-Elipe, *Spectroscopic characterization of quantum-sized TiO_2 supported on silica : Influence of size and TiO_2-SiO_2 interface composition*, Journal of Physical Chemistry, 1995, vol. 99, pp. 1484-1490.

[102] T. Ohno, S. Tagawa, H. Itoh, H. Suzuki, T. Matsuda, *Size effect of TiO_2-SiO_2 nano-hybrid particle*, Materials Chemistry and Physics, 2009, vol. 113, pp. 119-123.

[103] M. Gärtner, V. Dremov, P. Müller, H. Kisch, *Bandgap widening of titania through semiconductor support interactions*, ChemPhysChem, 2005, vol. 6, pp. 714-718.

[104] E. Puzenat, P. Pichat, *Studying TiO_2 coatings on silica-covered glass by O_2 photosorption measurements and FTIR-ATR spectrometry ; correlation with the self-cleaning efficacy*, Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry, 2003, vol. 160, pp. 127-133.

[105] F. Bosc, A. Ayral, C. Guizard, *Mixed TiO_2-SiO_2 mesostructured thin films*, Thin Solid Films, 2006, vol. 495, pp. 252-256.

[106] H. Zhang, D. Fan, T. Yu, C. Wang, *Characterization of anti-reflective and self-cleaning SiO_2-TiO_2 composite film*, Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2013, vol. 66, pp. 274-279.

[107] A. Varghese, *Relation between structure and properties of titanium dioxide coatings on metallic substrates*, Thèse de doctorat, 2012, Université de Toulouse.

[108] http://www.scopus.com

[109] B.S. Mitchell, *An introduction to Materials engineering and science for chemical and materials engineers*, Wiley Publishers, 2004.

[110] G.A. Battiston, R. Gerbasi, A. Gregori, M. Porchia, S. Cattarin, G.A. Rizzi, *PECVD amorphous TiO_2 thin films : effect of growth temperature and plasma gas composition*, Thin Solid Films, 2000, vol. 371, pp. 126-131.

[111] B. Borer, A. Sonnenfeld, Ph. Rudolph von Rohr, *Influence of substrate temperature on morphology of SiO_x films deposited on particles by PECVD*, Surface & Coatings Technology, 2006, vol. 201, pp. 1757-1762.

[112] S.B. Amor, M. Atyaoui, R. Bousbih, I. Haddadi, W. Dimassi, H. Ezzaouia, *Effect of substrate temperature on microstructure and optical properties of hydrogenated nanocrystalline Si thin films grown by plasma enhanced chemical vapor deposition*, Solar Energy, 2014, vol. 108, pp. 126-134.

[113] O.W. Kit, K. Deraman, W.N. Wan Shamsuri, J.C.K. Yik, *Effect of substrate temperature on structural and optical properties of un-doped diamond thin film*, Advanced Materials Research, 2014, vol. 903, pp. 108-113.

[114] G. Sánchez, P. Tristant, C. Dublanche-Tixier, F. Tétard, A. Bologna Alles, *Effect of low RF bias potential on AlN films obtained by microwave plasma enhanced chemical vapor deposition*, Surface & Coatings Technology, 2014, vol. 256, pp. 3-8.

[115] T. Busani, R.A.B. Devine, *Dielectric and infrared properties of TiO_2 films containing anatase and rutile*, Semiconductor Science and Technology, 2005, vol. 20, pp. 870-875.

[116] A. Granier, T. Begou, K. Makaoui, A. Soussou, B. Bêche, E. Gaviot, M.-P. Besland, A. Goullet, *Influence of ion bombardment and annealing on the structural and optical properties of TiO_x thin films deposited in inductively coupled TTIP/O_2 plasma*, Plasma Processes and Polymers, 2009, vol. 6, pp. 741-745.

[117] L. Martinu, O. Zabeida, J.E. Klemberg-Sapieha, *Plasma-enhanced chemical vapor deposition of functional coatings,* Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings (3rd edition), 2010, Chapt. 9, pp. 392-465.

[118] G.R. Nowling, S.e. Babayan, V. Jankovic, R.F. Hicks, *Remote plasma-enhanced chemical vapour deposition of silicon nitride at atmospheric pressure*, Plasma Sources Science & Technology, 2002, vol. 11, pp. 97-103.

[119] S. Vacquié *et al., L'arc électrique,* [chap. 4, p. 127], 2000, CNRS Editions, 306 p.

[120] R.P. T. Belmonte, F. Kosior, G. Henrion, E. Tixhon, *High-rate deposition by microwave RPECVD at atmospheric pressure*, Thin Solid Films, 2011, vol. 519, pp. 4177-4185.

[121] T. Belmonte, G. Henrion, T. Gries, *Nonequilibrium atmospheric plasma deposition*, Journal of Thermal Spray Technology, 2011, vol. 20, pp. 744-759.

[122] H. Fakhouri, D. Ben Salem, O ; Carton, J. Pulpytel, F. Arefi-Konsari, *Highly efficient photocatalytic TiO_2 coatings deposited by open air atmospheric pressure plasma jet with aerosolized TTIP precursor*, Journal of Physics D : Applied Physics, 2014, vol. 47, p. 265301 (11 p.)

[123] V. Raballand, J. Benedikt, S. Hoffmann, M. Zimmermann, A. von Keudell, *Deposition of silicon dioxide films using an atmospheric pressure microplasma jet*, Journal of Applied Physics, 2009, vol. 105, p. 83304 (6 p.)

[124] G. Arnoult, *Microplasma micro-ondes en cavité résonnante à la pression atmosphérique : caractérisation et application à la nanostructuration de surface*, Thèse de doctorat, 2011, Inst. Nat. Polytech. de Lorraine.

[125] Y.S. Kim, J.H. Lee, T.T.T. Pham, J.T. Lim, G.Y. Yeom, *Plasma-enhanced chemical vapor deposition of SiO_2 thin films at atmospheric pressure by using HMDSO/Ar/O_2*, Journal of the Korean Physical Society, 2008, vol. 53 (2), pp. 892-896.

[126] F. Massines, C. Sarra-Bournet, F. Fanelli, N. Naudé, N. Gherardi, *Atmospheric pressure low temperature direct plasma technology: status and challenges for thin film deposition*, Plasma Processes and Polymers, 2012, vol. 9, pp. 1041-1073.

[127] D. Debrabandère, *Dépôt de couches minces par plasma froid à pression atmosphérique. Application aux dépôts de $SiO_xC_yN_zH_w$ et de TiO_x*, Thèse de doctorat, 2011, Université libre de Bruxelle – Ecole Polytechnique.

[128] A. Bouchoule, L. Boufendi, *Particulate formation and dusty plasma behaviour in argon-silane RF discharge*, Plasma Source Science & Technology, 1993, vol. 2, p. 204.

[129] L. Boufendi, J. Hermann, A. Bouchoule, B. Dubreuil, E. Stoffels, W.W. Stoffels, M.L. de Giorgi, *Study of initial dust formation in an Ar-SiH_4 discharge by laser induced particle explosive evaporation*, Journal of Applied Physics, 1994, vol. 76 (1) pp. 148-153.

[130] M.-C. Jouanny, *Étude et contrôle de la phase initiale de formation de poudres nanométriques dans les plasmas froids, basse pression en dilution Argon-Silane et Hydrogène-Silane*, Thèse de doctorat, Université d'Orléans, 2005.

[131] M. Jubault, *Étude de la formation et du rôle des nanoparticules dans l'élaboration de couches minces d'oxyde d'étain par PECVD*, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, 2009.

[132] C. Tendero, *Torche plasma micro-onde à la pression atmosphérique : application au traitement de surfaces métalliques*, Thèse de doctorat, n° 492005, Université de Limoges, 2005.

[133] X. Landreau, *Dépôts organosiliciés par torche plasma micro-onde à la pression atmosphérique : de l'échelle micrométrique à l'échelle nanométrique*, Thèse de doctorat, n° 432012, Université de Limoges, 2012.

[134] C. Tendero, C. Tixier, P. Tristant, J. Desmaison, P. Leprince, *Atmospheric pressure plasmas : a review*, Spectrochimica Acta Part B, 2006, vol. 61, pp. 2-30.

[135] C. Jiménez, D. de Barros, A. Darraz, et al., *Deposition of TiO_2 thin films by atmospheric plasma post-discharge assisted injection MOCVD*, Surface & Coatings Technology, 2008, vol. 201, p. 8971.

[136] R. Maurau, N.D. Boscher, S. Olivier, S. Bulou, T. Belmonte, J. Dutroncy, T. Sindzingre, P. Choquet, *Atmospheric pressure, low temperature deposition of photocatalytic TiO_x thin films with a blown arc discharge*, Surface & Coatings Technology, 2013, vol. 232, pp. 159-165.

[137] N.D. Boscher, S. Olivier, R. Maurau, S. Bulou, T. Sindzingre, T. Belmonte, P. Choquet, *Photocatalytic anatase titanium dioxide thin films deposition by an atmospheric pressure blown arc discharge*, Applied Surface Science, 2014, vol. 311, pp. 721-728.

[138] S.E. Babayan, J.Y. Jeong, A. Schütze, V.J. Tu, M. Moravej, G.S. Selwyn, R.F. Hicks, *Deposition of silicon dioxide films with a non-equilibrium atmospheric-pressure plasma jet*, Plasma Sources Science & Technology, 2001, vol. 10, pp. 573-578.

[139] J. Schäfer, R. Foest, A. Quade, A. Ohl, K.-D. Weltmann, *Local deposition of SiOx plasma polymer films by a miniaturized atmospheric pressure plasma jet (APPJ)*, Journal of Physics D : Applied Physics, 2008, vol. 41, p. 194010 (9 p.).

[140] J. Schäfer, R. Foest, A. Quade, A. Ohl, K.-D. Weltmann, *Chemical composition of SiO_x films deposited by an atmospheric pressure plasma jet (APPJ)*, Plasma Processes and Polymers, 2009, vol. 6, pp. 519-524.

[141] A.M. Ladwig, R.D. Koch, E.G. Wenski, R.F. Hicks, *Atmospheric plasma deposition of diamond-like carbon coatings*, Diamond and Related Materials, 2009, vol. 18 (9), pp. 1129-1133.

[142] M. Moravej, R.F. Hicks, *Atmospheric plasma deposition of coatings using a capacitive discharge source*, Chemical Vapor Deposition, 2005, vol. 11, pp. 469-476.

[143] S.E. Babayan, J.Y. Jeong, V.J. Tu, J. Park, G.S. Selwyn, R.F. Hicks, *Deposition of silicon dioxide films with an atmospheric-pressure plasma jet*, Plasma Sources Science & Technology, 1998, vol. 7, pp. 286-288.

[144] S. Kment, P. Kluson, H. Zabova, A. Churpita, M. Chichina, M. Cada, I. Gregora, J. Krysa, Z. Hubicka, *Atmospheric pressure barrier torch discharge and its optimization for flexible deposition of TiO_2 thin coatings on various surfaces*, Surface & Coatings Technology, 2009, vol. 204, pp. 667-675.

[145] L. Soukup, Z. Hubicka, A. Churpita, M. Cada, P. Pokomy, J. Zemek, K. Jurek, L. Jastrabík, *Investigation of the atmospheric RF barrier-torch plasma jet for deposition of CeOx thin films*, Surface & Coatings Technology, 2003, vol. 169-170, pp. 571-574.

[146] D. Merche, C. Poleunis, P. Bertrand, M. Sferazza, F. Reniers, *Synthesis of polystyrene thin films by means of an atmospheric-pressure plasma torch and a dielectric barrier discharge*, IEEE Transactions on plasma Science, 2009, vol. 37, pp. 951-960.

[147] B. Nisol, C. Poleunis, P. Bertrand, F. Reniers, *Polyethylene glycol films deposited by atmospheric pressure plasma liquid deposition and atmospheric pressure plasma-enhanced chemical vapour deposition : process, chemical composition analysis and biocompatibility*, Plasma Processes and Polymers, 2010, vol. 7 (8), pp. 715-725.

[148] M. Moisan, J. Pelletier, *Physique des plasmas collisionnels – Application aux décharges haute fréquence*, [Chap. 4], éditions EDP Sciences, dl : 2006, 429 p.

[149] M. Moisan, C. Barbeau, R. Claude, C.M. Ferreira, J. Margot, J. Paraszczak, A.B Sá, G. Sauvé, M.R. Wertheimer, *Radio frequency or microwave plasma reactors ? Factors determining the optimum frequency of operation*, Journal of Vacuum Science & Technology B, 1991, vol. 9, pp. 8-25.

[150] M. Moisan, G. Sauvé, Z. Zakrzewski, J. Hubert, Plasma Sources and Technology, 1994, vol. 3, p. 584.

[151] S.S. Asad, J.-P. Lavoute, C. Dublanche-Tixier, C. Jaoul, C. Chazelas, P. Tristant, C. Boisse-Laporte, *Deposition of thin SiOx films by direct precursor injection in atmospheric pressure microwave torch (TIA)*, Plasma Processes and Polymers, 2009, vol. 6, pp. 508-513.

[152] X. Landreau, B. Lanfant, T. Merle, E. Laborde, C. Dublanche –Tixier, P. Tristant, *Ordering of $SiO_xH_yC_z$ islands deposited by atmospheric pressure microwave plasma torch on Si (100) substrates patterned by nanoindentation*, The European Physical Journal D, 2011, vol. 65, pp. 421-428.

[153] X. Landreau, P. Chagnon, C. Dublanche-Tixier, C. Jaoul, P. Tristant, *Tailoring the mechanical properties of $SiO_xH_yC_z$ films deposited by atmospheric pressure microwave plasma torch with a Rechtschaffner design of experiment : a pragmatic statistical approach*, Computational Materials Science, 2012, vol. 60, pp. 32-43.

[154] J. Hnilica, J. Schäfer, R. Foest, L. Zajícková, V. Kudrle, *PECVD of nanostructured SiO_2 in a modulated microwave plasma jet at atmospheric pressure*, Journal of Physics D : Applied Physics, 2013, vol. 46 (33), p. 335202 (8 p.)

[155] G. Arnoult, T. Belmonte, F. Kosior, M. Dossot, G. Henrion, *On the origin of self-organization of SiO_2 nanodots deposited by CVD enhanced by atmospheric pressure remote microplasma*, Journal of Physics D : Applied Physics, 2011, vol. 44, p. 174022 (9 p.)

[156] T. Belmonte, *Dépôts chimiques à partir d'une phase gazeuse*, Techniques de l'Ingénieur, 2010, article n° m1660, 13 p.

[157] A.G. Thompson, R.A. Stall, W. Kroll, E. Armour, C. Beckham, P. Zawadski, L. Aina, K.A. Siepel, *Large scale manufacturing of compound semiconductors by MOVPE*, Journal of Crystal Growth, 1997, vol. 170 (1-4), pp. 92-96.

[158] A. Sobczyk-Guzenda, S. Owczarek, H. Szymanowski, L. Volesky, B. Walkowiak, S. Miszczak, M. Gazicki-Lipman, *Iron-doped thin TiO_2 films synthesized with the RF PECVD method*, Ceramics International, 2015, vol. 41, pp. 7496-7500.

[159] S.H. Kwon, D.S. Jang, H.Y. Lee, J.J. Lee, *Structure of TiO_2 films prepared by using inductively coupled plasma-assisted chemical vapor deposition (ICP-CVD)*, Journal of the Korean Physical Society, 2011, vol. 59 (5), pp. 3042-3046.

[160] L. Di, X. Li, T. Zhao, D. Chang, Q. Liu, A. Zhu, *Tuning effect of N_2 on atmospheric-pressure cold plasma CVD of TiO_2 photocatalytic films*, Plasma Science and Technology, 2013, vol. 15 (1), pp. 64-69.

[161] A. Goossens, E.L. Maloney, J. Schoonman, *Gas-phase synthesis of nanostructured anatase TiO_2*, Chemical Vapor Deposition, 1998, vol.4 (3), pp. 109-114.

[162] J. Kowalski, A. Sobczyk-Guzenda, H. Szymanowski, M. Gazicki-Lipman, *Optical properties and morphology of PECVD deposited titanium dioxide films*, Journal of Achievements in Materials and Manufactering Engineering, 2009, vol. 37 (2), pp. 298-303.

[163] A. Conde-Gallardo, N. Castillo, M. Guerrero, *Growth kinetics of TiO_2 films deposited by aerosol-assisted chemical-vapor deposition from two different precursors (Ti-n-butoxide and Ti diisopropoxide),* Journal of Applied Physics, 2005, vol. 98 (15), p. 54908.

[164] S. Olivier, *Réalisation d'un dépôt photocatalytique de dioxyde de titane à basse température avec une torche plasma à la pression atmosphérique*, Thèse de doctorat, 2014, Université de Lorraine.

[165] G.A. Battiston, R. Gerbasi, A. Gregori, M. Porchia, S. Cattarin, G.A. Rizzi, *PECVD of amorphous TiO_2 thin films : effect of growth temperature and plasma gas composition*, Thin Solid Films, 2000, vol. 371, pp. 126-131.

[166] A. Borrás, J. Cotrino, A.R. González-Elipe, *Type of plasmas and microstructures of TiO_2 thin films prepared by plasma enhanced chemical vapor deposition*, Journal of the Electrochemical Society, 2007, vol. 154 (12), pp. 152-157.

[167] K.H. Ahn, Y.B. Park, D.W. Park, *Kinetic and mechanistic study on the chemical vapor deposition of titanium dioxide thin films by in-situ FT-IR using TTIP*, Surface & Coatings Technology, 2003, vol. 171, pp. 198-204.

[168] I.S. Lee, J.W. Kim, C.J. Youn, S.K. Park, Y.B. Hahn, *Preparation and characterization of TiO_2 thin films by PECVD on Si substrate*, Korean Journal of Chemical Engineering, 1996, vol. 13 (5), pp. 473-477.

[169] K.M.K. Srivatsa, D. Chhikara, M. Senthil Kumar, *Synthesis of anatase titania nanostructures at room temperature by PECVD technique*, Journal of Materials Science and Technology, 2011, vol. 27 (8), pp. 696-700.

[170] C.Y. Wu, B.S. Chiang, S. Chang, D.S. Liu, *Determination of photocatalytic activity in amorphous and crystalline titanium oxide films prepared using plasma-enhanced chemical vapor deposition*, Applied Surface Science, 2011, vol. 257, pp. 1893-1897.

[171] X.W. Zhang, G.R. Han, *Microporous textured titanium dioxide films deposited at atmospheric pressure using dielectric barrier discharge assisted chemical vapor deposition*, Thin Solid Films, 2008, vol. 516, pp. 6140-6144.

[172] W.J. Liu, Y.L. Lai, *Investigation of novel low temperature atmospheric pressure plasma system for deposition photo-catalytic TiO_2 thin film*, Surface & Coatings Technology, 2011, vol. 206, pp. 959-962.

[173] D. Wang, Q. Yang, Y. Guo, X. Liu, J. Shi, J. Zhang, *One step growth of TiO_2 crystal trees by atmospheric pressure plasma jet*, Materials Letters, 2011, vol. 65, pp. 2526-2529.

[174] D.L. Chang, X.S. Li, T.L. Zhao, J.H. Yang, A.M. Zhu, *Non-thermal effect of atmospheric-pressure RF cold plasma on photocatalytic activity of as-deposited TiO_2 film*, Chemical Vapor Deposition, 2012, vol.18, pp. 121-125.

[175] L.B. Di, X.S. Li, C. Shi, Y. Xu, D.Z. Zhao, A.M. Zhu, *Atmospheric-pressure plasma CVD of TiO_2 photocatalytic films using surface dielectric barrier discharge*, Journal of Physics D : Applied Physics, 2009, vol. 42, p. 32001 (4 p.)

[176] M. Wu, Y. Xu, L. Dai, T. Wang, X. Li, D. Wang, Y. Guo, K. Ding, X. Huang, J . Shi, J. Zhang, *The gas nucleation process study of anatase TiO_2 in atmospheric non-thermal plasma enhanced chemical vapor deposition*, Plasma Science and Technology, 2014, vol. 16 (1), pp. 32-36.

[177] H.K. Seo, C.M. Elliott, H.S. Shin, *Mesoporous TiO_2 films fabricated using atmospheric pressure dielectric barrier discharge jet*, Applied Materials & Interfaces, 2010, vol. 2 (12), pp. 3397-3400.

[178] A. Borrás, J.R. Sanchez-Valencia, R. Widmer, V.J. Rico, A. Justo, A.R. González-Elipe, *Growth of crystalline TiO_2 by plasma enhanced chemical vapor deposition*, Crystal Growth & Design, 2009, vol. 9 (6), pp. 2868-2876.

[179] S.C. Jung, S.J. Kim, N. Imaishi, Y.I. Cho, *Effect of TiO_2 thin film thickness and specific surface area by low-pressure metal-organic chemical vapor deposition on photocatalytic activities*, Applied Catalysis B : Environmental, 2005, vol. 55, pp. 253-257.

[180] A. Borrás, J.R. Sánchez Valencia, J. Garrido Molinero, A. Barranco, A.R. González Elipe, *Porosity and microstructure of plasma deposited TiO_2 thin films*, Microporous and Mesoporous materials, 2009, vol. 118, pp. 314-324.

[181] A. Borrás, A. Yanguas-Gil, A. Barranco, J. Cotrino, A.R. González Elipe, *Relationship between scaling behavior and porosity of plasma-deposited TiO_2 thin films*, Physical Review B, 2007, vol. 76, p. 235303 (8 p.)

[182] R. Alvárez, P. Romero-Gómez, J. Gil-Rostra, J. Cotrino, F. Yubero, A.R. González-Elipe, A. Palmero, *Growth of SiO_2 and TiO_2 thin films deposited by reactive magnetron sputtering and PECVD by the incorporation of non-directional deposition fluxes*, Physica Statu Solidi A, 2013, vol. 210 (4), pp. 796-801.

[183] H.H. Nguyen, D.J. Kim, D.W. Park, K.S. Kim, *Effect of initial precursor concentration on TiO_2 thin film nanostructures prepared by PCVD system*, Journal of Energy Chemistry, 2013, vol. 22, pp. 375-381.

[184] S. Bhatt, J. Pulpytel, F. Krcma, V. Mazankova, F. Arefi-Konsari, *Porous silicon & titanium dioxide coatings prepared by atmospheric pressure plasma jet chemical vapour deposition technique. A novel coating technology for photovoltaic modules*, Journal of Nano-Electronic Physics, 2011, vol. 3, pp. 1021-1034.

[185] F. Gracia, F. Yubero, J.P. Holgado, J.P. Espinos, A.R. González-Elipe, T. Girardeau, *SiO_2/TiO_2 thin films with variable refractive index prepared by ion beam induced and plasma enhanced chemical vapor deposition*, Thin Solid Films, 2006, vol. 500, pp. 19-26.

[186] S. Larouche, H. Szymanowski, J.E. Klemberg-Sapieha, L. Martinu, *Microstructure of plasma-deposited SiO_2/TiO_2 optical films*, Journal of Vacuum Science and Technology, 2004, vol. 22 (4), pp. 1200-1207.

[187] P.C. Rowlette, C.A. Wolden, *Digital control of SiO_2-TiO_2 mixed-metal oxides by pulsed PECVD*, ACS Applied Materials & Interfaces, 2009, vol. 1 (11), pp. 2586-2591.

[188] Y.C. Hong, T. Lho, B.J. Lee, H.S. Uhm, O.P. Kwon, S.H. Lee, *Synthesis of titanium dioxide in $O_2/Ar/SO_2/TiCl_4$ microwave plasma torch*, Current Applied Physics, 2011, vol. 11, pp. 517-520.

[189] B. David, O. Schneeweiss, N. Pizurova, Santava, V. Kudrle, P. Synek, O. Jasek, *Atmospheric-pressure microwave plasma torch discharge generated gamma-Fe_2O_3 nanopowder*, Physics Procedia, 2013, vol. 44, pp. 206-212.

[190] S. C. Cho, H.S. Uhm, C.U. Bang, D.K. Lee, C.S. Han, *Production of nanocrystalline Y_2O_3:Eu powder by microwave plasma-torch and its characterization*, Thin Solid Films, 2009, vol. 517, pp. 4052-4055.

[191] S.S. Asad, *Torche plasma micro-ondes à la pression atmosphérique : application au dépôt de couches minces d'oxyde de silicium*, 2009, Thèse de doctorat, Université de Limoges.

[192] F.D. Duminica, *Fonctionnalisation de surfaces d'aciers par des procédés CVD compatibles avec le traitement de plaques au défilé : dépôt de TiO_2 et Fe*, 2004, Thèse de doctorat, Université de Toulouse Paul Sabatier.

[193] D.W. Scott, S.F. Messerly *et al.*, *Hexadimethylsiloxane chemical thermodynamic properties and internal relation about the siloxane linkage*, Journal of Physical Chemistry, 1961, vol. 65, pp. 1320-1326.

[194] J. Jonkers, H.P.C Vos, J.A.M. van der Mullen, E.A.H. Timmermans, *On the atomic state densities of plasmas produced by the « torche à injection axiale »*, Spectrochimica Acta Part B : Atomic Spectroscopy, 1996, vol. 51 (5), pp. 457-465.

[195] J. Jonkers, L.J.M. Selen, J.A.M. van der Mullen, E.A.H. Timmermans, D.C. Schram, *Steep plasma gradients studied with spatially resolved Thomson scattering measurements*, Plasma Sources Science and Technology, 1997, vol. 6, pp. 533-539.

[196] J. Jonkers, J.M. de Regt, J.A.M. van der Mullen, H.P.C. Vos, F.P.J. de Groote, E.A.H. Timmermans, *On the electron temperatures and densities in plasmas produced by the « torche à injection axiale »*, Spectrochimica Acta Part B, 1996, vol. 51, pp. 1385-1392.

[197] E.A.H. Timmermans, J. Jonkers, I.A.J. Thomas, A. Rodero, M.C. Quintero, A. Sola, A. Gamero, J.A.M. van der Mullen, *The behavior of molecules in microwave-induced plasmas studied by optical emission spectroscopy. 1. Plasmas at atmospheric pressure*, Spectrochimica Acta Part B, 1998, vol. ?, pp. 1553-1566.

[198] R. Rincón, J. Muñoz, M. Sáez, M.D. Calzada, *Spectroscopic characterization of atmospheric pressure argon plasmas sustained with the Torche à Injection Axiale sur Guide d'ondes*, Spectrochimica Acta Part B, 2013, vol 81, pp. 26-35.

[199] P.-A. Cormier, *Étude des transferts d'énergie lors d'interactions plasma/surface*, 2012, Thèse de doctorat, Université d'Orléans.

[200] S. Bornholdt, M. Wolter, H. Kersten, *Characterization of an atmospheric pressure plasma jet for surface modification and thin film deposition*, The European Physical Journal D, 2010, vol. 60, pp. 653-660.

[201] M. Karlik, B. Jouffrey, *Etude des métaux par microscopie électronique en transmission (MET) – microscope, échantillons et diffraction*, Techniques de l'ingénieur, 2008, m4134.

[202] J. Méndez-Vivar, R. Mendoza-Serna, J. Gómez-Lara, R. Gaviño, *Spectroscopic study of SiO_2-TiO_2 sols prepared using stabilizing agents,* Journal of Sol-Gel Science and Technology, 1997, vol. 8, pp. 235-241.

[203] T. Ohsaka, F. Izumi, Y. Fujiki, *Raman spectrum of anatase TiO_2*, Journal of Raman Spectroscopy, 1978, vol. 7 (6), pp. 321-324.

[204] A. Chaves, K.S. Katiyar, S.P.S. Porto, *Coupled modes with A_1 symmetry in tetragonal $BaTiO_3$*, Physical Review B, 1974, vol. 10, p. 3522.

[205] A. Várez, M.L. Sanjuán, M.A. Laguna, J.I. Peña, J. Sanz, G.F. de la Fuente, *Microstructural development of the $La_{0.5}Li_{0.5}TiO_3$ lithium ion conductor processed by the laser floating zone (LFZ) method*, Journal of Material Chemistry, 2001, vol. 11, pp. 125-130.

[206] K. Bourikas, M. Stylidi, D.I. Kondarides, X.E. Verykios, *Adsorption of acid orange 7 on the surface of titanium dioxide*, Langmuir, 2005, vol. 21, pp. 9222-9230.

[207] M.N. Ghazzal, *Développement et validation d'un test pour déterminer les propriétés photocatalytiques de surfaces autonettoyantes : application aux couches minces de TiO_2*, Thèse de doctorat, Université Paul Verlaine de Metz, 2008.

[208] J.-M. Herrmann, *Heterogeneous photocatalysis : state of the art and present applications*, Topics in Catalysis, 2005, vol. 34 (1-4), pp. 49-65.

[209] S. Martin, F. Massines, N. Gherardi, C. Jiménez, *Atmospheric pressure PE-CVD of silicon-based coatings using a glow dielectric barrier discharge*, Surface & Coatings Technology, 2004, vol. 177-178, pp. 693-698.

[210] C.J. Taylor, D.C. Gilmer, D.G. Colombo, G.D. Wilk, S.A. Campbell, J. Roberts, W.L. Gladfelter, *Does chemistry really matter in the chemical vapor deposition of titanium dioxide ? Precursor and kinetic effects on the microstructure of polycrystalline films*, Journal of American Chemical Society, 1999, vol. 121, pp. 5220-5229.

[211] A. Anders, *A structure zone diagram including plasma-based deposition and ion etching*, Thin Solid Films, 2010, vol. 518, pp. 4087-4090.

[212] N.G. Park, G. Schlichthörl, J. van de Lagemaat, H.M. Cheong, A. Mascarenhas, A.J. Frank, *Dye-sensitized TiO_2 solar cells : structural and photoelectrochemical characterization of nanocrystalline electrodes formed from the hydrolysis of $TiCl_4$*, Journal of Physical Chemistry B, 1999, vol. 103, pp. 3308-3314.

[213] H. Cheng, J. Ma, Z. Zhao, L. Qi, *Hydrothermal preparation of uniform nanosize rutile and anatase particles*, Chemistry of Materials, 1995, vol. 7, pp. 663-671.

[214] K. Makaoui, *Étude des propriétés de couches minces d'oxyde de titane déposées par procédés plasmas (PECVD, pulvérisation magnétron réactive DC et HPPMS)*, Thèse de doctorat, 2012, Université de Nantes.

[215] S. Hashimoto, A. Tanaka, *Alteration of Ti 2p XPS spectrum for titanium oxide by low energy Ar ion bombardment*, Surface & Interface Analysis, 2002, vol. 34, pp. 262-265.

[216] F.Y. Xie, L. Gong, X. Liu, Y.T. Tao, W.H. Zhang, S.H. Chen, H. Meng, J. Chen, *XPS studies on surface reaction of tungsten oxide nanowire film by Ar^+ bombardment*, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 2012, vol. 185, pp. 112-118.

[217] R. Tu, T. Goto, *High temperature stability of anatase films prepared by MOCVD,* Materials Transactions, 2008, vol. 49 (9), pp. 2040-2046.

[218] F. Gracia, J.P. Holgado, A.R. González-Elipe, *Photoefficiency and optical, microstructural and structural properties of TiO_2 thin films used as photoanodes*, Langmuir, 2004, vol. 20, pp. 1688-1697.

[219] W.F. Zhang, Y.L. He, M.S. Zhang, Z. Yin, Q. Chen, *Raman scattering study on anatase TiO_2 nanocrystals*, Journal of Physics D : Applied Physics, 2000, vol. 33, pp. 912-916.

[220] Z. Bouchkour, *Croissance et caractérisation de nanostructures de nitrure d'aluminium par PECVD*, Thèse de doctorat, Université de Limoges, 2013.

[221] A. Brevet, M.C. Marco de Lucas, V. Potin, R. Chassagnon, L. Imhoff, B. Domenichini, S. Bourgeois, *Coexistence of several structural phases in MOCVD TiO_2 layers : evolution from nanometre to micrometre thick films*, Journal of Physics D : Applied Physics, 2009, vol. 42, p. 175302 (7 p.)

[222] F.D. Duminica, F. Maury, R. Hausbrand, *Growth of TiO_2 thin films by AP-MOCVD on stainless steel substrates for photocatalytic applications*, Surface & Coatings Technology, 2007, vol. 201, pp. 9304-9308.

[223] F. Tian, Y. Zhang, J. Zhang, C. Pan, *Raman spectroscopy : a new approach to measure the percentage of anatase TiO_2 exposed (001) facets*, The Journal of Physical Chemistry C, 2012, vol. 116, pp. 7515-7519.

[224] V. Likodimos, T. Stergiopoulos, P. Falaras, J. Kunze, P. Schmuki, *Phase composition, size, orientation, and antenna effects, of self-assembled anodized titania nanotube arrays : a polarized micro-Raman investigation*, The Journal of Physical Chemistry C, 2008, vol. 112, pp. 12687-12696.

[225] A. Qayyum, S. Zeb, M.A. Naveed, N.U. Rehman, S.A. Ghauri, M. Zakaullah, *Optical emission spectroscopy of Ar-N_2 mixture plasma*, Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer, 2007, vol. 107, pp. 361-371.

[226] I. Sugimoto, S. Nakano, H. Kuwano, *Enhanced saturation of sputtered amorphous SiN film frameworks using He- and Ne-Penning effects*, Journal of Applied Physics, 1994, vol. 75 (12), pp. 7710-7717.

[227] D. Brassard, D.K. Sarktar, M.A. El Khakani, L. Ouellete, *High-k titanium silicate thin films grown by reactive magnetron sputtering for complementary metal-oxide-semiconductor applications*, Journal of Vacuum Science & Technology A, 2004, vol. 22, p. 851.

[228] J.M. Hernández, L.A. Cortez, R. García, E. Brent, G. Cárdenas, L.A. García, *Synthesis of solid acid catalysts based on TiO_2-SO_4^{2-} and Pt/TiO_2-SO_4^{2-} applied in n-hexane isomerization*, Open Journal of Metal, 2013, vol. 3 (3) p. 37024 (11 p.).

[229] J. Rubio, J.L. Oteo, M. Villegas, P. Duran, *Characterization and sintering behaviour of submicrometre titanium dioxide spherical particles obtained by gas-phase hydrolysis of titanium tetrabutoxide*, Journal of Materials Science, 1997, vol. 32, pp. 643-652.

[230] G. Liu, X. Yan, Z. Chen, X. Wang, L. Wang, G.Q. Lu, H.-M. Cheng, *Synthesis of rutile-anatase core-shell structured TiO_2 for photocatalysis*, Journal of Materials Chemistry, 2009, vol. 19, pp. 6590-6596.

[231] R.C. Smith, N. Hoilien, C. Dykstra, S.A. Campbell, J.T. Roberts, W.L. Gladfelter, *CVD of $Ti_xSi_{1-x}O_2$ films : Precursor chemistry impacts film composition*, Chemical Vapour Deposition, 2003, vol. 9 (2), pp. 79-86.

[232] R.M. Almeida, A.C. Marquest, S. Pelli, G.C. Rigghini, A. Chiasera, M. Mattarelli, M. Montagna, C. Tosello, R.R. Gonçalves, H. Portales, S. Chaussedent, M. Ferrari, L. Zampedri, *Spectroscopic assessment of silica-titania and silica-hafnia planar waveguides*, Philosophical Magazine, 2004, vol. 84 (13-16), pp. 1659-1666.

[233] M.J. Guittet, J.P. Crocombette, M. Gautier-Soyer, *Bonding and XPS chemical shifts in $ZrSiO_4$ versus SiO_2 and ZrO_2 : Charge transfer and electrostatic effects*, Physical Review B, 2001, vol. 63, p. 125117.

[234] D.K. Sarkar, E. Desbiens, M.A. El Khakani, *High-k titanium silicate dielectric thin films grown by pulsed-laser deposition*, Applied Physics Letter, 2002, vol. 80, p. 294.

[235] R. N. Viswanath, S. Ramasamy, *Study of TiO_2 nanocrystallites in TiO_2-SiO_2 composites*, Colloids Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects, 1998, vol. 133, pp. 49–56.

[236] A. Hodroj, O. Chaix-Pluchery, M. Audier, U. Gottlieb, J.-L. Deschanvres, *Thermal annealing of amorphous Ti-Si-O thin films*, Journal of Materials Research *(Materials Research Society)*, 2008, vol. 23 (3), p. 775.

[237] L. Filipovic, *Topography simulation of novel processing techniques*, 1983, PhD Dissertation, [lien web : http://www.iue.tuwien.ac.at/phd/filipovic/node29.html].

[238] P.H. Giauque, H.B. Cherry, M.A. Nicolet, *Thermal stability of amorphous thin films : Ti_3SiO_8 vs. TiO_2 and mictamict compounds*, Thin Solid Films, 2001, vol. 394, pp. 136-141.