Élaboration de nanostructures d'oxydes métalliques par post-décharge micro-ondes pour la photolyse de l'eau

Abdallah Imam

▶ **To cite this version:**

Abdallah Imam. Élaboration de nanostructures d'oxydes métalliques par post-décharge micro-ondes pour la photolyse de l'eau. Matériaux. Université de Lorraine, 2017. Français. NNT : 2017LORR0312 . tel-01834604

HAL Id: tel-01834604

https://theses.hal.science/tel-01834604v1

Submitted on 10 Jul 2018

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.

AVERTISSEMENT

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

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

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

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

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

Thèse présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LORRAINE

Ecole doctorale : Energie Mécanique Matériaux

Spécialité : Physique

par

Abdallah IMAM

Elaboration de nanostructures d'oxydes métalliques par post-décharge micro-ondes pour la photolyse de l'eau

Soutenue le 15 Décembre 2017 devant le jury composé de :

Claire HEROLD	Directrice de Recherche, IJL, Nancy	Présidente du Jury
Christelle DUBLANCHE-TIXIER	Professeur, SPCTS, Limoges	Rapporteur
Pierre-Yves TESSIER	Professeur, IMN, Nantes	Rapporteur
Thierry BELMONTE	Directeur de Recherche, IJL, Nancy	Directeur de Thèse
Thomas GRIES	Chargé de Recherche, IJL, Nancy	Invité

Dédicace

À la mémoire de mon cher père.

À ma chère mère qui n'a cessé de me combler par son amour et sa tendresse.

À ma sœur et mes frères.

À ma fille …

Remerciements

Je tiens tout d'abord à rendre grâce à Dieu pour l'esprit de courage, de force et de persévérance qu'il m'a donnés pour pouvoir parachever ces longues années d'études jusqu'à l'obtention du grade de doctorat.

Les travaux de cette thèse se sont déroulés à l'Institut Jean Lamour (IJL) de l'Université de Lorraine grâce au soutien financier de l'association AZM & SAADE (Tripoli, Liban) et de l'association LASER (Lebanese association for scientific research, Tripoli, Liban). Je tiens à leur exprimer ici toute ma reconnaissance.

Je tiens à adresser mes remerciements à M. Eric GAFFET, Directeur de l'Institut Jean Lamour pour m'avoir accueilli dans son laboratoire.

Je souhaite exprimer mes plus sincères remerciements à mon directeur de thèse, M. Thierry BELMONTE, pour la confiance qu'il m'a accordée en acceptant d'encadrer ce travail doctoral, pour ses conseils précieux et pour le temps qu'il a consacré à diriger cette recherche. Sa compétence, sa rigueur scientifique et sa clairvoyance ont été les éléments moteurs de mon travail de chercheur. J'aimerais également lui dire à quel point j'ai apprécié ses qualités humaines de respect, de patience, d'écoute et de compréhension tout au long de ce travail doctoral.

Je tiens à exprimer mes plus vifs remerciements à M. Thomas GRIES qui fut un co-directeur de thèse attentif. Sa disponibilité, ses conseils, ses remarques pertinentes et surtout sa confiance m'ont été d'une grande aide. J'ai énormément appris durant les discussions que nous avons eues ensemble notamment les discussions durant la phase de rédaction. Merci Thomas.

Mes remerciements sont également adressés aux membres du jury pour avoir accepté de mettre leurs compétences et leur disponibilité en évaluant mes travaux de thèse. Je remercie Mme. Claire HEROLD pour avoir accepté d'assurer la présidence de ce jury, Mme Christelle DUBLANCHE-TIXIER et M. Pierre-Yves TESSIER pour leur travail de rapporteur de cette thèse.

Je remercie tous les membres du centre de compétences en microscopie surtout M. Jaafar GHANBAJA (responsable TEM-HR) pour toutes les magnifiques images TEM-HR et toutes les autres analyses effectuées par le TEM, Mme Sylvie MIGOT-CHOUX (responsable MEB-FIB) pour toutes les lames minces qu'elle m'a préparées, Mmes. Sandrine MATHIEU et Elodie BOUCARD (responsables MEB) pour la formation MEB et les conseils, Mme Christine Gendarme (responsable MEB Quanta) pour ses conseils et M. Denis MANGIN (responsable SIMS) pour les mesures SIMS. Je remercie également les membres du centre de compétences XGamma surtout M. Pascal BOULET et M. Sébastien DILIBERTO pour les mesures de DRX. Je remercie aussi M. Matteo AMATI et M. Hikmet SEZEN du synchrotron *Elettra* de Trieste (Italie) pour les mesures XPS.

Je tiens à remercier en particulier M. Ayman Altaweel pour l'ensemble de son savoir-faire qu'il m'a communiqué et pour toutes ses collaborations durant les manips d'élaboration et de caractérisation des échantillons.

Je voudrais également remercier les membres de l'équipe 202 : M. patrice MISKA pour les mesures de photoluminescences, Mme Stéphanie BRUYERE pour les cartographies de phases et cartographies d'orientation effectuées par TEM, M. Jean-François PIERSON, M. David HORWAT, M. Fabien CAPO N et M. Emile HAYE pour les collaborations en préparation

des échantillons, M. Alexis BOILEAU pour les mesures thermiques et finalement je remercie tous les doctorants et les post-doctorants de l'équipe 202 en particulier Fahad ALNJIMAN qui fut un ami très proche, comme un frère.

Merci pour M. Abdelkrim Redjaïmia pour tous les conseils et les échanges fructueux qui ont été d'une grande aide pendant mon travail de recherche.

Je remercie aussi M. Khaled HUSEIN de l'université libanaise pour sa participation à la réussite de cette thèse.

Je tiens à remercier tous les membres de l'équipe 201 notamment M. Gérard HENRION, M. Thierry CZERWIEC, M. Francis KOSIOR, M. Cédric NOEL, M. Gregory MARCOS, M. Julien MARTIN, M. Stéphane CUYNET, M. Régis PEIGNIER, à Mme Valérie TAMBURINI pour leur soutien et leur bonne humeur. Vous m'avez marqué par votre « grand » esprit d'équipe tant sur le plan scientifique que social. Je vous serai à jamais reconnaissant.

Merci à tous les doctorants, les post-doctorants et les stagiaires de l'équipe 201 avec qui j'ai partagé des moments agréables. Certains sont partis, d'autres en train de terminer. Je cite parmi eux : Ahmad HAMDAN, Alexandre NOMINE, Magamou GUEYE, Duclair KUETE SAA, Aurore ANDRIEUX, Walter DAL'MAZ SILVA, Olivier SKIBA, Mahmoud TRAD, Mathias HAACKE, Amine MESBAHI, Thomas PEREZ, Svetlana TSAREVA, Mikael DESECURES, Abderzak EL-FARSY, Abderrahim ESSOFI, Vincent GUIGOZ, *etc*. Finalement, je tiens à remercier en particulier Hiba KABBARA pour avoir été une amie sincère et fidèle, comme l'aurai été une sœur.

J'exprime ma gratitude à l'ensemble du personnel de l'Institut Jean Lamour qui a, d'une manière ou d'une autre, participé à la réalisation de ce travail et qui a fait de mes années à l'institut une expérience unique et inoubliable, je cite parmi eux : Dorra IBRAHIM, Salma SASY, Enaam JAMAL AL DINE, Firas ABDEL HAMID, Soufiane EL OUALID, Soufiane GUERNAOUI, Alaa Eldin GIBA, Tagir MURATOV, *etc*.

Je tiens à remercier aussi tous mes amis à NANCY : Ayman, Kassem, Ahmad, Mahmoud, Mohammed, Dima, Asmaa, Sara, Hayat, Fatima, *etc*. Je remercie en particulier Dr. Bilal MISSAYKE et sa famille qui m'ont accueilli comme l'un de leur membre pendant mon séjour à NANCY.

Je n'oublie pas de remercier mes amis au Liban en particulier Dr. Ayman El DOUSOUKI qui n'a pas cessé de m'encourager tout au long du chemin, depuis le début du master jusqu'à l'obtention de mon doctorat.

Je terminerai en remerciant ma famille au Liban pour leur soutien sans faille depuis mes premiers pas à l'école jusqu'à maintenant, particulièrement ma chère mère, ma sœur Safa et mon frère Bilal.

Abdallah Imam

« En fin de compte, quel est le sens d'une science capable d'envoyer un homme sur la Lune, mais incapable de mettre un morceau de pain sur la table de chaque être humain »

Carlos Ruiz Zafón, écrivain espagnol

Table des matières

Introduction Générale ____ *1*

Chapitre 1 : Introduction à la photolyse de l'eau ____ *5*

I.1. La photolyse de l'eau ____ *5*

I.1.1. Définition ____ **5**

I.1.2. Mécanisme de décomposition de l'eau par photolyse ____ **5**

I.1.2.1- Cas des procédés photochimiques ____ 7

I.1.2.2- Cas des procédés photo-électrochimiques (PEC) ____ 8

I.1.3. Interface semi-conducteur/électrolyte ____ **9**

I.1.3.1- Contact semi-conducteur/électrolyte dans l'obscurité ____ 10

I.1.3.2- Contact semi-conducteur/électrolyte sous éclairage ____ 11

I.1.4. Le potentiel de bande plate V_{bp} ____ **13**

I.1.5-Dépendance des bords de bandes à l'interface avec le pH ____ **15**

I.2. Choix du photocatalyseur ____ *16*

I.2.1. Matériaux pour la photolyse de l'eau ____ **16**

I.2.1.1. Valeur minimale de la bande interdite ____ 16

I.2.1.2. Positions des bords de bandes électroniques. ____ 17

I.2.1.3. Taille réduite et cristallinité ____ 19

I.2.1.4. Stabilité du semi-conducteur ____ 20

I.2.2. L'hématite α-Fe_2O_3 pour la photo-électrolyse de l'eau ____ **21**

I.2.2.1. Propriétés et avantages de l'hématite pour la photo-électrolyse de l'eau ____ 21

I.2.2.2. Nanostructures d'hématite ____ 26

I.2.2.3. Confinement quantique dans l'hématite ____ 27

I.2.2.4- Bref historique sur l'hématite comme matériau d'anode pour la photo-électrolyse de l'eau. ____ 30

I.3. Synthèse de nanostructures par oxydation plasma ____ *32*

I.3.1. L'oxydation plasma en nanoscience : historique. ____ **33**

I.3.2. Synthèse de nanostructures d'hématite par oxydation plasma ____ **35**

I.3.3. La post-décharge, une méthode prometteuse pour la synthèse par oxydation de nanostructures d'hématite ____ **35**

I.3.4. Rôle connu des micro-post-décharges micro-ondes ____ **38**

I.3.4.1. Les post-décharges Ar-O_2 ____ 38

I.3.4.2. Effets liés aux gradients de la micro-post-décharge ____ 39

I.4. Caractérisation du photocatalyseur ____ *40*

I.4.1. Les mesures photo-électrochimiques ____ **40**

I.4.1.1. Densité du photocourant et courbe courant-tension ____ 40

I.4.1.2. Chronoampérométrie et courbe courant-temps ____ 41

I.4.2- Calcul de l'efficacité d'un photocatalyseur ____ **42**

I.4.3. Etude théorique de la variation de l'efficacité STH et du photocourant en fonction de la largeur de bande interdite ____ **44**

Références ____ *45*

Chap 2 : Techniques expérimentales 57
II.1. Introduction 57
II.2. Préparation des échantillons 57
II.3. Oxydation par micro-post-décharge à pression atmosphérique 60
II.3.1- Dispositif expérimental 60
II.3.2.Estimation de la température de surface de l'échantillon durant le traitement par la MPD. 62
II.4. Oxydation par un flux de post-décharge à pression et température contrôlées 64
II.5. Caractérisation des échantillons 66
II.5.1. Microscopie électronique à balayage ou MEB 66
II.5.2. Microscopie électronique en transmission ou MET 66
II.5.3. Diffraction des rayons X ou DRX 67
II.5.4. Spectrométrie de masse des ions secondaires ou SIMS 68
II.5.5. Spectrométrie de photoélectrons X ou XPS 68
II.5.6. Spectrométrie de photoluminescence 70
Références 71
Chap. III : Etude de l'oxydation de couches minces fer-cuivre par micro-post-décharge 73
III.1-Introduction 73
III.2-Oxydation de couches minces de métaux purs 73
III.3- Mécanisme de croissance des nanostructures de CuO 75
III.4-Oxydation thermique des alliages Fe-Cu 76
III.5- Oxydation des couches minces d'alliages Fe-Cu par la MPD 77
III.5.1 Caractérisation morphologique des nanostructures 77
III.5.2-Distribution des nanostructures 80
III.5.3-Caractérisation chimique des nanostructures 83
III.5.4- Caractérisation chimique des couches d'oxydes 87
III.5.4.1-Diffraction des rayons X 87
III.5.4.2- Analyses SIMS 90
III.5.5- Mécanisme de croissance des nanostructures 91
III.5.5.1- Discussion 92
III.5.5.2- Mécanisme de croissance des nanofils et des nanotours de CuO 94
III.5.5.3- Cas des nanoparois de CuO 95
III.5.5.4- Cas des nanolamelles de Fe_2O_3 96
III.5.5.5- Cas des motifs 98
III.6- Oxydation des bicouches minces de Fe-Cu 99
III.6.1- Distribution des nanostructures 99
III.6.2- Caractérisation structurale des motifs 103
III.6.3- Caractérisation chimique 107
III.6.3.1- Caractérisation chimique des couches. 107

III.6.3.2- Caractérisation chimique des motifs. 109
III.6.4. Mécanisme de croissance des motifs 110
III.6.5- Croissance localisée de nanostructures 112
III.7-Conclusion 113
Références 115
Chapitre IV : Synthèse de nanofils ultra-minces de ZnO par oxydation de bicouches Cu/Zn. 117
IV.1 – Introduction 117
IV.2 – Historique de la synthèse des nanofils de ZnO 118
IV.3 – Oxydation des bicouches Cu-Zn en post-décharge sous vide 120
IV.3.1- Etude de la morphologie des nanofils 120
IV.3.1.1-Influence de la température 120
IV.3.1.2-Influence de la durée du traitement 121
IV.3.1.3 Influence de la teneur en oxygène 122
IV.3.2- Structure cristallographique des nanofils. 123
IV.3.3-Caractérisation chimique des nanofils 125
IV.3.4-Caractérisation chimique des couche d'oxydes 127
IV.3.4.1- Analyse par DRX 127
IV.3.4.2- Analyse par SIMS 129
IV.4- Mécanisme de croissance des nanofils ultra-minces de ZnO 130
IV.5 Propriétés optiques des nanofils ultra-minces de ZnO 132
IV.6 – Conclusion 133
Références 134
Conclusion Générale 137
LES ANNEXES 143
Annexe 1 : Les spectres standard des radiations solaires 145
Annexe 2 : Synthèse de nanostructures d'oxyde de fer par oxydation de couches minces de fer pur par micro-post-décharge à pression atmosphérique 147
Annexe 3 : Résultats complémentaires sur l'analyse des nanolamelles de Fe_2O_3 153
Annexe 4 : Synthèse de nanofils de ZnO par oxydation par micro-post-décharge à pression atmosphérique 173

Liste des figures

Figure I.1 : Mécanisme général de décomposition de l'eau. Nous pouvons distinguer trois étapes essentielles du mécanisme : i) La génération des porteurs de charges, ii) l'oxydation de l'eau par les trous, iii) la production de l'hydrogène…….....6

Figure I.2 : Exemples de procédés photochimiques à photocatalyseurs en suspension dans l'eau. O_2 et H_2 sont produits mélangés au même endroit (a) ou séparés à des endroits différents (b)……...…7

Figure I.3 : Exemples de procédés photochimiques à photo-électrodes……..…..8

Figure I.4 : Exemple de mécanisme de décomposition de l'eau par un procédé photo-électrochimique. Nous pouvons distinguer quatre étapes dans le mécanisme : i) Génération des porteurs de charges par le photocatalyseur, ii) Oxydation de l'eau par les trous au niveau de l'interface photocatalyseur/électrolyte, iii) Transport des e^- et des ions H^+ vers la cathode métallique et iv) Production d'hydrogène au niveau de l'interface métal/électrolyte……9

Figure I.5 : Structure électronique du semi-conducteur de type-n et potentiel redox de l'électrolyte lorsque les 2 milieux sont séparés……10

Figure I.6 : Formation d'une jonction entre un semi-conducteur de type-n et un électrolyte. L'équilibre électrochimique est établi dans l'obscurité menant à la création d'une zone de charge d'espace et d'une couche de Helmholtz. $-e\Delta V$ est la chute d'énergie dans la zone de charge d'espace et $-eV_H$ est la chute d'énergie due à la couche de Helmholtz……11

Figure I.7 : Formation d'une jonction entre un semi-conducteur de type-n et un électrolyte contenant un couple redox O/R sous irradiation continue ($h\nu > E_g$). $E_{F,n}$ et $E_{F,p}$ sont les quasi-niveaux de Fermi des électrons et des trous respectivement…….13

Figure I.8 : Interface semi-conducteur/électrolyte lorsque le potentiel de l'électrode semi-conductrice est égal à V_{bp} (a) et lorsqu'il est supérieur à V_{bp} (b)……..…14

Figure I.9 : Droite de Mott-Schottky d'un semi-conducteur de type-n, le potentiel de bande plate est donné par l'intersection de la droite avec l'axe des abscisses……15

Figure I.10 : Spectre solaire à AM 1,5G. La zone I (respectivement II) correspond aux photons absorbés par les semi-conducteurs ayant une largeur de bande interdite supérieure (respectivement inférieure) à 2 eV……17

Figure I.11 : Position des bords de bandes de quelques oxydes métalliques parmi les plus utilisés……...18

Figure I.12 : a) Schéma-Z. b) Système tandem photo-anode-photo-cathode……..…19

Figure I.13 : Schéma énergétique du processus de photo-électrolyse en présence d'un potentiel extérieur appliqué pour élever le potentiel des électrons……...…19

Figure I.14 : a) Influence des longueurs de diffusion contrôlées par la réduction de la taille du photocatalyseur, b) Influence des défauts du réseau cristallin sur la recombinaison des porteurs de charges……20

Figure I.15 : a) Cellule unité de l'hématite montrant les couches d'octaèdres de $Fe(O)_6$ le long de la direction c. b) Image détaillée d'un dimère de Fe_2O_9……..…22

Figure I.16 : Schema d'un système PEC où l'hématite est utilisée comme photo-anode. Les électrons, assistés par une polarisation externe V_b (ΔV_{app} selon notre nomination), sont transférés vers une cathode métallique. La bande interdite de l'hématite E_g, le potentiel de bandes plates V_{fb} et la polarisation externe appliquée V_b sont indiqués sur le schéma……23

Figure. I.17 : Distribution graphique des valeurs de bande plate rapportées dans la littérature en fonction du pH de l'électrolyte. La droite, d'une pente de -59 mV/unité de pH, montre le potentiel de génération d'hydrogène en fonction du pH. ΔV_{app} représente la valeur minimale de la polarisation (bias) nécessaire à appliquer entre l'électrode en hématite et la contre-électrode métallique pour générer l'hydrogène…….24

Figure I.18 : Illustration de la séparation des porteurs de charges dans un nanofil où les trous migrent vers la surface pour oxyder l'électrolyte tandis que les électrons diffusent vers le cœur de la nanostructure……...27

Figure I.19 : Evolution énergétique de la structure électronique d'un solide massif que l'on transformerait en nanocristaux de tailles décroissantes (le remplissage des niveaux électroniques et des bandes d'énergie n'est pas indiqué)……..28

Figure I.20 : Positions des bandes interdites de quelques oxydes métalliques par rapport aux potentiels électrochimiques des couples rédox H_2/H^+ et H_2O/O_2. La ligne rouge en pointillés représente l'élargissement visé de la bande interdite pour l'hématite……29

Figure I.21 : a) Image TEM des agrégats de nanotiges d'hématite. b) Spectres d'énergie RIXS des paquets de tiges quantiques α-Fe_2O_3. L'image dans le coin en haut à gauche représente schématiquement la désexcitation radiative des deux excitations e_g et t_{2g} utilisés dans le processus RIXS. L'image dans le coin en haut à droite montre une image de TEM à haute résolution des tiges d'hématite……..30

Figure I.22 : a) Principe d'un système tandem pour la décomposition de l'eau formé d'une photo-anode en série avec une photo-cathode ou une cellule photovoltaïque. b) Schéma d'une cellule tandem (photo-anode d'hématite / DSSC) opérationnelle sous lumière blanche……..31

Figure I.23 : Progrès effectués au cours de la période 1994-2010 sur le photocourant produit par oxydation de l'eau à 1,23 V_{ERH} par nanostructuration de l'hématite (conditions d'éclairage standard). Le procédé d'élaboration utilisé est indiqué à côté de chaque point……....32

Figure I.24 : Nanostructures d'hématite en forme de choux-fleurs élaborées par APCVD....32

Figure I.25 : Comparaison entre différentes méthodes de synthèse de nanofils d'oxyde de fer en termes de durées de synthèse et de quantités massiques synthétisées. (Les différentes aires font référence à des résultats obtenus par des méthodes spécifiques, mais peuvent bien sûr être étendues à de plus petites quantités)……..…33

Figure I.26 : De gauche à droite : Nanofils d'oxyde de fer, nanoparois d'oxyde de fer, évolution de la température de synthèse donnant lieu à des nanofils ou des nanoparois en fonction du temps……..34

Figure I.27 : Topographies 3D des flux microscopiques d'ions, champ de densité des adatomes et flux d'adatomes dans les zones de nanofils en cours de croissance…….34

Figure I.28 : Exemples d'agrégats de nanofils de SiO_2 obtenus sur Fe-0,5%Si pour un traitement de 30 min…….36

Figure I.29 : Images MEB (vue de dessus et en coupe) des nanostructures d'oxyde de cuivre en fonction de la distance radiale par rapport au centre du traitement. (a)-(e) Centre. (b)-(f) Centre + 500 μm. (c)-(g) Centre + 2 mm. (d)-(h) Centre + 5 mm……....37

Figure I.30 : Nanofils de RuO_2 synthétisés par micro-post-décharge à pression atmosphérique sur des échantillons massifs de Ru sans catalyseurs (a), avec catalyseurs (b) et sur des couches minces de Ru (c). L'image (c) montre les couches minces avant et après le traitement…..…37

Figure I.31 : Courbe de variation courant-tension. (vitesse de balayage : 20 mV/s ; électrode de travail WO_3, électrode de référence Ag/AgCl (KCl 3M) et contre électrode Pt)…….41

Figure. I.32 : Variation du photocourant en fonction du temps pour un potentiel fixe de +0,5 V par rapport à une électrode de référence Ag/AgCl dans une solution de K_2SO_3 (0,25 M) et Na_2S (0,35 M). Electrode d'$AgInS_2$ dopé 3%at. Ga…….42

Figure I.33 : Dépendance de la valeur théorique maximale de l'efficacité STH et de la densité du photocourant avec la largeur de la bande interdite des matériaux indiqués, sous une illumination de 100 $mWcm^{-2}$ (AM 1,5 G)……44

Figure II.1 : Réacteur de pulvérisation magnétron……...……...…58

Figure II.2 : Epaisseurs des couches métalliques déposées par PVD en fonction de la puissance DC pour des durées de dépôts de 10 minutes. a) fer et cuivre, b) zinc……...….59

Figure II.3 : Images MEB vues de dessus et en coupe transverse de couches obtenues par PVD sur un substrat de silice fondue. a et d) mélange 34% Fe - 66% Cu, b et e) mélange 54% Fe - 46% Cu, c et f) bicouche : 150 nm de Fe sur 1150 nm de Cu (l'acquisition de l'image transverse est effectuée en mode BSE)…….…59

Figure II.4 : Schéma du dispositif expérimental…….....…….....61

Figure II.5 : Disposition du porte-échantillon et photographie d'un échantillon en cours de traitement……..62

Figure II.6 : a) Images de la face arrière de l'échantillon, enregistrées par caméra infrarouge durant le traitement, pour des temps d'exposition à la post-décharge croissants de 1 à 6. b) Température de la face arrière de l'échantillon en fonction de la distance radiale. La température se stabilise après ~300 s. Cas d'un substrat de silice fondue recouvert d'une couche de Fe-Cu d'une épaisseur de 900 nm……64

Figure II.7 : Schéma du dispositif d'oxydation par flux de post-décharge…….....……..…65

Figure II.8 : Niveaux d'énergie impliqués dans les transitions donnant lieu aux photoélectrons mesurés par XPS……...69

Figure II.9 : Schéma général du fonctionnement de la spectroscopie de photoluminescence……70

Figure III.1 : a) Image de la post-décharge à pression atmosphérique. b et c) Images des zones concentriques qui se forment lors de l'oxydation d'une couche mince métallique par MPD, dans le cas respectivement du cuivre (b) et du fer (c)……74

Figure III.2 : Images MEB des nanostructures d'oxydes synthétisées par oxydation de couches minces de métaux purs par micro-post-décharge. Le gradient de température induit une variation de morphologies des nanostructures avec la distance radiale…….75

Figure III.3 : Cinétiques d'oxydation du fer pur et de trois différents alliages Fe-Cu sous une pression partielle d'oxygène de 10^{-16}atm à 800°C (a) et 900°C (b)……..77

Figure III.4 : Images MEB et TEM des nanostructures synthétisées. a et e) nanoparois de CuO ; b et f) nanotours de CuO ; c et g) nanofils de CuO et d et h) nanolamelles de Fe2O3..78

Figure III.5 : Exemple d'une nanotour produisant des marches d'escalier…….78

Figure III.6 : a) Exemple d'une nanotour présentant des zones claires et sombres. b) Agrandissement d'une zone avec contrastes. c) Image TEM haute résolution montrant que la zone sombre est cristalline tandis que la zone claire est amorphe et contient des nanocristaux isolés (cercle)……79

Figure III.7 : Images TEM haute résolution montrant la structure dense et cristallisée d'un nanofil (a) et d'une nanolamelle (b)…….…80

Figure III.8 : a) Cartographie de la distribution radiale des nanostructures en fonction de la concentration en fer dans l'alliage. b) Morphologies des différentes nanostructures. c) Croissance de nanoparois de CuO et de nanolamelles de Fe_2O_3 au même endroit (54%, 72% et 90% Fe, proche du centre du traitement). d) Nanofils ultra-minces de CuO (54% Fe, 3 mm du centre du traitement). e) Motifs créés à la surface des échantillons pour différentes compositions, et où la contribution des contraintes dans les sous-couches est significative…82

Figure III.9 : a) Vue transverse de motifs obtenus après traitement d'un échantillon de composition 10% Fe. b) Vue de dessus du même échantillon. c) Agrandissement d'une zone sombre entre deux zones plus claires……83

Figure III.10 : Cartographie EDX, enregistrée par STEM, d'une nanotour et de deux nanofils (échantillon 10% Fe). a) Image en champ clair (BF = Bright Field) ; b, c et d) Présence de Cu, O et Fe respectivement dans les nanostructures……..…..84

Figure III.11 : Micro-analyse dispersive en énergie (EDS) effectuée sur une nanoparoi. Des traces de fer (0,15% at. de Fe) sont détectées dans la matrice de Cu. (Échantillon 10% Fe)...84

Figure III.12 : a) Image TEM haute résolution d'un nanofil (échantillon 10% Fe), b) Cliché de micro-diffraction pris sur ce fil……85

Figure III.13 : a) Image TEM haute résolution d'une nanolamelle (échantillon 75% Fe). b et c) FFT correspondant à chacun des bicristaux constituant la nanolamelle……...86

Figure III.14 : Diagrammes DRX des couches d'alliages après traitement d'oxydation par MPD en fonction de la distance radiale. a) 10% Fe, b) 34% Fe et c) > 50% Fe……...89

Figure III.15 : a) Intensité normalisée des signaux SIMS de Cu (rouge), Fe (noir) et O (bleu) en fonction de la profondeur et pour différentes distances radiales. La profondeur qui est exprimée par le temps de pulvérisation est redéfinie pour avoir l'origine à la position du substrat en silice fondue. b) Image en coupe transverse observée par électrons rétrodiffusés des couches d'oxydes au centre du traitement (distance radiale = +0,0 mm). Cas d'un alliage avec 34% de fer traité pendant 2h…….91

Figure III.16 : a) Image MEB en coupe transverse montrant la microstructure des couches supérieures d'oxydes corrélée avec le profil SIMS correspondant. b) Agrandissement de la couche supérieure [BC]. c) et d) Agrandissements des nanostructures de l'image (b) montrant la base des nanostructures à l'intérieur de la couche colonnaire. Images prises à +1 mm du centre de traitement d'un alliage contenant 34% de fer, oxydé durant 2h……...93

Figure III.17 : Image MEB en coupe transverse montrant la microstructure des couches supérieures d'oxydes corrélée avec le profil SIMS correspondant. (Alliage contenant 90% de fer, oxydé durant 2h)……..……...94

Figure III.18 : Image MEB en coupe transverse d'une nanoparoi de CuO. (Alliage contenant 72% de fer, oxydé durant 2h)……..……..…94

Figure III.19 : a) Figure illustrant les différents géométries observées de nanotours. b) Images MEB et TEM montrant les marches d'escalier dans les nanotours……...……...95

Figure III.20 : Schéma représentant le mécanisme de croissance des lamelles de Fe_2O_3 et indiquant le processus de diffusion dans chaque couche d'oxyde……....96

Figure III.21 : a) Image MEB des nanolamelles étroites d'un échantillon de fer pur à 4500 µm du centre, traité par oxydation MPD pendant 2h. b) Image MEB des nanoceintures de α-Fe_2O_3 observées par Wen *et al.* [19] dans les conditions suivantes (700°C, 5 Nccm O_2 et 20 Nccm N_2, pression 1 atm)…….97

Figure III 22 : Résumé du mécanisme de croissance proposé pour les différentes nanostructures……...99

Figure III.23 : a) Cartographie de la distribution radiale des nanostructures et des motifs en fonction de l'épaisseur de la couche de fer. b) Morphologies des différentes nanostructures. c) Exemples de motifs en forme de chenilles observés dans les parties externes du traitement (zones grisées)…….100

Figure III.24 : Evolution de la morphologie des nanostructures composant les motifs en forme de chenilles, en fonction de la distance par rapport au centre du traitement. (Echantillon 900 nm Fer/Cu traité pendant 2 h par MPD)……..101

Figure III.25 : Exemples de distributions des motifs et des fissures. a) Motifs sans fissures (155 nm Fe/Cu), b) et c) Motifs et fissures non corrélés qui, parfois, se croisent (155 nm Fe/Cu), d) Motifs et fissures fortement corrélés (900 nm Fe/Cu)……...102

Figure III.26 : Images MEB d'un échantillon bicouche 50 nm Fe/Cu, a) avant traitement, b) après oxydation par MPD durant 2h (à +4500 µm du centre)……102

Figure III.27 : Images MEB en coupe transverse d'un échantillon 155 nm Fe/Cu. a) et b) Motifs observés respectivement à 1380 µm et 3500 µm du centre du traitement : les deux motifs possèdent un canal d'alimentation central, (Type A). c et d) Motifs observés à 3500 µm……...104

Figure III.28 : a) Image MEB en coupe transverse d'un motif de type (A) prise à 1380 µm du centre du traitement. b) Image MEB transverse d'un motif de type (B) prise à 1750 µm du centre du traitement. Insertion : agrandissement de la couche [DE] d'un motif de structure de type B. Bicouche 155 nm Fe/Cu oxydé durant deux heures par MPD……...106

Figure III.29 : Diagrammes DRX enregistrés chaque mm à partir du centre du traitement. Aucune phase spinelle n'a été observée. Echantillon 155 nm Fe/Cu……108

Figure III.30 : Intensité normalisée des signaux SIMS du Cu (rouge), Fe (noir) et O (bleu) en fonction du temps de pulvérisation et pour différentes distances radiales. Le temps de pulvérisation est redéfini pour fixer l'origine à la position de l'interface avec le substrat en silice fondue. À droite, images MEB en coupe transverse correspondantes. Echantillon 155 nm Fe/Cu oxydé durant 2h par MPD……..109

Figure III.31 : a) Cartographie (100 × 100 μm^2) correspondante au signal Cu 3p acquise en utilisant un faisceau de photons de rayons X d'énergie 648,5 eV et de diamètre 130–150 nm. b) Spectres XPS acquis aux points N, P et O repérés sur la carte. N et P se situent sur des motifs et O sur la couche. L'analyse est effectuée à 3000 μm du centre de traitement sur un échantillon 155 nm Fe/Cu oxydé pendant 2h……..110

Figure III.32 : Illustration des mécanismes de croissance des motifs de structure de type A caractérisée par un canal central d'alimentation et une croissance radiale (a), et de structure de type B caractérisée par une interface plane, composée de petits grains et de pores, à travers laquelle des ions de cuivre diffusent (b)……112

Figure III.33 : a) Fissures régulièrement espacées créées par la courbure d'un substrat de silicium revêtu par 300 nm Fe/Cu. b) Exemple d'une autre zone où les fissures forment un motif plus complexe. c) et d) Images des mêmes zones (a) et (b) respectivement montrant la croissance localisée des nanofils uniquement dans les fissures. Inserts dans (c) et (d) : agrandissements montrant les nanofils dans les fissures……113

Figure IV.1 : Images MEB montrant l'évolution de la morphologie des nanofils en fonction de la température de chauffage (oxydation post-décharge : 11 Nccm O_2 – 550 Nccm Ar pendant 5 minutes)……..121

Figure IV.2 : Images MEB montrant l'évolution de la morphologie des nanofils et courbes d'évolution de la densité et du diamètre moyen des nanofils en fonction de la durée du traitement (température = 500°C, oxydation post-décharge : 11 Nccm O_2 – 550 Nccm Ar).122

Figure IV.3 : Images MEB montrant l'influence de la teneur en oxygène dans la post-décharge sur la morphologie des nanofils. (Température = 500°C, durée d'oxydation en post-décharge = 5 minutes)……123

Figure IV.4 : (a-b) Micrographies TEM à haute résolution de nanofils synthétisés dans les conditions optimales (500°C, 11 Nccm O_2 et 5 minutes d'oxydation par post-décharge). (c-d) Transformées de Fourier (FFT) correspondant aux images (a) et (b) respectivement. (e) Image IFFT montrant les distances inter-réticulaires……124

Figure IV.5 : a) Image HRTEM de la pointe d'un nanofil, b) image HRTEM montrant la ramification d'un fil. c) image HAADF-STEM et d) son image BF-STEM correspondant. (La direction du faisceau d'électrons incident est parallèle à l'axe [001] des cristaux de ZnO)...125

Figure IV.6 : a) Cartographie EDX des nanofils ultra-minces de ZnO montrant la prédominance du zinc et de l'oxygène. b) Spectre EDS montrant une faible présence de Cu dans les fils. Le spectre EDS est acquis sur la zone marquée par un cercle blanc dans l'insertion……126

Figure IV.7 : Diagrammes DRX des couches minces de Cu/Zn. De haut en bas : après dépôt, après l'étape de montée en température sous argon pur à 500°C et après chauffage suivi d'un traitement de 5 minutes d'oxydation en post-décharge (oxydation post-décharge : 11 Nccm O_2 – 550 Nccm Ar)……...128

Figure IV.8 : Profils SIMS montrant les intensités normalisées des signaux de Cu (en rouge), Zn (en noir) et O (en bleu) en fonction de la profondeur définie par rapport au substrat. De haut en bas : avant le chauffage (dépôt métallique), après le chauffage sous argon pur à 500°C et après le chauffage suivi d'un traitement de 5 minutes d'oxydation en post-décharge…...130

Figure IV.9 : Deux échantillons traités dans les mêmes conditions (500°C, 11 Nccm d'O_2 et 5 minutes), sans post-décharge (a) et avec post-décharge (b)……132

Figure IV.10 : Spectres PL en échelle logarithmique en fonction de l'énergie pour différentes températures, acquis sur un échantillon traité dans les conditions optimales (500°C, 11 Nccm O_2 et 5 minutes)……...133

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Récapitulatif des procédés utilisés pour la synthèse de nanostructures d'hématite par oxydation plasma……..35

Introduction Générale

Dans un monde qui dépend de plus en plus de l'énergie, il est important de trouver de nouvelles sources d'énergies propres et renouvelables. Parmi les solutions possibles, l'énergie solaire est l'alternative la plus probable aujourd'hui.

L'hydrogène est souvent considéré comme un vecteur d'énergie idéal pour plusieurs raisons. Premièrement, c'est l'élément le plus abondant dans la nature. Il est présent dans l'eau qui recouvre plus de 70% de la surface du globe terrestre. Deuxièmement, il a un rendement énergétique élevé (122 kJ g^{-1}) par rapport à d'autres carburants comme l'essence (40 kJ g^{-1}). Troisièmement, son utilisation n'a aucun effet nocif sur l'environnement parce qu'elle ne produit ni polluants ni gaz à effet de serre. Enfin, l'hydrogène peut être stocké sous forme gazeuse, liquide ou solide sous hydrure métallique et peut être transporté sur de grandes distances soit en continu grâce à des pipe-lines soit ponctuellement grâce à des réservoirs.

Plusieurs méthodes peuvent être utilisées pour produire de l'hydrogène. La méthode la plus utilisé actuellement est le vaporeformage (aussi appelé reformage à la vapeur) du méthane (en anglais : Steam Methane Reforming, SMR) [1]. D'autres méthodes comme la gazéification du charbon [2], qui recourent à des combustibles fossiles, sont encore utilisées. On trouve également des procédés thermochimiques et biologiques [3,4] qui transforment la biomasse et produisent de l'hydrogène. L'inconvénient majeur de toutes ces méthodes est la forte consommation d'énergie qui diminue d'autant le rendement énergétique de l'hydrogène et la génération de quantités souvent importantes de CO_2 comme produit secondaire [5].

Dans le but de produire de l'hydrogène d'une manière plus propre, plus simple et moins chère, des recherches ont été menées pour étudier l'intérêt d'exploiter la photolyse de l'eau. Ce procédé consiste à dissocier la molécule d'eau en oxygène et en hydrogène en utilisant la lumière solaire. Théoriquement, seuls l'énergie solaire (portée par les photons), l'eau et un photocatalyseur sont nécessaires. L'utilisation de semi-conducteurs comme photocatalyseurs a été rapportée la première fois par Fujishima et Honda en 1972. [6]. Le fait de décomposer l'eau en hydrogène et en oxygène sous rayonnement ultraviolet (UV) à l'aide d'une photoanode de TiO_2 a inspiré de vastes recherches sur la conversion de l'énergie solaire et a créé une nouvelle ère dans le domaine des photocatalyseurs.

Le TiO_2 a été le matériau le plus étudié pour les applications photocatalytiques et photoélectrochimiques en raison de son excellente stabilité chimique et de son faible coût [7]. Cependant, le problème du TiO_2 est sa large bande interdite qui ne permet d'absorber qu'une petite partie du spectre solaire dans le domaine UV. Cela signifie que seulement 5% environ de l'énergie solaire terrestre peut être utilisée pour des réactions photocatalytiques [8]. Différentes stratégies, comme le dopage ionique, l'enrichissement en métal noble, l'utilisation de pigments photosensibles ou le couplage de plusieurs semi-conducteurs, ont été proposées pour réduire la largeur de bande de TiO_2. Bien que la performance photocatalytique du TiO_2 ait été améliorée dans une certaine mesure en appliquant les stratégies évoquées, l'efficacité photométrique reste encore faible [8].

Une autre approche pour développer un photocatalyseur efficace permettant une absorption d'une plus large partie du spectre solaire visible est de partir d'un matériau qui présente une bande interdite plus faible que celle de TiO_2. Deux oxydes simples (WO_3 et Fe_2O_3) ont motivé de nombreux travaux en raison de leurs bandes interdites de 2,8 eV et 2,2 eV respectivement. Cependant, WO_3 est toxique et de faible abondance dans la croute terrestre. Au contraire, Fe_2O_3 est largement disponible, non toxique, peu cher et simple à synthétiser.

Cette thèse est la deuxième qui s'inscrit dans le cadre d'un projet de recherche visant à fabriquer des photocatalyseurs efficaces pour la photolyse de l'eau. La première thèse a été celle d'Ayman Altaweel [9] qui a eu pour objectif de synthétiser des nanostructures d'oxydes de cuivre d'une manière contrôlée en utilisant une micro-post-décharge micro-ondes à pression atmosphérique. Les nanostructures de CuO pourront servir ensuite de supports à des cocatalyseurs. Dans la continuité des travaux précédents, l'objectif de cette thèse est de synthétiser des nanostructures d'oxydes métalliques par oxydation simultanée d'un mélange de deux métaux (cuivre-fer ou cuivre-zinc) sous forme d'alliages ou de couches minces. Il s'agit de comprendre comment la présence d'un métal peut affecter le mécanisme de croissance des nanostructures d'un autre métal durant l'oxydation par post-décharge. Cette compréhension pourrait aider à contrôler les densités et les morphologies des nanostructures produites. Le choix du fer et du zinc provient essentiellement de leur importance photocatalytique dans le domaine de la photolyse de l'eau. Le recours à l'oxydation par post-décharge plutôt que par simple oxydation thermique provient de l'avantage d'accroître les cinétiques de formation des nanostructures grâce aux plasmas. Nous utilisons une stratégie basée sur l'oxydation (à température modérée) par une post-décharge issue d'un plasma micro-ondes. Ce procédé a déjà fait ses preuves pour la synthèse de nanostructures d'oxyde de silicium, d'oxyde de cuivre et d'oxyde de ruthénium [9-11]. Le choix de travailler en post-décharge plutôt que dans le plasma permet de découpler la température de traitement et la concentration des espèces actives oxydantes.

Le premier chapitre est une synthèse bibliographique sur la photolyse de l'eau où l'on définit et l'on décrit le mécanisme de la photolyse. On y précise aussi le choix du photocatalyseur, sa synthèse par oxydation plasma et finalement la caractérisation de ses propriétés photocatalytiques. Cette partie nous permettra de comprendre les mécanismes de la photolyse, d'identifier les défis à relever pour améliorer les processus de transformation de l'eau en hydrogène et de montrer l'avantage de certains photocatalyseurs, en particulier le Fe_2O_3.

Le deuxième chapitre fait état des moyens expérimentaux mis en œuvre pour conduire cette étude. Les dispositifs d'oxydation par post-décharge micro-ondes y sont décrits. Les gradients thermiques, dans le cas de micro-post-décharge, sont particulièrement importants et ont un rôle significatif sur la formation des nanostructures. Les nano-objets formés ont été caractérisés au moyen de différentes techniques d'analyse qui seront rapidement présentées.

Le troisième chapitre est une étude portant sur les nanostructures élaborées par oxydation des échantillons métalliques Fer-Cuivre en alliage ou en bicouches. Quatre types différents de nanostructures sont formés : des nanoparois, des nanotours, des nanofils de CuO et des nanoparois de Fe_2O_3. Ces nanostructures ont été caractérisées morphologiquement et chimiquement. Une caractérisation chimique et structurale des couches sous-jacentes a été également effectuée pour pouvoir remonter aux mécanismes de croissance qui seront ensuite décrits. Des métastructures micrométriques constituées de nanostructures ont été observées dans le cas de bicouches fer sur cuivre. La compréhension du mécanisme de croissance de ces métastructures nous a permis de faire croitre des nanostructures de manière localisée sur des fissures préparées préalablement.

Le quatrième chapitre est une étude de l'oxydation des échantillons métalliques en bicouches cuivre sur zinc par post-décharge à pression et à température contrôlées. Des nanofils ultra-fins (~6 nm de diamètre) de ZnO ont été élaborés pendant des durées de traitement de quelques minutes. Une étude paramétrique a été faite pour obtenir les conditions optimales de synthèse de ces nanofils. Des caractérisations chimiques et optiques ont été réalisées sur ces nanofils.

Enfin, dans la conclusion générale, nous résumerons les principaux résultats obtenus par oxydation en post-décharge micro-ondes pour synthétiser des nanostructures de CuO, Fe_2O_3 et ZnO à partir de mélanges métalliques en alliage ou en bicouches et nous terminerons en proposant quelques perspectives.

Références

[1] K. H. Hou, R. Hughes, « The kinetics of methane steam reforming over a Ni/alpha-Al_2O », *Chemical Engineering Journal*, vol. 82, 2001, p. 311.

[2] J. Nowotny, C. C. Sorrell, L. R. Sheppard, T. Bak, « Solar-hydrogen: Environmentally safe fuel for the future », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 30, 2005, p. 521.

[3] S. Czernik, R Evans, R. French, « R. Hydrogen from biomass-production by steam reforming of biomass pyrolysis oil », *Catalysis Today*, vol. 129, 2007, p. 265.

[4] M. Ni, D. Y. C. Leung, M. K. H. Leung, K. Sumathy, « An overview of hydrogen production from biomass », *Fuel Process Technology*, vol. 87, 2006, p. 461.

[5] C. H. Liao, C. W. Huang, J. C. S. Wu, « Hydrogen production from semiconductor-based photocatalysis via water splitting », *Catalysts,* vol. 2, 2012, p. 490.

[6] A. Fujishima, K. Honda, « Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode », *Nature,* vol. 238, 1972, p. 37.

[7] X. Chen and S. S. Mao, « Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications », *Chemical Reviews*, vol. 107, 2007, p. 2891.

[8] L. Song, « Structural design, characterization, and property investigation of iron oxide nanoparticles with visible light photoactivity », Thèse de Doctorat, Université Paul Verlaine-Metz (France) et Northeastern University (chine), 2009.

[9] A. Altaweel, « Synthèse de nanostructures d'oxyde de cuivre par micro-post-décharge microondes à pression atmosphérique », Thèse de Doctorat, Université de Lorraine, Nancy, 2014.

[10] G. Arnoult, T. Gries, G. Henrion, S. Migot, V. Fournée, T. Belmonte « Localized growth of silicon oxide nanowires by micro-afterglow oxidation », *Plasma Processes and Polymers,* vol. 9, 2012, p.1125.

[11] D. Kuete Saa, R.P. Cardoso, F. Kosior, A. Al Taweel, T. Gries, S. Laminsi, T. Belmonte, « Growth of ruthenium dioxide nanostructures by micro-afterglow oxidation at atmospheric pressure », *Surface & Coatings Technology*, vol. 255, 2014, p. 3.

Chapitre 1 :
Introduction à la photolyse de l'eau

I.1. La photolyse de l'eau

I.1.1. Définition

La photolyse est une réaction photochimique (*i.e.* une réaction chimique assistée par une énergie lumineuse) qui aboutit à la décomposition d'un électrolyte aqueux. La photolyse est utilisée dans des plusieurs applications comme la production d'hydrogène [1], la dégradation de polluants organiques et bactériens [2], la purification de l'eau [3], la réduction du CO_2 [4], *etc.*

Dans le but de produire de l'hydrogène par une méthode simple et la moins coûteuse possible, on choisit de préférence des électrolytes aqueux riches en hydrogène. D'un point de vue économique et écologique[1], l'eau est l'électrolyte idéal, car c'est une ressource quasiment illimitée. La photolyse de l'eau est donc une méthode de production d'un vecteur d'énergie, l'hydrogène, offrant de fortes perspectives.

La photolyse de l'eau résulte donc de l'irradiation solaire en présence d'un photocatalyseur. Ce photocatalyseur, doit être un semi-conducteur de bande interdite supérieure à 1,23 eV, qui est le potentiel standard d'oxydation de l'eau. Il absorbe l'énergie solaire et l'utilise pour induire la réaction électrochimique sans être consommé ni transformé. Exposé à l'irradiation solaire, le photocatalyseur génère des paires électron-trou qui servent à séparer l'hydrogène de l'oxygène dans la molécule H_2O grâce aux réactions d'oxydo-réduction suivantes :

$$2H_2O + 4\,h^+ \rightarrow O_2 + 4\,H^+ \qquad Oxydation \;\; E^\circ_{oxy} = 1{,}23\,V \tag{I.1}$$

$$4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2 \qquad R\acute{e}duction \;\; E^\circ_{red} = 0\,V \tag{I.2}$$

où E°_{oxy} et E°_{red} sont respectivement les potentiels standard d'oxydation de la molécule H_2O et de réduction de l'ion H^+.

I.1.2. Mécanisme de décomposition de l'eau par photolyse

Plusieurs procédés similaires peuvent être utilisés pour assurer la photolyse de l'eau dont le principe général est identique, chaque procédé offrant toutefois des avantages et des inconvénients spécifiques. Dans ce paragraphe, nous allons décrire brièvement le mécanisme général de décomposition de l'eau et montrer les avantages des procédés les plus étudiés.

Le mécanisme général de la photolyse de l'eau comporte plusieurs étapes (figure I.1) :

i. Génération des porteurs de charges

La lumière provoque l'ionisation intrinsèque du semi-conducteur par l'excitation des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction en laissant leurs places vides (des trous) dans la bande de valence :

$$4h\nu \rightarrow 4e^- + 4h^+ \tag{I.3}$$

[1] A condition d'utiliser de l'eau de mer et non de l'eau potable, ce qui soulève un certain nombre de difficultés que nous n'abordera pas ici.

h est la constante de Planck, ν la fréquence de la radiation lumineuse incidente, e^- l'électron et h^+le trou.

ii. Oxydation de l'eau

Les trous créés dans la bande de valence du photocatalyseur entrainent la décomposition de la molécule d'eau en oxygène gazeux O_2 et en ions hydrogène H^+ suivant la demi-réaction d'oxydation :

$$4h^+ + 2H_2O_{(liquide)} \rightarrow O_{2(gaz)} + 4H^+ \quad \text{(I.4)}$$

iii. Production de l'hydrogène

Les électrons créés dans la bande de conduction assurent la réduction des ions H^+ de l'hydrogène pour former l'hydrogène gazeux H_2 suivant la demi-réaction :

$$4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_{2(gas)} \quad \text{(I.5)}$$

Par conséquent, la réaction totale de la photolyse de l'eau s'écrit sous la forme :

$$4h\nu + 2H_2O_{(liquid)} \rightarrow O_{2(gas)} + 2H_{2(gas)} \quad \text{(I.6)}$$

La réaction (I.6) ne peut avoir lieu que si l'énergie des photons absorbés par le photocatalyseur est supérieure ou égale à une énergie seuil E_0 :

$$E_0 = \frac{\Delta G^0_{(H_2O)}}{2N_A} \quad \text{(I.7)}$$

Où $\Delta G^0_{(H2O)}$ est l'enthalpie libre standard molaire de la réaction (I.6), laquelle vaut 237,141 kJ/mol, et N_A est le nombre d'Avogadro qui vaut $6{,}022\times10^{23}$ mol^{-1} [5]. On obtient donc :

$$E_0 = 19{,}689 \times 10^{-23}\, kJ = 1{,}23\, eV \quad \text{(I.8)}$$

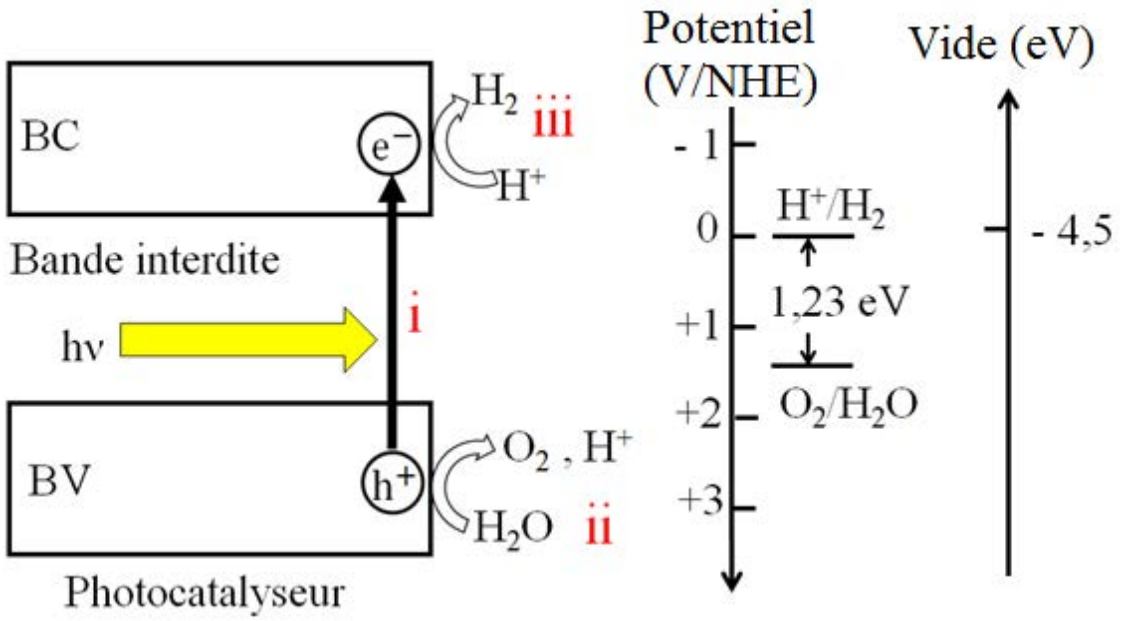


Figure I.1 : *Mécanisme général de décomposition de l'eau. Nous pouvons distinguer trois étapes essentielles du mécanisme : i) La génération des porteurs de charges, ii) l'oxydation de l'eau par les trous, iii) la production de l'hydrogène.*

Les différents types de procédés utilisés pour la photolyse peuvent être classés en deux grandes catégories : les procédés photochimiques et les procédés photo-électrochimiques (PEC) qui requièrent l'application d'un potentiel électrique extérieur.

I.1.2.1- Cas des procédés photochimiques

Dans les procédés photochimiques, nous trouvons principalement des photocatalyseurs en suspension dans l'eau (figure I.2). Le mécanisme de décomposition de l'eau dans chacun des deux réacteurs présentés figure I.2 est identique, la seule différence entre eux est le lieu où se produisent les réactions (I.4) et (I.5). Elles sont produites sur le même site, en utilisant un seul photocatalyseur, dans le cas du réacteur (a) et sur deux sites différents en utilisant deux photocatalyseurs différents, l'un pour O_2 et l'autre pour H_2, dans le cas du réacteur (b). Dans le réacteur (a), l'oxygène et l'hydrogène sont produits au même endroit et donc mélangés tandis que dans le réacteur (b), ils sont produits à des endroits différents. Dans cette seconde situation, le taux de recombinaison de l'hydrogène avec l'oxygène suivant la réaction inverse est réduit [5] :

$$O_{2(gas)} + 2H_{2(gas)} \rightarrow 2H_2O_{(liquid)} \quad \text{(I.9)}$$

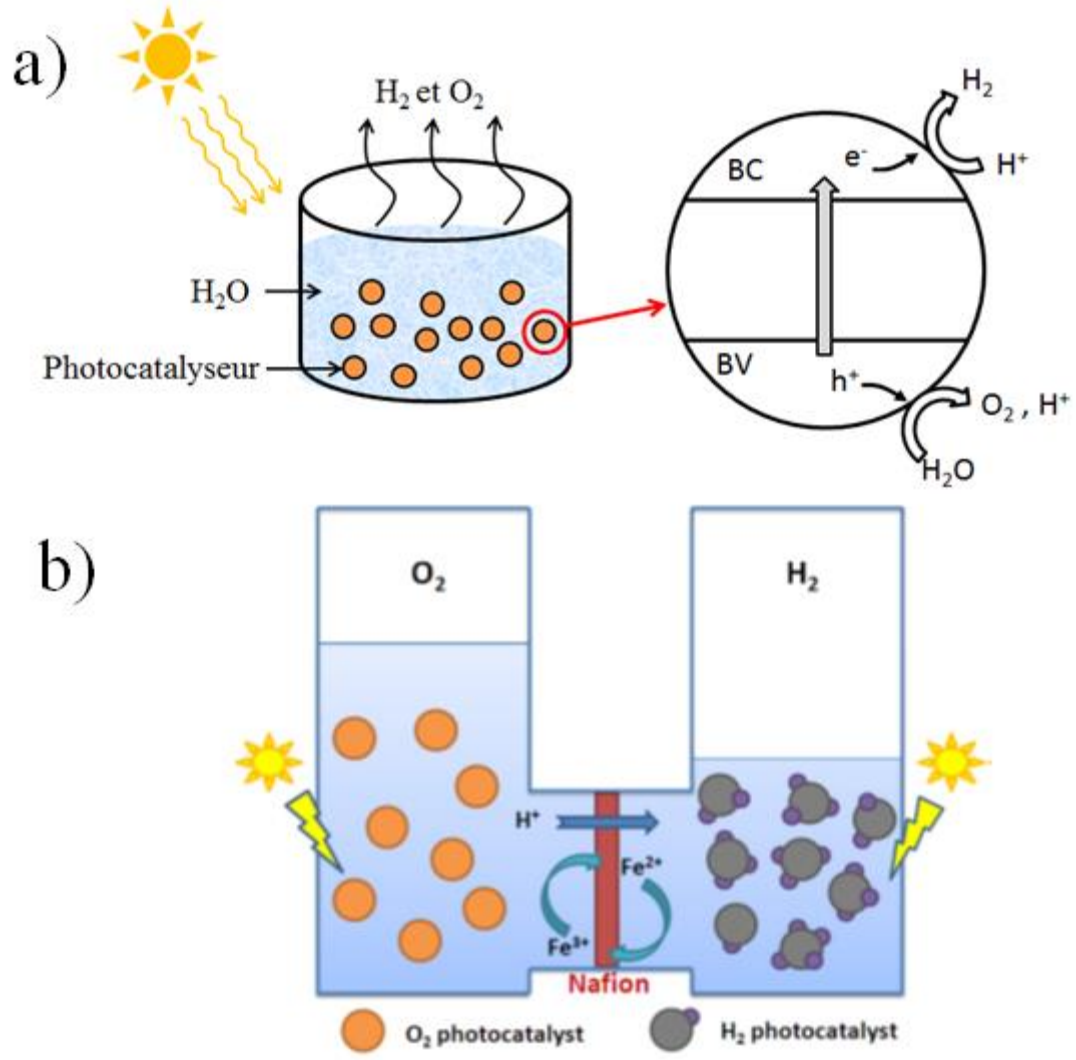


Figure I.2 : *Exemples de procédés photochimiques à photocatalyseurs en suspension dans l'eau. O_2 et H_2 sont produits mélangés au même endroit (a) ou séparés à des endroits différents (b). L'image (b) est issue de la référence [6]*

Nous comprenons que dans le premier cas, il faudra que les porteurs de charges ne se recombinent pas, ce qui va nécessiter de travailler avec des particules de l'ordre de quelques nanomètres seulement. Dans le deuxième cas, il faut un transfert de charges d'un demi-réacteur vers l'autre demi-réacteur au travers d'une membrane, généralement en Nafion.

Nous trouvons aussi des procédés photochimiques à photo-électrodes (figure I.3). Dans ce cas un photocatalyseur de type-n est utilisé comme une photo-anode qui oxyde les molécules d'eau par les trous photo-générés (figure I.3a et c) et/ou un photocatalyseur de type-p est utilisé comme une photo-cathode qui réduit les molécules d'eau par les électrons photo-générés (figure I.3b et c). Les électrons sont transmis entre les électrodes par un circuit externe. H_2 et O_2 sont produits séparément dans ces différents cas.

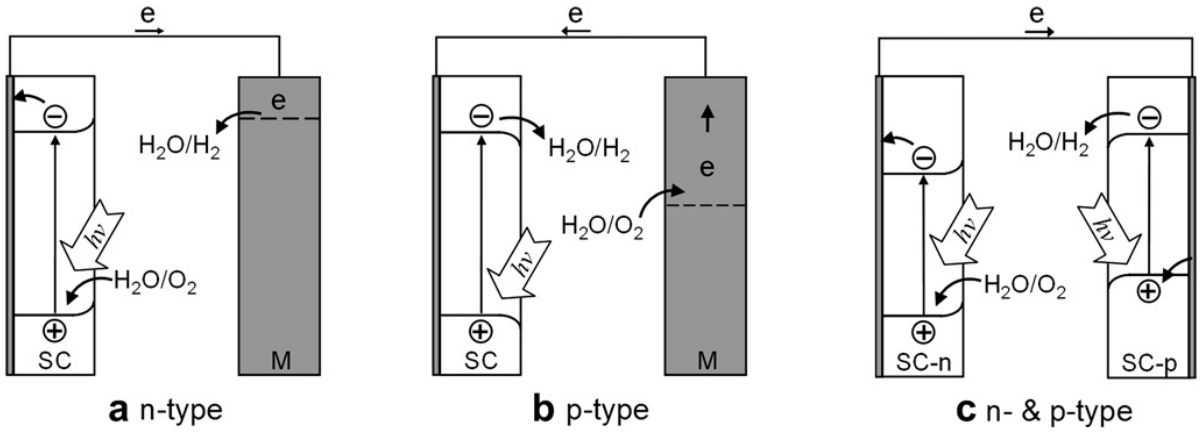


Figure I.3 : *Exemples de procédés photochimiques à photo-électrodes. [7]*

I.1.2.2- Cas des procédés photo-électrochimiques (PEC)

Une configuration utilisant une seule bande interdite, *i.e.* un seul photocatalyseur (de type-n ou de type-p) est normalement peu efficace pour l'une des deux raisons suivantes. Soit la bande interdite du photocatalyseur est trop large et son spectre d'absorption est étroit, soit les positions des bords de la bande interdite ne sont pas appropriées pour la production simultanées de H_2 et O_2. Une polarisation externe permet d'améliorer l'efficacité du système en réduisant la recombinaison entre les porteurs de charges dans le premier cas ou pour modifier le potentiel des porteurs de charges photo-générés (électron ou trou) de manière à permettre une décomposition de l'eau en O_2 et H_2. Cependant, il faut noter que même si l'utilisation d'une polarisation externe améliore la performance du procédé, le rendement global de photolyse en est réduit d'autant [7].

Cette polarisation extérieure peut être appliquée par plusieurs méthodes. On peut recourir soit à un générateur électrique [1], soit à une cellule photovoltaïque [7], soit à un potentiel chimique [7], soit à une cellule à pigment photosensible [8], etc. La figure I.4 fournit un exemple du mécanisme de décomposition de l'eau dans un procédé PEC.

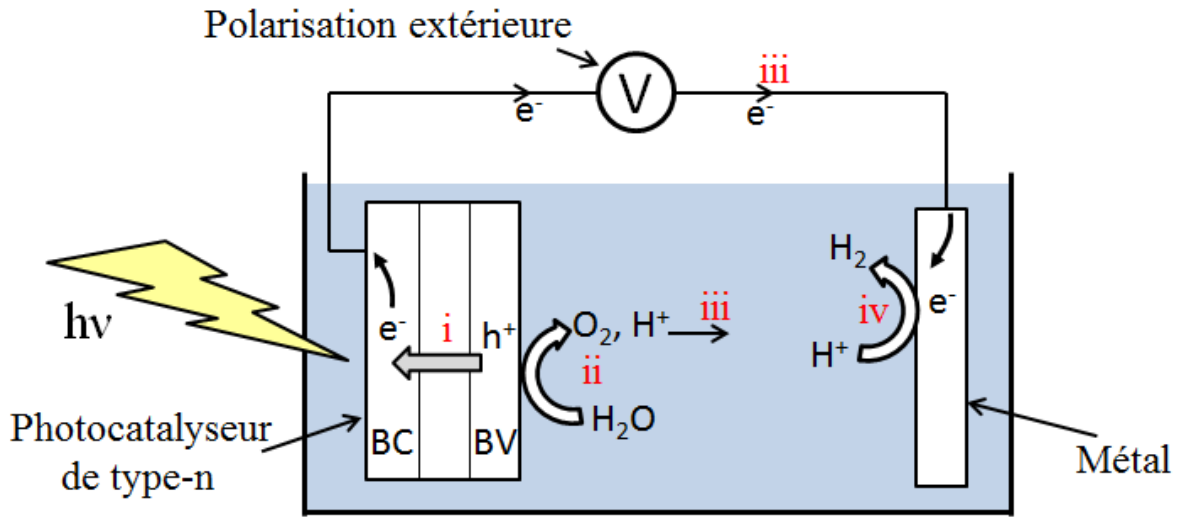


Figure I.4 : *Exemple de mécanisme de décomposition de l'eau par un procédé photo-électrochimique. Nous pouvons distinguer quatre étapes dans le mécanisme : i) Génération des porteurs de charges par le photocatalyseur, ii) Oxydation de l'eau par les trous au niveau de l'interface photocatalyseur/électrolyte, iii) Transport des e^- et des ions H^+ vers la cathode métallique et iv) Production d'hydrogène au niveau de l'interface métal/électrolyte.*

En conclusion, le procédé idéal pour produire l'hydrogène est la photolyse directe de l'eau par la lumière solaire sans utiliser aucune source d'énergie externe supplémentaire. Toutefois, jusqu'à présent, aucune configuration n'utilisant qu'une seule bande interdite ne s'est avéré capable d'atteindre des rendements de conversion d'énergie suffisamment élevés pour permettre une exploitation industrielle.

I.1.3. Interface semi-conducteur/électrolyte

La mise en contact d'un semi-conducteur avec une autre phase (électrolyte, métal ou semi-conducteur) conduit à une jonction où se produit une redistribution des porteurs de charges via la formation d'une double couche de charges à l'interface entre les deux milieux. Ce comportement électronique dépend simultanément de la nature du semi-conducteur (intrinsèque, type-n ou type-p) et de la nature de l'autre phase mise en jeu [9]. Dans cette thèse, nous ne discuterons que du cas particulier d'un contact entre un semi-conducteur de type-n et un électrolyte.

La figure I.5 montre la structure électronique du semi-conducteur de type-n par rapport au vide (à gauche) et le potentiel standard du couple redox de l'électrolyte E°_{Redox} par rapport à une électrode normale à hydrogène[2] (à droite) lorsque le semi-conducteur et l'électrolyte sont séparés l'un de l'autre. Le niveau de Fermi dans le semi-conducteur E_F représente le potentiel électrochimique des électrons du semi-conducteur [10]. Le niveau de Fermi des électrons du couple redox est équivalent au potentiel redox des couples redox aqueux E_{Redox} sur l'échelle d'énergie absolue [11].

[2] Souvent notée ENH pour Electrode Normale à l'Hydrogène ou NHE en anglais pour Normal Hydrogen Electrode (ne pas confondre avec SHE pour Standard Hydrogen Electrode).

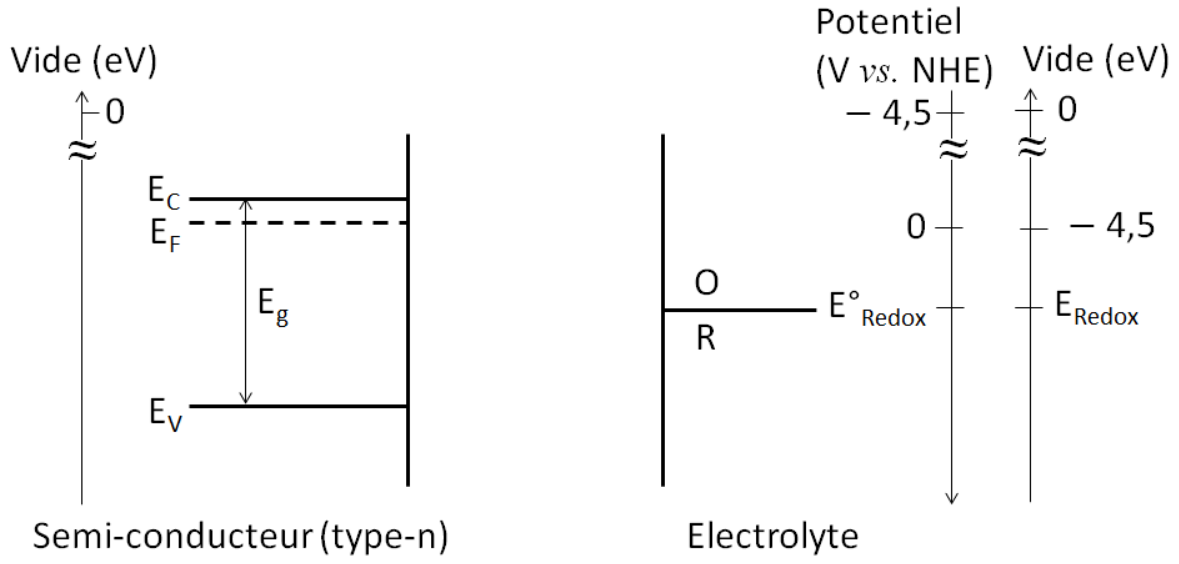


Figure I.5 : *Structure électronique du semi-conducteur de type-n et potentiel redox de l'électrolyte lorsque les 2 milieux sont séparés.*

I.1.3.1- Contact semi-conducteur/électrolyte dans l'obscurité

Lors du contact entre le semi-conducteur et l'électrolyte dans l'obscurité, l'équilibre thermodynamique entre les deux phases impose d'égaliser leurs niveaux de Fermi :

$$E_F = E_{Redox} \tag{I.10}$$

En d'autres termes, les potentiels électrochimiques des électrons dans les deux phases seront égaux. Pour établir cet équilibre, les électrons sont transférés de la phase de plus haut potentiel vers la phase de plus bas potentiel. Dans notre cas, le niveau de Fermi du semi-conducteur possède un potentiel électrochimique plus élevé que celui du couple redox. Les électrons migrent alors du semi-conducteur vers l'électrolyte. Par conséquent, une couche de charges positives, appelée zone de charge d'espace, apparait du côté semi-conducteur de l'interface et une couche de charges négatives, appelée couche de Helmholtz, apparait du côté électrolyte de l'interface (figure I.6).

Grâce au déficit d'électrons (accumulation de charges positives) qui constitue la zone de charge d'espace, une différence de potentiel électrique se crée entre la surface et le cœur (bulk) du semi-conducteur. Les bandes d'énergies du semi-conducteur subissent un décalage au voisinage de la surface qui atteint une valeur ΔV. En revanche, les extrémités des bandes sont fixées à l'interface semi-conducteur/électrolyte par l'interaction entre le semi-conducteur et l'électrolyte [12,13]. Par conséquent, les bandes sont courbées positivement (figure I.6) [10, 14, 15]. Une autre conséquent de cette différence de potentiel est la création d'un champ électrique dans la zone de charge d'espace. Ce champ électrique jouera un rôle très important dans la séparation des porteurs de charges photo-générés dans cette zone. L'épaisseur de la zone de charge d'espace (e_{ce}) est calculée par résolution de l'équation de Poisson en supposant que la répartition des charges dans cette zone est homogène [16].

$$e_{ce} = \sqrt{\frac{2\varepsilon\varepsilon_0}{eN_D}\,|\Delta V|} \tag{I.11}$$

ε est la constante diélectrique relative, ε_0 est la permittivité du vide, e est la charge électronique élémentaire, N_D est la concentration des donneurs du semi-conducteur de type-n et ΔV est la chute de potentiel entre la surface et le cœur du semi-conducteur au travers de la

zone de charge d'espace. L'épaisseur de la zone de charge d'espace est typiquement comprise entre 50 et 2000 Å [10].

Du côté électrolyte de l'interface, la couche de Helmholtz se développe du fait de l'adsorption des anions et des dipôles des molécules d'eau orientés sur la surface chargée du semi-conducteur. Pour compenser l'excès de charges positives dans la zone de charge d'espace, l'épaisseur de cette couche peut prendre des valeurs allant de 1 Å jusqu'à 1 nm [5, 11, 17]. La couche de Helmholtz induit une chute de potentiel additionnelle à l'intérieur de la couche de charge d'espace du semi-conducteur jusqu'à ce que la courbure de bande soit telle que le flux net d'électrons à travers l'interface soit nul à l'équilibre (figure I.6) [11].

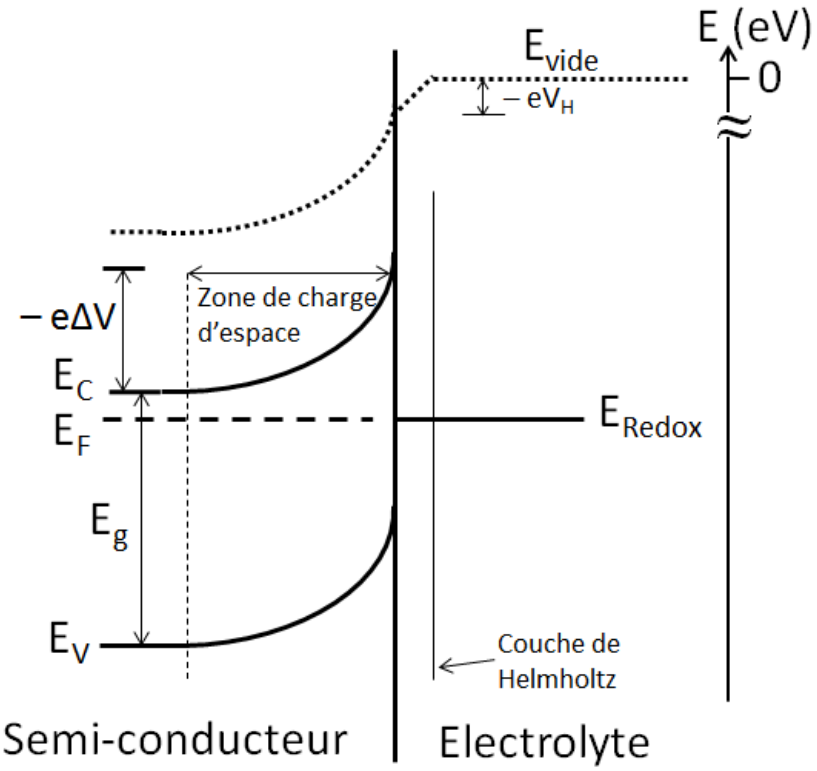


Figure I.6 : *Formation d'une jonction entre un semi-conducteur de type-n et un électrolyte. L'équilibre électrochimique est établi dans l'obscurité menant à la création d'une zone de charge d'espace et d'une couche de Helmholtz.* $-e\Delta V$ *est la chute d'énergie dans la zone de charge d'espace et* $-eV_H$ *est la chute d'énergie due à la couche de Helmholtz*

I.1.3.2- Contact semi-conducteur/électrolyte sous éclairage

Exposé à une radiation lumineuse d'énergie supérieure à la valeur de sa bande interdite, le semi-conducteur va générer des paires électron-trou. Le phénomène de base peut être décrit comme suit : un électron de la bande de valence est promu à un état d'énergie dans la bande de conduction en laissant une place vide (trou) dans la bande de valence. Si aucun champ électrique n'est présent pour entraîner la séparation spatiale de l'électron et du trou, la paire électron-trou risque de se recombiner, ce qui signifie que l'électron reprendra son état d'énergie dans la bande de valence. Cependant, l'existence d'un champ électrique, comme celui présent dans la zone de charge d'espace, va séparer les porteurs de charges photo-générés en déplaçant les trous vers l'interface semi-conducteur/électrolyte et les électrons vers le cœur du semi-conducteur (figure I.7). Une hypothèse habituelle consiste à considérer que toute paire électron-trou créée au-delà de la couche de charge d'espace se recombine instantanément [10,18].

D’autre part, la courbure de la bande dans la zone de charge d’espace se réduit légèrement due à l’augmentation de la densité d'électrons et de la densité de trous photo-générés par l'absorption de la lumière. De plus, les électrons et les trous sont décrits dans cette zone par des potentiels électrochimiques différents appelés quasi-niveaux de Fermi (QNF). En effet, les énergies de ces QNF dépendent à la fois de la quantité de porteurs de charges existants avant l'illumination et de la concentration supplémentaire de porteurs photo-générés par l'absorption de la lumière. Dans un semi-conducteur de type-n, la concentration des électrons photo-générés lors de l'illumination est très faible par rapport à la concentration totale des électrons des donneurs déjà existants (surtout si le condensateur est fortement dopé). le QNF des électrons dans la zone de charge d’espace conserve alors sensiblement la même position que celle du niveau de Fermi original à cœur. Au contraire, la concentration des trous (porteurs de charges minoritaires dans un semi-conducteur de type-n) va fortement augmenter par rapport à celle à cœur. Le QNF des trous va alors se déplacer positivement sur l’échelle des énergies des trous (négativement donc sur l’échelle des énergies des électrons). Cette séparation des QNF a lieu seulement dans la zone de charge d’espace, tandis qu’au cœur du semi-conducteur, les QNF sont toujours confondus (figure I.7). [12,16]

Le QNF des trous indique approximativement le pouvoir d'oxydation de ces trous [12]. Plus il est négatif, plus le pouvoir d'oxydation des trous est important. Grâce à l’éclairage, le QNF de trous devient plus négatif que le niveau redox de l'électrolyte, ce qui favorise le transfert des trous photo-générés du semi-conducteur vers l'électrolyte. Par conséquent, les trous, accumulés sur l’interface, vont oxyder l'électrolyte en transformant les réducteurs R en oxydants O. Dans ce cas, le semi-conducteur de type-n joue le rôle d’une photo-anode (figure I.7). De l’autre côté (dans le cas d’une configuration à deux compartiments), si le circuit est fermé, les électrons vont se déplacer vers la cathode à travers un circuit extérieur créant ainsi un photocourant.

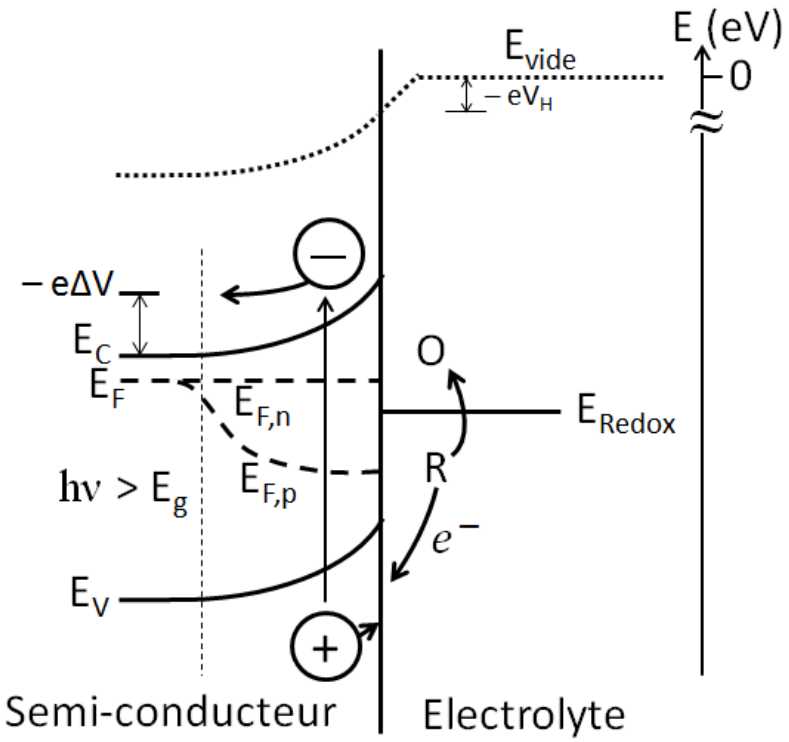


Figure I.7 : *Formation d'une jonction entre un semi-conducteur de type-n et un électrolyte contenant un couple redox O/R sous irradiation continue (hν > E_g). $E_{F,n}$ et $E_{F,p}$ sont les quasi-niveaux de Fermi des électrons et des trous respectivement.*

I.1.4. Le potentiel de bande plate V_{bp}

Le potentiel de bande plate V_{bp} est le potentiel imposé sur l'interface semi-conducteur /électrolyte afin de rendre les bandes d'énergies du semi-conducteur plates [5]. Dans ce cas, la chute de potentiel dans la zone de charge d'espace devient nulle ($\Delta V = 0$) et la zone de charge d'espace disparaît (e_{ce}= 0, équation I.11) [19]. Le potentiel de bande plate reflète avec précision l'aptitude thermodynamique d'un semi-conducteur de type-n à réduire l'eau en hydrogène [17]. Il est important de signaler que le potentiel de bande plate dépend de la position du niveau de Fermi du semi-conducteur par rapport au potentiel de l'électrode de référence. Cela signifie que V_{bp} est légèrement en dessous du bord de la bande de conduction représentée sur la figure I.8a [17].

La différence de potentiel entre la surface et le cœur du semi-conducteur ΔV peut être écrite en fonction du potentiel de bande plate comme [20]:

$$\Delta V = V - V_{bp} \qquad \text{(I.12)}$$

V est le potentiel de l'électrode semi-conductrice mesuré par rapport à l'électrode de référence et V_{bp} est le potentiel de bande plate. En appliquant à l'électrode un potentiel égal à V_{bp}, on impose $\Delta V = 0$. Au contraire, plus V est supérieur à V_{bp}, plus la zone de charge d'espace s'élargit, ce qui améliore la séparation des porteurs de charges dans cette zone (figure I.8b).

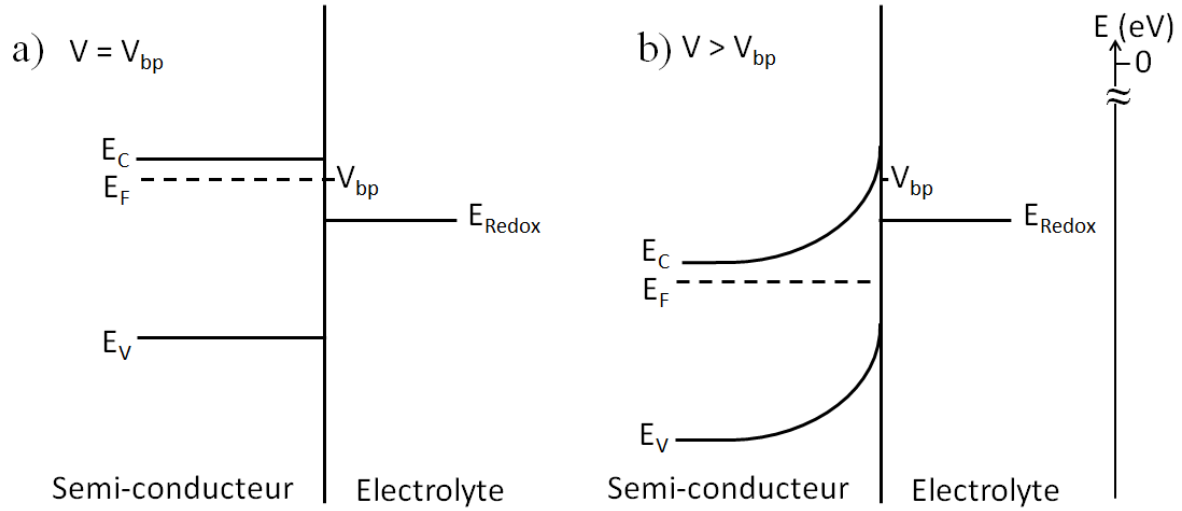


Figure I.8 : *Interface semi-conducteur/électrolyte lorsque le potentiel de l'électrode semi-conductrice est égal à V_{bp} (a) et lorsqu'il est supérieur à V_{bp} (b)*

Le potentiel de bande plate peut être déterminé expérimentalement par plusieurs méthodes. L'une d'elles consiste à mesurer le potentiel de la cellule électrochimique sous un rayonnement d'intensité variable dans le cas du circuit ouvert : c'est ce qu'on appelle le photo-potentiel. Pour un système en équilibre, le photo-potentiel représente la variation du niveau de Fermi due à la promotion des électrons vers la bande de conduction. Cette variation atteint un maximum lorsque le potentiel devient égal au potentiel de la bande plate. Par conséquent, la courbe de variation de photo-potentiel en fonction de l'intensité lumineuse atteint un plateau limite qui indique le potentiel de bande plate. Une seconde méthode consiste à considérer de manière simple que le potentiel seuil permettant d'avoir un photocourant ("onset potential" en anglais) dans la courbe photocourant-tension, est le potentiel de bande plate. Néanmoins, La méthode la plus utilisée est basée sur l'analyse de la courbe de Mott-Schottky. La relation de Mott-Schottky est donnée par l'équation :

$$\frac{1}{C_{ce}^2} = \frac{2}{\varepsilon\varepsilon_0 e N_D}\left(V - V_{bp} - \frac{K_B T}{e}\right) \qquad \text{(I.13)}$$

C_{ce} est la capacité de la zone de charge d'espace, V est le potentiel de l'électrode mesuré par rapport à l'électrode de référence, K_B est la constante de Boltzmann et T est la température en Kelvin. Cette méthode consiste à mesurer la capacité de la région de charge d'espace C_{ce} en fonction du potentiel de l'électrode V, puis à tracer la courbe donnant $(1/C_{ce})^2$ en fonction de V [14]. En effet, la capacité totale à l'interface semi-conducteur/électrolyte C est la capacité équivalente des deux capacités montées en séries : C_{ce} et $C_{élec}$. C_{ce} est la capacité de la zone de charge espace et $C_{élec}$ est la capacité du côté de l'électrolyte. Généralement $C_{élec} >> C_{ce}$. Dans ce cas, le terme $\frac{1}{C_{élec}}$ est négligable devant le terme $\frac{1}{C_{ce}}$. A température ambiante (25°C) et en remplaçant K_B et e par leurs valeurs, l'équation I.13 devient :

$$\frac{1}{C^2} = \frac{1}{C_{ce}^2} = \frac{2}{\varepsilon\varepsilon_0 e N_D}\left(V - V_{bp} - 0{,}025\right) \qquad \text{(I.14)}$$

Ainsi, tracer expérimentalement $\frac{1}{C^2}$ par rapport au potentiel d'électrode V donne une évolution linéaire croissante (figure I.9). L'intersection de cette droite avec l'axe des abscisses donne la valeur du potentiel de bande plate V_{bp} tandis que la pente de la droite donne la densité N_D des donneurs du semi-conducteur. [10,21]

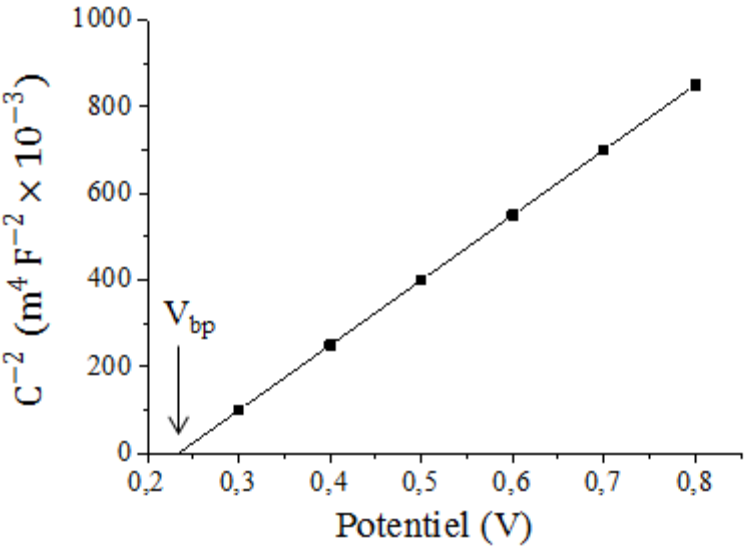


Figure I.9 : *Droite de Mott-Schottky d'un semi-conducteur de type-n, le potentiel de bande plate est donné par l'intersection de la droite avec l'axe des abscisses. Reproduit de [21].*

I.1.5-Dépendance des bords de bandes à l'interface avec le pH

Lorsqu'un semi-conducteur est immergé dans une solution aqueuse, un équilibre dynamique est établi du fait de l'adsorption et la désorption continue des ions H^+ et OH^- de la solution sur la surface du semi-conducteur. Selon les conditions de pH et d'acidité au sens de Brønsted à la surface du semi-conducteur, la charge nette totale adsorbée peut être positive, nulle ou négative. Cela signifie que la variation de pH affecte la chute de potentiel à travers la couche de Helmholtz V_H. Cette variation est exprimée par la relation :

$$V_H = \frac{2{,}3\,K_B T}{e}\,(pH_{PZC} - pH) \qquad \text{(I.15)}$$

où K_B est la constante de Boltzmann, T est la température en K et e est la charge élémentaire. pH_{PZC} (pH point de zéro charge) est le pH pour lequel aucune charge n'est adsorbée à la surface du semi-conducteur. La variation de V_H, à 25°C, induite par une variation ΔpH du pH est alors :

$$\Delta V_H = -\frac{2{,}3\,K_B T}{e}\,\Delta pH = -0{,}059\,\Delta pH \qquad \text{(I.16)}$$

La relation (I.15) dérive des constantes d'équilibres des réactions d'adsorption et de désorption des espèces (OH^-) et (H^+) à la surface du semi-conducteur (pour plus de détails voir référence [17], page 38).

Ainsi, la variation de V_H induit un déplacement des niveaux énergétiques de surface du semi-conducteur, y compris la position du potentiel de bande plate, par rapport au niveau de vide. Par conséquent, toute variation du pH de l'électrolyte est observable directement en mesurant le déplacement du potentiel de bande plate et des potentiels des bords de bandes du semi-conducteur à raison de $-59\,mV$ par unité de pH. Cela a été observé expérimentalement pour la plupart des oxydes métalliques (TiO_2, ZnO, Fe_2O_3, SnO_2, WO_3, *etc*..) et même pour d'autres semi-conducteurs (Ge, GaAs, $GaAs_{1-x}P$) [17].

Une telle propriété pourrait être très utile à la photolyse de l'eau sauf que les potentiels redox de l'eau dépendent également du pH de la même manière que celle des positions de bandes. En effet, les équations de Nernst pour les réactions d'oxydation et de réduction de l'eau sont :

$$E_{red} = E^0_{red} - \frac{2{,}3\ RT}{F}\left(\log(p_{H_2})^{½} + pH\right) \quad \text{(I.17)}$$

$$E_{ox} = E^0_{ox} + \frac{2{,}3\ RT}{F}\left(\log(p_{O_2}) - pH\right) \quad \text{(I.18)}$$

où R est la constante des gaz parfaits, T est la température en K et F la constante de Faraday : la charge globale d'une mole de charges élémentaires (F ≈ 96485 C·mol^{-1}). Avec $\frac{2{,}3\ RT}{F}$ = 0,059 V à 25°C. En conclusion, les positions des bandes de la plupart des oxydes métalliques et de certains semi-conducteurs possèdent la même dépendance au pH que les potentiels redox de l'eau, de sorte que leurs positions relatives restent les mêmes quelle que soit la valeur de pH [17].

I.2. Choix du photocatalyseur

I.2.1. Matériaux pour la photolyse de l'eau

L'activité photocatalytique d'un photocatalyseur est directement liée à ses propriétés de semi-conducteur. Un photocatalyseur doit assurer deux fonctions essentielles : une fonction optique qui se résume à une absorption maximale de l'énergie solaire et une fonction catalytique qui permet la décomposition de la molécule d'eau en hydrogène et oxygène. Ainsi, on attend d'un photocatalyseur qu'il présente les propriétés suivantes.

I.2.1.1. Valeur minimale de la bande interdite

Un semi-conducteur n'absorbe que les photons d'énergie supérieure ou égale à sa bande interdite. La valeur de cette dernière contrôle donc la fraction du spectre lumineux absorbé par le photocatalyseur. Par exemple, cette fraction est limitée à l'UV (soit 4-5% du spectre solaire) pour les photocatalyseurs à large bande comme le TiO_2 (3,2eV) et s'étale dans le visible (40 % du spectre solaire dans le cas de Fe_2O_3 qui possède un gap plus étroit (2,2eV) [22]. Il est recommandé de choisir un photocatalyseur ayant une bande interdite suffisamment étroite pour absorber le maximum de photons du spectre solaire, mais supérieure à l'énergie minimale **théoriquement** nécessaire à la décomposition de l'eau en hydrogène et en oxygène soit 1,23 eV (équation I.8).

D'un point de vue pratique et d'après Murphy *et al.* [23] d'autres paramètres doivent toutefois être pris en compte, paramètres qui accroissent la valeur minimale de l'énergie nécessaire à la photolyse de l'eau. Les paramètres les plus influents sont les suivants :

i) Une surtension est nécessaire pour accélérer les réactions d'oxydation et de réduction et ainsi diminuer la recombinaison des porteurs de charges à la surface du photocatalyseur. Cette surtension est estimée selon Weber à environ 0,4 eV [24,25].

ii) Un autre potentiel doit être ajouté pour compenser la perte thermodynamique associée à la production d'un électron dans la bande de conduction par l'absorption d'un photon. Le minimum de perte trouvé est de 0,4eV d'après les calculs de Bolton [26].

En conclusion, Murphy propose d'ajouter 0,8 eV au gap minimal pour définir l'énergie des photons nécessaire à assurer la photolyse de l'eau. Cela conduit donc à une énergie minimale de 2,03 eV au lieu de 1,23 eV, ce qui limite la gamme exploitable de longueurs d'onde des photons absorbés à λ_{max} = 610 nm. Ce résultat est en cohérence avec les calculs faits par Bolton [27] et les valeurs annoncées par Bak [5].

La figure I.10 montre le spectre solaire à AM 1,5G (en prenant en compte l'absorption atmosphérique à une latitude donnée, voir Annexe 1). Nous avons divisé ce spectre en deux zones, la première où l'énergie des photons est supérieure à 2 eV et la deuxième où l'énergie

des photons est inférieure à 2 eV. La restriction sur la bande interdite limite l'utilité du spectre pour la photolyse à la zone I uniquement.

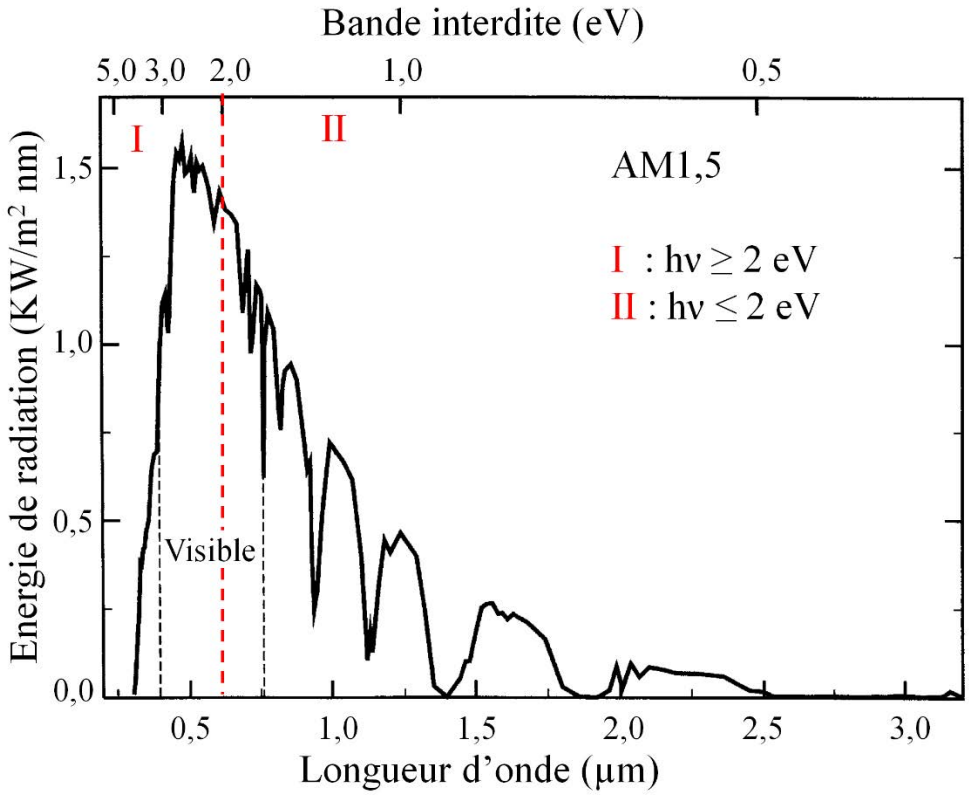


Figure I.10 : *Spectre solaire à AM 1,5G. La zone I (respectivement II) correspond aux photons absorbés par les semi-conducteurs ayant une largeur de bande interdite supérieure (respectivement inférieure) à 2 eV. Reproduit de [18]*

I.2.1.2. Positions des bords de bandes électroniques.

Afin d'activer simultanément les réactions de réduction et d'oxydation de l'eau et d'assurer une décomposition de la molécule d'eau en O_2 et H_2, le photocatalyseur utilisé doit avoir des caractéristiques spécifiques. Le bord de sa bande de conduction doit posséder un potentiel plus négatif que celui du couple H^+/H_2 de valeur 0 V par rapport à l'ENH (Electrode Normale à Hydrogène), tandis que le bord de sa bande de valence doit posséder un potentiel plus positif que celui du couple O_2/H_2O de valeur +1,23V par rapport à l'ENH [28]. La figure I.11 montre les positions des bords de bandes de quelques photocatalyseurs par rapport à l'ENH.

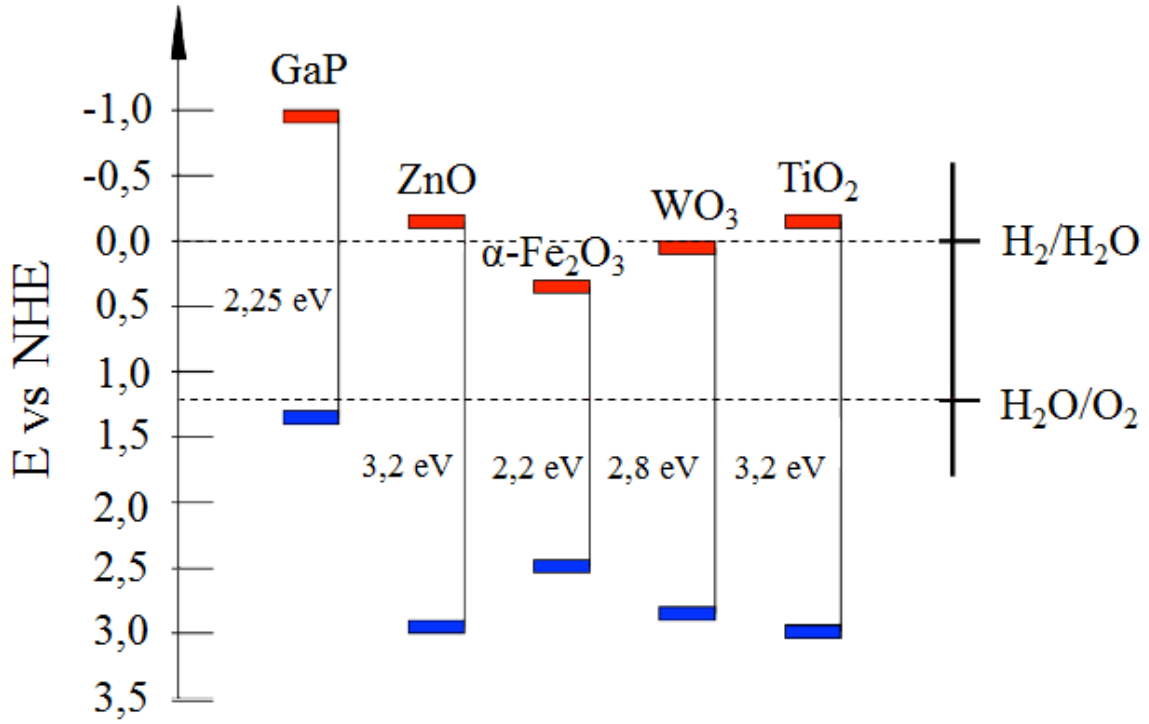


Figure I.11 : *Position des bords de bandes de quelques oxydes métalliques parmi les plus utilisés. Figure adaptée de la référence [8].*

Comme le TiO_2 vérifie naturellement ces conditions, les recherches ont d'abord porté sur ce matériau dont on a cherché rapidement à élargir son spectre d'absorption, soit par dopage, soit par l'utilisation de co-catalyseurs, pour absorber une plus large part de la lumière visible notamment [5, 29-31].

D'autres semi-conducteurs comme α-Fe_2O_3, WO_3 et Cu_2O sont capables de réaliser la moitié de la réaction de photolyse, c'est-à-dire soit l'oxydation, soit la réduction. Par conséquent, il est envisageable d'utiliser deux semi-conducteurs simultanément et de manière complémentaire, pour atteindre la décomposition complète de l'eau [7]. Pour ce faire, il faut assurer le transport des charges de l'un à l'autre. Sur les figures I.12a et 12b, le semi-conducteur (A) produit les trous nécessaires à la réaction d'oxydation tandis que le semi-conducteur (B) génère les photo-électrons pour la réaction de réduction. En même temps, les photo-électrons de la bande de conduction du semi-conducteur (A) se recombinent avec les trous de la bande de valence du semi-conducteur (B). Cette recombinaison peut être assurée en utilisant un couple redox médiateur (IO_3^-/I^- ou Fe_3^+/Fe_2^+), ce qui donne lieu à ce que l'on nomme un « schéma-Z» (figure I.12a) [32-34], ou en utilisant un circuit externe, ce que l'on nomme un système tandem photo-anode-photo-cathode [13, 34, 35] (figure I.12b).

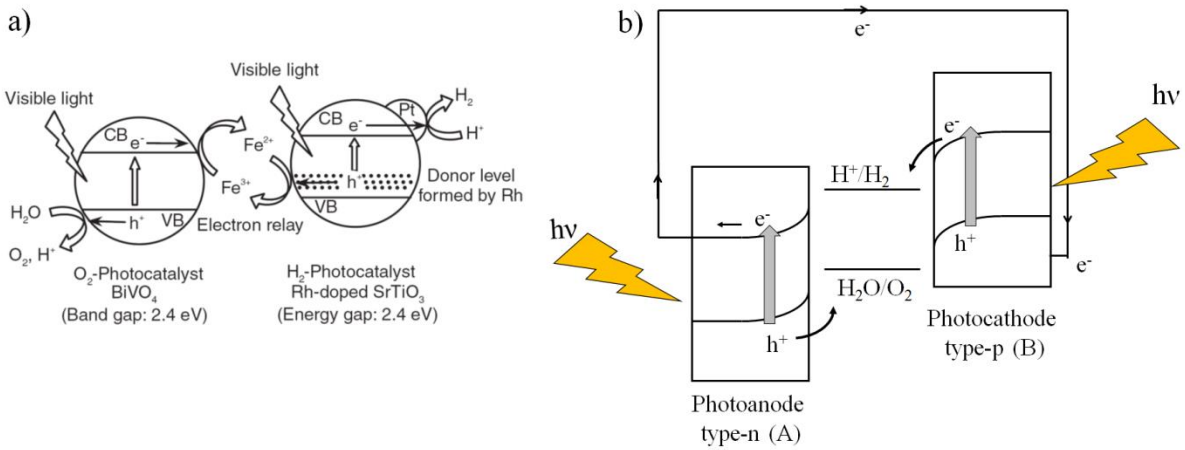


Figure I.12 : *a) Schéma-Z [32]. b) Système tandem photo-anode-photo-cathode.*

Une autre solution simple et couramment utilisée, consiste à appliquer un potentiel extérieur pour élever le potentiel des électrons photo-générés jusqu'au potentiel *ad hoc* pour activer la réaction de réduction (figure I.13). Cette idée sera détaillée dans le paragraphe 2.2.1 dans le cas spécifique de l'hématite.

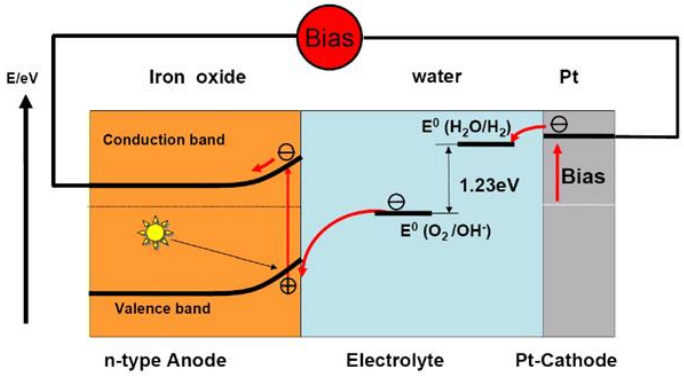


Figure I.13 : *Schéma énergétique du processus de photo-électrolyse en présence d'un potentiel extérieur appliqué pour élever le potentiel des électrons. [18]*

I.2.1.3. Taille réduite et cristallinité

Les porteurs de charges photo-générés en sub-surface du photocatalyseur doivent diffuser vers les sites réactifs de la surface pour pouvoir réagir avec les molécules d'eau. Plus la longueur de diffusion est grande, plus la probabilité de recombinaison entre porteurs est élevée. Plusieurs solutions ont été proposées pour accélérer la séparation des charges avant recombinaison. Par exemple, il a été proposé de recourir à l'utilisation de co-catalyseurs métalliques, d'ajouter des agents sacrificiels, de doper le photocatalyseur par des ions, *etc*. [28, 33,36].

D'un autre côté, le problème de la recombinaison des porteurs de charges peut être résolu par un design approprié du matériau, solution qui n'exige plus l'utilisation d'agents extérieurs. En nanostructurant le matériau et en s'efforçant d'obtenir la meilleure cristallinité possible du photocatalyseur, on peut accroître fortement les performances de la photo-électrode [37-40]. En effet, la réduction de la taille du photocatalyseur diminue la distance qui sépare les porteurs de charges de l'interface photocatalyseur/électrolyte et limite ainsi leur recombinaison avant que ceux-ci ne soient mis en jeu dans les réactions de surface, ce qui assure un transfert plus efficace (figure I.14a). Par ailleurs, plus la cristallinité du

photocatalyseur est grande, plus la concentration de défauts dans le réseau cristallin est faible, et plus le taux de recombinaison des porteurs de charges sur ces défauts est faible (figure I.14b). Ceci explique pourquoi beaucoup de chercheurs se sont intéressés à la croissance de photocatalyseurs cristallins et nanostructurés [28, 41-43].

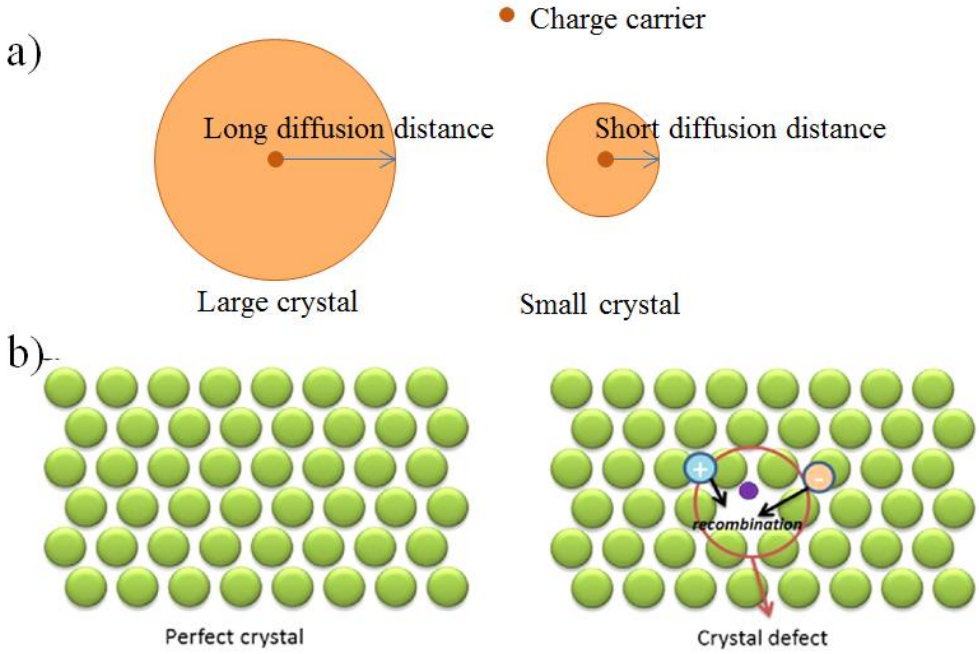


Figure I.14 : *a) Influence des longueurs de diffusion contrôlées par la réduction de la taille du photocatalyseur, b) Influence des défauts du réseau cristallin sur la recombinaison des porteurs de charges. D'après [28].*

I.2.1.4. Stabilité du semi-conducteur

Un semi-conducteur doit avoir une stabilité chimique dans l'électrolyte que ce soit dans l'obscurité ou sous illumination. Plusieurs semi-conducteurs possédant d'excellentes propriétés électroniques et optiques ne peuvent être de bons photocatalyseurs en raison de leur instabilité ou de la formation d'une couche passive isolante à leurs surfaces durant la réaction de photolyse. Citons par exemple GaAs, GaP et CdSe. On imagine mal résoudre les problèmes de stabilité de ces matériaux en utilisant une couche protectrice, qui changerait alors les propriétés photo-électrochimiques du composite. Par ailleurs, nous trouvons des photocatalyseurs très stables dans les milieux aqueux comme TiO_2 et Fe_2O_3 [15,18].

D'autres aspects sont encore importants, d'un point de vue commercial, pour le choix du photocatalyseur. On trouve ici le coût de préparation d'un m^2 de surface photo-active, l'abondance naturelle dans la croûte terrestre des matériaux constituant le photocatalyseur, la simplicité et la rapidité du procédé de synthèse des photo-électrodes [15].

Du fait de toutes ces restrictions, il est très difficile de trouver un semi-conducteur idéal pour la photolyse de l'eau. Néanmoins, les oxydes métalliques sont généralement considérés comme de bons candidats, notamment en raison de leurs stabilités dans les milieux aqueux et de leurs faibles coûts. D'un autre côté, ils ne possèdent pas en général de bonnes propriétés semi-conductrices. Par exemple, la mobilité des porteurs de charges est moins grande que celle des semi-conducteurs de type III-V. Le défi à relever consiste alors à trouver des solutions pour dépasser cette limitation de manière à bénéficier des atouts principaux des oxydes métalliques, à savoir stabilité et faibles coûts [5,15].

I.2.2. L'hématite α-Fe_2O_3 pour la photo-électrolyse de l'eau

Les oxydes de fer sont les composés à base de fer les plus répandus dans la nature. Il existe trois types d'oxydes de fer qui diffèrent par leur dégré d'oxydation :

- Oxyde de Fe (II) de formule chimique FeO, également appelé oxyde ferreux et wustite sous sa forme minérale.
- Oxyde de Fe (II,III) de formule chimique Fe_3O_4 ou $Fe^{II}Fe_2^{III}O_4$, parfois appelé oxyde magnétique et magnétite sous sa forme minérale.
- Oxyde de Fe (III) de formule chimique Fe_2O_3, également appelée oxyde ferrique, et se présentant sous quatre phases allotropiques :
  - α-Fe_2O_3 appelé hématite sous sa forme minérale
  - β-Fe_2O_3
  - γ-Fe_2O_3 appelé maghémite sous sa forme minérale,
  - ε-Fe_2O_3

Même si l'hématite est un minerai composé principalement d'oxyde de fer (III) et d'impuretés comme Ti, Mg, Mn, Zn *etc.*[44], cette dénomination est souvent utilisée pour désigner la phase α-Fe_2O_3 pure préparée par oxydation du fer. Nous recourrons à la même simplification dans cette thèse.

I.2.2.1. Propriétés et avantages de l'hématite pour la photo-électrolyse de l'eau

Le fer est le quatrième élément le plus abondant dans la croûte terrestre (6,3 % de sa masse) et comme il s'oxyde spontanément à l'air et à température ambiante, les oxydes de fer sont très répandus. Parmi les oxydes de fer, l'hématite α-Fe_2O_3 est un matériau thermodynamiquement stable dans les conditions normales de température et de pression et cristallin. En plus, il est non toxique, non polluant, peu couteux et très stable en milieu aqueux [35,45]. D'autre part, sa bande interdite, d'environ 2,2 eV, lui permet d'absorber une partie importante du spectre solaire. Tous ces avantages, combinés, font de l'hématite un candidat de référence comme photo-anode dans un système photo-électrochimique. Toutefois, certains facteurs limitants comme la forte recombinaison électron-trou, la faible conductivité électronique et la position inappropriée du bord de sa bande de conduction ont été mis en avant pour expliquer le faible rendement observé avec cette phase. Dans ce qui suit, nous présentons un aperçu général des propriétés de l'hématite qui interviennent dans la décomposition de l'eau par la photo-électrolyse.

1- Structure cristalline et magnétique de l'hématite

Dans l'hématite α-Fe_2O_3, les atomes de fer et d'oxygène adoptent une structure de type corindon suivant un système cristallin trigonale (classe $\bar{3}$ 2/m) de groupe d'espace R$\bar{3}$c. La maille élémentaire de l'hématite peut être décrite comme rhomboédrique avec a = 5,427 Å, et α = 55,3° contenant deux unités de formule par maille (Z = 2), ou hexagonale avec a = 5,03 Å et c = 13,75 Å avec Z = 6. L'hématite est constituée de couches d'octaèdres de $Fe(O)_6$ qui partagent leurs côtés dans le plan basal (001) et partagent une face le long de la direction [001] de l'axe c pour former des dimères Fe_2O_9. Les cations Fe^{3+} occupent deux tiers des interstices octaédriques avec une périodicité de deux sites occupées et d'un site vacant. Le partage d'une face est responsable de la distorsion trigonale des octaèdres en raison de la répulsion Fe-Fe qui se produit à travers la face commune (figure I.15) [46-48].

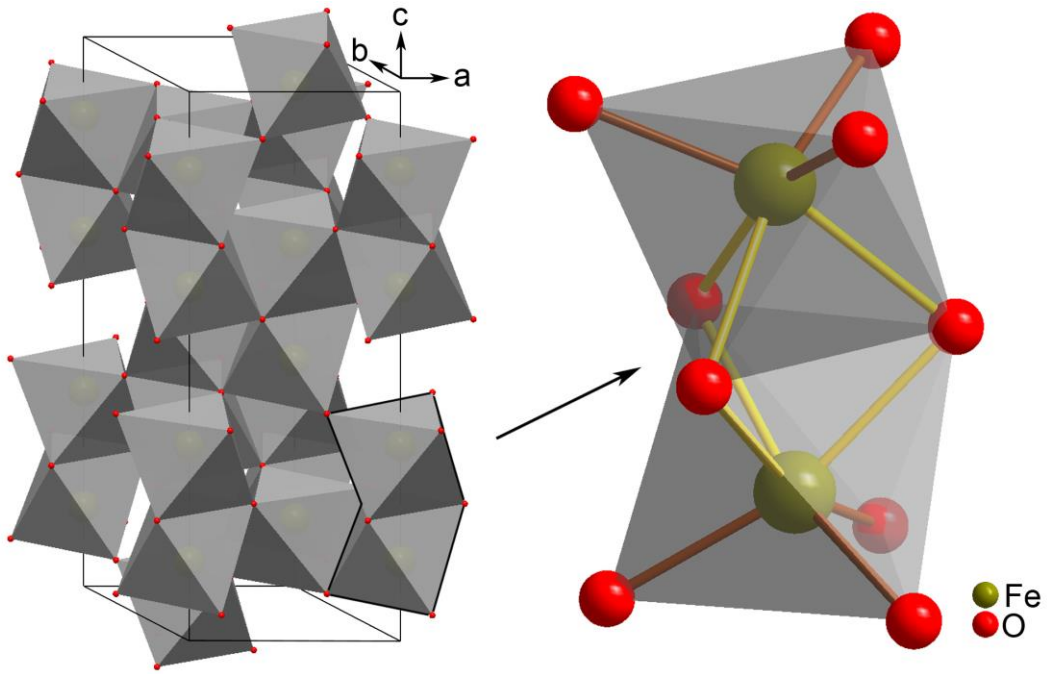


Figure I.15 : *a) Cellule unité de l'hématite montrant les couches d'octaèdres de $Fe(O)_6$ le long de la direction c. b) Image détaillée d'un dimère de Fe_2O_9 [35]*

L'hématite est antiferromagnétique pour les températures inférieures à 260 K et faiblement ferromagnétique à la température ambiante à cause de la distorsion trigonale des octaèdres [47].

2-Caractéristiques optoélectroniques et activité catalytique de l'hématite

Dans la littérature, la largeur de bande interdite de l'hématite varie entre 1,9 à 2,2 eV, suivant l'état cristallin du matériau, et donc suivant sa méthode de préparation. Ainsi, la longueur d'onde maximale des photons que ce matériau peut absorber est comprise entre 650 et 560 nm [49,50]. D'autre part, la bande de valence de l'hématite est convenablement positionnée au-dessous du potentiel d'oxydation de la molécule d'eau. En revanche, le potentiel de sa bande de conduction (*i.e.* le potentiel de bande plate) est supérieur au potentiel de réduction de l'eau (figure I.11). Les électrons photo-générés dans la bande de conduction de l'hématite ne sont donc pas capables de réduire H^+. Pour cela, l'hématite est généralement utilisée comme une photo-anode qui permet d'oxyder l'eau, dans un système photo-électrochimique, tandis que les électrons photo-générés sont transférés vers une cathode métallique à travers un circuit externe. A ce stade, une polarisation extérieure (ΔV_{app}) doit être appliquée pour rendre le potentiel de ces électrons plus négatif que le potentiel de production de l'hydrogène H^+/H_2 (figure I.16). Cette polarisation peut être appliquée en utilisant une cellule photovoltaïque ou un générateur électrique.

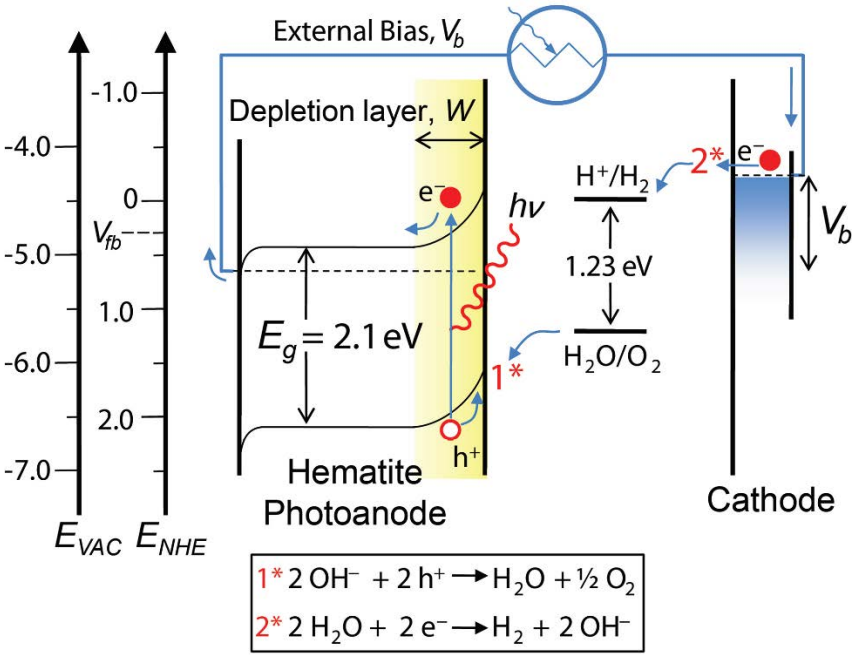


Figure I.16 : *Schema d'un système PEC où l'hématite est utilisée comme photo-anode. Les électrons, assistés par une polarisation externe V_b (ΔV_{app} selon notre nomination), sont transférés vers une cathode métallique. La bande interdite de l'hématite E_g, le potentiel de bandes plates V_{fb} et la polarisation externe appliquée V_b sont indiqués sur le schéma [35].*

La figure I.17 présente une distribution graphique des valeurs du potentiel de bande plate V_{bp} de l'hématite rapportées dans la littérature en fonction du pH de l'électrolyte [49]. La droite décroissante représente le changement du potentiel redox du couple $H_2\backslash H^+$ en fonction du pH selon l'équation de Nernst :

$$E_{redox}\,(H_2\backslash H^+) = -0{,}059\,pH + E^{\circ}_{redox}(H_2\backslash H^+) \qquad \text{(I.19)}$$

Nous remarquons que la valeur de bande plate varie en fonction du pH parallèlement à la variation du potentiel redox de l'hydrogène conformément à ce qui précède dans le paragraphe I.1.5. Les valeurs des potentiels de la bande plate pour l'hématite sont plus positives que le potentiel de génération de l'hydrogène. La différence entre ces points et la droite représente la polarisation extérieure (ΔV_{app}) qu'il faut appliquer pour produire l'hydrogène. D'après la figure, une polarisation extérieure supérieure ou égale à ΔV_{app} (comprise entre 0,4 et 0,5 V) doit être appliquée entre la photo-anode d'hématite et cathode métallique pour générer l'hydrogène. Cette polarisation supplémentaire doit être appliquée pour franchir les barrières énergétiques du système discuté au paragraphe I.2.1.1.

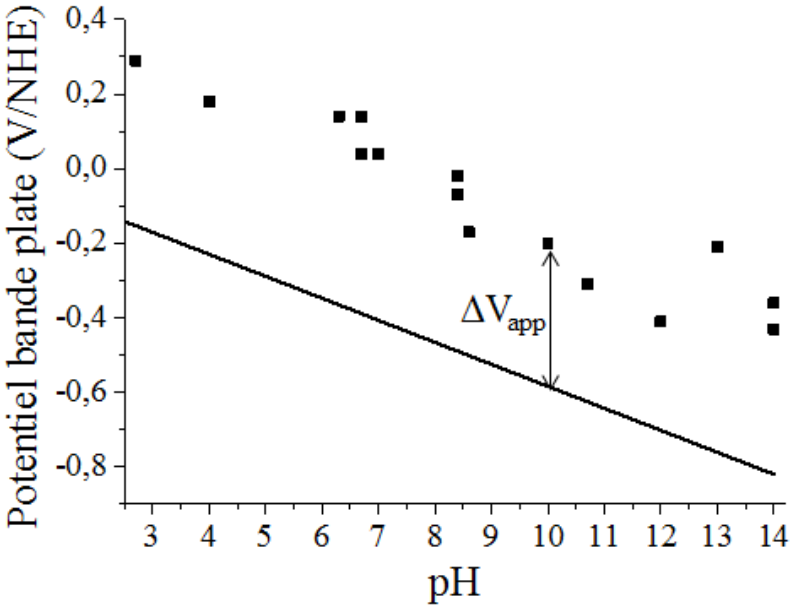


Figure. I.17 : *Distribution graphique des valeurs de bande plate rapportées dans la littérature en fonction du pH de l'électrolyte. La droite, d'une pente de -59 mV/unité de pH, montre le potentiel de génération d'hydrogène en fonction du pH. ΔV_{app} représente la valeur minimale de la polarisation (bias) nécessaire à appliquer entre l'électrode en hématite et la contre-électrode métallique pour générer l'hydrogène. Reproduit de [49].*

3-Transport des porteurs de charges

Une valeur théorique maximale de l'efficacité STH (Solar-To-Hydrogen)[3] de l'hématite a été estimée entre 12,9 [34] et 15% [51] tandis que son efficacité pratique ne dépasse pas les 10% [23]. Cette limitation est due à la faible mobilité des porteurs de charges et aux courtes longueurs de diffusion des trous (2–4 nm) [34, 35].

Les premières études faites par Morin sur des échantillons frittés d'hématite pure polycristalline montrent une faible conductivité électrique (10^{-14} Ω^{-1} cm^{-1}) et une mobilité des électrons de l'ordre de 10^{-2} cm^2 V^{-1} s^{-1} [52, 53]. D'autres études sur l'hématite pure monocristalline montrent une conductivité inférieure à 10^{-6} Ω^{-1} cm^{-1} [54].

Doper l'hématite par des éléments qui accroissent la concentration des électrons dans sa bande de conduction va améliorer sa conductivité générale et la mobilité de ses porteurs de charges. Généralement, les dopants cités pour l'hématite sont essentiellement des métaux de transitions comme Ti, Sn, Al, Cu, Cr, Mg, Mn, Mo, Ni, Pt et Zn. Des dopants multiples sont encore à l'étude. Suite au dopage, le photocourant global peut être augmenté de plus du double de sa valeur initiale [18]. En 2008, le groupe de McFarland a dopé l'hématite par Cr et par Mo. La substitution des cations Fe^{3+} par ceux de Cr^{3+} améliore la conductivité électronique de l'hématite en ajoutant un excès d'électrons dans le niveau *3d*. Ceci conduit à l'augmentation du photocourant lors de l'utilisation d'un potentiel extérieur supérieur à 0,2 V. Des résultats similaires ont été obtenus dans le cas du dopage par le Mo, même sans potentiel extérieur appliqué. [55]

[3] La définition de cette grandeur est fournie page 42.

Un dopage par des cations comme Ti^{4+}, Sn^{4+}, Zr^{4+} et Nb^{5+} a également été testé. En dopant de l'hématite monocristalline par le cation Zr^{4+}, sa conductivité augmente jusqu'à 0,1 Ω^{-1} cm^{-1} et la mobilité de ses électrons atteint 0,1cm^2 V^{-1} s^{-1} [54,56].

Aucun effet de modification de la largeur de la bande interdite n'a été signalé du fait de ces dopages. [54, 57-59].

4- Durée de vie des porteurs de charges

L'activité photocatalytique de l'hématite est affectée par la recombinaison rapide (quelques picosecondes) de ses porteurs de charges, ce qui conduit à une diminution importante du photocourant. Plusieurs solutions ont été proposées pour séparer les porteurs de charges et résoudre ce problème.

Joly *et al.* ont signalé l'amélioration de la séparation des porteurs de charges de l'hématite dans un photocatalyseur en hétérojonction de α–Cr_2O_3/α–Fe_2O_3 [60]. Un champ électrique intégré est créé dans la jonction p-n entre ces deux matériaux suite à la mise en équilibre de leurs niveaux de Fermi lors de leur mise en contact. Ce champ électrique améliore la séparation des porteurs de charges et leur transport vers les interfaces avec le liquide. Plusieurs matériaux peuvent être mis en hétérojonction avec l'hématite comme $CoAl_2O_4$, $CaFe_2O_4$, WO_3, TiO_2, etc. [18]

De leur côté, Pendlebury *et al.* ont rapporté une longue durée de vie des trous (3±1s) lors de l'application d'un potentiel externe important sur une électrode d'hématite pure. [61].

En outre, les nanostructures sont couramment utilisées pour assurer la migration des trous vers la surface et permettre leur réaction avant qu'ils ne se recombinent [35,62-65]. Cette idée est détaillée dans le paragraphe (I.2.2.2).

5-Stabilité de l'hématite en milieux aqueux et choix de l'électrolyte.

L'hématite (oxyde de fer (III))[4] est stable en milieux basiques et neutres et se dissout lentement en milieux acides [66]. La première utilisation de l'hématite en photolyse a été publiée en 1976 par Hardee et Bard [67]. Ils ont observé que les photoélectrodes en hématite, déposés par CVD, étaient stables dans les électrolytes neutres et alcalins (pH > 4) mais subissaient une lente dissolution dans les électrolytes fortement acides (pH < 4) en circuit ouvert [67]. Peu après, Yeh et Hackerman [68] ont rapporté la stabilité de leur électrode en hématite, préparée par oxydation thermique de feuilles de fer dans l'air, pour des valeurs de pH supérieures à 4. En 1978, Harris confirme ces résultats en montrant que l'hématite est stable seulement pour les pH > 4,5 [69]. En 1983, Kennedy *et al.* [70] ont utilisé une photoélectrode préparée à partir d'une poudre d'hématite, dans des électrolytes fortement acide (pH < 3). En accord avec les résultats précédents, ils ont trouvé une dissolution lente de leur électrode dans tous les milieux acides testés dans les conditions de circuit ouvert et dans l'obscurité. Des taux de dissolution plus élevés sont généralement observés sous irradiation [70].

Depuis ces premiers travaux, la plupart des études utilisant des photoélectrodes en hématite a été effectuée dans des conditions fortement basiques (typiquement KOH ou NaOH) [71-85].

[4] Nous rappelons ici que la nomination hématite est utilisée pour désigner la phase α de l'oxyde de fer (III). En effet, l'hématite comme minerai peut présenter des conditions de solubilité légèrement différentes de celles de l'oxyde de fer (III).

Le recours aux électrolytes basiques est dû aux mauvaises performances de l'hématite dans les électrolytes neutres par rapport aux électrolytes fortement basique : faible photocourant généré et/ou potentiel seuil d'apparition du photocourant plus élevé [86]. En effet, le point isoélectrique (pI) ou potentiel hydrogène isoélectrique (pHi) (le pH auquel la charge électrique nette portée par une surface est nulle[5]) est de 8,5 pour l'hématite [86]. Lorsque le pH de l'électrolyte est supérieur à 8,5, la charge électrique nette portée par la surface est négative. Cette situation crée un champ électrostatique négatif qui favorise la séparation des paires électron-trou photogénérées par l'extraction de trous à la surface. Dans ce cas, l'hématite a tendance à céder ses protons à l'électrolyte. Dans le cas opposé, lorsque le pH de l'électrolyte est inférieur à 8,5, la charge électrique nette portée par la surface est positive, et l'hématite a tendance à conserver ses protons ou à en capter d'autres provenant de l'électrolyte. En 2014, Kim *et al.* [86] ont utilisé une photoélectrode à base d'hématite dont la surface est modifiée par des ions phosphates (Pi-Fe_2O_3). Cette modification a permis de décaler la valeur de pI de l'hématite jusqu'à 4,8 et par conséquence, de maintenir les mêmes performances dans un électrolyte neutre (pH = 7) que dans un électrolyte fortement basique (pH = 13,6).

D'autre part, différents articles ont rapporté que l'hématite ne subit pas de photocorrosion en milieux aqueux [87-92]. Scaife [87] a montré que, quelle que soit la valeur du pH de l'électrolyte, le potentiel de décomposition photoanodique de l'oxyde de fer (III) est plus positif que le potentiel d'oxydation de l'eau (O_2/H_2O). Ce résultat lui a permis de conclure que l'hématite est thermodynamiquement stable envers la corrosion photoanodique sur toute la gamme de pH. De son côté, van de Krol a montré [17] que cette stabilité est due à la cinétique très lente de la réaction de corrosion de l'hématite.

I.2.2.2. Nanostructures d'hématite

Généralement, la réduction de la taille d'un matériau donné jusqu'à l'échelle nanométrique induit une modification de ses propriétés. C'est notamment le cas de l'hématite que l'on a cherché à nanostructurer pour améliorer son activité photocatalytique. La littérature est riche d'exemples de nanostructuration de photo-anodes à base d'hématite selon différentes géométries [35]. Par exemple, on peut citer : des couches minces d'épaisseurs nanométriques [94-101], des nanofils [102], des nanotiges [103-105], des nanoplots [98,104,106], des nanoparticules [107-109] et des nanostructures en forme de nids d'abeilles [110]. Par la suite, nous allons décrire en détail les avantages de la nanostructuration sur certaines propriétés de l'hématite.

La nanostructuration est couramment utilisée pour résoudre le problème de la courte longueur de diffusion des porteurs de charges [110-112]. La réduction des distances parcourues par les porteurs de charges entraine la diminution du taux de recombinaison du fait de la consommation des trous à l'interface avec l'électrolyte qui intervient avant qu'ils ne se

[5] Le point isoélectrique (pI) peut être confondu avec le point de zéro charge dans certaines conditions où il n'y a pas d'adsorption de charges dans la couche de Helmholtz. On parle de zéro charge dans le cas d'absence de tous types de charges et d'isoélectrique dans le cas de la présence de charges positives et négatives en quantités égales [93].

recombinent (figure I.18). Un autre avantage réside dans l'augmentation des sites réactifs entre la photo-anode et l'électrolyte, entrainant ainsi à l'augmentation du photocourant et de l'activité catalytique générale [113, 114].

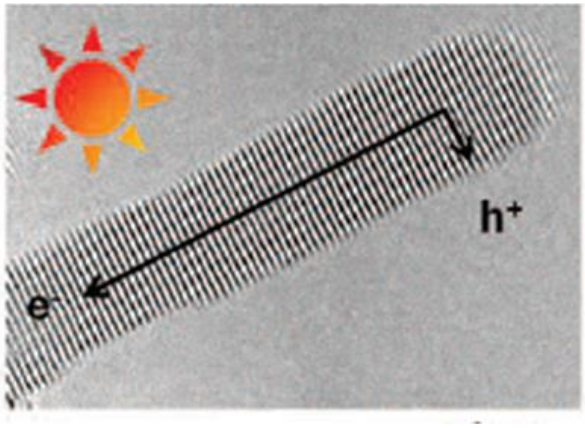


Figure I.18 : *Illustration de la séparation des porteurs de charges dans un nanofil où les trous migrent vers la surface pour oxyder l'électrolyte tandis que les électrons diffusent vers le cœur de la nanostructure. [8]*

La réduction de la taille des nanostructures est aujourd'hui une approche incontournable pour réduire la recombinaison des porteurs de charges. Dans un semi-conducteur de type-n comme l'hématite, tous les trous photo-générés sur une distance L_D + e_{ce} de l'interface photoélectrode/électrolyte peuvent migrer vers la surface de la photoélectrode (où L_D est la longueur de diffusion des trous et e_{ce} est l'épaisseur de la zone de charge d'espace). Les trous existants au-delà de cette distance ont une probabilité de recombinaison importante. Par exemple, pour une photo-anode en hématite, la longueur de diffusion des trous est de 2-4 nm. Si on considère une taille de la zone de charge d'espace de 7 nm, les nanostructures d'hématite devraient avoir une dimension caractéristique d'environ 9 à 11 nm. [34, 64,65]

La dimension la plus petite d'une nanostructure (diamètre du fil, épaisseur de la paroi) est un paramètre important pour contrôler l'absorption de la lumière. Par exemple, la profondeur de pénétration optique (δ_p) de la lumière à une longueur d'onde de 550 nm dans l'hématite est de 118 nm. On a observé que 95% de la lumière incidente était absorbée sur 354 nm d'épaisseur, soit 3 fois δ_p. Donc l'épaisseur optimale d'une couche mince d'hématite doit être environ de $3\delta_p$ par rapport à la lumière absorbée [115].

Une autre conséquent de la réduction de la taille est l'observation d'effets liés au confinement quantique dans les nanostructures. Cet aspect est discuté en détail dans le paragraphe suivant.

I.2.2.3. Confinement quantique dans l'hématite

Le confinement quantique est obtenu lorsque la taille du composant devient très petite, de l'ordre du rayon de Bohr d'un exciton dans un matériau massif, soit une taille de quelques nanomètres. Le confinement quantique modifie les propriétés électroniques et optiques d'un matériau. Il se manifeste par l'apparition de niveaux d'énergie discrets due au confinement du mouvement de l'exciton dans une ou plusieurs dimensions physiques. Par conséquent, un nanomatériau siège d'un confinement quantique sera capable d'induire des réactions qui étaient impossibles à l'échelle macroscopique [116-119]. Par exemple, le MoS_2 massif est un semi-conducteur ayant une bande interdite d'environ 1,1 eV, ce qui ne permet pas énergétiquement d'assurer la décomposition de l'eau. En préférant au MoS_2 massif une monocouche de ce matériau, on obtient un semi-conducteur ayant une bande interdite directe

d'environ 1,9 eV [120,121]. Ainsi, une monocouche 2D de MoS_2 rend possible certaines réactions photocatalytiques que le MoS_2 massif ne permet pas.

La figure I.19 montre l'évolution énergétique de la structure électronique en passant d'un solide massif à des nanocristaux de tailles décroissantes. Du fait du nombre fini d'atomes et du confinement quantique, les bandes d'énergie d'un nanocristal se scindent en niveaux discrets dont l'écart augmente lorsque le rayon (r) du nanocristal diminue. C'est, en particulier le cas des niveaux HOMO et LUMO qui déterminent la largeur de bande interdite. HOMO et LUMO représentent respectivement le dernier niveau occupé (Highest Occupied Molecular Orbit) et le premier niveau vide (Lowest Unoccupied Molecular Orbit) [122].

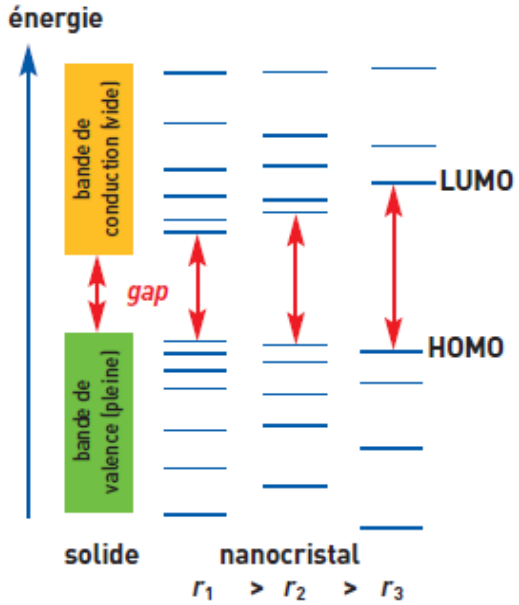


Figure I.19 : *Evolution énergétique de la structure électronique d'un solide massif que l'on transformerait en nanocristaux de tailles décroissantes (le remplissage des niveaux électroniques et des bandes d'énergie n'est pas indiqué) [122].*

Trois types de structures confinées peuvent exister : le puit quantique (Quantum Well QW), le fil quantique (Quantum wire QWR) et la boite quantique (Quantum Dot QD). Dans un semi-conducteur massif, l'exciton peut se déplacer librement dans toutes les directions. Lorsqu'il ne peut se déplacer librement que dans deux directions, nous sommes en présence d'un puit quantique, dans une direction d'un fil quantique et dans aucune direction d'une boite quantique.

Comme cela est mentionné dans le paragraphe 2.2.1, l'hématite possède une bande interdite d'une largeur comprise entre 1,9 et 2,2 eV (selon son état cristallin) avec une bande de valence *ad hoc* pour la production de l'oxygène, mais un bord de bande de conduction trop bas pour produire de l'hydrogène. Même si l'application d'un potentiel extérieur peut assurer une production d'hydrogène et d'oxygène simultanément, la réduction considérable du rendement global du processus photocatalytique que cela produit reste aujourd'hui rédhibitoire. [123]

Grâce au confinement quantique, une solution originale pourrait être appliquée sans perte de rendement. D'après Matsumoto *et al.* [124], une largeur de bande interdite optimale de 2,46 eV s'avère être suffisante pour décomposer l'eau sans avoir besoin d'un potentiel extérieur. Par conséquent, un élargissement de la bande interdite de l'hématite d'une valeur comprise

entre 0,3 et 0,6 eV, accompagné d'un déplacement du bord de la bande de conduction vers des potentiels négatifs, pourrait faire de l'hématite un matériau idéal pour une photo-anode (figure I.20).

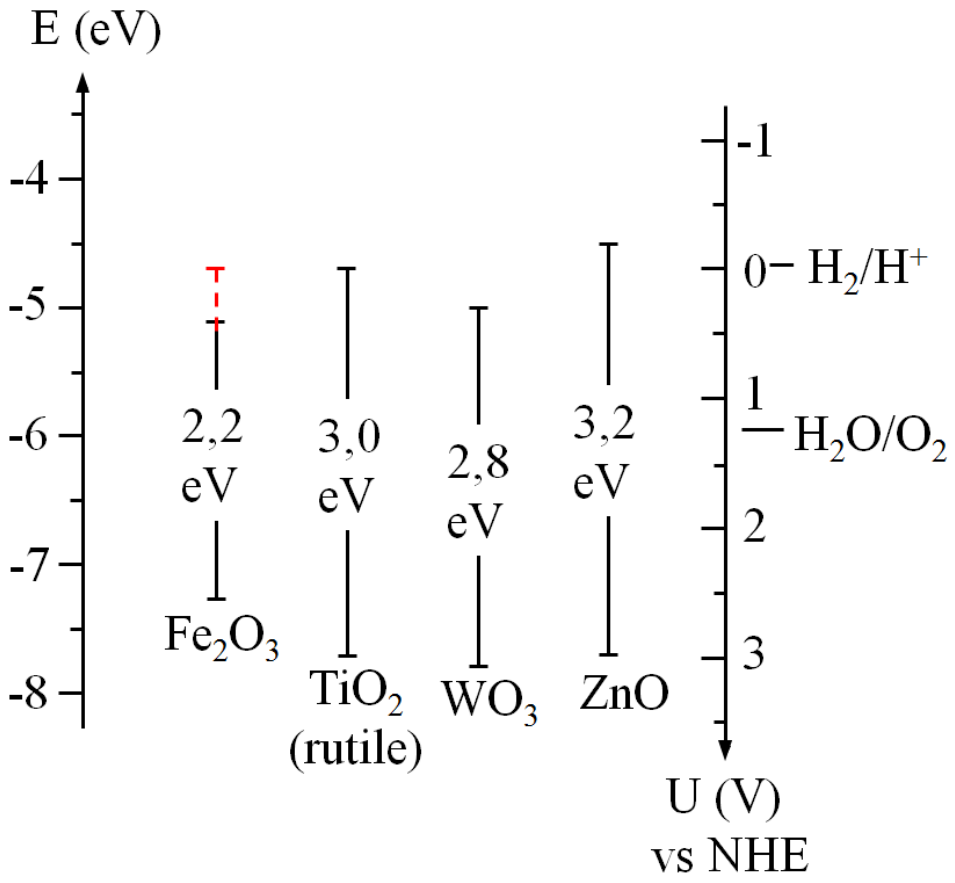


Figure I.20 : *Positions des bandes interdites de quelques oxydes métalliques par rapport aux potentiels électrochimiques des couples rédox H_2/H^+ et H_2O/O_2. La ligne rouge en pointillés représente l'élargissement visé de la bande interdite pour l'hématite [123].*

Avec cet objectif, Vayssieres *et al.* [48,123] ont synthétisé des nanotiges d'hématite de diamètre 4-5 nm dans lesquelles ils ont observé du confinement quantique. Des agrégats d'environ 50 nm de diamètre de nanotiges d'hématite ont été préparés par hydro-condensation de solutions aqueuses constituées de $FeCl_3$ et de $NaNO_3$ à pH 1,25, 95°C et pendant 10 heures. Chaque agrégat est formé de tiges quantiques de diamètres 4-5 nm (figure I.21a). Une étude par Diffusion Inélastique Résonante de rayon-X (RIXS) de ces agrégats de nanotiges montre une excitation importante correspondant à une transition de bande interdite ayant lieu à partir de 2,5 eV (figure I.21b), c'est-à-dire au-delà des valeurs de 1,9-2,2 eV cités pour les échantillons massifs de mono- et poly-cristaux d'hématite. Ceci montre, sans doute, l'existence d'un confinement quantique bidimensionnel dans ces tiges.

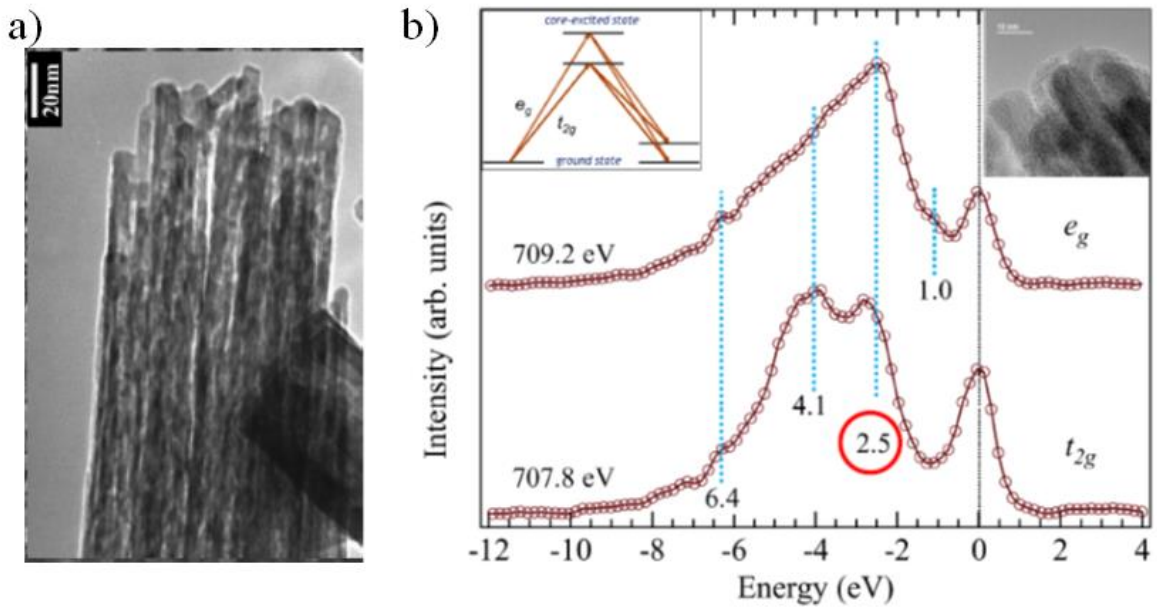


Figure I.21 : *a) Image TEM des agrégats de nanotiges d'hématite. b) Spectres d'énergie RIXS des paquets de tiges quantiques α-Fe_2O_3. L'image dans le coin en haut à gauche représente schématiquement la désexcitation radiative des deux excitations e_g et t_{2g} utilisés dans le processus RIXS. L'image dans le coin en haut à droite montre une image de TEM à haute résolution des tiges d'hématite. [123]*

I.2.2.4- Bref historique sur l'hématite comme matériau d'anode pour la photo-électrolyse de l'eau.

L'hématite a été largement étudiée comme matériau pour les photo-anodes dans les systèmes PEC. La phase α-Fe_2O_3 a été utilisée pour la première fois au milieu des années soixante-dix et depuis, les recherches sur ce matériau n'ont jamais cessé. Plus de 500 publications ont été rédigées sur l'utilisation de l'hématite pour la photo-décomposition de l'eau.

Hardee et Bard [67] ont été les premiers à utiliser Fe_2O_3 pour la photolyse de l'eau en 1976. Ils étaient à la recherche d'un matériau stable et capable d'absorber une lumière de longueur d'onde plus grande que 400 nm. Ils ont déposé des couches minces de Fe_2O_3 sur des substrats de Ti et de Pt par CVD. Ils ont observé un photocourant pour une illumination centrée à 500 nm et en utilisant un potentiel de + 0,8 V par rapport à une Electrode au Calomel Saturé (SCE) dans un électrolyte de 0,5 M de KCl. Au cours de la même année, Quinn *et al*. [82] ont travaillé sur un monocristal de Fe_2O_3 sous une illumination à 475 nm et en utilisant des potentiels de +0,5 V_{SCE} et de +1,75 V_{RHE} (Electrode Réversible à Hydrogène) dans un électrolyte 2 M de NaOH. Puis au début des années 80, Kennedy *et al.* [57] ont commencé à doper l'hématite par Pb^{2+} et Ca^{2+} pour assurer un dopage de type-p et Si^{4+}, Sn^{4+} et Ge^{4+} pour un dopage de type-n de manière à améliorer les performances de l'électrode. Au cours des années qui suivirent, de nombreuses publications se sont succédé, décrivant les améliorations apportées à la synthèse et aux propriétés de l'hématite pour la photolyse de l'eau. Un article de revue complet sur les études faites sur l'hématite a été proposé par Lindgren *et al.* [49].

Depuis le début des années 90, l'équipe de M. Grätzel a travaillé sur l'utilisation de l'hématite comme photo-anode pour les systèmes PEC. Durant cette période, ils ont développé des cellules tandem pour les applications photo-électrochimiques, nommées d'après son concepteur cellules de Grätzel. Une cellule tandem standard est constituée d'une photo-anode d'oxyde métallique (hématite dans ce cas) couplée à une ou deux cellules à pigment

photosensible DSSC (pour Dye-Sensitized Solar Cells) qui fournissent le potentiel nécessaire pour activer la réaction de décomposition de l'eau [35, 125, 126]. La figure I.22b montre une configuration standard en sandwich d'une cellule tandem utilisant une anode α-Fe_2O_3 couplée à une DSSC. En 2012, Grätzel et ses collaborateurs ont atteint une efficacité STH de 1,17% pour une photo-anode tandem de Fe_2O_3/DSSC [126]. En 2015, ils ont atteint une efficacité STH de 2,4% pour une photo-anode tandem de Fe_2O_3 dopée Mn (E_g = 2,05 eV) en série avec une cellule PV de pérovskite de $CH_3NH_3PbI_3$ (E_g = 1,55 eV) [103].

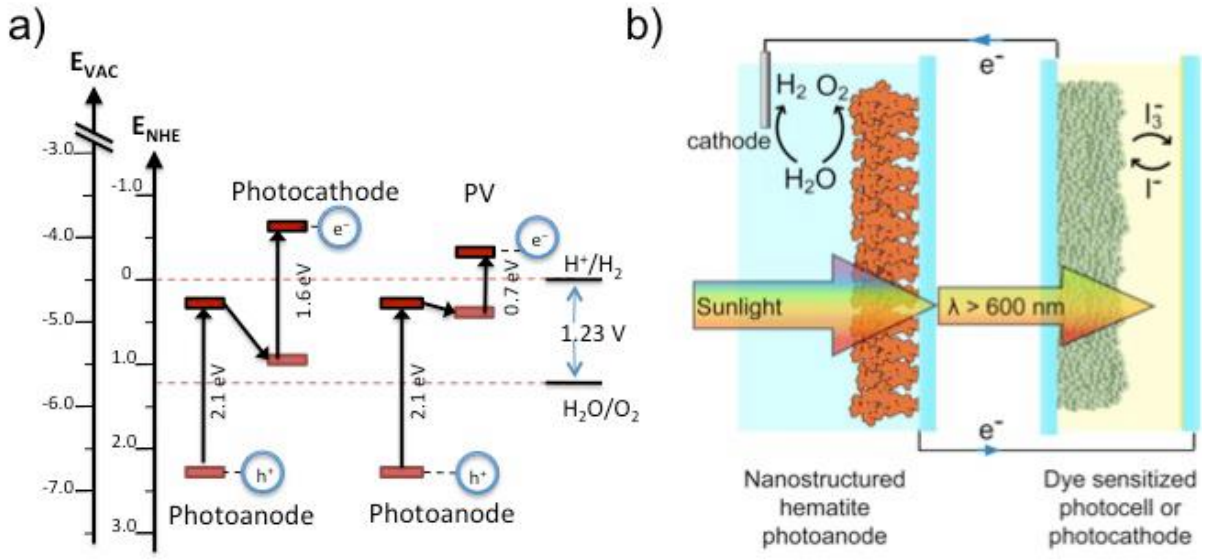


Figure I.22 : *a) Principe d'un système tandem pour la décomposition de l'eau formé d'une photo-anode en série avec une photo-cathode ou une cellule photovoltaïque. b) Schéma d'une cellule tandem (photo-anode d'hématite / DSSC) opérationnelle sous lumière blanche. D'après [12].*

Parallèlement au développement de la photo-anode tandem, la nanostructuration de la photo-anode d'hématite a permis des progrès importants depuis les années 90. Les approches de nanostructuration ont montré une augmentation extrêmement rapide du photocourant produit par la photo-anode d'hématite dans les conditions normales. Un aperçu des progrès jusqu'en 2010 est représenté graphiquement figure I.23.

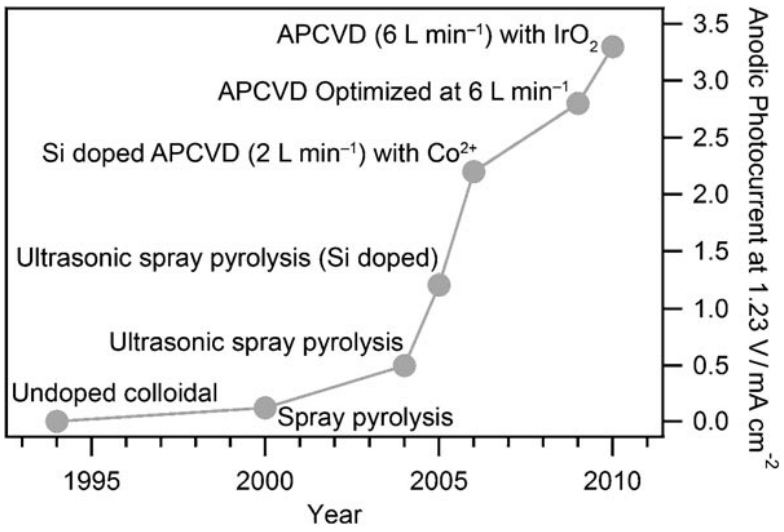


Figure I.23 : *Progrès effectués au cours de la période 1994-2010 sur le photocourant produit par oxydation de l'eau à 1,23 V_{ERH} par nanostructuration de l'hématite (conditions d'éclairage standard). Le procédé d'élaboration utilisé est indiqué à côté de chaque point. [35]*

Comme cela est indiqué figure I.23, entre 2005 et 2009, les couches minces formées de nanostructures de type chou-fleur et préparées par APCVD (CVD à pression atmosphérique) (figure I.24) ont fortement amélioré les photocourants obtenus [127]. Puis en 2010, le dépôt de co-catalyseurs de nanoparticules de IrO_2 sur ces nanostructures a permis d'augmenter encore le photocourant jusqu'à 3,3 mA cm^{-2} à 1,23V_{RHE} sous conditions d'éclairage standard [64].

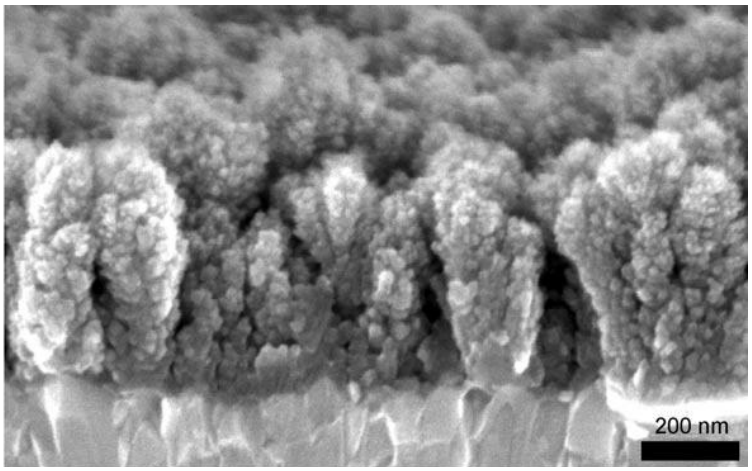


Figure I.24 : *Nanostructures d'hématite en forme de choux-fleurs élaborées par APCVD [64].*

Récemment, en 2013, le record mondial du photocourant délivré par une photo-anode en hématite (4,32 mA cm^{-2} à 1,23 V_{RHE}) a été atteint par Kim *et al.* [128] en déposant des co-catalyseurs de phosphate de cobalt (Co-Pi) sur des nano-vers d'hématite dopés Pt.

I.3. Synthèse de nanostructures par oxydation plasma

Les nanostructures d'oxydes métalliques, notamment l'oxyde de fer, peuvent être synthétisées par de nombreuses méthodes : traitements chimiques par voie humide (sol-gel, voie

hydrothermale ou procédés solvothermiques), procédés thermiques et/ou décomposition de gaz, dépôt chimique en phase vapeur (CVD) et procédés assistés par plasma [129].

La figure I.25, issue d'un article de Cvelbar *et al.* [129], compare l'efficacité de ces méthodes en termes de durée de synthèse et de quantité massique synthétisée de nanofils d'oxyde fer. Nous voyons clairement les avantages de l'utilisation du plasma pour synthétiser de grandes quantités de nanofils pour des temps courts.

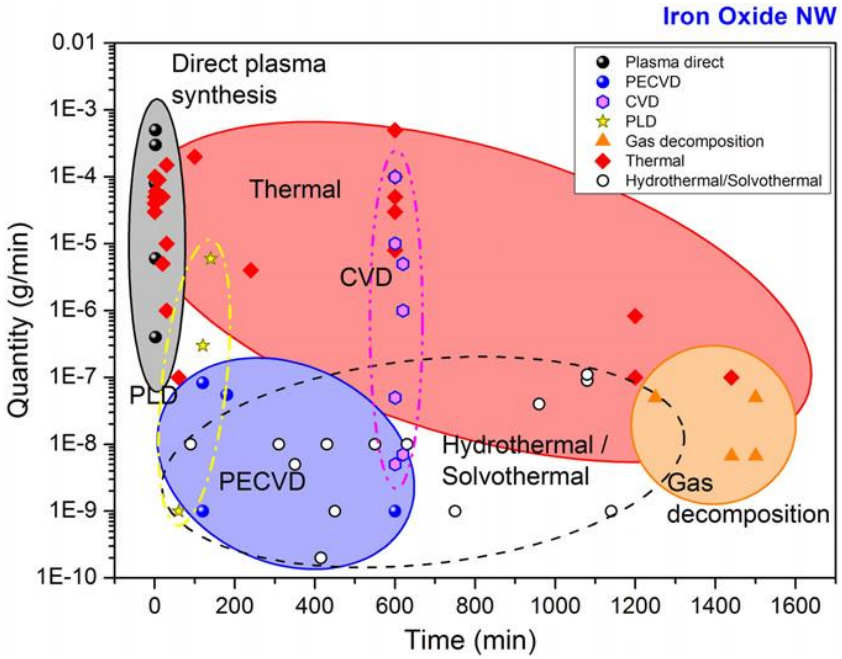


Figure I.25 : *Comparaison entre différentes méthodes de synthèse de nanofils d'oxyde de fer en termes de durées de synthèse et de quantités massiques synthétisées. (Les différentes aires font référence à des résultats obtenus par des méthodes spécifiques, mais peuvent bien sûr être étendues à de plus petites quantités).*

I.3.1. L'oxydation plasma en nanoscience : historique.

Historiquement, Cvelbar *et al.* ont été les premiers à développer un procédé plasma permettant la formation de nanofils et de nanoparois d'oxydes métalliques (fer [130], cadmium [131], niobium [132], *etc.*) par plasma radiofréquence basse pression avec des temps de traitement n'excédant pas la minute. Grâce à ce procédé, il est possible en contrôlant la durée de traitement, la température de la surface et le potentiel plasma (via la nature des gaz utilisés) de faire croître en des temps très courts des nanofils ou des nanoparois avec des caractéristiques modulables (figure I.26).

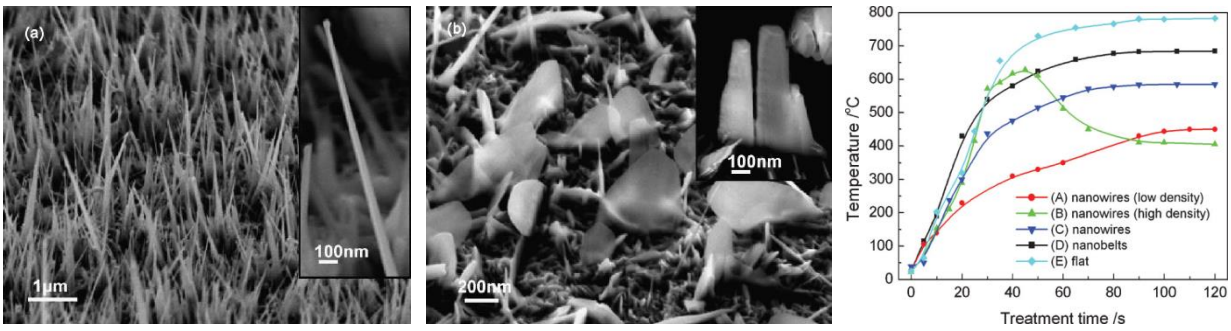


Figure I.26 : *De gauche à droite : Nanofils d'oxyde de fer, nanoparois d'oxyde de fer, évolution de la température de synthèse donnant lieu à des nanofils ou des nanoparois en fonction du temps. D'après Cvelbar et al. [130].*

Les premiers travaux théoriques sur le sujet [133] proposaient d'attribuer aux ions l'effet de l'anisotropie de croissance des nanofils et des nanoparois (figure I.27).

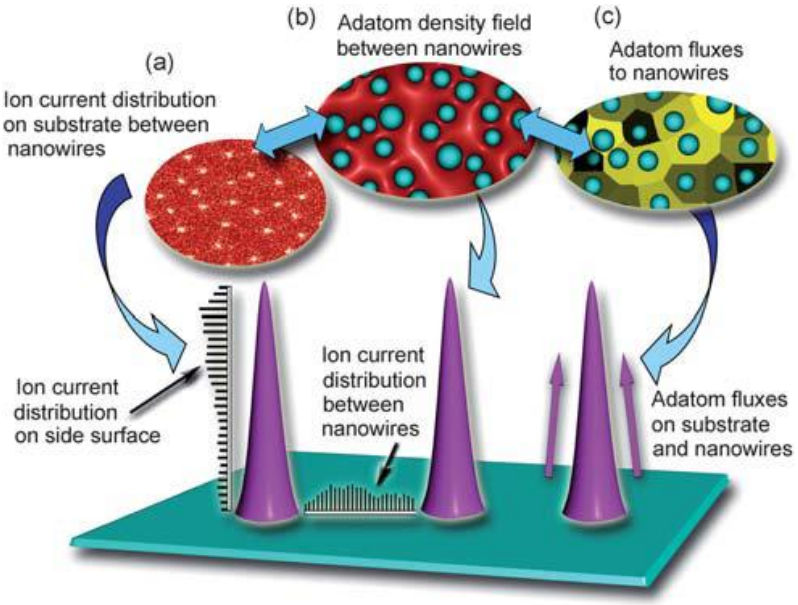


Figure I.27 : *Topographies 3D des flux microscopiques d'ions, champ de densité des adatomes et flux d'adatomes dans les zones de nanofils en cours de croissance. D'après [133].*

Filipič et Cvelbar [134] ont décrit la vision actuelle du rôle des plasmas sous basse pression dans la synthèse de nanomatériaux. Il existe deux mécanismes connus pour décrire la croissance d'un nanofil dans un plasma.

Le premier est le modèle solide-liquide-solide (SLS). Les métaux à faible point de fusion fondent et forment une goutte de liquide. L'oxygène du plasma diffuse dans le métal fondu et l'oxyde. L'oxyde métallique se solidifie parce que son point de fusion est supérieur à celui du métal. L'oxyde ainsi précipité est déposé sur la surface du métal en raison de l'effet de tension de surface et forme un site de germination pour les nanofils. Ceux-ci peuvent alors croître soit par un processus top-down soit par un processus bottom-up. Dans le premier cas, la gouttelette est soulevée par le nanofil en cours de croissance et s'élève ainsi tant que de la matière est disponible dans la gouttelette liquide. L'inverse a lieu pour le processus bottom-up où un nanofil est érigé à partir de la gouttelette liquéfiée.

Le second modèle est le modèle solide-solide (SS) s'applique lorsque la température de l'échantillon traité n'atteint pas la température de fusion du métal. Ce modèle prédit que les atomes d'oxygène diffusent directement dans le métal solide. Lorsque la concentration en oxygène dépasse la limite de solubilité dans le métal, l'oxyde précipite. Ainsi, il serait possible que la diffusion d'oxygène au travers de l'oxyde formé puisse être le mécanisme déterminant de la croissance du nanofil en plasma direct, ce qui ne permet pas d'interpréter les cinétiques extrêmement rapides qui conduisent à la formation des nanofils. Il semble donc que les mécanismes de croissance des nanofils en plasma basse pression ne soient pas encore totalement clarifiés.

A haute pression, les choses sont plus claires car les ions n'ont plus d'énergie. L'oxydation est purement thermique mais on bénéficie dans ce cas de l'énergie de dissociation de l'oxygène moléculaire, ce qui permet de travailler avec des atomes d'oxygène et non plus avec O_2 directement [135]. La température d'oxydation peut alors être abaissée, ce qui favorise les processus de diffusion anisotropes et la formation de nanostructures.

I.3.2. Synthèse de nanostructures d'hématite par oxydation plasma

Le tableau suivant regroupe les procédés plasma utilisés pour synthétiser des nanostructures d'hématite.

Tableau I.1 : *Récapitulatif des procédés utilisés pour la synthèse de nanostructures d'hématite par oxydation plasma.*

Nature du procédé plasma	**Nanostructures d'hématite**	**Année et Réf.**
Plasma radiofréquence à basse pression	Nanofils et nanoceintures	2008, [130,136]
Plasma radiofréquence à basse pression	Nanoaiguilles	2009, [137]
Plasma radiofréquence à basse pression	Nanofils	2010, [133]
Jet de plasma micro-ondes à pression atmosphérique.	Nanofils	2011, [138]
Plasma radiofréquence à basse pression	Nanofils, nanocônes, nanoparois	2012, [139]
Plasma micro-ondes d'oxygène à basse pression	Nanofils	2013, [140]
Plasma thermique à pression atmosphérique.	Nanopoudres	2015, [141]
Jet moléculaire assisté par plasma	Couches ultra-minces (quelques dizaines de nm)	2015, [8]

I.3.3. La post-décharge, une méthode prometteuse pour la synthèse par oxydation de nanostructures d'hématite

Les post-décharges désignent des milieux hors-équilibre sans ions ni électrons obtenus soit en pulsant le plasma, ce qui donne lieu à une post-décharge temporelle, soit en se plaçant en dehors du plasma dans une zone que les espèces neutres peuvent atteindre par transport gazeux : la post-décharge spatiale.

Depuis l'année 2012, l'équipe de T. Belmonte, à l'Institut Jean Lamour, a commencé à élaborer des nanostructures d'oxydes par oxydation de wafers de Si et de couches minces de Cu et Ru déposées par PVD, en utilisant une micro-post-décharge micro-ondes à pression atmosphérique [142-144].

En effet, Arnoult *et al*. [142] ont utilisé une micro-post-décharge micro-ondes spatiale à la pression atmosphérique pour la synthèse de nanofils de SiO_2. Ils ont traité directement la surface de divers substrats (Fe-0,5%Si, Fe-1,5%Si, Si *etc.*). Ce procédé a permis de synthétiser à T ≈ 523 K, des nanofils localisés d'oxyde de silicium (SiO_2). Le mécanisme mis en jeu est basé sur la diffusion des atomes de Si à partir du substrat. Ces atomes, une fois à la surface, réagissent avec l'oxygène atomique directement disponible dans la post-décharge. La figure I.28 représente les micrographies MEB de deux exemples d'agrégats de nano-fils de SiO_2 obtenus sur Fe-0,5%Si pour un traitement de 30 min.

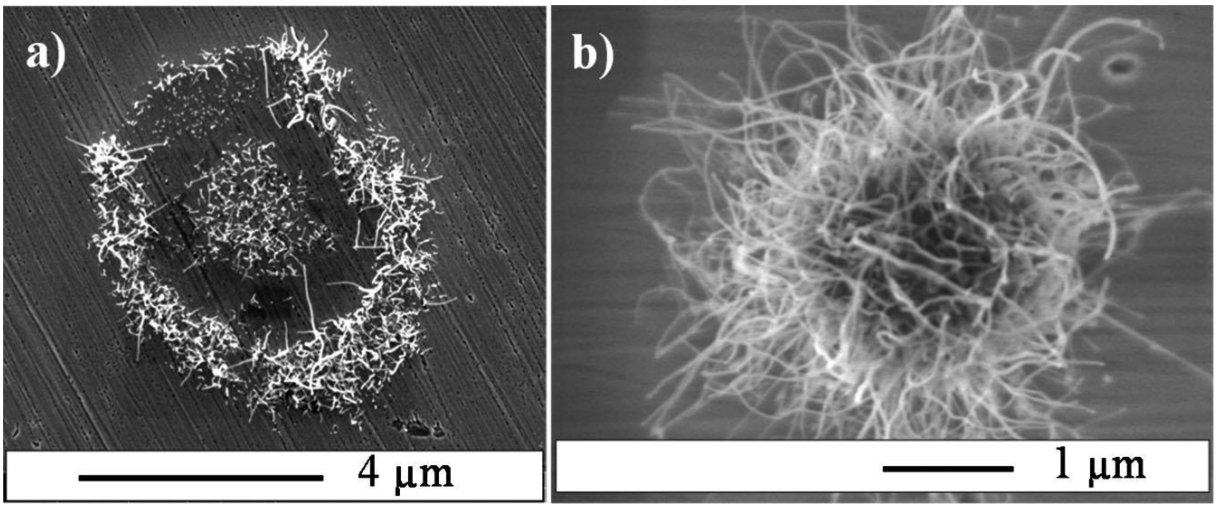


Figure I.28 : *Exemples d'agrégats de nanofils de SiO_2 obtenus sur Fe-0,5%Si pour un traitement de 30 min [142].*

Récemment, Altaweel *et al*. [143] ont utilisé cette micro-post-décharge micro-ondes pour former des nano-architectures hiérarchiques de CuO. Ils ont montré qu'il est possible d'obtenir des structures en chou-fleur tridimensionnelles, et diverses nanostructures comme des nanofils, des nanodots et des nanoparois. Une évolution en vue de dessus et en coupe des diverses nanostructures d'oxyde de cuivre en fonction de la distance radiale par rapport au centre du traitement par la micro-post-décharge est présentée figure I.29.

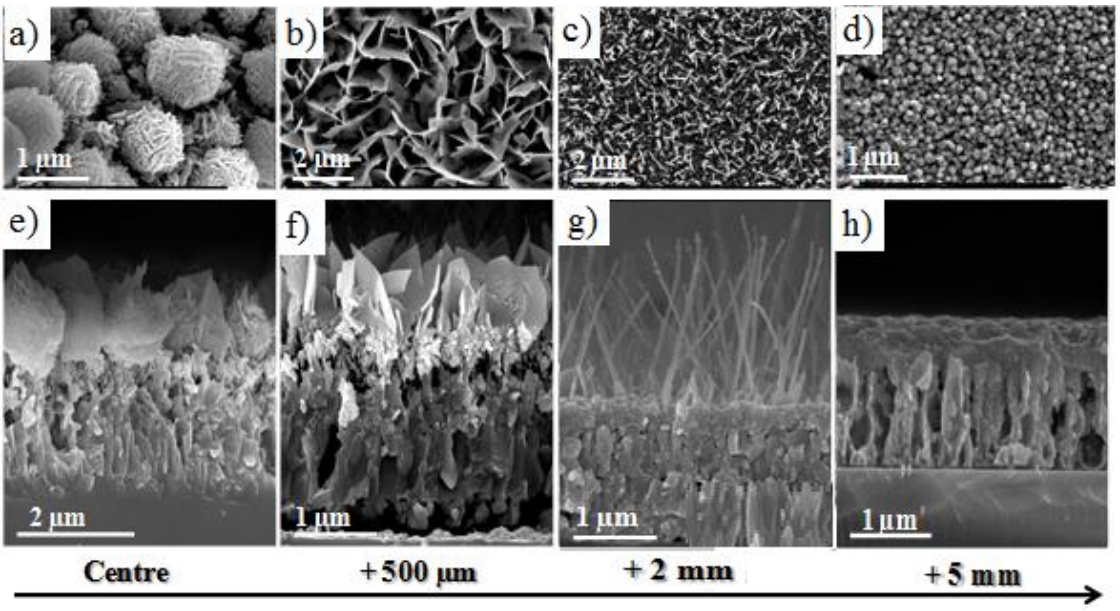


Figure I.29 : *Images MEB (vue de dessus et en coupe) des nanostructures d'oxyde de cuivre en fonction de la distance radiale par rapport au centre du traitement. (a)-(e) Centre. (b)-(f) Centre + 500 µm. (c)-(g) Centre + 2 mm. (d)-(h) Centre + 5 mm. [143]*

En 2015, Kuete Saa *et al.* [144] ont élaboré des nanostructures d'oxyde de ruthénium RuO_2 en utilisant la même micro-post-décharge à pression atmosphérique. Ils ont synthétisé des nanostructures en lamelles et des nanofils de RuO_2 par oxydation de ruthénium métallique massif avec ou sans utilisation de catalyseurs de chlorures alcalins comme NaCl ou KCl (figures I.30a et 30b). Ils ont synthétisé également des nanofils de RuO_2 par oxydation de couches minces de ruthénium déposées par PVD en utilisant la micro-post-décharge micro-ondes à pression atmosphérique (figure I.30c).

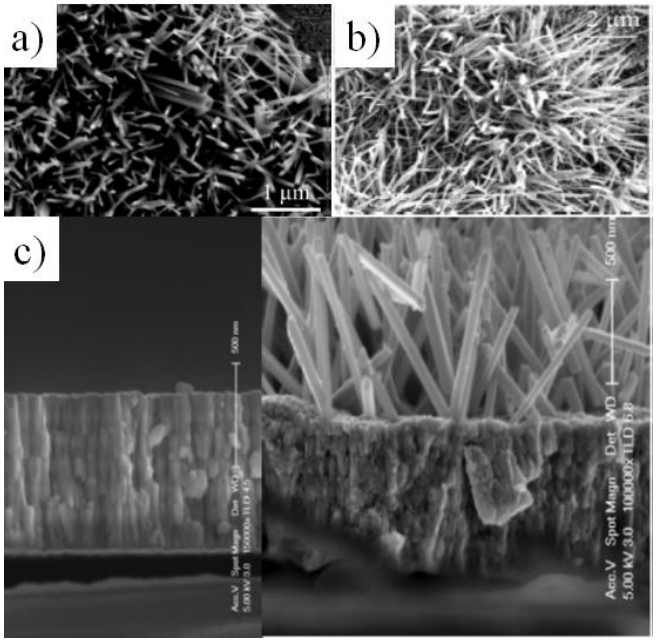


Figure I.30 : *Nanofils de RuO_2 synthétisés par micro-post-décharge à pression atmosphérique sur des échantillons massifs de Ru sans catalyseurs (a), avec catalyseurs (b) et sur des couches minces de Ru (c). L'image (c) montre les couches minces avant et après le traitement. [144]*

Tous ces résultats nous ont encouragés à utiliser ce dernier procédé afin de synthétiser des nanostructures d'hématite.

I.3.4. Rôle connu des micro-post-décharges micro-ondes

Un traitement en post-décharge micro-ondes est basé sur l'interaction gaz-solide entre les espèces neutres (atomiques, métastables ou radicalaires) et la surface du matériau porté à une température suffisante pour assurer la réactivité [145]. Les espèces réactives sont créées au sein d'une décharge générée dans une cavité résonnante [146]. Ce type d'excitation permet la génération de plasmas stables à la pression atmosphérique dans un domaine étendu de fonctionnement (composition du gaz, débit total, puissance).

Les espèces neutres excitées de la post-décharge, susceptibles d'intervenir dans des réactions gaz-solide hors équilibre thermodynamique, doivent posséder une durée de vie suffisante pour ne pas être totalement perdues par désexcitation ou recombinaison (en volume et en surface [147]) lors de leur transfert depuis la décharge. Ces réactions peuvent contribuer à l'établissement d'un gradient de concentration en espèces métastables plus ou moins marqué. Il s'agit là du principal inconvénient de ce procédé qui permet toutefois un contrôle assez fin de la réactivité de la post-décharge.

Le comportement des métaux en présence de décharges ou de post-décharges n'a donné lieu qu'à quelques travaux. Citons tout d'abord deux études relatives à l'oxydation à haute température et à basse pression du platine [148] et du molybdène [149] par l'oxygène atomique, dans des conditions de température et de pression permettant la formation d'un oxyde volatil. Celles-ci concluent à une très forte accélération de la cinétique d'oxydation de ces métaux par rapport à celle obtenue en présence d'oxygène moléculaire.

En 2012, l'équipe de T. Belmonte [142] a utilisé une post-décharge micro-ondes à la pression atmosphérique pour élaborer à relativement basse température des nanostructures d'oxyde de silicium à partir de wafers en silicium. Deux ans plus tard, la même équipe [143] a réussi à élaborer à 553-623 K des nanostructures d'oxyde de cuivre et plus particulièrement des nanoparois qui n'avaient pas jusque-là pu être synthétisées par des procédés en phase gazeuse.

En 1992, X. Iltis [145] a réalisé une étude comparative entre l'oxydation en post-décharge micro-ondes et l'oxydation thermique conventionnelle du Zircaloy-4, entre 523 et 873 K. Les résultats obtenus indiquent que si l'oxydation par les espèces actives (*i.e.* hors équilibre) de la post-décharge est toujours en compétition avec l'oxydation par l'oxygène moléculaire, la première prend nettement le pas sur la seconde dans des conditions qualifiées de peu oxydantes, soit parce que la pression partielle d'oxygène est faible, soit parce que la température est trop basse pour que le processus conventionnel de réaction soit suffisamment activé. Ce second cas (basse température) est bien adapté d'une part au contrôle de l'étape d'élaboration de la couche, d'autre part à l'étude des particularités induites par le procédé de traitement en post-décharge micro-ondes. En d'autres termes, la post-décharge permet d'accroître la réactivité à basse température, dans des conditions où la dissociation d'O_2 ne se produit plus sur les surfaces.

I.3.4.1. Les post-décharges Ar-O_2

Les espèces présentes dans une post-décharge micro-ondes sont nombreuses. Parmi les espèces les plus densément peuplées, on trouve les atomes O (^{3}P) [150-153], les molécules excitées $O_2(a^1\Delta_g)$ [153-157] ainsi que l'état fondamental $O_2(X^3\Sigma_g^-)$. Selon la pression et la température, l'ozone O_3 peut aussi être majoritaire. On trouve également d'autres états beaucoup moins peuplés comme O_2 ($b^1\Sigma_g^+$) ou O(^{1}D) qui permettent d'observer certaines

transitions radiatives caractéristiques de ces milieux (la bande atmosphérique et la raie verte, décrites plus loin). On peut aussi citer l'état métastable O(^{1}S).

La détermination de la densité d'oxygène atomique dans la post-décharge peut être effectuée par titrage par NO (voir notamment Ricard *et al.* [158-160] et Belmonte *et al*. [152,161]). La technique est fondée sur la mesure de l'intensité d'émission de NO_2(A) en fonction du débit de NO introduit. L'équation de réaction mise en jeu est : $O+NO+M \rightarrow NO_2(A)+M$. La concentration d'oxygène atomique obtenue est validée de façon indépendante à partir de la mesure du rapport des intensités d'émission de NO(B) et de N_2(B). Un titrage par NO sur une post-décharge Ar-N_2 doit être effectué au préalable dans les mêmes conditions que celles utilisées pour la post-décharge Ar-O_2 afin d'obtenir la concentration absolue de [O]. Le degré de dissociation de O_2 est défini par le rapport $\eta = [O]/2[O_2]_0$ où $[O_2]_0$ est la densité initiale d'oxygène en l'absence du plasma. Mafra *et al.* [152] ont montré, pour un mélange Ar-10%O_2, que la densité de O croît de $1{,}1\times10^{15}$ cm^{-3} à $2{,}25\times10^{15}$ cm^{-3} pour des pressions de 2 à 12 mbar, alors que le degré de dissociation de O_2 baisse de 14 à 5%. Ricard *et al*. [158] ont fait varier les pourcentages d'oxygène dans un plasma Ar-O_2 entre 1 et 54%, pour des pressions de 1 et 1,3 mbar. Ils ont obtenu des densités d'oxygène atomique variant entre 2×10^{14} et $1{,}2\times10^{15}$ cm^{-3}. L'incertitude sur la méthode de titrage est estimée à ± 30%.

La densité de l'oxygène atomique peut également être déterminée par des mesures de spectroscopie d'émission optique. Grâce à cette technique, il est possible d'observer à 762,0 nm la présence des bandes d'émissions du système atmosphérique : O_2 ($b^1\Sigma_g^+$, v = 0) → O_2 ($X^3\Sigma_g^-$, v' = 0) ainsi que la raie verte produite par la relaxation radiative O(^{1}D) → O(^{1}S) + hν à 557,7 nm [140]. Les états excités sont produits par les mécanismes de recombinaison suivants : $O + O + O_2 \rightarrow O_2(b^1\Sigma_g^+) + O_2$ et $O + O + O \rightarrow O(^1S) + O_2$.

Mozetič *et al*. [162,163] ont effectué des mesures de densité d'oxygène atomique à l'aide d'une sonde catalytique. Ces auteurs ont étudié l'influence de la puissance micro-ondes sur le degré de dissociation d'O_2 en mélange Ar-O_2 pour une pression de l'argon de 2 mbar. Ainsi à P = 110 W, pour un mélange gazeux Ar–3,9%O_2 (pO_2 = 0,025 mbar), η = 80%. Lorsque P = 160 W et le pourcentage d'oxygène dans le mélange gazeux est de 5,7% (pO_2 = 0,067 mbar), le degré de dissociation diminue et est égal à 75%.

Pour déterminer la densité d'oxygène atomique présente dans une décharge Ar/O_2, He/O_2 ou dans une post-décharge Ar-O_2 à la pression atmosphérique, différents auteurs ont utilisé de la spectroscopie de fluorescence induite par laser à 2 photons (TALIF pour Two-photon Absorption Laser Induced Fluorescence) calibrée par le xénon [164,165]. La technique est basée sur l'excitation de l'atome d'oxygène du niveau fondamental vers un niveau d'ordre supérieur par absorption de deux photons de longueur d'onde λ = 225,65 nm. On observe ensuite l'émission spontanée du niveau excité vers un niveau d'énergie inférieure (844,87 nm). L'intensité de la raie de fluorescence étant reliée à la densité de population du niveau excité, elle-même reliée à la densité du niveau fondamental, la densité de population du niveau fondamental peut être déterminée. Le xénon (gaz rare) est utilisé ici comme référence. Une évolution de la concentration en oxygène atomique en fonction de la concentration en oxygène moléculaire dans mélange gazeux a été effectuée par Cardoso *et al*. [165] pour une post-décharge micro-ondes en cavité résonnante à la pression atmosphérique. Les densités d'oxygène atomique mesurées varient en fonction de la composition du mélange gazeux Ar-O_2 mais sont cependant du même ordre de grandeur qu'à basse pression (~10^{15} cm^{-3}).

I.3.4.2. Effets liés aux gradients de la micro-post-décharge

De forts gradients de température et de composition d'oxygène atomique sur de courtes distances sont présents dans la micro-post-décharge, dus principalement à la géométrie

spécifique du jet de gaz (forme, taille, diamètre). Ainsi, nous n'effectuons pas un traitement homogène de la surface. Cela induit des cinétiques d'oxydation qui varient très fortement sur 1 à 2 mm. Le rôle de ces gradients sur la formation de nanostructures a été mis en évidence par Arnoult *et al*. [19] dans le cas du dépôt de films de $SiO_xC_yH_z$. Ils affectent notamment :

- le développement des contraintes dans l'épaisseur des films, contraintes qui induisent la formation de différentes nanostructures par flambage,

- une modification de la composition de ces films en fonction de la position radiale (l'impact de la post-décharge sur la surface est un disque).

I.4. Caractérisation du photocatalyseur

I.4.1. Les mesures photo-électrochimiques

Les mesures photo-électrochimiques sont effectuées pour tester l'activité photocatalytique d'une photo-électrode et pour déterminer ses conditions opérationnelles dans une cellule PEC.

I.4.1.1. Densité du photocourant et courbe courant-tension

Dans un système PEC, la densité de photocourant est le courant électrique qui circule entre la photo-anode et la cathode par unité de surface et qui résulte de l'exposition de la photo-anode à une source lumineuse. Pour la mesurer, il est nécessaire de fixer la valeur du potentiel de la photo-anode par rapport à une électrode de référence. On utilise donc un système PEC à trois électrodes : la photo-anode appelée électrode de travail, la cathode appelée contre électrode ou électrode auxiliaire et l'électrode de référence.

Le photocourant est l'image directe des réactions d'oxydoréduction de l'eau. Par conséquent, pour caractériser la performance de la photo-anode, le photocourant est mesuré en fonction du potentiel externe appliqué. La meilleure photo-anode est celle qui donne le photocourant le plus important pour le plus faible potentiel appliqué et elle est idéale si ce potentiel est nul [8]. Une variation du potentiel appliquée entre l'électrode de travail et l'électrode de référence permet donc de caractériser la photo-anode en utilisant un potentiostat à balayage. Dans le même temps, le photocourant est mesuré entre l'électrode de travail et la contre électrode. Le résultat est présenté sous forme d'une courbe courant-tension. [166]

Pour supprimer les bruits de fond, la mesure est effectuée d'abord dans l'obscurité puis sous une illumination continue et la différence entre les deux mesures détermine la valeur réelle du photocourant. La figure I.31 montre un exemple d'une courbe courant-tension mesurée dans l'obscurité et sous une illumination UV. La courbe en noire représente le courant dans l'obscurité, la courbe en rouge représente le courant sous irradiation UV (λ = 355 nm, Lampe au Xe 75W) et la courbe en bleu représente le photocourant réel correspondant à la différence entre le courant sous irradiation et le courant dans l'obscurité [13].

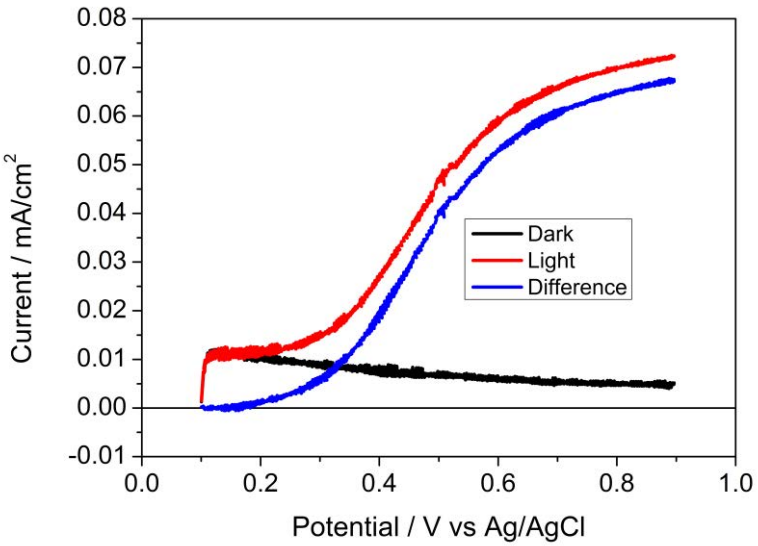


Figure I.31 : *Courbe de variation courant-tension. (vitesse de balayage : 20 mV/s ; électrode de travail WO_3, électrode de référence Ag/AgCl (KCl 3M) et contre électrode Pt) [13].*

I.4.1.2. Chronoampérométrie et courbe courant-temps

La chronoampérométrie consiste à fixer un potentiel, judicieusement choisi, et à suivre l'évolution du courant en fonction du temps. En effet, le courant est mesuré en appliquant le potentiel opérationnel du système PEC entre l'électrode de travail et la contre électrode et en excitant l'électrode de travail par une lumière continue ou pulsée. Ceci conduit à une séparation des porteurs de charges et ainsi à la création d'un photocourant.

La Figure I.32 montre la variation de la densité de courant en fonction du temps pour un échantillon de couche mince d'$AgInS_2$ dopé 3%at. Ga et déposé sur FTO. L'illumination est pulsée à des intervalles de 200 s en utilisant un chopper. La densité de photocourant diminue de +8,6 à +4,4 mA cm^{-2} à cause de la photo-corrosion et de la dissolution de l'échantillon [167]. A la fin de chaque pulse, le photocourant diminue rapidement jusqu'à s'annuler à cause de la recombinaison des porteurs de charge.

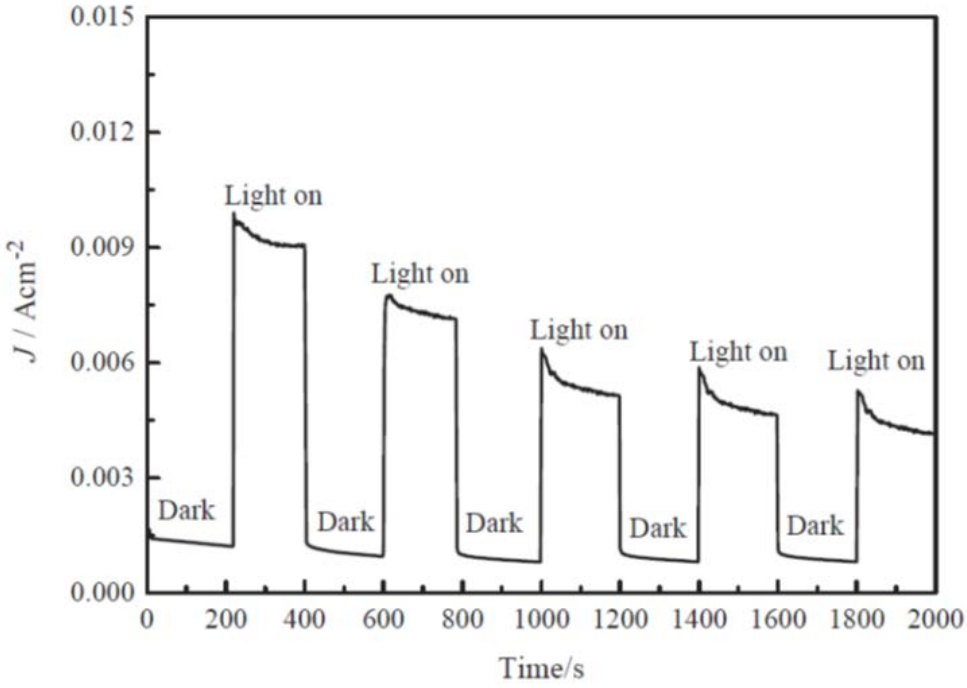


Figure. I.32 : *Variation du photocourant en fonction du temps pour un potentiel fixe de +0,5 V par rapport à une électrode de référence Ag/AgCl dans une solution de K_2SO_3 (0,25 M) et Na_2S (0,35 M). Electrode d'$AgInS_2$ dopé 3%at. Ga [167].*

I.4.2- Calcul de l'efficacité d'un photocatalyseur

Pour comparer les efficacités de différentes cellules PEC, Chen *et al.* [51] fournissent un certain nombre de méthodes standard. Nous trouvons d'abord la courbe de variation de la densité de courant en fonction de la tension (la caractéristique courant-tension) qui est un indicateur essentiel de la performance de la cellule PEC : Cette grandeur intervient dans le calcul des différentes efficacités que nous allons maintenant définir.

i. Efficacité STH de conversion de l'énergie solaire en hydrogène.

L'efficacité STH (pour "Solar-To-Hydrogen" conversion efficiency) est l'efficacité la plus fondamentale de toutes les mesures d'efficacité car elle décrit l'efficacité globale d'un dispositif PEC exposé à l'énergie solaire. Le photocourant est mesuré à potentiel nul entre l'électrode de travail et la contre-électrode (elles sont reliées par un court-circuit et sans l'utilisation d'une électrode de référence). Ainsi, toute l'énergie utilisée dans le processus de décomposition de l'eau est fournie exclusivement par le rayonnement solaire. L'équation (I.19) fournit la formule mathématique utilisée pour calculer le STH :

$$STH = \left[\frac{\left|j_{cc}\left(\frac{mA}{cm^2}\right)\right| \times (1{,}23\ V) \times \eta_F}{P_{totale}\left(\frac{mW}{cm^2}\right)}\right]_{AM1{,}5G} \qquad \text{(I.20)}$$

P_{total} représente la densité de la puissance de la lumière solaire incidente simulée à AM 1,5 G (Masse d'Air 1,5 illumination globale, abrégé en AM 1,5 G, Annexe1), j_{cc} la densité du photocourant à potentiel nul (court-circuit), 1,23 V est le potentiel thermodynamiquement nécessaire pour décomposer l'eau et η_F est l'efficacité de Faraday (*i.e.* rapport du volume de H_2 produit expérimentalement sur le volume de H_2 calculé théoriquement à partir du photocourant généré).

Une autre forme de l'efficacité STH est accessible par la quantité d'hydrogène produite et est alors donnée par :

$$STH = \left[\frac{(mmolH_2/s)\times(237\ KJ/mol)}{P_{tot}((mW/cm^2)\times Aire(cm^2))}\right]_{AM\ 1{,}5G} \quad \text{(I.20)}$$

où $(mmolH_2/s)$ est la vitesse de production de l'hydrogène, $(237\ KJ/mol)$ est la variation de l'énergie libre de Gibbs ΔG pour produire une mole de H_2 et *Aire* est l'aire géométrique de la photo-électrode illuminée.

ii. Efficacité ABPE de conversion des photons en courant pour un potentiel appliqué

L'application d'un potentiel extérieur entre l'électrode de travail et la contre électrode exige une nouvelle valeur d'efficacité distincte de l'efficacité STH car il ne s'agit pas d'un processus de conversion purement solaire. L'efficacité ABPE (pour « Applied Bias Photon-to-Current Efficiency ») n'est donc pas une mesure directe de la conversion solaire de l'eau en hydrogène. Elle sert néanmoins de mesure de diagnostic pour l'amélioration des matériaux. Plus le potentiel appliqué est faible, plus le photocatalyseur est meilleur. L'efficacité ABPE est donnée par :

$$ABPE = \left[\frac{\left|j_{ph}(\frac{mA}{cm^2})\right|\times(1{,}23-|V_b|)\ (V)\times\eta_F}{P_{totale}(\frac{mW}{cm^2})}\right]_{AM1.5G} \quad \text{(I.21)}$$

j_{ph} représente la densité du photocourant pour le potentiel appliqué V_b.

iii. Efficacité IPCE de conversion des photons incidents en courant.

Dans un système PEC, l'efficacité IPCE (pour « Incident Photon-to-Current Efficiency ») est normalement obtenue par une mesure de chronoampérométrie où le courant est généré par illumination de l'électrode de travail au moyen d'une lumière monochromatique à une longueur d'onde donnée et en appliquant un potentiel fixe entre l'électrode de travail et la contre électrode. L'efficacité IPCE décrit le photocourant généré par le flux de photons incidents en fonction de la longueur d'onde de ces photons.

$$IPCE = 1239{,}8(\frac{V.nm}{C.S})\frac{J_p(A/cm^2)}{P_{mono}(W/cm^2)\times\lambda(nm)} \quad \text{(I.22)}$$

Avec $1239{,}8 = \frac{h\ (constante\ de\ Plank)\times c\ (vitesse\ de\ la\ lumière)}{e(charge\ élementaire)}$, J_p est la densité du photocourant obtenu sous le potentiel appliqué, P_{mono} la densité de la puissance de la lumière incidente monochromatique de longueur d'onde λ.

iv. L'efficacité APCE de conversion des photons absorbés en courant.

Comme l'efficacité IPCE est déterminée à partir des photons incidents, elle contient alors implicitement les pertes des photons réfléchis ou transmis. Pour comprendre la performance intrinsèque d'un matériau, il est souvent utile de soustraire ces pertes et de mesurer l'efficacité basée uniquement sur les photons absorbés. L'efficacité APCE (pour « Absorbed Photon-to-Current Efficiency ») définit le photocourant collecté par photons incidents absorbés, avec l'approximation que le nombre d'électrons générés est égal au nombre de photons absorbés. Il est déterminé par :

$$APCE = \frac{IPCE}{1-10^{-A}} = 1239{,}8(\frac{V.nm}{C.S})\frac{J_p(A/cm^2)}{P_{mono}(W/cm^2)\times\lambda(nm)\times(1-10^{-A})} \quad \text{(I.23)}$$

Avec $$A = \log\frac{1}{T} = \log\frac{I_0}{I}$$

A représente l'absorbance du photocatalyseur et $T = \frac{I}{I_0} = 10^{-A}$ est la transmittance (loi de Beer-Lambert). I_0 et I sont respectivement les intensités de la lumière initiale incidente et la lumière transmise par le photocatalyseur mesurées expérimentalement par spectroscopie.

I.4.3. Etude théorique de la variation de l'efficacité STH et du photocourant en fonction de la largeur de bande interdite

Li et Wu [34] ont collecté, d'après les références [23, 168, 169], les valeurs maximales théoriques de l'efficacité STH et de la densité de photocourant en fonction de la largeur de la bande interdite de différents matériaux. La courbe suivante (figure I.33) montre la variation de ces deux valeurs en fonction de la largeur de bande interdite de différents matériaux et des longueurs d'ondes maximales absorbées.

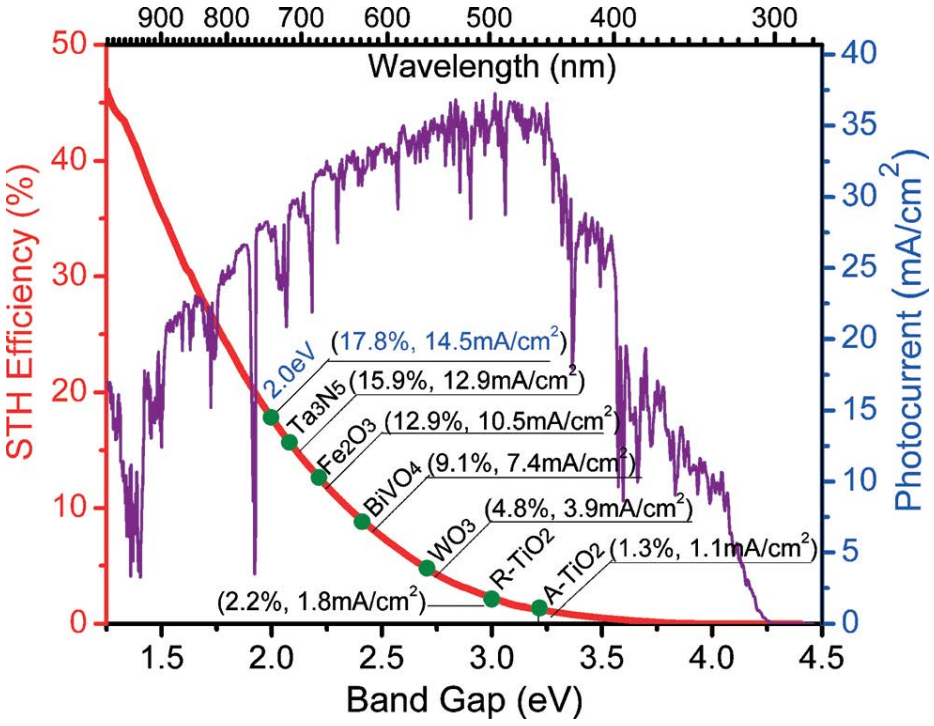


Figure I.33 : *Dépendance de la valeur théorique maximale de l'efficacité STH et de la densité du photocourant avec la largeur de la bande interdite des matériaux indiqués, sous une illumination de 100 mWcm^{-2} (AM 1,5 G). [34]*

Cette étude montre l'intérêt qu'offre l'hématite dont l'efficacité STH peut atteindre des valeurs théoriques maximales bien plus grandes que la majorité des photocatalyseurs couramment utilisés comme le TiO_2, le WO_3 ou le $BiVO_4$. Les valeurs maximales ultimes susceptibles d'être atteintes sont de 17,8% pour le rendement STH et de 14,5mA cm^{-2} pour le photocourant si l'on considère une largeur de bande interdite de 2 eV, comme nous l'avons montré dans le paragraphe 2.1.i. Dans d'autres références [51,170], la valeur théorique maximale de l'efficacité STH pour l'hématite est de 15%.

En comparant les valeurs théoriques calculées pour l'hématite (STH 12,9% et photocourant 10,5 mAcm^{-2}) avec les valeurs pratiques trouvées expérimentalement (STH < 10% [23] et photocourant de 4,32 mA cm^{-2} à 1,23 V_{RHE} [128]), nous pouvons imaginer les efforts qu'il reste à fournir avec ce matériau.

Références

[1] Fujishima, K. Honda, « Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode », *Nature,* vol. 238, 1972, p. 37.

[2] S. Helali, « Application de la photocatalyse pour la dégradation des polluants chimiques et bactériologiques dans l'eau en utilisant des catalyseurs irradiés par des photons de lumière naturelle ou artificielle (UV-A /UV-B) », Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard - Lyon I, France, 2012.

[3] Mills, R. H. Davies, D. Worsley, « Water purification by semiconductor photocatalysis », *Chemical Society Reviews***,** vol. 22, 1993, p. 417.

[4] S. S. Tan, L. Zou, E. Hu, « Photocatalytic reduction of carbon dioxide into gaseous hydrocarbon using TiO_2 pellets », *Catalysis Today*, vol. 115, 2006, p. 269.

[5] T. Bak, J. Nowotny, M. Rekas, C.C. Sorrell, « Photo-electrochemical hydrogen generation from water using solar energy. Materials-related aspects », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 27, 2002, p. 991.

[6] C. Lo, C. W. Huang, C. H. Liao, J. C. S. Wu « Novel twin reactor for separate evolution of hydrogen and oxygen in photocatalytic water splitting », *International Journal of Hydrogen Energy,* vol. 35, 2010, p. 1523.

[7] L. J. Minggu, W. R. W. Daud, M. B. Kassim, « An overview of photocells and photoreactors for photoelectrochemical water splitting », *International journal of hydrogen energy*, vol. 35, 2010, p. 5233.

[8] M. Grätzel, « Photoelectrochemical cells », *Nature,* vol. 414, 2001, p. 338.

[9] L. Song, « Structural design, characterization, and property investigation of iron oxide nanoparticles with visible light photoactivity », Thèse de Doctorat, Université Paul Verlaine-Metz (France) et Northeastern University (chine), 2009.

[10] J. Bard, L. R. Faulkner, « Electrochemical methods: fundamentals and applications », 2nd edition, Wiley, New York, 2001.

[11] Y. Xu, M. A. A. Schoonen, « The absolute energy positions of conduction and valence bands of selected semiconducting minerals », *American Mineralogist,* vol. 85, 2000, p. 543.

[12] F. Le Formal, « On the morphology and interfaces of nanostructured hematite photoanodes for solar-driven water splitting », Thèse de Doctorat, École Polythechnique Féderale de Lausanne, Suisse, 2011.

[13] F. M. Pesci, « Metal oxide semiconductors employed as photocatalysts during water splitting », Thèse de Doctorat, Imperial College London, Les Royaumes Unis, 2014.

[14] W. Bott, « Electrochemistry of semiconductors », *Current Separations*, vol. 17, 1998, p. 87.

[15] F. F. Abdi, « Towards highly efficient bias-free solar water splitting », Thèse de Doctorat, Université technique de Delft, Pay-bas, 2013.

[16] P. Cendula, S. D. Tilley, S. Gimenez, J. Bisquert, M. Schmid, M. Grätzel, J. O. Schumacher, « Calculation of the energy band diagram of a photoelectrochemical water splitting cell », *Journal of Physical Chemistry*, vol. 118, 2014, p. 29599.

[17] R. van de Krol, M. Grätzel, « Photoelectrochemical hydrogen production », Springer, New York, 2012.

[18] M. Rioult, « Hematite-based epitaxial thin films as photoanodes for solar water splitting », Thèse de Doctorat, Université Paris-Saclay, Ecole Polytechnique, France, 2015.

[19] HO. Finklea, « Semiconductor electrodes », Elsevier, New York, 1988.

[20] S. R. Morrison, « the chemical physics of surfaces», second edition, Springer, New York, 1990.

[21] W. Schmickler, E. Santos, « interfacial electrochemistry», second edition, Springer-Verlag, Heidelberg, 2010.

[22] M.S. Lazorski, F.N. Castellano, « Advances in the light conversion properties of Cu(I)-based photosensitizers », *Polyhedron*, vol. 82, 2014, p. 57.

[23] A.B. Murphy, P.R.F. Barnes, L.K. Randeniya, I.C. Plumb, I.E. Grey, M.D. Horne, J.A. Glasscock, « Efficiency of solar water splitting using semiconductor electrodes », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 31, 2006, p.1999.

[24] M. F. Weber, M. J. Dignam, « Efficiency of splitting water with semiconducting photoelectrodes », *Journal of Electrochemical Society*, vol. 131, 1984, p.1258.

[25] M. F. Weber, M. J. Dignam, « Splitting water with semiconducting photoelectrodes-efficiency considerations », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 11, 1986, p.225.

[26] J. R. Bolton, A. F. Haught, R. T. Ross, « Photochemical energy storage: an analysis of limits », *Photochemical conversion and storage of solar energy*, chap.11, 1981, p. 297.

[27] J. R. Bolton, S. J. Strickler, J. S. Connolly, « Limiting and realizable efficiencies of solar photolysis of water », *Nature*, vol. 316, 1985, p. 495.

[28] Z. Xing, X. Zong, J. Pan, L. Wang, « On the engineering part of solar hydrogen production from water splitting: photoreactor design », *Chemical Engineering Science*, vol.104, 2013, p. 125.

[29] M. Grätzel, R. F. Howe, « Electron paramagnetic resonance studies of doped TiO_2 colloids », *Journal of Physical Chemistry*, vol. 94, 1990, p. 2566.

[30] W. Choi, A. Termin, M. R. Hoffmann, « The role of metal ion dopants in quantum-sized TiO_2: correlation between photo reactivity and charge carrier recombination dynamics », *Journal of Physical Chemistry, vol. 98,* 1994, p. 13669.

[31] J. M. Kuma, S. H. Yoo, G. Ali, S. O. Cho, « Photocatalytic hydrogen production over CuO and TiO_2 nanoparticles mixture », *International journal of hydrogen energy*, vol. 38, 2013, p.13541.

[32] Y. Sasaki, A. Iwase, H. Kato, A. Kudo, « The effect of co-catalyst for Z-scheme photocatalysis systems with an Fe^{3+}/Fe^{2+} electron mediator on overall water splitting under visible light irradiation. », *Journal of Catalysis* ,vol. 259, 2008, p. 133.

[33] G. Liu, L. Wang, H. G. Yang, H. M. Cheng, G. Q. M. Lu, « Titania-based photo-catalysts-crystal growth, doping and heterostructuring », *Journal of Materials Chemistry*, vol. 20, 2010, p. 831.

[34] J. Li, N. Wu, « Semiconductor-based photocatalysts and photoelectrochemical cells for solar fuel generation: a review », *Catalysis Science & Technology*, vol. 5, 2015, p. 1360.

[35] K. Sivula, F. Le Formal, M. Grätzel, « Solar water splitting: progress using hematite (α-Fe_2O_3) photoelectrodes » *ChemSusChem,* vol. 4, 2011, p. 432.

[36] H. Liao, C. W. Huang, J. C. S. Wu, « Hydrogen production from semiconductor-based photocatalysis via water splitting », *Catalysts,* vol. 2, 2012, p. 490.

[37] H. Kato, K. Asakura, A. Kudo, « Highly efficient water splitting into H_2 and O_2 over lanthanum-doped $NaTaO_3$ photocatalysts with high crystallinity and surface nanostructure », *Journal of American Chemical Society*, vol. 125, 2003, p. 3082.

[38] N. Bansal, L. X. Reynolds, A. MacLachlan, T. Lutz, R. S. Ashraf, W. Zhang, C. B. Nielsen, I. McCulloch, D. G. Rebois, T. Kirchartz, M. S. Hill, K. C. Molloy, J. Nelson & S. A. Haque, « Influence of crystallinity and energetics on charge separation in polymer-inorganic nanocomposite films for solar cells », *Scientific Reports*, vol. 3, 2013, p. 1531.

[39] F. C. Jamieson, E. B. Domingo, T. McCarthy-Ward, M. Heeney, N. Stingelin, J. R. Durrant, « Fullerene crystallisation as a key driver of charge separation in polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells », *Chemical Science.,* vol. 3, 2012, p. 485.

[40] M. Hermanek, R. Zboril, I. Medrik, J. Pechousek, C Gregor, C, « Catalytic efficiency of iron(III) oxides in decomposition of hydrogen peroxide: competition between the surface area and crystallinity of nanoparticles», *Journal of American Chemical Society.,* vol. 129, 2007, p. 10929.

[41] G. Pan, P. S. Liss, « Metastable equilibrium adsorption theory I. theoretical », *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 201, 1998, p. 71.

[42] J. M. Wu, T. W. Zhang, Y. W. Zeng, S. Hayakawa, K. Tsuru, A. Osaka, « Large-scale preparation of ordered titania nanorods with enhanced photocatalytic activity », *Langmuir,* vol. 21, 2005, p. 6995.

[43] Y. Wang, W. Du, Y. Xu, « Effect of sintering temperature on the photocatalytic activities and stabilities of hematite and silica-dispersed hematite particles for organic degradation in aqueous suspensions », *Langmuir,* vol. 25, 2009, p. 2895.

[44] J. B. Muwanguzi, A. V. Karasev, J. K. Byaruhanga, P. G. Jönsson, " Characterization of Chemical Composition andMicrostructure of Natural Iron Ore from Muko Deposits", ISRN Materials Science, Volume 2012, Article ID 174803, 9 pages

[45] L. M. Peter, K. G. U. Wijayantha, and A. A. Tahir, « Kinetics of light-driven oxygen evolution at alpha-Fe2O3 electrodes », *Faraday Discussions*, vol. 155, 2012, p. 309.

[46] R. M. Cornell, U. Schwertmann, « The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences, and uses », 2nd Ed., Wiley-VCH, Weinheim, 2003.

[47] R. Zboril, M. Mashlan, D. Petridis, « Iron (III) oxides from thermal processes-synthesis, structural and magnetic properties, mössbauer spectroscopy characterization, and applications », *Chemistry of Materials*, vol. 14, 2002, p. 969.

[48] L. Vayssieres, C. sathe, S. M. Butorin, D. K. Shuh, J. Nordgren, J. Guo, « One-dimensional quantum-confinement effect in α-Fe_2O_3 ultrafine nanorod arrays », *advanced materials*, vol. 17, 2005, p. 2320.

[49] T. Lindgren, L.Vayssieres, H. Wang, S.-E. Lindquist, « Photo-oxidation of water at hematite electrodes », *Chemical Physics of Nanostructured Semiconductors*, 2003, p. 83.

[50] K. M. H. Young, B. M. Klahr, O. Zandi and T. W. Hamann, « Photocatalytic water oxidation with hematite electrodes », *Catalysis Science & Technology*, vol. 3, 2013, p. 1660.

[51] Z. Chen, H. Dinh and E. Miller, « Photoelectrochemical water splitting: standards, experimental methods, and protocols », Springer, New York, 2013.

[52] F. J. Morin, « Electrical properties of α-Fe_2O_3 and α-Fe_2O_3 containing titanium », *Physical Review*, vol. 83, 1951, p. 1005.

[53] F. J. Morin, « Electrical properties of α-Fe_2O_3 », *Physical Review*, vol. 93, 1954, p. 1195.

[54] J. C. Launay, G. Horowitz, « Crystal growth and photoelectrochemical study of Zr-doped α-Fe_2O_3 single crystal », *Journal of Crystal Growth*, vol. 57, 1982, p. 118.

[55] Benjelloun, J. P. Bonnet, J. P. Doumerc, J. C. Launay, M. Onillon, P. Hagenmuller, « Anisotropy of the electrical-properties of iron-oxide alpha-Fe_2O_3 », *Materials Chemistry and Physics*, vol. 10, 1984, p. 503.

[56] J. B. Goodenough, « Metallic oxides », *Progress in Solid State Chemistry*, vol. 5, 1971, p. 145.

[57] J. H. Kennedy, M. Anderman, R. Shinar, « Photoactivity of polycrystalline alpha-Fe_2O_3 electrodes doped with group IV-A elements », *Journal of Electrochemical Society*, vol. 128, 1981, p. 2371.

[58] K. G. McGregor, M. Calvin, J. W. Otvos, « Photoeffects in Fe_2O_3 sintered semiconductors », *Journal of Applied Physics*, vol. 50, 1979, p. 369.

[59] J. E. Turner, M. Hendewerk, J. Parmeter, D. Neiman, G. A. Somorjai, « The characterization of doped iron-oxide electrodes for the photodissociation of water-stability, optical, and electronic properties », *Journal of Electrochemical Society*, vol. 131, 1984, p. 1777.

[60] G. Xiong, A. G. Joly, G. P. Holtom, C. Wang, D. E. McCready, K. M. Beck, W. P. Hess, « Excited carrier dynamics of α-Cr_2O_3/α-Fe_2O_3 core-shell nanostructures », *Journal of Physical Chemistry B,* vol. 110, 2006, p. 16937.

[61] S. R. Pendlebury, M. Barroso, A. J. Cowan, K. Sivula, J. Tang, M. Gratzel, D. Klug, J. R. Durrant, « Dynamics of photogenerated holes in nanocrystalline α-Fe_2O_3 electrodes for water oxidation probed by transient absorption spectroscopy », *Chemical Communications*, vol. 47, 2010, p. 716.

[62] M. J. Katz, S. C. Riha, N. C. Jeong, A. B. F. Martinson, O. K. Farha and J. T. Hupp, « Toward solar fuels: water splitting with sunlight and "rust"? », *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 256, 2012, p. 2521.

[63] T. W. Hamann, « Splitting water with rust: hematite photoelectrochemistry », *Dalton Transaction*, vol. 41, 2012, p. 7830.

[64] S. D. Tilley, M. Cornuz, K. Sivula and M. Grätzel, « Light-Induced water splitting with hematite: improved nanostructure and iridium oxide catalysis », *Angewandte. Chemie International Edition*, vol. 49, 2010, p. 6405.

[65] J. Li, F. Meng, S. Suri, W. Ding, F. Huang and N. Wu, « Photoelectrochemical performance enhanced by a nickel oxide-hematite p-n junction photoanode », *Chemical Communications*, vol. 48, 2012, p. 8213.

[66] A. M. Comey, « A Dictionary of chemical solubilities: Inorganic », *New York: The MacMillan Company*, 1896, p. 200.

[67] K. L. Hardee and A. J. Bard, « Semiconductor electrodes: V. The application of chemically vapor deposited iron oxide films to photosensitized electrolysis », *Journal of Electrochemical Society,* vol. 123, 1976, p. 1024.

[68] L.S.R., Yeh, N. Hackerman, « Iron-oxide semiconductor electrodes in photoassisted electrolysis of water », *Journal of Electrochemical Society,* vol. 124, 1977, p. 833.

[69] L. A. Harris, R. H. Wilson, « Semiconductors for photoelectrolysis », *Annual Review of Materials Science*, vol. 8, 1978, p. 99.

[70] J. H. Kennedy, M. Anderman, « Photoelectrolysis of water at α-Fe_2O_3 electrodes in acidic solution », *Journal of Electrochemical Society,* vol. 130, 1983, p. 848.

[71] H. H. Kung, H. S. Jarrett, A. W. Sleight, A. Ferretti, « Semiconducting oxide anodes in photoassisted electrolysis of water », *Journal of Applied Physics*, vol. 48, 1977, p. 2463

[72] D. K. Zhong, M. Cornuz, K. Sivula, M. Grätzel, D. R. Gamelin, « Photo-assisted electrodeposition of cobalt–phosphate (Co–Pi) catalyst on hematite photoanodes for solar water oxidation », *Energy and Environmental Science,* vol. 4, 2011, p. 1759

[73] D. K. Zhong, D. R. Gamelin, « Photoelectrochemical Water Oxidation by Cobalt Catalyst ("Co−Pi")/α-Fe_2O_3 Composite Photoanodes: Oxygen Evolution and Resolution of a Kinetic Bottleneck », *Journal of American Chemical Society*, vol. 132, 2010, p. 4202

[74] B. Klahr, S. Gimenez, F. Fabregat-Santiago, J. Bisquert, T. W. Hamann, « Photoelectrochemical and Impedance Spectroscopic Investigation of Water Oxidation with "Co–Pi"-Coated Hematite Electrodes », *Journal of American Chemical Society*, vol. 134, 2012, p. 16693

[75] B. Klahr, S. Gimenez, F. Fabregat-Santiago, T. Hamann, J. Bisquert, « Water oxidation at hematite photoelectrodes: the role of surface states », *Journal of American Chemical Society,* vol. 134, 2012, p. 4294.

[76] Hankin, J. C. Alexanderb and G. H Kelsalla., « Constraints to the flat band potential of hematite photo-electrodes », *Physical Chemistry Chemical Physics,* vol.16, 2014, p. 16176.

[77] G. Horowitz, « Capacitance-voltage measurements and flat-band potential determination on Zr-doped α-Fe_2O_3 single-crystal electrodes », *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 1983, 159, 421.

[78] F. A. Benko, J. Longo, F. P. Koffyberg, « A comparaison of photochemical properties of amorphous and polycrystalline Fe_2O_3 », *Journal of Electrochemical Society*, vol. 132, 1985, p.609.

[79] J. A. Glasscock, P. R. F. Barnes, I. C. Plumb and N. Savvides, « Enhancement of Photoelectrochemical Hydrogen Production from Hematite Thin Films by the Introduction of Ti and Si », *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 111, 2007, p. 16477.

[80] S. U. M. Khan and J. Akikusa, « Photoelectrochemical splitting of water at nancrystalline α-Fe_2O_3 thin-film electrodes », *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 103, 1999, p. 7184.

[81] J. H. Kennedy and K. W. Frese Jr., « Densities of Polycrystalline -Fe_20_3 Determined from Mott-Schottky Plots », *Journal of Electrochemical Society*, vol. 125, 1978, p.723.

[82] R. K. Quinn, R. D. Nasby, R. J. Baughman, « Photoassisted electrolysis of water using single crystal α-Fe_2O_3 anodes », *Materials Research Bulletin*, vol. 11, 1976, p. 1011.

[83] F. Le Formal, N. Tétreault, M. Cornuz, T. Moehl, M. Grätzel, K. Sivula, « Passivating surface states on water splitting hematite photoanodes with alumina overlayers », *Chemical Science*, vol. 2, 2011, p. 737.

[84] M. A. Butler, D. S. Ginley and M. Eibschutz, « Photoelectrolysis and physical properties of the semiconducting electrode WO_3 », *Journal of Applied Physics*, vol. 48, 1977, p. 3070.

[85] P. Dias, A. Vilanova, T. Lopes, L. Andrade, A. Mendes, « Extremely stable bare hematite photoanode for solar water splitting », *Nano Energy*, vol. 23, 2016, p. 70.

[86] J.Y. Kim , J. W. Jang , D. H. Youn , G. Magesh , J. S. Lee, « A stable and efficient hematite photoanode in a neutral electrolyte for solar water splitting: towards stability engineering », *Advanced Energy Materials*, vol. 4; 2014, p.1400476.

[87] D. E. Scaife, « Oxide semiconductors in photoelectrochemical conversion of solar energy », *Solar Energy*, vol. 25, 1980, p. 41.

[88] R. van de Krol, Y. Liang, J. Schoonman, « Solar hydrogen production with nanostructured metal oxides », *Journal of materials chemistry,* vol.18, 2008, p. 2311.

[89] H. Pan, X. Mengab, G. Qin, « Hydrogen generation by water splitting on hematite (0001) surfaces: first-principles calculations », *Physical Chemistry Chemical Physics.,* 2014, 16, 25442

[90] X. Yang, C. Du, R. Liu, J. Xie, D. Wang, « Balancing photovoltage generation and charge-transfer enhancement for catalyst-decorated photoelectrochemical water splitting: A case study of the hematite/MnOx combination », *Journal of Catalysis*, vol. 304, 2013, p. 86.

[91] M. T. Mayer, C. Du, D. Wang, « Hematite/Si Nanowire Dual-Absorber System for Photoelectrochemical Water Splitting at Low Applied Potentials », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 134, 2012, p 12406.

[92] S. Kment, F. Riboni, S. Pausova, L. Wang, L. Wang, H. Han, Z. Hubicka, J. Krysa, P. Schmuki, R. Zboril, « Photoanodes based on TiO_2 and α-Fe_2O_3 for solar water splitting – superior role of 1D nanoarchitectures and of combined heterostructures », *The Royal Society of Chemistry*, 2017, DOI: 10.1039/c6cs00015k

[93] J. P. Jolivet, « Metal Oxide Chemistry and Synthesis. From Solution to Solid State », John Wiley & Sons Ltd. 2000, (English translation of the original French text, *De la Solution à l'Oxyde*, InterEditions et CNRS Editions, Paris, 1994).

[94] H. Tang, M. A. Matin, H. Wang, T. Deutsch, M. Al-Jassim, J. Turner, and Y. Yan, « Synthesis and characterization of titanium-alloyed hematite thin films for photoelectrochemical water splitting », *Journal of Applied Physics*, vol. 110, 2011, p. 123511.

[95] H. Magnan, D. Stanescu, M. Rioult, E. Fonda, and A. Barbier, « Enhanced photoanode properties of epitaxial Ti doped α-Fe_2O_3 (0001) thin films », *Applied Physics Letters*, vol. 101, 2012, p. 133908.

[96] H. Tang, W.-J. Yin, M. A. Matin, H. Wang, T. Deutsch, M. M. Al-Jassim, J. A. Turner, and Y. Yan, « Titanium and magnesium Co-alloyed hematite thin films for photoelectrochemical water splitting », *Journal of Applied Physics,* vol. 111, 2012, p. 073502.

[97] M. Rioult, H. Magnan, D. Stanescu, and A. Barbier, « Single crystalline hematite films for solar water splitting: Ti-doping and thickness effects », *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 118, 2014, p. 3007.

[98] V. R. Satsangi, S. Kumari, A. P. Singh, R. Shrivastav, and S. Dass, « Nanostructured hematite for photoelectrochemical generation of hydrogen », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 33, 2008, p. 312.

[99] Y. Lin, Y. Xu, M. T. Mayer, Z. I. Simpson, G. McMahon, S. Zhou, and D. Wang, « Growth of p-type hematite by atomic layer deposition and its utilization for improved solar water splitting », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 134, 2012, p. 5508.

[100] M. Rioult, S. Datta, D. Stanescu, S. Stanescu, R. Belkhou, F. Maccherozzi, H. Magnan, and A. Barbier, « Tailoring the photocurrent in $BaTiO_3$/Nb:$SrTiO_3$ photoanodes by controlled ferroelectric polarization », *Applied Physics Letters*, vol. 107, 2015, p. 103901.

[101] M. Rioult, R. Belkhou, H. Magnan, D. Stanescu, S. Stanescu, F. Maccherozzi, C. Rountree, and A. Barbier, « Local electronic structure and photoelectrochemical activity of partial chemically etched Ti-doped hematite », *Surface Science*, vol. 641, 2015, p. 310.

[102] B. D. Chernomordik, H. B. Russell, U. Cvelbar, J. B. Jasinski, V. Kumar, T. Deutsch,and M. K. Sunkara, « Photoelectrochemical activity of as-grown, α-Fe_2O_3 nanowire array electrodes for water splitting », *Nanotechnology*, vol. 23, 2012, p. 194009.

[103] Gurudayal, D. Sabba, M. H. Kumar, L. H.Wong, J. Barber, M. Grätzel, and N. Mathews, « Perovskite-Hematite Tandem Cells for Efficient Overall Solar Driven Water Splitting », *Nano Letters*, vol. 15, 2015, p. 3833.

[104] H. Wang and J. A. Turner, « Characterization of hematite thin films for photoelectrochemical water splitting in a dual photoelectrode device », *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 157, 2010, p. 173.

[105] V. A. N. de Carvalho, R. A. de S. Luz, B. H. Lima, F. N. Crespilho, E. R. Leite, and F. L. Souza, « Highly oriented hematite nanorods arrays for photoelectrochemical water splitting », *Journal of Power Sources*, vol. 205, 2012, p. 525.

[106] Boudjemaa, S. Boumaza, R. Bouarab, and A. Bouguelia, « Physical and photo-electrochemical characterizations of α-Fe_2O_3. Application for hydrogen production », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 34, 2009, p. 4268.

[107] A. Tahir, K. G. U. Wijayantha, S. Saremi-Yarahmadi, M. Mazhar, and V. McKee, « Nanostructured α-Fe_2O_3 thin films for photoelectrochemical hydrogen generation », *Chemistry of Materials*, vol. 21, 2009, p. 3763.

[108] P. S. Li, H. Teng, « Electrodeposited amorphous iron(III) oxides as anodes for photoelectrolysis of water », *Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers*, vol. 38, 2007, p. 267.

[109] P. Hiralal, S. Saremi-Yarahmadi, B. C. Bayer, H. Wang, S. Hofmann, K. G. U. Wijayantha, and G. A. J. Amaratunga, « Nanostructured hematite photoelectrochemical electrodes prepared by the low temperature thermal oxidation of iron », *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 95, 2011, p. 1819.

[110] H. Jun, B. Im, J. Y. Kim, Y. O. Im, J. W. Jang, E. S. Kim, J. Y. Kim, H. J. Kang, S. J. Hong, and J. S. Lee, « Photoelectrochemical water splitting over ordered honeycomb hematite electrodes stabilized by alumina shielding », *Energy & Environmental Science*, vol. 5, 2012, p. 6375.

[111] Kay, I. Cesar, and M. Grätzel, « New benchmark for water photooxidation by nanostructured α-Fe2O3 films », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 128, 2006, p. 15714.

[112] Y. Cummings, F. Marken, L. M. Peter, K. G. U. Wijayantha, and A. A. Tahir, « New insights into water splitting at mesoporous α-Fe_2O_3 films: a study by modulated transmittance and impedance spectroscopies », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 134, 2012, p. 1228.

[113] X. Chen and S. S. Mao, « Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications », *Chemical Reviews*, vol. 107, 2007, p. 2891.

[114] E. Osterloh, « Inorganic nanostructures for photoelectrochemical and photocatalytic water splitting », *Chemical Society Reviews*, vol. 42, 2013, p. 2294.

[115] Balberg and H. Pinch, « The optical absorption of iron oxides », *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 7, 1978, p. 12.

[116] X. Chen, C. Li, M. Grätzel, R. Kostechi and S. S. Mao, « Nanomaterials for renewable energy production and storage », *Chemical Society Reviews*, vol. 41, 2012, p. 7909.

[117] S. Chen and L. Wang, « Thermodynamic oxidation and reduction potentials of photocatalytic semiconductors in aqueous solution », *Chemistry of Matererials*, vol. 24, 2012, p. 3659.

[118] Kongkanand, K. Tvrdy, K. Takechi, M. Kuno and P. V. Kamat, « Quantum dot solar cells. Tuning photoresponse through size and shape control of CdSe-TiO_2 architecture », *Journal of American Chemical Society*, vol. 130, 2008, p. 4007.

[119] K. Prabakar, S. Minkyu, S. Inyoung and K. Heeje, « CdSe quantum dots co-sensitized TiO_2 photoelectrodes: particle size dependent properties », *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 43, 2010, p. 12002.

[120] R. Kasowski, « Band Structure of MoS_2 and NbS_2 », *Physical Review Letters*, vol. 30, 1973, p. 1175.

[121] N. Singh, G. Jabbour and U. Schwingenschlogl, « Optical and photocatalytic properties of two-dimensional MoS_2 », *European Physical Journal B*, vol. 85, 2012, p. 392.

[122] Chandezon, C. Reynaud, « Les nanocristaux semi-conducteurs fluorescents font leur gamme », Cours, CLEFS CEA - N° 52 - ÉTÉ 2005.

[123] L. Vayssieres, « One-dimensional confinement effect in hematite quantum rod arrays, Solar Hydrogen and Nanotechnology », *Proceeding of SPIE*, vol. 6340, 2006.

[124] Y. Matsumoto, « Energy positions of oxide semiconductors and photocatalysis with iron complex oxides », *Journal of solid state chemistry*, vol. 126, 1996, p. 227.

[125] J. Brillet, M. Cornuz, F. Le Formal,J. H. Yum, M. Grätzel, « Examining architectures of photoanode–photovoltaic tandem cells for solar water splitting », *Journal of Material Research,* vol. 25, 2010, p. 17.

[126] J. Brillet, J. H. Yum, M. Cornuz, T. Hisatomi, R. Solarska, « Highly efficient water splitting by a dual-absorber tandem cell », *Nature Photonics*, vol. 6, 2012, p. 824.

[127] Cesar, K. Sivula, A. Kay, R. Zboril, M. Gratzel, « Influence of feature size, film thickness, and silicon doping on the performance of nanostructured hematite photoanodes for solar water splitting », *Journal of Physical Chemistry C,* vol. 113, 2009, p. 772.

[128] J. Y. Kim, G. Magesh, D. H. Youn, J. W. Jang, J. Kubota, K. Domen, J. S. Lee, « Single-crystalline, wormlike hematite photoanodes for efficient solar water splitting », *Scientific Reports*, vol. 3, 2013, p. 2681

[129] U. Cvelbar, « Towards large-scale plasma-assisted synthesis of nanowires », *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 44, 2011, p. 174014.

[130] U. Cvelbar, Z. Chen, M. K. Sunkara M. Mozetič, « Spontaneous growth of superstructure α-Fe_2O_3 nanowire and nanobelt arrays in reactive oxygen plasma », *Small,* vol. 4, 2008, p. 1610.

[131] U. Cvelbar, K. Ostrikov, M. Mozetič, « Reactive oxygen plasma-enabled synthesis of nanostructured CdO: tailoring nanostructures through plasma–surface interactions », *Nanotechnology,* vol. 19, 2008, p. 405605.

[132] U. Cvelbar, M. Mozetič, « Behaviour of oxygen atoms near the surface of nanostructured Nb_2O_5 », *Journal of Physics D: Applied Physics,* vol. 40, 2007, p. 2300.

[133] K. Ostrikov, I. Levchenko, U. Cvelbar, M. Sunkara, M. Mozetič, « From nucleation to nanowires: a single-step process in reactive plasmas », *Nanoscale,* vol. 2, 2010, p. 2012.

[134] Filipič and U. Cvelbar, « Copper oxide nanowires: a review of growth », *Nanotechnology,* vol. 23, 2012, p. 194001.

[135] Arnoult, T. Belmonte, F. Kosior, M. Dossot and 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,* vol. 44, 2011, p. 174022.

[136] U. Cvelbar, K. K. Ostrikov, « Deterministic surface growth of single-crystalline iron oxide nanostructures in nonequilibrium plasma », *Crystal Growth & Design,* Vol. 8, 2008, p.4347.

[137] U. Cvelbar, K. Ostrikov, I. Levchenko, M. Mozetic, M. K. Sunkara, « Control of morphology and nucleation density of iron oxide nanostructures by electric conditions on iron surfaces exposed to reactive oxygen plasmas », *Applied Physics Letters*, vol. 94, 2009, p. 211502.

[138] B. Russel, « Characterization of hematite nanowire arrays synthesized by atmospheric plasma », thèse du Master d'Ingénierie, Université de Louisville, Les Etats unis, 2011.

[139] U. Cvelbar, I. Levchenko, G. Filipic, M. Mozetic, K. Ostrikov, « Plasma control of morpho-dimensional selectivity of hematite Nanostructures », *Applied Physics Letters*, vol. 100, 2012, p. 243103

[140] A.Vesel, M. Balat-Pichelin, « Synthesis of iron-oxide nanowires using industrial-grade iron Substrates », *Vacuum*, vol. 100, 2014, p.71.

[141] D. Lee, Y.W. Choi, Y. S. Na, S. S. Choi, D. W. Park, J. Choi, « Fe_2O_3 nanopowders prepared by a thermal plasma process for water oxidation », *Materials Research Bulletin*, vol. 68, 2015, p. 221.

[142] G. Arnoult, T. Gries, G. Henrion, S. Migot, V. Fournée, T. Belmonte « Localized growth of silicon oxide nanowires by micro-afterglow oxidation », *Plasma Processes and Polymers,* vol. 9, 2012, p.1125.

[143] Altaweel, « Synthèse de nanostructures d'oxyde de cuivre par micro-post-décharge microondes à pression atmosphérique », Thèse de Doctorat, Université de Lorraine, Nancy, 2014.

[144] D. Kuete Saa, R.P. Cardoso, F. Kosior, A. Al Taweel, T. Gries, S. Laminsi, T. Belmonte, « Growth of ruthenium dioxide nanostructures by micro-afterglow oxidation at atmospheric pressure », *Surface & Coatings Technology*, vol. 255, 2014, p. 3.

[145] X. Iltis, « Aspects cinétiques et microstructuraux associés à l'oxydation du Zircaloy-4, entre 250 et 600°C, dans la post-décharge d'une décharge micro-ondes argon-oxygène en écoulement », Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy, 1992.

[146] M. Moisan, Z. Zakrzewski « Plasma sources based on the propagation of electromagnetic surface waves: A review », *Journal of Physics D: Applied Physics,* vol. 24, 1991, p. 1025.

[147] L. Delcroix, C. Maltos Ferreira, A. Ricard, « Atome et molécules métastables dans les gaz ionisés », Editions du CNRS, 1975.

[148] G. C. Fryburg « Enhanced oxidation of platinum in activated oxygen », *Journal of Chemical Physics,* vol. 24, 1956, p. 175.

[149] E. Rosner, H. D. Allendorf « Kinetics of high-temperature oxidation of molybdenum by dissociated oxygen », *Journal of Chemical Physics,* vol. 40, 1964, p. 3441.

[150] S. Moreau, M. Moisan, M. Tabrizian, J. Barbeau, J. Pelletier, A. Ricard, L. Yahia « Using the flowing afterglow of a plasma to inactivate *Bacillus subtilis* spores: Influence of the operating conditions », *Journal of Applied Physics,* vol. 88, 2000, p. 1166.

[151] T. Kitajima, T. Nakano T. Makabe, « Increased $O(^1D)$ metastable density in highly Ar-diluted oxygen plasmas », *Applied Physics Letters,* vol. 88, 2006, p. 091501.

[152] M. Mafra, T. Belmonte, F. Poncin-Epaillard, A. Maliska U. Cvelbar « Treatment of hexatriacontane by $Ar–O_2$ remote plasma: formation of the active species », *Plasma Processes and Polymers,* vol. 6, 2009, p. S198.

[153] Kutasi, V. Guerra, P. A Sá « Active species downstream of an $Ar–O_2$ surface-wave microwave discharge for biomedicine, surface treatment and nanostructuring », *Plasma Sources Science and Technology*, vol. 20, 2011, p. 035006.

[154] W. T. Rawlins, S. Lee, W. J. Kessler, S. J. Davis « Observations of gain on the I ($^2P_{1/2} \rightarrow {}^2P_{3/2}$) transition by energy transfer from $O_2(a^1\Delta_g)$ generated by a microwave discharge in a subsonic-flow reactor », *Applied Physics Letters,* vol. 86, 2005, p. 051105.

[155] A. Ionin, I. V. Kochetov, A. P. Napartovich, N. N. Yuryshev« Physics and engineering of singlet delta oxygen production in low-temperature plasma », *Journal of Physics D: Applied Physics,* vol. 40, 2007, p. R25.

[156] G. Bauville, B. Lacour, L. Magne, V. Puech, J. P. Boeuf, E. Munoz-Serrano, L.C. Pitchford « Singlet oxygen production in a microcathode sustained discharge », *Applied Physics Letters,* vol. 90, 2007, p. 031501.

[157] J. Santos Sousa, G. Bauville, B. Lacour, V. Puech, M. Touzeau L. Pitchford « $O_2(a^1\Delta_g)$ production at atmospheric pressure by microdischarge », *Applied Physics Letters,* vol. 93, 2008, p. 011502.

[158] Ricard, M. Gaillard, V. Monna, A. Vesel, M. Mozetič « Excited species in H_2, N_2, O_2 microwave flowing discharges and post-discharges », *Surface and Coatings Technology,* vol. 142–144, 2001, p. 333.

[159] Ricard, V. Monna, « Reactive molecular plasmas », *Plasma Sources Science and Technology,* vol. 11, 2002, p. A150.

[160] Ricard, V. Monna, M. Mozetič, « Production of O atoms in $Ar–O_2$ and $N_2–O_2$ microwave flowing post-discharges », *Surface and Coatings Technology,* vol. 174–175, 2003, p. 905.

[161] T. Czerwiec, J. Gavillet, T. Belmonte, H. Michel and A. Ricard, « Determination of O atom density in $Ar–O_2$ and $Ar–O_2–H_2$ flowing microwave discharges », *Surface and Coatings Technology,* vol. 98, 1998, p. 1411.

[162] Mozetič, A. Ricard, D. Babič, I. Poberaj, J. Levaton, V. Monna, U. Cvelbar, « Comparison of NO titration and fiber optics catalytic probes for determination of neutral

oxygen atom concentration in plasmas and postglows », *Journal of Vacuum Science and. Technology,* vol. A 21, 2003, p. 369–74.

[163] Mozetič, A. Vesel, U. Cvelbar, A. Ricard, « An iron catalytic probe for determination of the O-atom density in an Ar/O_2 afterglow », *Plasma Chemistry and Plasma Processing,* vol. 26, 2006, p. 103.

[164] K. Niemi, St. Reuter, L. Schaper, N. Knake, V. Schulz-von der Gathen, T. Gans « Diagnostics on an atmospheric pressure plasma jet », *Journal of physics: Conferences Series,* vol. 71, 2007, P. 012012.

[165] R. P. Cardoso, T. Belmonte, F. Kosior, G. Henrion, E. Tixhon « High-rate deposition by microwave RPECVD at atmospheric pressure », *Thin Solid Films,* vol. 519, 2011, P. 4177.

[166] J. Akikusa, Shahed U. M. Khan, « Photoresponse and AC impedance characterization of n-TiO_2 films during hydrogen and oxygen evolution reactions in an electrochemical cell », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 22, 1997, p. 875.

[167] Chung-Jen Tseng, Chih-HaoWanga, Kong-WeiCheng, « Photoelectrochemical performance of gallium-doped $AgInS_2$ photoelectrodes prepared by electrodeposition process », *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol. 96, 2012, p. 33.

[168] Z. Li, W. Luo, M. Zhang, J. Feng and Z. Zou, « Photoelectrochemical cells for solar hydrogen production: current state of promising photoelectrodes, methods to improve their properties, and outlook », *Energy & Environmental Science*, vol. 6, 2013, p. 347.

[169] L.Vayssieres, « On Solar Hydrogen and Nanotechnology », John Wiley & Sons (Asian), 2009.

[170] Z. Chen and T. F. Jaramillo, « Accelerating materials development for photoelectrochemical hydrogen production: Standards for methods, definitions, and reporting protocols », *Journal of Materials Research*, vol. 25, 2010, p. 3.

Chap 2 :
Techniques expérimentales

II.1. Introduction

Notre travail a principalement consisté à synthétiser des nano-objets d'oxydes métalliques et à contrôler leur croissance. Ces oxydes métalliques peuvent être utilisés dans de nombreuses applications et plus particulièrement pour la photolyse de l'eau.

L'élaboration des nanostructures d'oxydes métalliques peut être effectuée par différentes méthodes dont la plus simple est l'oxydation thermique. Dans le cadre de cette thèse nous avons choisi d'utiliser des plasmas micro-ondes en post-décharge qui permettent un traitement direct de l'échantillon métallique à température modérée (de ~ 200 à ~ 450°C), avec une cinétique rapide (quelques minutes) comparée à l'oxydation thermique. Ces conditions conduisent à la croissance spontanée de nanostructures de morphologies variées pendant le traitement.

Nous présentons dans ce chapitre, les dispositifs expérimentaux auxquels nous avons eu recours pour l'élaboration de ces nanostructures d'oxydes métalliques, ainsi que les méthodes de caractérisation utilisées.

II.2. Préparation des échantillons

Les échantillons utilisés sont des films minces métalliques déposés par pulvérisation magnétron sur des substrats de silice fondue (surface ~ 1×1 cm^2 et épaisseur : 600 µm). Différents types de films ont été préparés au cours de cette étude : des couches minces de fer pur et des mélanges fer-cuivre et cuivre-zinc sous forme d'alliages ou de multicouches.

Le réacteur dans lequel sont réalisés les dépôts est présenté figure II.1. La chambre de pulvérisation est équipée de trois magnétrons reliés à des générateurs de courant DC. Les magnétrons sont inclinés de 30° par rapport à la verticale. Ils sont disposés de telle sorte que le maximum d'émission de vapeur métallique se situe au centre du porte-échantillon. Celui-ci présente diverses fonctionnalités, telles que la rotation et la translation (verticale) du porte-substrat, un four de recuit et la possibilité de polariser l'échantillon en radio-fréquence (RF). La distance entre les cibles et le porte-échantillon est fixée à 10 cm dans cette étude. La pression minimale atteinte dans la chambre est de 8×10^{-8} mbar.

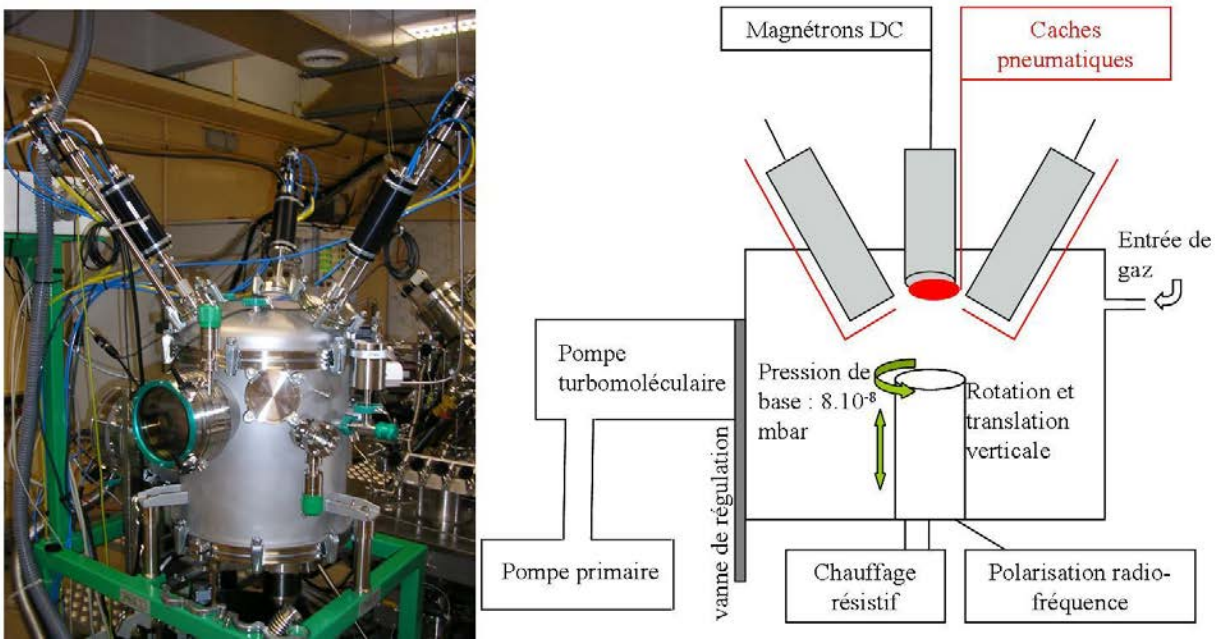


Figure II.1 : *Réacteur de pulvérisation magnétron.*

Le substrat de silice fondue est installé dans la chambre de pulvérisation après avoir été nettoyé à l'éthanol. Avant d'introduire le mélange gazeux, la chambre est pompée environ 90 min et lorsqu'une pression de l'ordre de 10^{-6} mbar est atteinte, un flux de gaz (14 Nccm) composé de 90% d'Ar et de 10% d'H_2 est introduit. La pression de travail est régulée à $5{,}8\times10^{-3}$ mbar grâce à une vanne tiroir. Avant l'étape de dépôt, un nettoyage des cibles est réalisé pour supprimer les couches de contaminants et/ou d'oxydes formées lorsque le réacteur était ouvert. Pour cela, on initie un plasma entre la cible et son obturateur, pendant 5 min à 80 W DC. Les cibles utilisées sont en cuivre, fer et zinc et présentent des puretés respectives de 99,95%, 99,5% et 99,99%. En raison des propriétés ferromagnétiques du fer qui peuvent absorber le flux magnétique provenant de l'ensemble d'aimants de la source, une cible mince de fer d'épaisseur 0,25 mm a été utilisée. La réduction de l'épaisseur de la cible provoque sa saturation permettant au champ magnétique de pénétrer [1]. Durant le dépôt, le porte-échantillon est animé d'un mouvement de rotation à 26 tours/minute pour assurer l'homogénéité du film. Pour déterminer les vitesses de dépôt, l'épaisseur des films a été mesurée par microscopie électronique à balayage en section transversale après clivage de l'échantillon. Nous avons vérifié que les variations d'épaisseur sur les échantillons sont négligeables du fait de leur petite taille et de la mise en rotation du substrat pendant le dépôt.

La présence de trois cibles a permis de déposer des structures multicouches ou des alliages. Ainsi, plusieurs configurations de Fe-Cu et Cu-Zn ont été déposées : des configurations en mélanges de différentes compositions de Fe ou de Zn dans le cuivre et des configurations en bicouches de Fe ou de Zn sur le cuivre et inversement. Les vitesses des dépôts de chaque métal ont été étudiées en mesurant les épaisseurs des couches déposées pendant 10 minutes en fonctions de la puissance DC. Ces vitesses sont illustrées par les courbes de la figure II.2. Comme les vitesses de dépôt diffèrent d'un métal à un autre, les puissances DC appliquées sur les cibles sont ajustées sur chaque cible en fonction des compositions et des épaisseurs visées. Pour déposer des multicouches, il suffit de fixer la valeur de la puissance (typiquement 80 W)

et d'ajuster les durées des dépôts pour contrôler les épaisseurs de couches. Pour les alliages, comme la durée de dépôt est un paramètre commun pour les deux métaux, le paramètre le plus simple à modifier est la puissance (voir figure II.2).

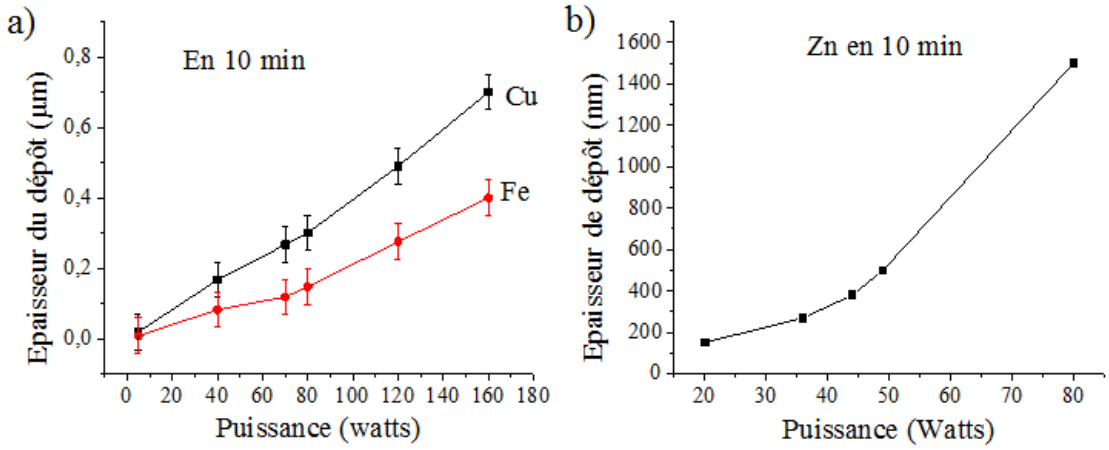


Figure II.2 : *Epaisseurs des couches métalliques déposées par PVD en fonction de la puissance DC pour des durées de dépôts de 10 minutes. a) fer et cuivre, b) zinc.*

La figure II.3 présente les images MEB obtenues en vue de dessus et en coupe transverse pour différentes types de configurations : en mélanges (figures II.3a et b) et en bicouches (figure II.3c). Des différences importantes en termes de puissance peuvent modifier la morphologie des dépôts : dans les figures II.3a et b la même puissance (40 W) a été utilisée pour le cuivre dans les deux cas, tandis que la puissance sur la cible de fer est 70 W pour (a) et 140 W pour (b).

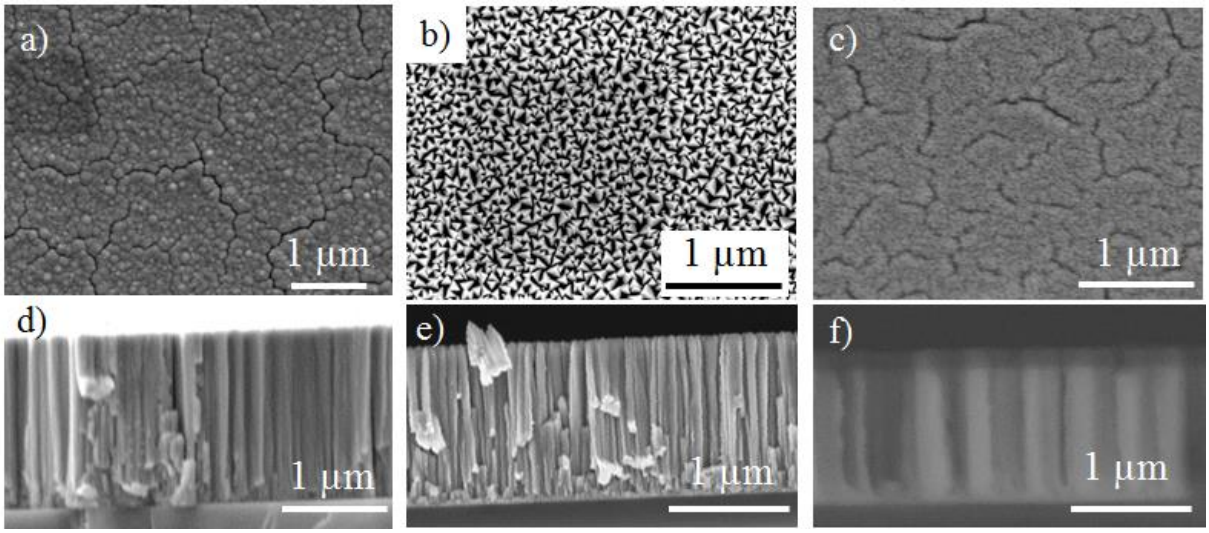


Figure II.3 : *Images MEB vues de dessus et en coupe transverse de couches obtenues par PVD sur un substrat de silice fondue. a et d) mélange 34% Fe - 66% Cu, b et e) mélange 54% Fe - 46% Cu, c et f) bicouche : 150 nm de Fe sur 1150 nm de Cu (l'acquisition de l'image transverse est effectuée en mode BSE).*

II.3. Oxydation par micro-post-décharge à pression atmosphérique

II.3.1- Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental est présenté figure II.4. Le générateur micro-ondes apporte l'énergie nécessaire à l'entretien du plasma qui se crée au centre de la cavité. Le flux de gaz passe par un orifice de sortie d'un diamètre de 600 µm. Un jet de post-décharge en résulte dont la forme dépend du débit total. La température de la post-décharge est largement conditionnée par la puissance injectée et par le débit d'oxygène, et ce de manière couplée.

Un réacteur plasma en cavité résonnante fonctionne de la façon suivante : une onde stationnaire micro-ondes est créée au sein de la cavité dont les dimensions ont été définies de manière à ce que la résonance soit atteinte, et que l'on obtienne ainsi une amplification du champ électrique. Grâce à un système d'accord d'impédance, le champ électrique est maximal au centre de la cavité. Un tube à décharge dans lequel s'écoulent les gaz est placé dans la cavité pour éviter l'entrée d'air. Le champ électrique va accroître l'énergie cinétique des électrons libres du gaz. Quand cette dernière sera suffisamment élevée, les électrons pourront exciter et ioniser le gaz et former ainsi un plasma. Dans le cadre de cette thèse, nous avons utilisé une cavité résonnante parallélépipédique, de dimensions 85×70×43 mm^3. L'alimentation micro-ondes se fait via un câble coaxial sur l'une des faces de la cavité. Pour assurer l'adaptation d'impédance et minimiser la puissance réfléchie, deux cylindres en Teflon® sont montés perpendiculairement à l'arrivée des micro-ondes. Pour éviter une trop haute élévation de température de la cavité, qui engendrerait des variations de ses dimensions et donc une variation de l'accord, la cavité est refroidie par une circulation d'eau dans des tubes en cuivre soudés sur les parois extérieures. Le générateur de type GMP 03 KE, fourni par SAIREM, délivre dans les conditions d'utilisation courantes de l'étude, une puissance de 70 à 120 W et ceci à une fréquence de 2,45 GHz.

Le tube à décharge en silice fondue, d'un diamètre extérieur de 30 mm et intérieur de 27 mm, traverse, de part en part, la cavité. L'extraction d'une post-décharge est rendue possible en perçant un orifice sur une plaque de cuivre, collée sur un des côtés du tube à décharge (figure II.4). La taille du trou, percé mécaniquement, est de 600 µm. Le flux gazeux sort par ce trou et forme une post-décharge à l'extérieur. Cette post-décharge ne contient que des espèces neutres. L'absence d'espèces ionisées a été vérifiée en polarisant un substrat métallique dont le déplacement n'affecte pas la position de la post-décharge. Les débits gazeux d'argon et d'oxygène sont contrôlés par deux débitmètres massiques. Le plasma est amorcé en utilisant une bobine de Ruhmkorff.

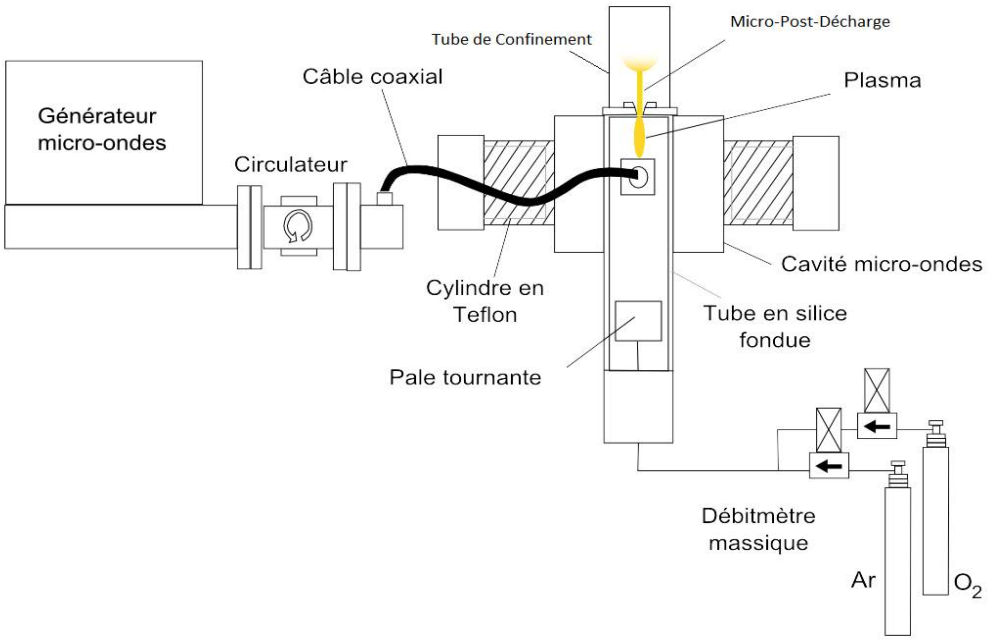


Figure II.4 : *Schéma du dispositif expérimental.*

Dans ce dispositif expérimental, le centrage du plasma est très important, car s'il se rapproche des parois, il peut entraîner un échauffement localisé du tube de silice fondue. Cette zone devient alors un point chaud sur lequel le plasma va venir s'attacher, entraînant la dégradation du tube généralement caractérisée par une forte émission de sodium et une éventuelle fusion. Pour éviter ce scénario, nous plaçons une pale mise en rotation à l'aide d'un moteur à courant continu 1,5V-4,5V, pouvant atteindre 7200 tours min^{-1}. La vitesse de rotation de la pale est contrôlée par la tension appliquée au moteur. Cette pale permet d'ajouter au flux gazeux une composante azimutale qui conduit à forcer la position du plasma sur l'axe du tube à décharge. Il s'avère toutefois que si le plasma est accroché au trou, il n'est pas nécessaire d'utiliser la pale, la décharge restant alors centrée dans le tube. Il est donc possible de s'affranchir de la pale sous réserve de respecter cette condition.

Ce dispositif a été conçu au sein de notre laboratoire. Ses propriétés ont été largement étudiées dans le cadre des travaux de thèse de Grégory Arnoult [2-4].

Conditions expérimentales

Le dispositif expérimental consiste à utiliser la post-décharge d'un plasma micro-ondes (Argon – Oxygène), de taille submillimétrique, créée à partir d'un micro-trou percé dans la cavité résonnante (diamètre 600 µm). Les débits d'argon et d'oxygène sont ajustés pour avoir une teneur de 10 vol.% en oxygène dans le mélange plasmagène, le débit gazeux total étant fixé à 275 Nccm. Dans cette étude, la puissance délivrée par le générateur micro-ondes est de 100 W. La distance entre la buse et la surface de l'échantillon est fixée à 3 mm. Les paramètres expérimentaux ont été fixés à ces valeurs car ils constituent des conditions optimales pour la croissance de nanostructures dans le cas du cuivre pur [5] et du fer pur (Annexe 2). Le traitement est réalisé par exposition directe de l'échantillon à la post-décharge à pression atmosphérique. Les échantillons sont placés sous le jet de post-décharge pendant

des durées de traitement de 2 heures. L'objectif est d'utiliser la forme et la distribution en température particulières de cette post-décharge et de profiter du rôle de l'oxygène atomique dans la post-décharge pour obtenir des nanostructures d'oxydes de morphologies contrôlées avec une grande reproductibilité. Le schéma et la photographie d'un échantillon en cours de traitement sont présentés figure II.5.

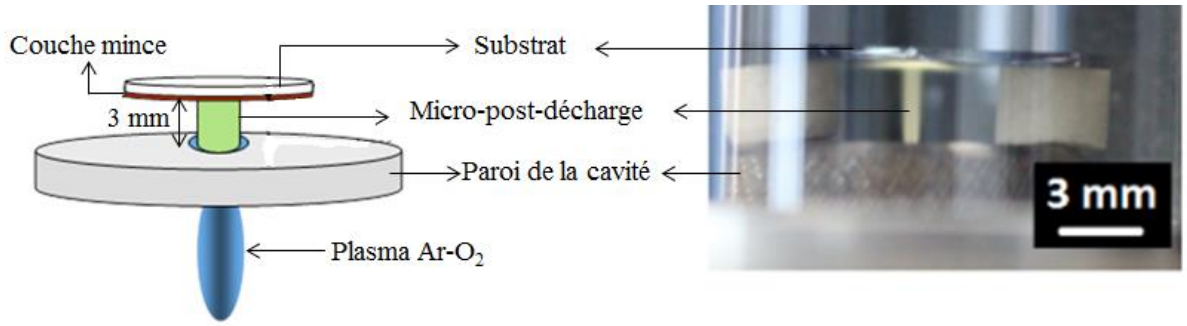


Figure II.5 : *Disposition du porte-échantillon et photographie d'un échantillon en cours de traitement.*

II.3.2.Estimation de la température de surface de l'échantillon durant le traitement par la MPD.

Un aspect essentiel des traitements par micro-post-décharge réside dans la distribution de température à la surface des échantillons [6,7]. La température de la micro-post-décharge est estimée à partir du spectre rotationnel du radical OH ($A^2\Sigma^+$; $v' = 0 – X^2\Pi$; $v'' = 0$) enregistré à 306,4 nm par spectroscopie d'émission optique avec une caméra iCCD (intensified charge coupled device) [3]. L'eau, à l'origine des radicaux OH, est une contamination due à l'atmosphère ambiante et aux impuretés présentes dans les gaz utilisés. La température rotationnelle d'une molécule est couramment utilisée pour estimer la température d'un gaz. A la pression atmosphérique, le nombre de collisions entre les molécules est suffisamment important pour que la température du gaz et la température rotationnelle soient en équilibre [8-10]. Dans les conditions expérimentales utilisées dans cette étude, la température rotationnelle à la sortie de la buse est de 1130 ± 50°C [3]. La température de la micro-post-décharge reste constante à l'intérieur du jet, c'est-à-dire entre 0 et 1 mm radialement, puis subit une chute rapide d'environ 180°C dans la zone en bordure de jet sur 200 µm [2].

La distance buse-échantillon étant très réduite (3 mm), il s'avère impossible de déterminer à l'aide d'une caméra infrarouge, la température de la surface en contact direct avec la post-décharge. Pour pallier ce souci, la température a été mesurée expérimentalement sur la face arrière qui est accessible à la mesure. Un modèle de transfert de chaleur est alors nécessaire pour estimer l'évolution de la température de la surface en contact avec la post-décharge. Ce modèle est basé sur la résolution de l'équation de la chaleur (équation II.1) dans l'empilement film/substrat à l'aide du logiciel de calcul Comsol Multiphysics.

$$\frac{\partial \rho C_p T}{\partial t} + \nabla.\left(-\lambda \vec{\nabla} T\right) = 0 \qquad \text{(II.1)}$$

où ρ est la densité du matériau, C_p est la chaleur spécifique, λ est la conductivité thermique et T la température du système. Une description complète du modèle est reportée dans des travaux antérieurs [4, 11].

La première étape consiste à déterminer l'émissivité du substrat non revêtu. L'émissivité de la surface lisse d'un échantillon de silice fondue transparent est déterminée à des longueurs d'onde comprises entre 7,5 et 13 µm dans l'intervalle [25-600°C] à l'aide d'une platine chauffante Linkam THMS600. Bien que l'émissivité varie généralement fortement suivant la gamme de longueurs d'onde [12], une émissivité $\varepsilon \approx 0{,}69$ a été obtenue sur tout le domaine spectral sondé. Cette valeur est en parfait accord avec les données de la littérature [12].

Les mesures par caméra infrarouge sur la face arrière de l'échantillon ont été réalisées avec une caméra d'imagerie thermique FLIRA-300. Aucune variation significative de température n'est observée avec la présence d'une couche de Fe-Cu d'une épaisseur de 900 nm à la surface du substrat, et ce quelle que soit la composition de la couche. Le gradient de température mesuré le long de la surface de la face arrière de l'échantillon est reporté sur la figure II.6b. Le régime stationnaire est atteint après environ cinq minutes. La température maximale de la face arrière de l'échantillon est légèrement inférieure à 450°C. Les résultats de la modélisation effectuée dans le cadre de la thèse de Duclair Kuete Saa [11] montrent que la température de la face avant n'est que très légèrement supérieure (moins de 4°C) à celle de la face arrière. Ainsi, nous pouvons considérer, en première approximation, que la température de la face avant est la même que la température de la face arrière pour une position radiale identique.

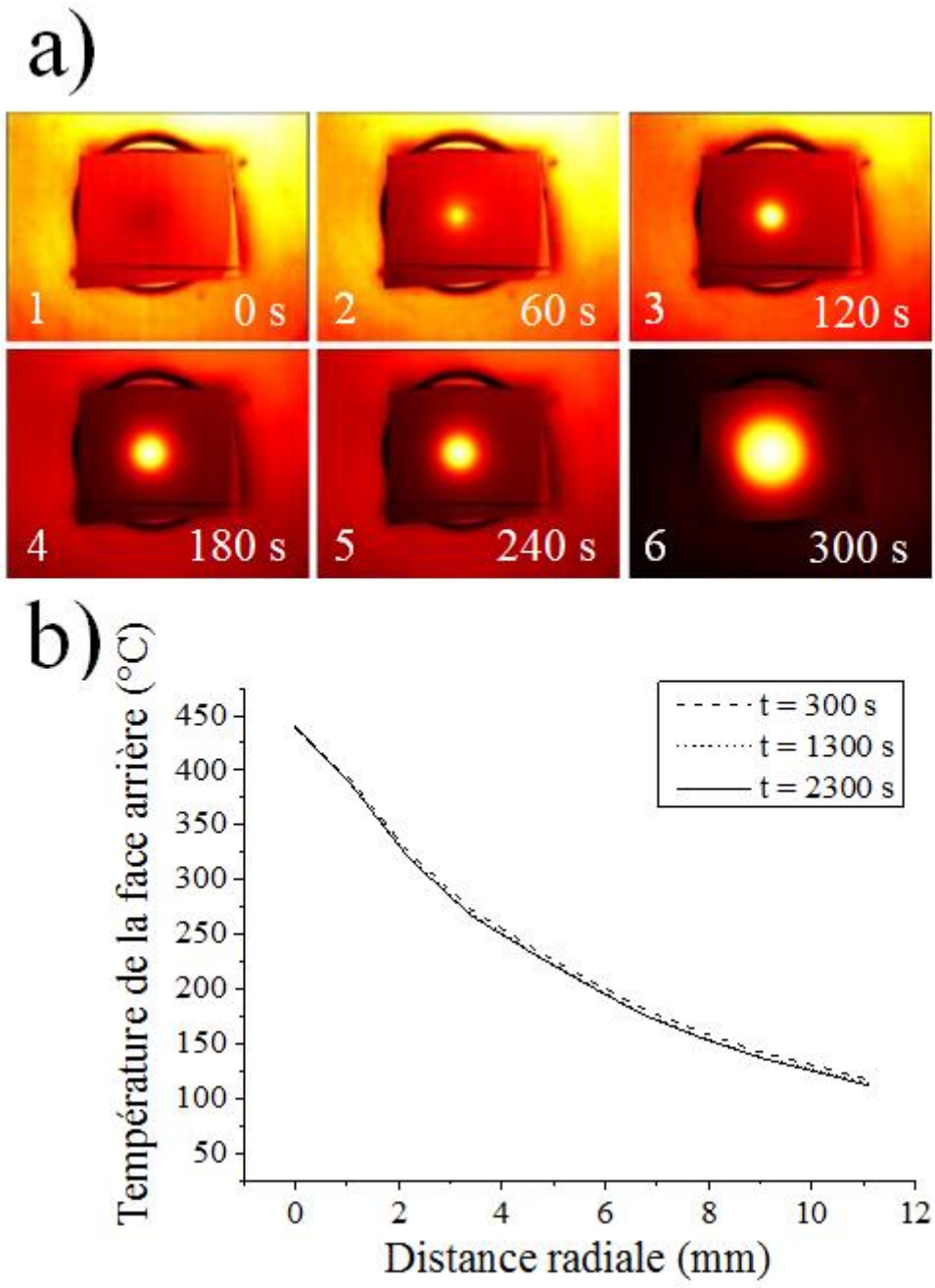


Figure II.6 : *a) Images de la face arrière de l'échantillon, enregistrées par caméra infrarouge durant le traitement, pour des temps d'exposition à la post-décharge croissants de 1 à 6. b) Température de la face arrière de l'échantillon en fonction de la distance radiale. La température se stabilise après ~300 s. Cas d'un substrat de silice fondue recouvert d'une couche de Fe-Cu d'une épaisseur de 900 nm.*

II.4. Oxydation par un flux de post-décharge à pression et température contrôlées

L'oxydation des couches minces par flux de post-décharge à pression et température contrôlées est effectuée dans le dispositif expérimental représenté figure II.7. Le plasma est initié dans un tube en silice fondue de diamètre interne 5 mm qui traverse un guide d'onde

alimenté par un générateur micro-ondes. Cette cavité est refroidie par une circulation d'eau. Un flux de post-décharge est généré à l'extrémité de ce tube et se propage dans un second tube de diamètre interne 28 cm. Un four tubulaire est disposé autour de ce tube pour contrôler la température des échantillons lors du traitement. Les échantillons sont placés dans ce second tube au centre du four. La pression dans le réacteur est contrôlée par une vanne en amont d'une pompe primaire. La pression dans le réacteur est fixée respectivement à 10 Pa avant traitement (vide résiduel) et à 200 Pa durant l'oxydation. Les post-décharges permettent généralement des traitements homogènes sur des surfaces relativement importantes (quelques cm^2).

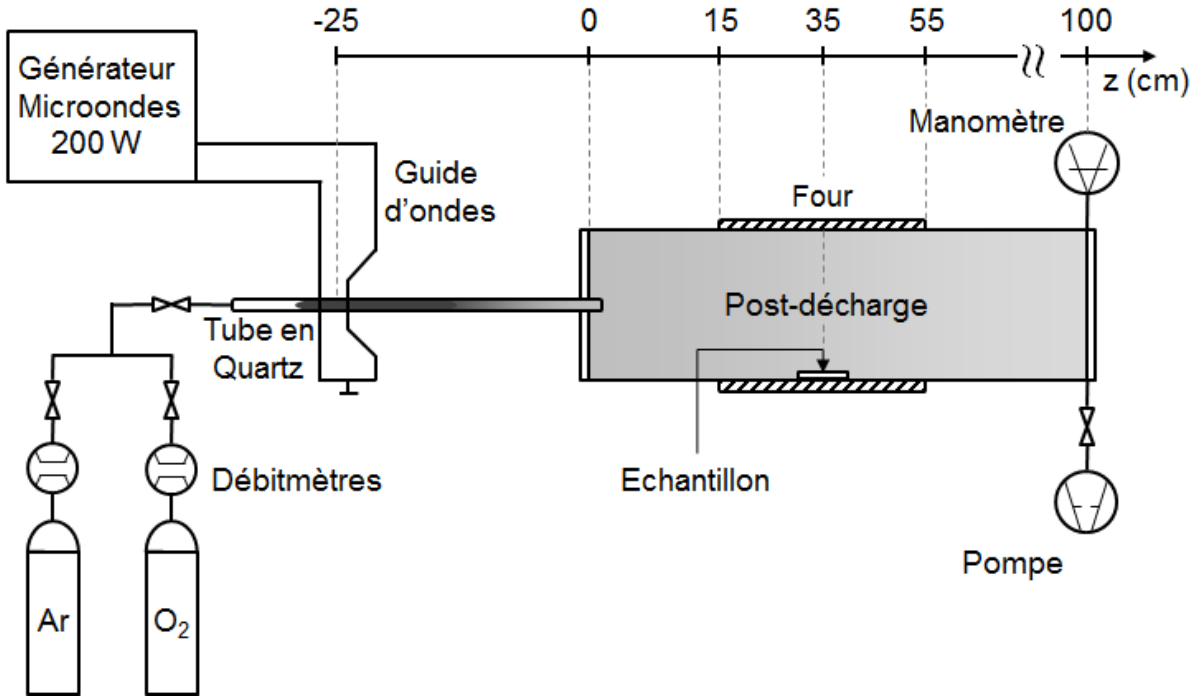


Figure II.7 : *Schéma du dispositif d'oxydation par flux de post-décharge.*

Avant d'amorcer le plasma, les échantillons sont chauffés sous un flux de 550 Nccm d'argon. Lorsque la température de consigne est atteinte (rampe 15°C/min), le plasma micro-ondes (2,45 GHz) est amorcé en argon pur, à une puissance de 200 W. Le traitement commence (t = 0) lorsque le plasma est allumé et que l'injection du gaz réactif est activé (11 Nccm d'O_2 - 550 Nccm d'Ar). Les échantillons sont placés dans le second tube en silice fondue, en aval du plasma, à une distance de 60 cm de la sortie du guide d'onde. Dans cette région éloignée du plasma, seules des espèces neutres (excitées ou non) sont présentes : il n'y a ni électrons ni ions. Cependant, cette post-décharge lointaine reste un milieu très oxydant puisqu'elle contient des concentrations d'atomes d'oxygène de quelques 10^{14} cm^{-3} et une concentration élevée de molécules d'oxygène excité comme O_2 ($a^1\Delta g$) et dans une moindre mesure O_2 ($b^1\Sigma g^+$) [13,14].

A la fin du traitement, le procédé est toujours arrêté de la même manière : la puissance micro-ondes et l'injection de gaz sont stoppées simultanément. Ensuite, le dispositif de chauffage est

arrêté et la température évolue librement jusqu'à la température ambiante sous pression réduite.

II.5. Caractérisation des échantillons

La caractérisation des nanostructures synthétisées est réalisée par microscopie électronique à balayage (MEB), microscopie électronique en transmission (MET), diffraction des rayons X (DRX), spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS), spectroscopie de photoélectrons X (XPS) et spectroscopie de photoluminescence (PL).

II.5.1. Microscopie électronique à balayage ou MEB

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique d'observation et d'analyse. Elle permet d'obtenir des images de la surface de pratiquement tous les matériaux solides. Son principe est le suivant : dans une enceinte sous vide, un faisceau d'électrons mono-énergétique est envoyé sur la surface. Le faisceau d'électrons balayant la surface, interagit avec la matière et va émettre différents types d'électrons (rétrodiffusés, secondaires, Auger) et des rayons X. Différents détecteurs (décrits ci-dessous) vont ensuite les analyser pour reconstruire l'image.

Les caractérisations morphologiques des nanostructures ont été réalisées par microscopie électronique à balayage, à l'aide d'un appareil de marque Philips FEI XL 30 FEG (« Field Emission Gun »). Ce microscope est disponible à l'Institut Jean Lamour au sein du Centre de Compétences MEM (Microscopies Electroniques et Microsondes) sous la responsabilité de Sandrine Mathieu. Il est équipé de différents types de détecteurs :

- Détecteur de type SE pour Secondary Electron (microscopie en électrons secondaires, contraste topographique).

- Détecteur de type BSE pour Back-Scattered Electrons (microscopie en électrons rétrodiffusés, contraste chimique).

- Détecteur de type EDS pour Energy Dispersive spectrometry (spectrométrie des photons X, analyse quantitative de la composition chimique).

- Détecteur de type TLD pour Through-the-Lens Detector. Avec ce détecteur, il est possible d'utiliser un mode imagerie à haute-résolution et ainsi atteindre des grandissements typiquement compris entre ×100000 et ×200000.

Dans certains cas, il est nécessaire de déposer un film d'or sur la surface des échantillons à observer pour augmenter la conductivité électrique.

II.5.2. Microscopie électronique en transmission ou MET

La microscopie électronique en transmission a été utilisée pour obtenir des informations structurales et morphologiques. Cette technique permet d'étudier des objets à l'échelle atomique. Un microscope de marque Philips CM200 a été utilisé. Dans notre étude, la microscopie électronique en transmission sera utilisée principalement pour acquérir des micrographies en champ clair (morphologie), des clichés de diffraction (structure cristalline) et des spectres (EDS) par dispersion d'énergie (analyse de composition). Des micrographies

en haute résolution ont par ailleurs été obtenues à l'aide d'un microscope JEOL ARM 200F Cold FEG. Ce TEM permet de réaliser des images en haute résolution dans les 2 modes TEM et STEM (Scanning TEM). Le module STEM est équipé d'un détecteur HAADF (High Angle Annular Dark Field) sensible au contraste chimique et d'un détecteur ABF (Annular Bright Field) sensible aux éléments légers. Il est aussi équipé par deux spectromètres de type EDS et EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy) et d'un filtre en énergie permettant de réaliser de l'imagerie filtrée en énergie (EFTEM). Les images haute résolution ont été réalisées à partir d'images en fond clair à haute résolution, également appelées images en franges de réseau. L'interférence entre le faisceau transmis et un faisceau diffracté par une famille de plans {h,k,l} fournit alors des franges qui reproduisent, en direction et en espacement, une projection quasi-orthogonale sur le plan d'observation de la famille de plans {h,k,l}. Des FFT (Fast Fourier Transform) ont été également effectuées à partir des micrographies en haute résolution pour déterminer la structure cristallographique des nanostructures élaborées. Les FFT reconstruisent par calcul de transformé de fourrier rapide le réseau cristallin dans l'espace réciproque. L'analyse des FFT permet d'indexer les plans réticulaires et de mesurer les distances entres eux. Des IFFT (inverse FFT) ont été, parfois, effectuées pour mettre en évidence les plans réticulaires d'une manière plus claire. Ces deux microscopes sont disponibles à l'Institut Jean Lamour au sein du centre de compétences MEM sous la responsabilité de Sylvie Migot-Choux et Jaafar Ghanbaja respectivement. Les échantillons sont préparés par deux méthodes :

- Microclivage : la surface à analyser est rayée à l'aide d'une pointe diamant puis la matière est transférée sur une grille TEM en nickel. Cette technique de préparation, simple à mettre en œuvre, est adaptée à cette étude étant donnée la morphologie des nano-objets synthétisés à la surface des échantillons.

- Lame mince : des lames minces d'environ 50 nm d'épaisseur sont réalisées à partir de nos échantillons en utilisant un MEB / FIB (Focused Ions Beam) Helios Nanolab 600i équipé d'une colonne électronique avec un canon à émission de champ (FEG), d'une colonne ionique (galium), de trois injecteurs de gaz permettant de déposer respectivement du platine, du carbone ou du tungstène, d'une platine piézoélectrique motorisée, de détecteurs d'électrons secondaires et d'électrons rétrodiffusés et d'un détecteur d'ions secondaires. Ce microscope est disponible à l'Institut Jean Lamour au sein du centre de compétences MEM sous la responsabilité de Sylvie Migot-Choux.

II.5.3. Diffraction des rayons X ou DRX

Le principe de la diffraction des rayons X par un réseau cristallin est basé sur la loi de Bragg. Les propriétés structurales des films après traitements ont été déterminées par diffraction des rayons X. Les diffractogrammes des échantillons ont été réalisés sur 2 types d'appareils :

- Un diffractomètre en configuration de type Bragg-Brentano (Bruker D8 Advance). Cet appareil est équipé d'un monochromateur de Ge (111) et utilise la longueur d'onde $K_{\alpha 1}$ du cuivre (λ = 1,54056 Å).

- Un diffractomètre muni d'un berceau d'Euler en configuration 4 cercles (Bruker D8 Discover). Cette géométrie est principalement dédiée aux études de contraintes et de textures.

Cet appareil utilise la longueur d'onde $K_{\alpha 1}$ du cobalt (λ = 1,79026 Å). Des collimateurs de petits diamètres (500 ou 300 µm) permettent également des mesures ponctuelles sur l'échantillon. Ces deux dispositifs sont disponibles au sein du centre de compétences X-Gamma de l'IJL sous la responsabilité de Pascal Boulet.

II.5.4. Spectrométrie de masse des ions secondaires ou SIMS

La Spectrométrie de Masse des Ions Secondaires (SIMS) est une technique d'analyse physico-chimique de surface qui est basée sur la détection des ions secondaires produits sous l'effet d'un bombardement d'ions primaires incidents. La composition des échantillons après oxydation a été déterminée par cette technique. Les mesures ont été réalisées par un appareil CAMECA IMS 7F disponible au sein de l'IJL au sein du centre de compétences MEM sous la responsabilité de Denis Mangin. Un faisceau d'ions primaires de césium (Cs^+) de 5 keV permet de pulvériser une surface donnée de l'échantillon en fonction du temps, une partie de cette matière pulvérisée étant ionisée. Ces ions secondaires sont alors accélérés vers un spectromètre de masse et analysés. Ces mesures permettent ainsi d'estimer les profils en profondeur des éléments présents dans les échantillons. Dans cette étude, la surface analysée est de 100×100 μm^2.

II.5.5. Spectrométrie de photoélectrons X ou XPS

La spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (XPS pour X-ray Photoelectrons Spectroscopy) est une technique d'analyse de surface non destructive, ayant une profondeur d'analyse comprise entre 0,5 et 10 nm. Le principe de la spectrométrie XPS est basé sur la mesure de l'énergie cinétique (Ec) des électrons émis (photoélectrons) par un échantillon irradié par un faisceau de photons X (hν) (figure II.8). Les électrons émis sont collectés et discriminés en fonction de leur énergie cinétique. Ils appartiennent à des niveaux de cœur et sont éjectés avec une énergie cinétique égale à la différence entre l'énergie incidente hν et l'énergie de liaison E_l. L'énergie de liaison est caractéristique du niveau électronique dont est issu le photoélectron et donc de la nature de l'atome et de son environnement chimique. L'énergie hν se décompose alors en deux termes (équation II.2) :

$$h\nu = E_c + E_l \qquad \text{(II.2)}$$

où hν est l'énergie du faisceau excitateur (connue), E_c l'énergie cinétique mesurée et E_l l'énergie de liaison du photoélectron par rapport à un niveau de Fermi (déterminé).

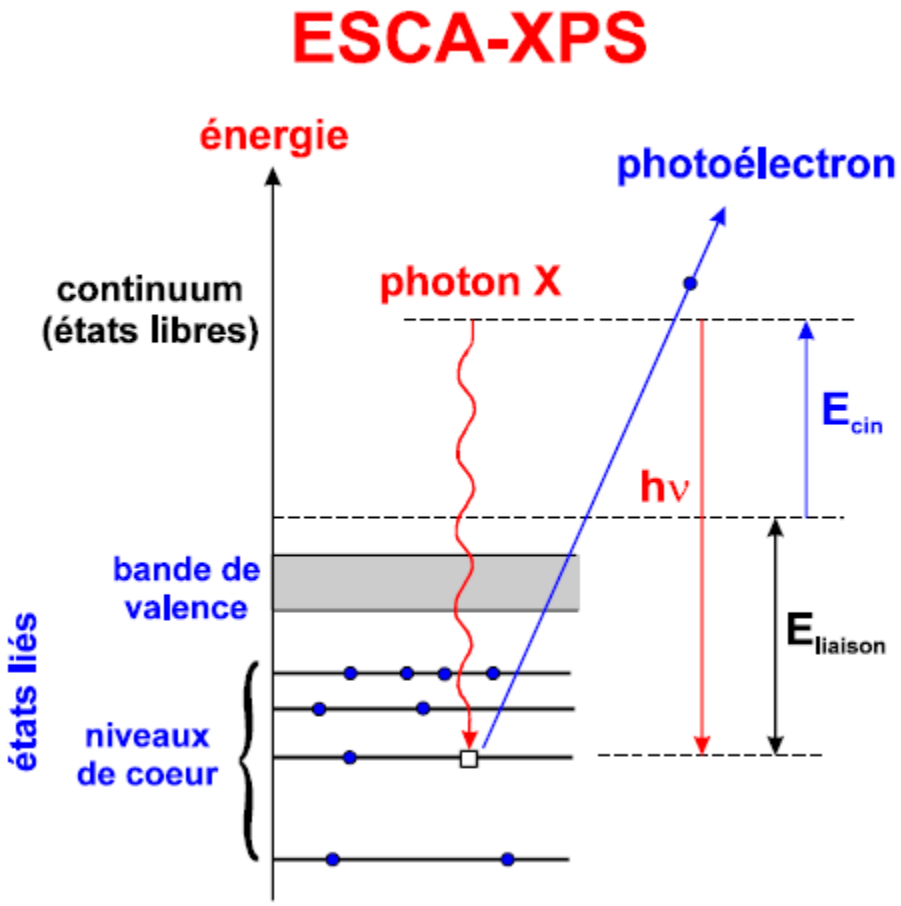


Figure II.8 : *Niveaux d'énergie impliqués dans les transitions donnant lieu aux photoélectrons mesurés par XPS.*

Cette technique permet l'identification des éléments chimiques, leur quantification (méthode semi-quantitative) et la détermination de la nature des liaisons formées ainsi que de leurs pourcentages relatifs.

Les analyses XPS des métastructures élaborées ont été réalisées par microscopie à balayage des photoélectrons (SPEM pour Scaning photoelectron microscope) sur la ligne *ESCA microscopy beamline* du synchrotron *Elettra* de Trieste en Italie. Le SPEM utilise un faisceau incident de RX d'une énergie de 648,5 eV. En utilisant un disque à zone plate, ce faisceau est focalisé sur l'échantillon (diamètre d'environ 130-150 nm). La surface de l'échantillon est alors balayée par ce faisceau ponctuel. Les pics de Cu et de Fe présentant les sections efficaces les plus élevées (Cu 2p et Fe 2p) ne sont pas accessibles avec une telle énergie des photons, mais les signaux de Cu 3p et de Fe 3p peuvent être mesurés. Le SPEM dispose de deux modes de fonctionnement : par spectroscopie des photoélectrons par microsonde et par imagerie spectro-microscopique. Le mode par microsonde est identique à la spectrométrie XPS conventionnelle, c'est-à-dire que les courbes de distribution en énergie sont mesurées à partir d'une zone sélectionnée éclairée par le faisceau focalisé avec une résolution spectrale de 0,2 eV. Le mode imagerie cartographie la distribution de surface des éléments en collectant les photoélectrons émis dans une gamme d'énergie sélectionnée pendant le balayage de l'échantillon par le faisceau incident focalisé [15,16].

II.5.6. Spectrométrie de photoluminescence

Le principe de la spectroscopie de PL est d'étudier l'émission de photons d'un échantillon après excitation grâce à une radiation. La spectroscopie de photoluminescence continue (c'est-à-dire non résolue en temps) est une technique permettant de caractériser les centres optiquement actifs dans un matériau.

La Figure 2-9 illustre son principe de fonctionnement : un film mince, caractérisé par une densité N de centres optiquement actifs et une section efficace d'absorption σ, est excité avec un flux continu de photons φ de longueur d'onde λexc. Les centres optiquement actifs sont excités puis se désexcitent avec un temps caractéristique τ en émettant des photons de longueur d'onde λ. L'intensité de la lumière émise par l'échantillon est alors collectée grâce à un système de détection de photons. En PL continue, l'intensité de photoluminescence est mesurée en fonction de la longueur d'onde des photons émis. La puissance de la source excitatrice est également un paramètre ajustable de l'expérience.

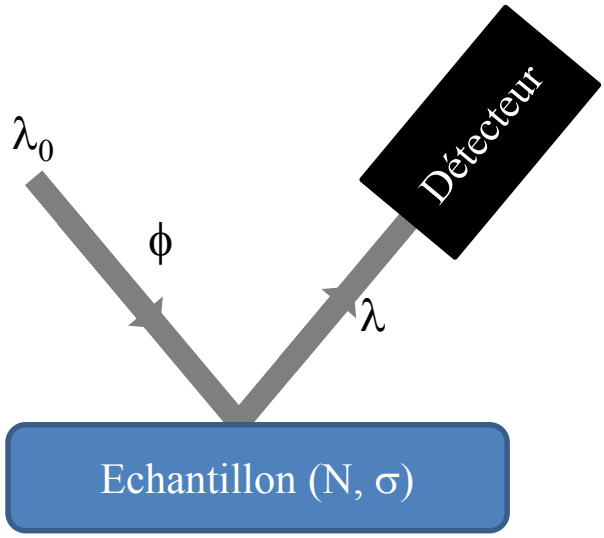


Figure II.9 : Schéma général du fonctionnement de la spectroscopie de photoluminescence.

Références

[1] R. Nouar, « Etude et réalisation de couches minces à caractère magnétique par pulvérisation cathodique magnétron. Application pour des capteurs de type GMI », Thèse de Doctorat, Université de Technologie de Belfort-Montbéliard, Franche-Comté, 2009.

[2] G. Arnoult « Microplasma micro-ondes en cavité résonnante à la pression atmosphérique : caractérisation et application à la nanostructuration de surface », Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy, 2011.

[3] G. Arnoult, R.P. Cardoso, T. Belmonte, G. Henrion, « Flow transition in a small scale microwave plasma jet at atmospheric pressure », *Applied Physics Letters*, vol. 93, 2008, p. 191507.

[4] G. Arnoult, T. Belmonte, F. Kosior, M. Dossot and 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,* vol. 44, 2011, p. 174022.

[5] A. Altaweel, « Synthèse de nanostructures d'oxyde de cuivre par micro-post-décharge microondes à pression atmosphérique », Thèse de Doctorat, Université de Lorraine, Nancy, 2014.

[6] A. Altaweel, G. Filipič, T. Gries, T. Belmonte, « Controlled growth of copper oxide nanostructures by atmospheric pressure micro-afterglow », *Journal of Crystal Growth*, vol. 407, 2014, p. 17.

[7] D. Kuete Saa, R.P. Cardoso, F. Kosior, A. Altaweel, T. Gries, S. Laminsi, T. Belmonte, « Growth of ruthenium dioxide nanostructures by micro-afterglow oxidation at atmospheric pressure », *Surface & Coatings Technology*, vol. 255, 2014, p. 3.

[8] S.Y. Moon, W. Choe, « A comparative study of rotational temperatures using diatomic OH, O2 and N2 molecular spectra emitted from atmospheric plasmas », *Spectrochimica. Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, vol. 58, 2003, p. 249.

[9] S. Pellerin, J. M. Cormier, F. Richard, K. Musiol, J. Chapelle, « A spectroscopic diagnostic method using UV OH band spectrum », *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 29, 1996, p. 726.

[10] A. Ricard, L. St-Onge, H. Malvos, A. Gicquel, J. Hubert et M. Moisan, «Torche à plasma à excitation micro-ondes : deux configurations complémentaires », *Journal de Physique. III*, vol. 5, 1995, p. 1269.

[11] D. Kuete Saa, « Synthèse de nanostructures d'oxyde de ruthénium par plasma micro-ondes en post-décharge à la pression atmosphérique », Thèse de Doctorat, Université de Lorraine, Nancy, 2015.

[12] R. M. Sova, M. J. Linevsky, M. E. Thomas, F. F. Mark, « High-temperature infrared properties of sapphire, AlON, fused silica, yttria, and spinel ». *Infrared Physics & Technology,* vol. 39, 1998, p. 2517.

[13] A. Ricard, T. Czerwiec, T. Belmonte, S. Bockel, H. Michel, « Detection by emission spectroscopy of active species in plasma-surface processes », *Thin Solid Films*, Vol. 341, 1999, p. 1.

[14] T. Belmonte, T. Czerwiec, H. Michel, « Fundamentals and applications of late post-discharge processes », Surface & Coatings Technology, Vol. 142, 2001, p. 306.

[15] M. K. Abyaneh, L. Gregoratti, M. Amati, M. Dalmiglio, M. Kiskinova, « Scanning Photoelectron Microscopy: a Powerful Technique for Probing Micro and Nano-Structures », *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology*, Vol. 9, 2011, p. 158.

[16] http://www.elettra.trieste.it/lightsources/elettra/elettra-beamlines/esca-microscopy/scanning-photoelectron-microscope-spem.html. Dernière Consultation 17 Août 2017

Chap. III :
Etude de l'oxydation de couches minces fer-cuivre par micro-post-décharge

III.1-Introduction

L'objectif de ce chapitre est de comprendre l'influence de l'addition d'un élément métallique à un autre sur le mécanisme de croissance des nanostructures formées lors de l'oxydation par micro-post-décharge (simplifié en MPD) micro-ondes à pression atmosphérique. Cette compréhension peut aider à contrôler les densités et les morphologies de ces nanostructures. Les deux métaux choisis sont le cuivre et le fer qui, contrairement au système cuivre-zinc, ne sont pas miscibles. Deux types d'échantillons ont été étudiés : des couches minces d'alliage fer-cuivre de différentes compositions et des bicouches minces Fe/Cu d'épaisseurs relatives différentes. Ces couches sont déposées par pulvérisation magnétron sur des substrats de silice fondue. Le choix du cuivre résulte du fait que les mécanismes de croissance des nanostructures d'oxyde de cuivre par MPD ont été très étudiés dans l'équipe [1] tandis que le fer a été choisi pour les propriétés photocatalytiques de Fe_2O_3.

Pour atteindre ce but, une étape préalable a été étudiée. L'oxydation des couches minces de fer pur par MPD micro-ondes à pression atmosphérique. Cette oxydation a conduit à la synthèse de nanolamelles de Fe_2O_3. Le mécanisme de croissance de ces nanolamelles sera abordé en détail dans ce chapitre. Une étude paramétrique a été faite pour trouver les conditions optimales de synthèse. Cette étude et les résultats obtenus sont récapitulés dans l'Annexe 2 de cette thèse. Néanmoins, pour une plus grande facilité de lecture, nous avons choisi d'introduire au début de ce chapitre un résumé des résultats obtenus pour l'oxydation des couches minces de fer pur d'une part et de cuivre pur d'autre part, ces derniers ayant été obtenus par Ayman Altaweel dans le cadre de sa thèse [1]. Une brève description du mécanisme de croissance proposé par Ayman Altaweel pour interpréter la croissance des nanostructures de CuO est également fournie.

III.2-Oxydation de couches minces de métaux purs

La MPD se comporte comme un faisceau d'espèces actives d'oxygène qui oxydent une surface métallique en formant des zones concentriques. La figure III.1 montre les images de la post-décharge et les zones concentriques qui s'étendent radialement sur plusieurs millimètres dans le cas de cuivre et du fer.

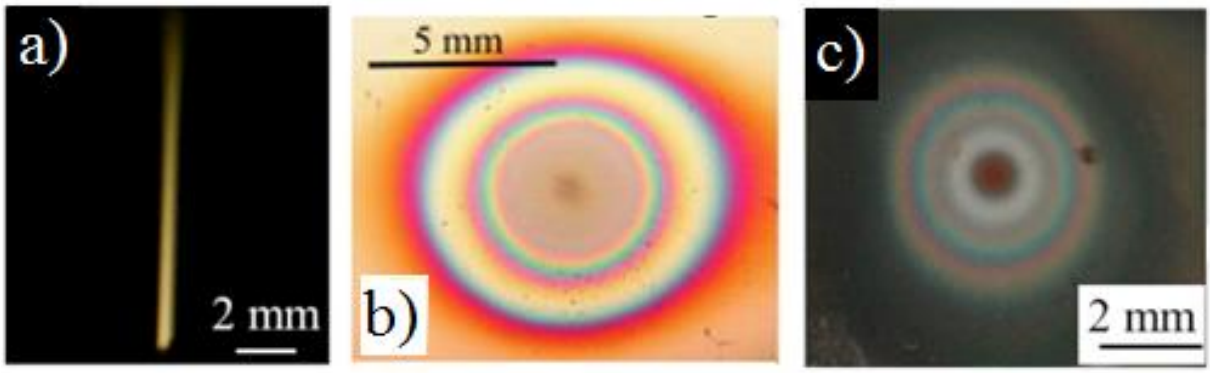


Figure III.1 : *a) Image de la post-décharge à pression atmosphérique. b et c) Images des zones concentriques qui se forment lors de l'oxydation d'une couche mince métallique par MPD, dans le cas respectivement du cuivre (b) et du fer (c).*

Lors de cette oxydation, une diversité de nanostructures se forme radialement sur la surface de l'échantillon en raison du fort gradient de température qui domine dans de telles conditions. Ainsi, la morphologie des nanostructures varie-t-elle en fonction de la distance radiale depuis le centre de la zone concentrique obtenue. Pour des conditions expérimentales fixées, les résultats sont parfaitement reproductibles. En revanche, les nanostructures synthétisées dépendent fortement de la nature de la couche mince. Différents exemples de morphologies obtenues par oxydation de couches minces de métaux purs sont présentés figure III.2.

L'oxydation d'une couche mince de cuivre pur par la post-décharge donne lieu à plusieurs types de nanostructures dont la morphologie varie en se déplaçant du centre du traitement vers l'extérieur : sphères composées de nanoparois, nanoparois et nanofils [2] (figure III.2a, b et c). D'autre part, l'oxydation du fer pur produit, à partir de 0,5 mm du centre du traitement et vers l'extérieur, des nanoparois hémisphériques et des nanolamelles (figure III.2d, e et f). Les nanolamelles sont des nanoparois (2D) dont la hauteur est au moins 3 fois plus grande que la largeur. Elles deviennent de plus en plus minces quand on se déplace radialement vers l'extérieur jusqu'à ressembler à des nanofils plats (nommés parfois nanorubans ou nanobelts) loin du centre (figure III.2.f). Comme elles ont une forme très semblable à des lamelles, le terme "nanolamelles" sera conservé pour ces structures quelle que soit leur largeur.

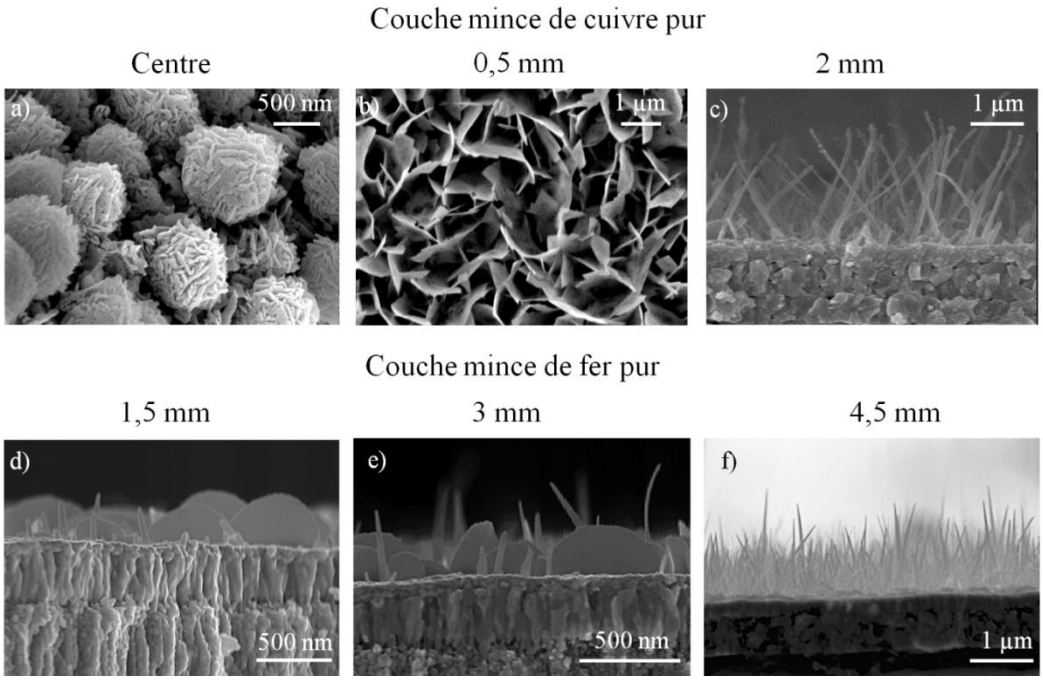


Figure III.2 : *Images MEB des nanostructures d'oxydes synthétisées par oxydation de couches minces de métaux purs par micro-post-décharge. Le gradient de température induit une variation de morphologies des nanostructures avec la distance radiale.*

L'étude paramétrique effectuée dans le cas du fer pur montre que les conditions de traitement optimales sont les mêmes que celles obtenues dans le cas de cuivre pur (puissance micro-ondes 100W, teneur en oxygène 10%, durée de traitement 2h).

III.3- Mécanisme de croissance des nanostructures de CuO

Dans ce paragraphe nous allons décrire brièvement le mécanisme de croissance des nanostructures d'oxyde de cuivre par oxydation MPD proposé par Ayman Altaweel dans sa thèse [1] et le comparer aux mécanismes de croissance par oxydation thermique.

Lors de l'oxydation thermique du cuivre dans l'air à basse température (< 450°C), un empilement de CuO sur Cu_2O est généralement obtenu [3]. En raison d'une différence importante dans les cinétiques de croissance des deux oxydes, l'épaisseur de la couche de Cu_2O est beaucoup plus élevée que celle de la couche de CuO [4]. Dans le cas de l'oxydation par MPD, une conversion totale de Cu_2O en CuO se produit au centre du traitement où la concentration en oxygène atomique est maximale. En s'éloignant du centre, la concentration en oxygène atomique dans la post-décharge diminue progressivement, conduisant à la coexistence de CuO et de Cu_2O : la conversion est alors incomplète.

Par analogie avec l'oxydation thermique, on peut supposer que le mécanisme de croissance de l'oxyde de cuivre dans le cas d'une oxydation par MPD à pression atmosphérique est aussi contrôlé par diffusion vers l'extérieur de cations métalliques. Cette diffusion est en partie contrôlée par les contraintes engendrées par la forte variation du volume molaire entre le cuivre et ses oxydes. D'un autre côté, le flux des cations métalliques vers l'extérieur provoque une diffusion vers l'intérieur de lacunes au travers de l'oxyde en échelle. Ces lacunes

s'agglomèrent pour former des porosités Kirkendall [5]. Cependant, ce mécanisme de diffusion dépend de la température [6] : à plus basse température la diffusion se déroule majoritairement aux niveaux des joints de grains, alors qu'à haute température (>750°C), elle se déroule aussi à l'intérieur des grains.

Nous pensons que le processus d'oxydation par MPD induit une augmentation du niveau de contraintes par rapport à ce que l'oxydation thermique permettrait à la même température sitôt que celle-ci est suffisamment faible : la forte dissociation de l'oxygène moléculaire en oxygène atomique présent dans la post-décharge conduit à basse température (≤ 350°C) à une oxydation plus rapide que celle obtenue thermiquement avec de l'oxygène moléculaire. Ces contraintes internes élevées sont relaxées par la croissance des nanostructures. La vitesse d'oxydation élevée associée à une faible mobilité des atomes du solide conduit à la relaxation des contraintes par la formation de petites cristallites de CuO à partir desquelles les nanostructures croissent. Ce mécanisme de fragmentation de grains par les contraintes a été également observé expérimentalement durant la croissance des nanofils de CuO par oxydation thermique [7]. Dans la région centrale, la vitesse d'oxydation est la plus élevée, ce qui permet d'activer une diffusion bidimensionnelle. De plus, les cristallites sont plus grosses, ce qui induit la formation de nanoparois et de structures tridimensionnelles (motifs composés de nanoparois). Dans les régions plus éloignées du centre, la vitesse d'oxydation décroit significativement. Dans ce cas, les cristallites de CuO sont plus petites, ce qui conduit à de fins nanofils. La synthèse de nanostructures d'oxyde de cuivre ayant différentes morphologies est donc contrôlée par la température et le niveau de contrainte.

III.4-Oxydation thermique des alliages Fe-Cu

Les alliages fer-cuivre sont considérés comme des matériaux modèles simples d'alliage en solution solide au-delà de 600°C. En effet, ces deux métaux sont peu solubles l'un dans l'autre et ne forment pas d'autre phase intermédiaire [8]. En-dessous de cette température, le fer et le cuivre ne sont pas miscibles. En revanche, on trouve dans le système ternaire Fe-Cu-O, en plus des oxydes simples (Cu_2O, CuO, FeO, Fe_3O_4 et Fe_2O_3), la phase spinelle $CuFe_2O_4$ appelé ferrite de cuivre. Cette dernière se décompose sous une atmosphère réductrice, principalement, en $CuFeO_2$ qui présente la structure dite delafossite [9]. Généralement, la ferrite de cuivre ($CuFe_2O_4$) nécessite une température de synthèse supérieure à 700°C [10]. Cependant, Chapelle *et al.* [9] ont réussi à préparer des couches minces de $CuO/CuFe_2O_4$ par oxydation *ex-situ* dans l'air à 450°C pendant 12 h, de nanocomposites métal/oxyde déposés par pulvérisation cathodique radiofréquence. Une autre phase $Cu_6Fe_3O_7$ peut également être obtenue pour des températures supérieures ou égales à 800°C [11].

L'oxydation thermique des alliages Fe-Cu a été principalement étudiée à des températures supérieures à 600°C [8,11,12]. En contrôlant la pression partielle d'oxygène à un niveau suffisamment faible, Niu *et al.* [8] montrent qu'il semble possible d'éviter l'oxydation du cuivre dans l'alliage Fe-Cu pour des températures de traitement comprises entre 800 et 900°C. La figure III.3 montre que, dans ces conditions, les taux d'oxydation des alliages Fe-Cu sont inférieurs à celui du fer pur et ils diminuent avec l'augmentation de la teneur en cuivre à température constante.

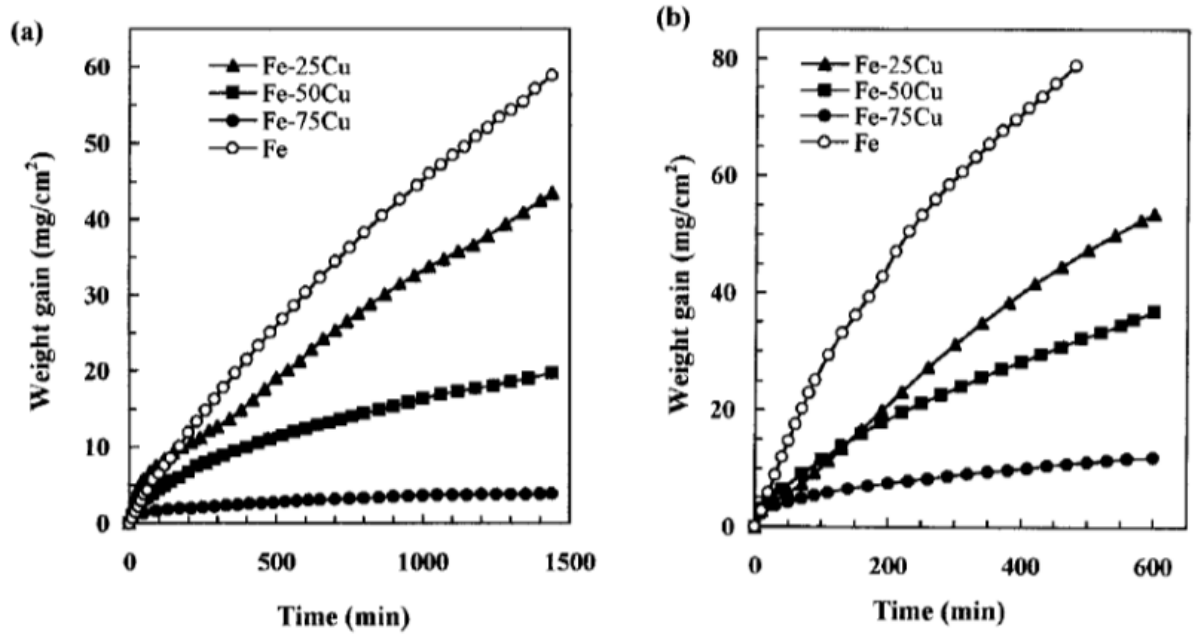


Figure III.3 : *Cinétiques d'oxydation du fer pur et de trois différents alliages Fe-Cu sous une pression partielle d'oxygène de 10^{-16}atm à 800°C (a) et 900°C (b) [8]*

Dans une étude similaire, Li *et al.* [12] ont observé un comportement spécifique lors de l'oxydation entre 600 et 800°C d'un alliage Fe-Cu présentant des grains de taille nanométrique. Les grains nanométriques résultaient du procédé de synthèse utilisé basé sur le dépôt de couches minces d'alliage Fe-Cu par pulvérisation cathodique sur un substrat de composition identique mais avec des grains plus gros. La réduction de la taille des grains favorise une oxydation externe sélective du fer, l'élément le plus réactif avec l'oxygène. Cela est dû à une augmentation de la solubilité mutuelle des deux éléments associés à la préparation de l'alliage et à la présence d'une grande densité des joints de grains. Ces derniers se comportent comme des courts-circuits de diffusions qui permettent une diffusion du fer plus rapide vers l'extérieur au cours de l'oxydation. Une région déficitaire en fer apparait alors dans les sous-couches de l'alliage.

III.5- Oxydation des couches minces d'alliages Fe-Cu par la MPD

Dans cette partie, des traitements par MPD sont réalisés sur des alliages Fe-Cu de différentes compositions, avec des teneurs en fer comprises entre 10 et 90% at.. Dans le reste du chapitre, nous allons utiliser la notation X% Fe, X étant le pourcentage de fer dans l'alliage, pour désigner les différents échantillons étudiés. Les nanostructures d'oxydes obtenues et les couches minces sous-jacentes seront caractérisées pour tenter d'élaborer un mécanisme de croissance expliquant les résultats originaux obtenus.

III.5.1 Caractérisation morphologique des nanostructures

Les nanostructures synthétisées peuvent être classées en quatre types principaux : nanolamelles de Fe_2O_3, nanoparois, nanotours et nanofils de CuO (figure III.4). La composition chimique de ces nanostructures sera justifiée ultérieurement, au paragraphe

III.4.3. Ces nanostructures peuvent être distinguées facilement les unes des autres grâce à leurs différences morphologiques et structurales.

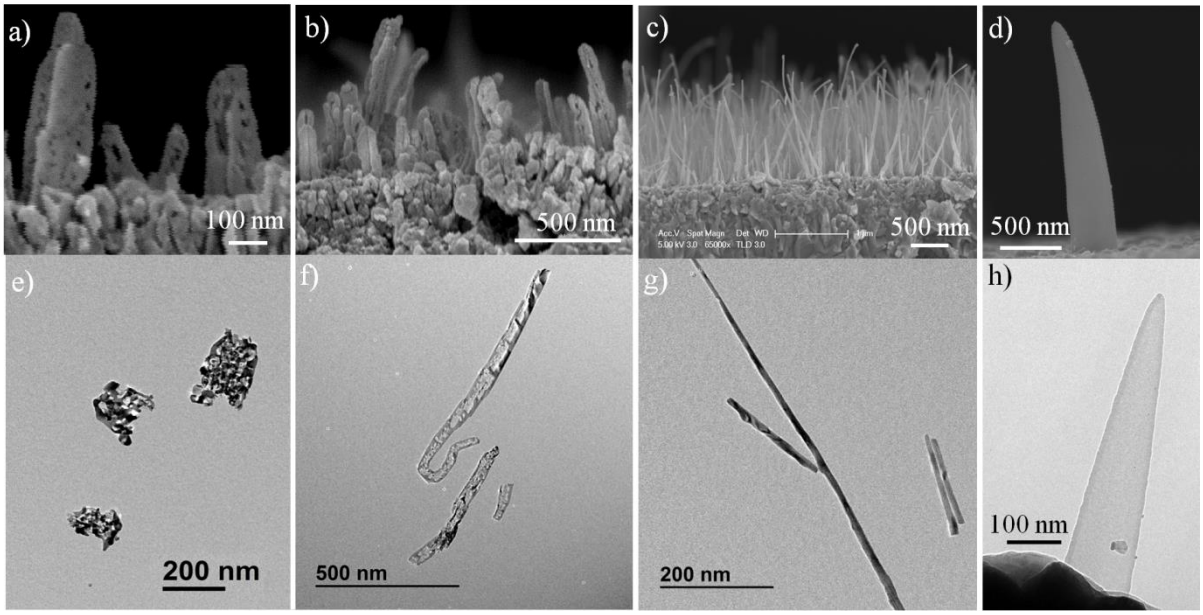


Figure III.4 : *Images MEB et TEM des nanostructures synthétisées. a et e) nanoparois de CuO ; b et f) nanotours de CuO ; c et g) nanofils de CuO et d et h) nanolamelles de* Fe_2O_3.

Ainsi, les nanoparois de CuO sont caractérisées par leur épaisseur (~50 nm) qui est largement supérieure à celle des nanolamelles de Fe_2O_3 (~10 nm). Leur hauteur est toujours inférieure à celle des nanolamelles dans nos conditions de traitement. Les nanofils de CuO sont de section cylindrique et leurs dimensions dépendent à la fois de la composition de l'alliage et de leurs positions radiales par rapport au centre du traitement comme expliqué ci-après. Les nanotours sont des structures intermédiaires entre les nanoparois et les nanofils. Elles peuvent être décrites comme un ensemble de deux parois étroites reliées par une phase intermédiaire (figure III.4b). Parfois, lorsque la nanotour s'amincit, de grandes marches apparaissent le long de sa hauteur produisant des marches d'escalier (figure III.5). Lorsque l'amincissement est plus important encore, la nanotour s'apparente alors à un nanofil.

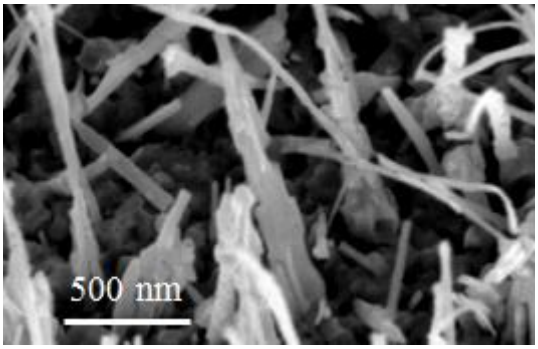


Figure III.5 : *Exemple d'une nanotour produisant des* marches d'escalier

Une distinction peut également être réalisée via leur structure. En effet, les images MEB comme les images TEM à faible résolution donnent l'impression que les nanoparois et les

nanotours sont poreuses (figure III.4a, b, e et f), mais l'analyse TEM à haute résolution prouve sans aucun doute que cette apparence est due à la coexistence de phases amorphes et cristallines au sein de la nanostructure (figure III.6c). Le mécanisme de croissance semble être le siège d'instabilités, comme si le flux des ions métalliques qui alimente la croissance des nanostructures subissait une intermittence conduisant à créer ces différences de structures dans les nanotours. Il semble évident que la phase amorphe est intégrée dans la phase cristalline. A proximité de l'interface entre les deux phases, des nano-domaines cristallins peuvent être observés dans la phase amorphe (figure III.6c). L'analyse chimique de ces nanostructures indique que les deux phases amorphe et cristalline, sont constituées du même oxyde : CuO (voir paragraphe III.4.3).

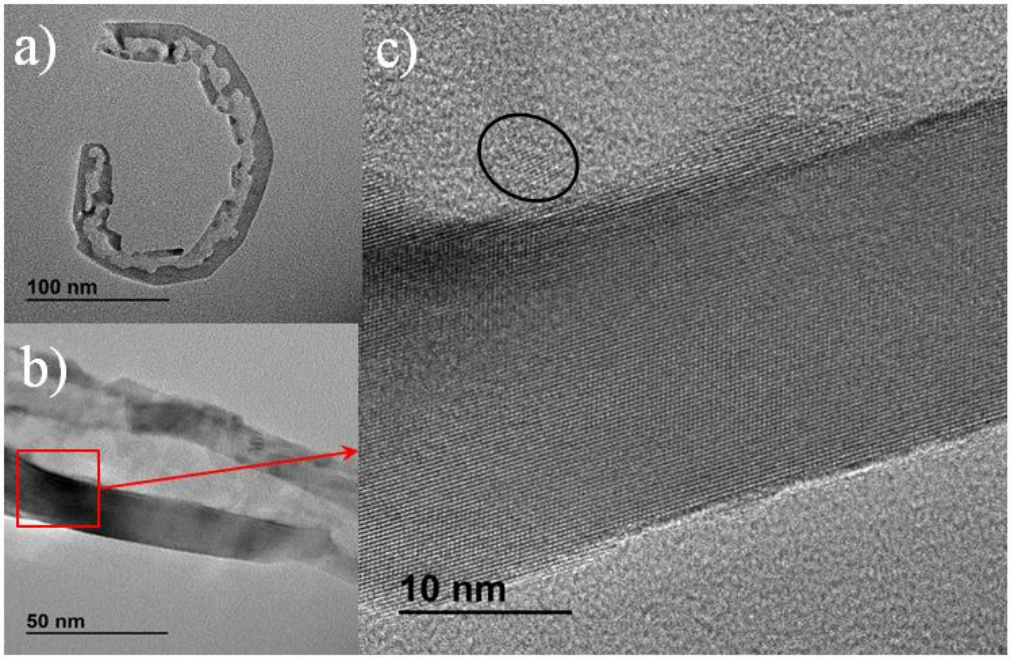


Figure III.6 : *a) Exemple d'une nanotour présentant des zones claires et sombres. b) Agrandissement d'une zone avec contrastes. c) Image TEM haute résolution montrant que la zone sombre est cristalline tandis que la zone claire est amorphe et contient des nanocristaux isolés (cercle).*

En revanche, les structures des nanolamelles et des nanofils sont denses et parfaitement cristallisées (figure III.7a et b).

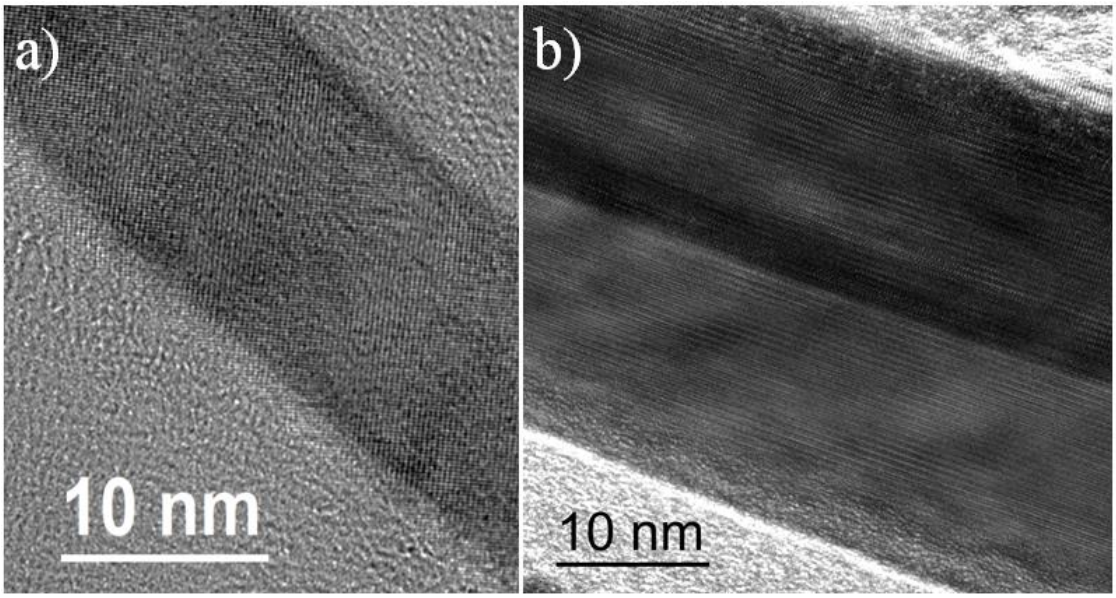


Figure III.7 : *Images TEM haute résolution montrant la structure dense et cristallisée d'un nanofil (a) et d'une nanolamelle (b).*

III.5.2-Distribution des nanostructures

La figure III.8a présente une cartographie de la distribution radiale des différentes nanostructures obtenues par oxydation par MPD de couches minces d'alliages Fe-Cu en fonction de leur composition pour des concentrations en fer comprises entre 10 et 90%. L'axe horizontal représente la variation de la distance radiale corrélée au gradient de température entre le centre du traitement et l'extrémité. L'axe vertical représente le pourcentage de fer dans l'alliage. A partir de cette cartographie, nous pouvons suivre l'évolution de la morphologie et de la taille des nanostructures en fonction des conditions expérimentales.

Dès l'introduction d'un faible pourcentage de fer (10%) dans le cuivre, on observe la disparition des structures 3D qu'on avait obtenues dans le cas de cuivre pur. Pour les alliages dont les teneurs en fer sont inférieures à 50%, toutes les nanostructures élaborées sont composées de CuO. Au centre du traitement, où la température est maximale, nous observons des nanoparois. En se déplaçant vers l'extrémité de l'échantillon, on trouve les nanotours puis les nanofils (figure III.8a et b). Les nanofils obtenus dans ces conditions possèdent une longueur moyenne d'environ 1 µm et un diamètre moyen d'environ 20 nm. Cette évolution de la morphologie des nanostructures est due au gradient décroissant de la température en fonction de la distance radiale, comme observé dans le cas des métaux purs (paragraphe III.3). Pour ces compositions, aucune nanostructure à base d'oxyde de fer n'est formée, bien que cet oxyde apparaisse dans les grains des sous-couches.

A 54% de fer dans l'alliage, en plus des nanostructures de CuO, l'oxyde de fer forme des nanolamelles de Fe_2O_3 dispersées près du centre du traitement, zone où la température est maximale. Ces nanolamelles partagent cette zone avec des nanoparois de CuO (figure III.8c). Ce résultat est similaire à ce qui a été observé par Zhu où les nanostructures de deux oxydes métalliques sont synthétisées au même endroit (ZnO-CuO) [13]. Pour cette composition d'alliage, les nanofils obtenus en s'écartant légèrement du centre sont d'une longueur

moyenne d'environ 1 µm et d'un diamètre moyen d'environ 15 nm. Ces diamètres sont largement inférieurs aux diamètres des nanofils de CuO obtenus par oxydation thermique ou même par oxydation post-décharge [2]. En effet, selon Choopun *et al.* [14], les diamètres moyens sont généralement supérieurs à 20-30 nm, quelles que soient les conditions de synthèse. Par ailleurs, pour cette composition et pour des températures de surface comprises entre 250 et 300°C, des nanofils ultra-minces de CuO (diamètres ~5 nm) sont synthétisés (figure III.8d).

En augmentant le pourcentage de fer dans l'alliage jusqu'à 72%, les nanostructures de CuO deviennent plus petites et les nanolamelles de Fe_2O_3 deviennent prépondérantes. Comme précédemment, les nanolamelles de Fe_2O_3 et les nanoparois de CuO apparaissent dans les mêmes zones, proches du centre du traitement (figure III.8a). Les nanotours de CuO ont totalement disparu et les nanofils deviennent de plus en plus petits et dispersés.

A 90% fer, ce sont les nanolamelles de Fe_2O_3 qui dominent sur l'ensemble de la surface. Seules de très petites nanoparois de CuO sont obtenues près du centre du traitement.

Selon cette cartographie, nous sommes capables, en pratique, de synthétiser un type spécifique de nanostructure parmi les quatre types obtenus, en contrôlant la composition et la température du traitement.

L'image en coupe transverse (figure III.9a) montre la formation d'ondulations dans la couche d'oxydes (pour la composition 10% Fe dans l'exemple choisi). Ces ondulations se manifestent en vue de dessus sous forme de motifs elliptiques (figure III.8e). Les diamètres de ces motifs varient de quelques centaines de nanomètres à quelques micromètres. L'apparition de ces motifs est favorisée par une faible teneur en fer et par une température élevée. Les zones d'apparition de ces motifs sont illustrées par une zone en gris sur la cartographie (figure III.8a). La présence de ces motifs est induite par la relaxation des contraintes créées dans les couches d'oxydes. D'après les figures III.9a et c, les nanofils sur les sommets des motifs sont plus courts que ceux obtenus dans les vallées. Ces observations confirment le rôle des contraintes dans le mécanisme de croissance. En effet, comme les contraintes sont plus élevées dans les vallées que sur les sommets [15], on retrouve ici les résultats de Chen *et al.* [16] qui rapportent que la distribution des contraintes à l'échelle macroscopique affecte la vitesse de croissance des nanofils. Ainsi l'augmentation des contraintes dans les vallées accélère la vitesse de croissance et conduit à des fils plus longs. C'est donc une preuve directe de l'influence de la contrainte sur la vitesse de croissance.

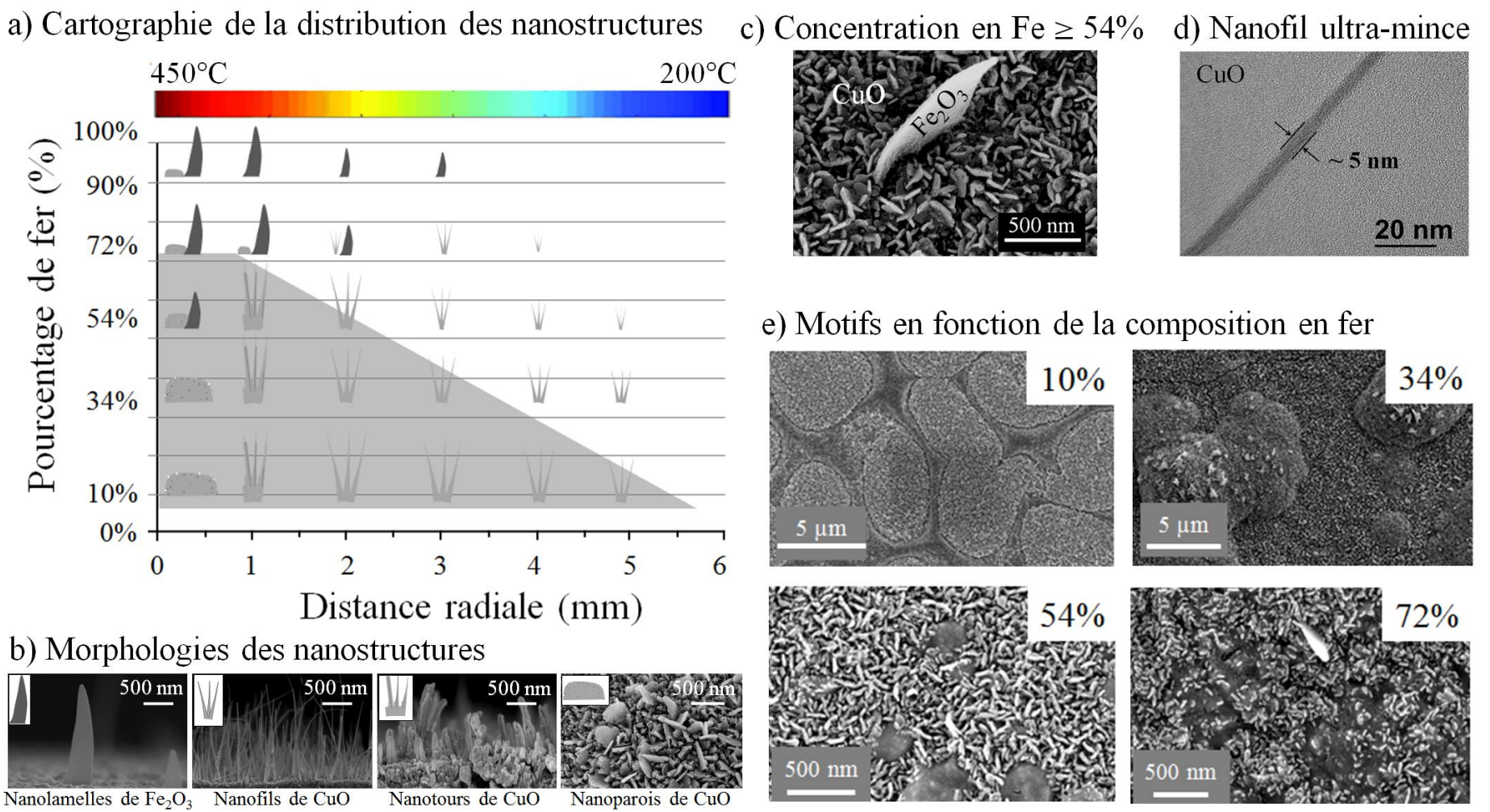


Figure III.8 : *a) Cartographie de la distribution radiale des nanostructures en fonction de la concentration en fer dans l'alliage. b) Morphologies des différentes nanostructures. c) Croissance de nanoparois de CuO et de nanolamelles de Fe_2O_3 au même endroit (54%, 72% et 90% Fe, proche du centre du traitement). d) Nanofils ultra-minces de CuO (54% Fe, 3 mm du centre du traitement). e) Motifs créés à la surface des échantillons pour différentes compositions, et où la contribution des contraintes dans les sous-couches est significative.*

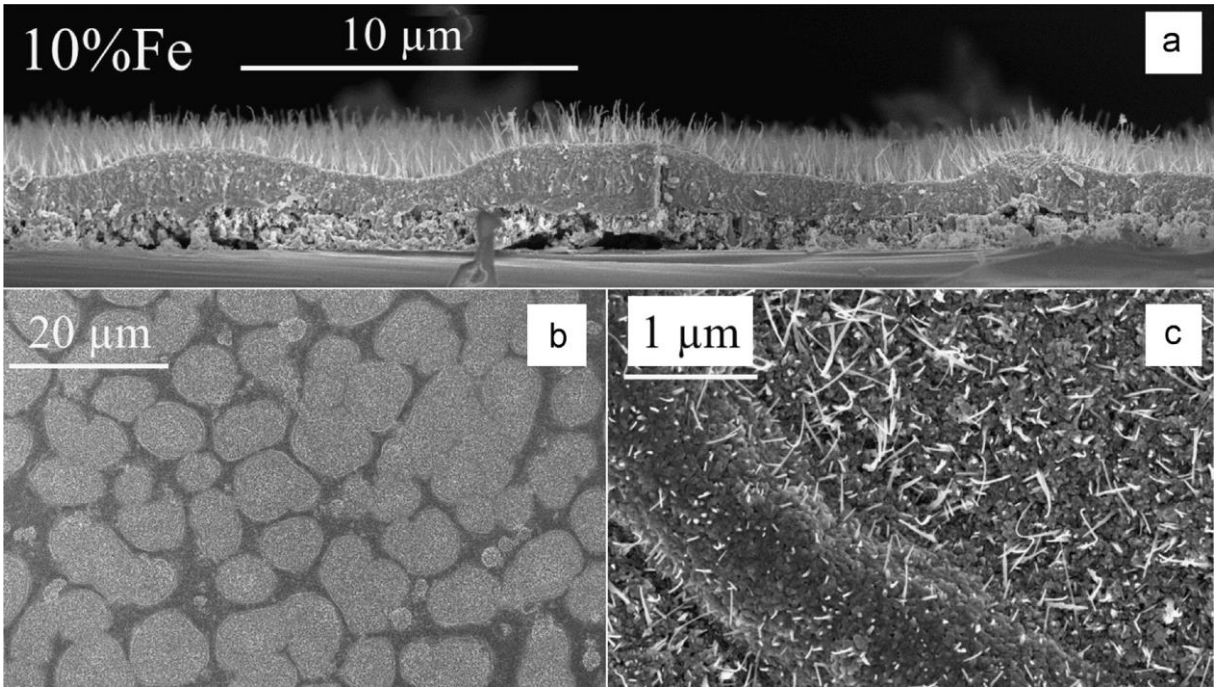


Figure III.9 : *a) Vue transverse de motifs obtenus après traitement d'un échantillon de composition 10% Fe. b) Vue de dessus du même échantillon. c) Agrandissement d'une zone sombre entre deux zones plus claires.*

III.5.3-Caractérisation chimique des nanostructures

Les nanoparois, nanotours et nanofils présentent tous la même composition : ils sont constitués principalement d'oxyde de cuivre avec des traces d'oxyde de fer de concentration typiquement inférieure à 1% at., quelle que soit la composition initiale de l'alliage. La structure chimique de ces nanostructures est caractérisée par STEM (Scanning-TEM) en effectuant une cartographie EDX. Ces résultats sont complétés par des analyses chimiques quantitatives et ponctuelles par EDS et par micro-diffraction électronique. Les résultats étant identiques pour ces trois types de nanostructures, on choisit arbitrairement de ne présenter qu'un seul type d'analyse pour chacune des nanostructures.

La cartographie EDX enregistrée pour les nanofils et les nanotours simultanément (figure III.10) indique que ces nanostructures sont constituées majoritairement d'oxyde de cuivre. On observe également la présence d'un faible signal correspondant à Fe.

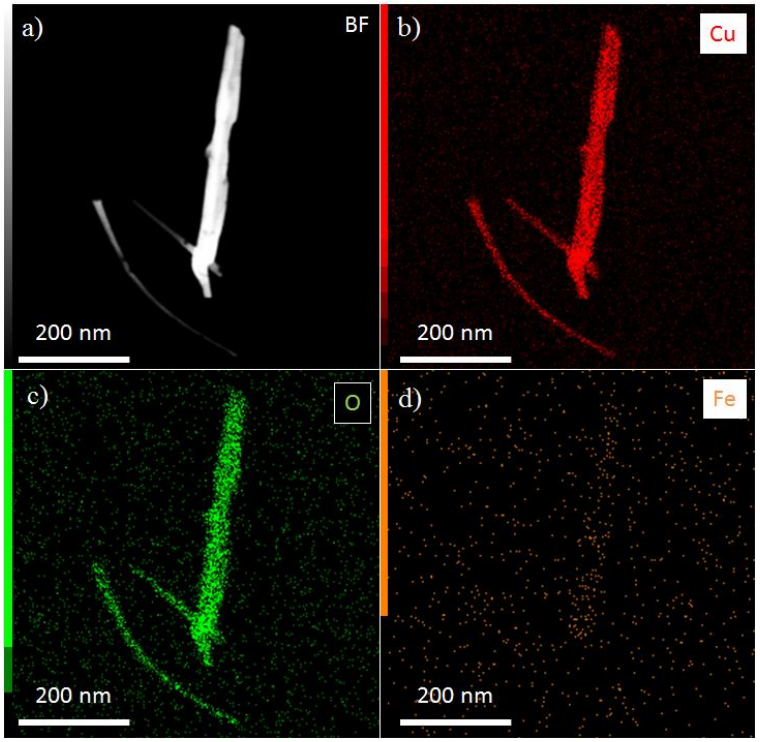


Figure III.10 : *Cartographie EDX, enregistrée par STEM, d'une nanotour et de deux nanofils (échantillon 10% Fe). a) Image en champ clair (BF = Bright Field) ; b, c et d) Présence de Cu, O et Fe respectivement dans les nanostructures.*

La présence de fer, en concentration typiquement inférieure à 1% at., est confirmée par les analyses EDS effectuées sur une nanoparoi (figure III.11).

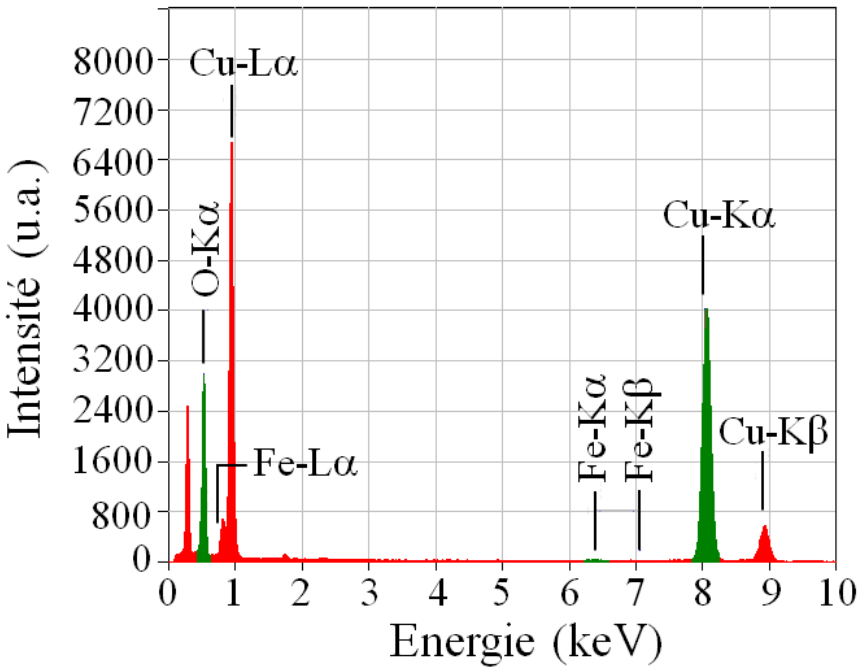


Figure III.11 : *Micro-analyse dispersive en énergie (EDS) effectuée sur une nanoparoi. Des traces de fer (0,15% at. de Fe) sont détectées dans la matrice de Cu. (Échantillon 10% Fe)*

Les clichés de micro-diffraction effectués aléatoirement sur différents nanofils montrent que seule la phase CuO (structure monoclinique, carte standard PDF n°00-048-1548) est synthétisée, figure III.12. Ces nanofils ne possèdent pas une direction de croissance privilégiée, celle du nanofil montré dans l'exemple est la direction [110].

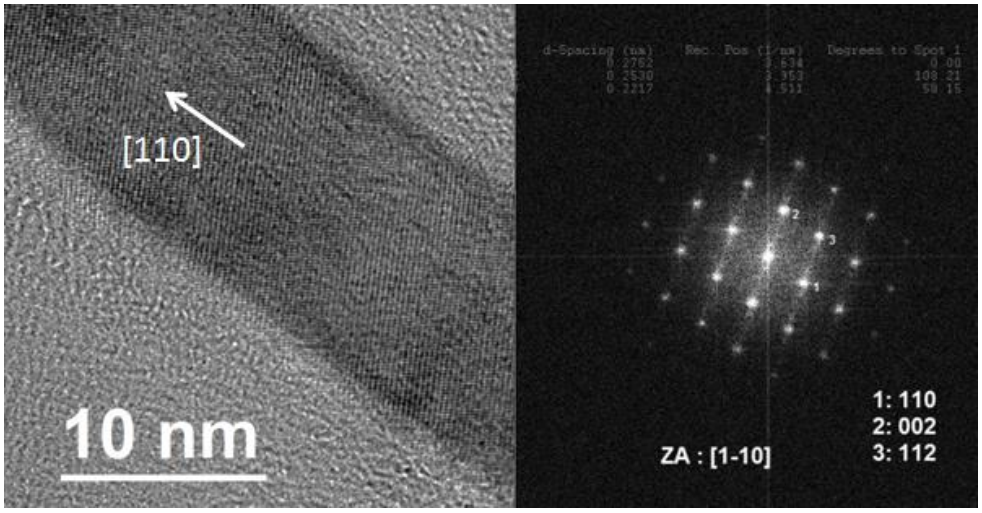


Figure III.12 : *a) Image TEM haute résolution d'un nanofil (échantillon 10% Fe), b) Cliché de micro-diffraction pris sur ce fil.*

L'observation des nanolamelles par TEM montre qu'elles sont constituées de bicristaux qui présentent parfois les mêmes directions de croissance. Ainsi, les figures III.13a et b montrent des images TEM haute résolution respectivement des grains gauche et droit constituant une nanolamelle. Dans cet exemple, les deux grains sont désorientés l'un par rapport à l'autre. Toutefois, après avoir orienté en axe de zone le grain droit, nous avons pu retrouver l'orientation du grain gauche en axe de zone simplement en inclinant le porte échantillon d'un angle d'environ 10° -suivant α (goniomètre)-. Il n'est donc pas possible d'analyser leurs structures cristallographiques simultanément. Chaque grain est ainsi orienté et analysé séparément. Les FFT acquises respectivement sur les grains gauche et droit (figures III.13c et d) montrent qu'ils sont constitués de la même phase (Fe_2O_3 : structure rhomboédrique, carte standard PDF n°04-006-6579). Les deux grains possèdent le même axe de zone [100] et la même direction de croissance [0-10]. Des résultats complémentaires sur l'analyse des nanolamelles de Fe_2O_3 sont présentés dans l'annexe 3.

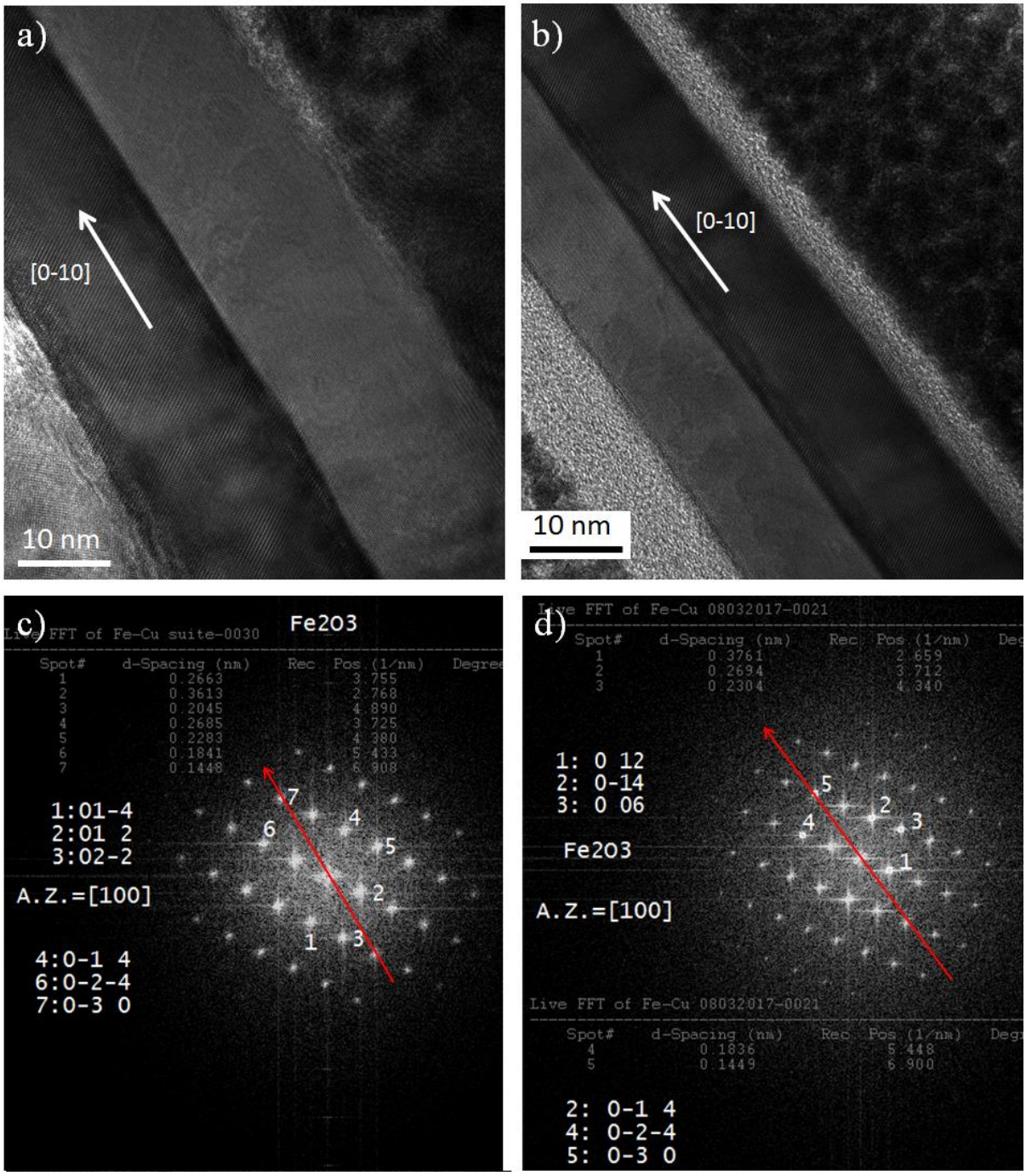


Figure III.13 : *a et b) Images TEM haute résolution montrant les grains gauche et droit constituant une nanolamelle (échantillon 75% Fe). c et d) FFT correspondant respectivement aux grains gauche et droit. Les deux grains possèdent le même axe de zone [100] et la même direction de croissance [0-10].*

Pour résumer, les analyses chimiques confirment la synthèse de nanostructures de CuO ou de Fe_2O_3, mais aucun type d'oxyde contenant les deux éléments métalliques simultanément (avec des concentrations supérieures à 1%) n'a pu être obtenu. La synthèse de phases de spinelle est probablement impossible en raison de la température maximale atteinte en cours de traitement et qui reste toujours inférieure à 460°C. La micro-post-décharge est probablement « trop

froide » pour former les spinelles d'oxydes de Fe-Cu qui nécessitent une température typiquement supérieure à 700°C.

III.5.4- Caractérisation chimique des couches d'oxydes

III.5.4.1-Diffraction des rayons X

La figure III.14 montre les diagrammes de diffraction des rayons X résolus spatialement pour les couches minces d'alliages Fe-Cu de différentes compositions, après oxydation par MPD. Quelles que soient les conditions, les diffractogrammes montrent la formation simultanée de phases d'oxydes de cuivre CuO de structure monoclinique (carte standard PDF n°04-007-1375) et Cu_2O de structure cubique (carte standard PDF n°04-007-9767) d'une part et de phases d'oxydes de fer Fe_2O_3 de structure rhomboédrique (carte standard PDF n°01-072-6226) et Fe_3O_4 de structure cubique (carte standard PDF n°04-014-1682) d'autre part. Nous avons choisi de montrer deux exemples pour les teneurs en fer inférieures à 50% dans l'alliage : 10% Fe et 34% Fe. Pour les teneurs de fer supérieures ou égales à 50%, seul le cas de 72% Fe sera examiné, tous les diffractogrammes obtenus pour des teneurs élevées étant approximativement identiques et présentant les même tendances.

Dans le cas de l'alliage avec 10% de fer, on remarque la formation de CuO et Cu_2O au centre du traitement (0 mm). En s'éloignant à 2 mm du centre, l'intensité des pics de CuO diminue tandis que celle des pics de Cu_2O devient maximale. Puis, en s'éloignant à 5mm du centre, le signal de Cu_2O diminue et est remplacé par un signal de Cu métallique. Le pic (104) de Fe_2O_3 à 38,9° présente une intensité maximale au centre de l'échantillon tandis que le pic (311) de Fe_3O_4 à 41,6° présente une intensité maximale à 5 mm du centre. Les pics intenses qui apparaissent à 38,3° et à 45,8° à 2 et 5 mm respectivement, correspondent aux pics K_β des transitions dont les pics K_α sont respectivement ceux de Cu_2O à 42,5° et de Cu à 50,9°.

A 34% de fer dans l'alliage, on remarque clairement l'apparition de Fe_2O_3 (38,9°) et de Fe_3O_4 (52,4° et 67,7°) au centre de traitement (0 mm) en même temps que les pics de CuO, Cu_2O et Cu. En s'éloignant du centre, le signal de Fe_2O_3 disparait à 3 mm tandis que celui de Fe_3O_4 diminue mais reste toujours visible jusqu'à 5 mm (52,4°). Le signal de CuO diminue en s'éloignant du centre tandis que celui de Cu_2O (42,5°) augmente et devient maximale à 3 mm puis diminue pour être remplacé par celui de Cu. Comme dans le cas précédent, on voit à +5mm le pic K_β à 45,8°de la transition dont le pic K_α est celui de Cu à 50,9°. Au contraire, on ne voit pas le pic de K_β à 38,3° puisque le pic K_α de Cu_2O correspondant (42,5°) n'est plus assez intense.

A 72% de fer dans l'alliage, au centre de traitement, on observe les pics de Fe_2O_3 (38,9°) et de Fe_3O_4 (35,3°, 50,7° et 89,3°) en même temps que le pic de CuO (78,8°). Les pics de Cu_2O apparaissent avec une très faible intensité (34,4°, 42,5° et 49,5°) à la position 2 mm. Aucun pic de Cu n'est observé. En s'éloignant du centre, les intensités des pics de Fe_2O_3 et de CuO diminuent progressivement jusqu'à disparaitre à 4 mm, tandis que les pics de Fe_3O_4 restent toujours observables. Les pics qui apparaissent à 31,8°et à 66,6° au centre de traitement correspondent aux pics K_β de la transition dont les pics K_α sont respectivement ceux de Fe_3O_4 à 35,3° et à 74,6°.

Le degré d'oxydation des métaux est très dépendant de la position radiale. Dans le cas à 10% de fer, on voit clairement en se déplaçant vers l'extérieur du traitement, la transition entre CuO au centre à Cu_2O à 2 mm puis à Cu à 5mm. A 72% de fer, Fe_2O_3 disparait vers 4 mm tandis que Fe_3O_4 reste toujours visible. Par ailleurs, la présence des phases d'oxydes dépend de la teneur initiale des métaux dans l'alliage. A 10% de fer, on remarque une faible présence des oxydes de fer par rapport aux oxydes de cuivre. A 34%, la présence des oxydes de fer devient plus importante mais reste toujours inférieure à celle des oxydes de cuivre. Ce n'est que pour les teneurs en fer supérieures ou égales à 50% que la présence des oxydes de fer devient plus importante que celle des oxydes de cuivre.

La présence des différents types de nanostructures est évidemment liée à la présence de l'oxyde qui les constitue (figure III.8a). A moins de 50% de fer, seules les nanostructures de CuO (nanoparois, nanotours et nanofils) sont présentes. Les nanolamelles de Fe_2O_3 commencent à apparaitre à 50% de fer et deviennent prédominante en surface au fur et à mesure que la teneur en fer augmente dans l'alliage.

Finalement, il faut signaler que l'absence de la phase FeO est probablement due à la dismutation de cette phase en Fe et en Fe_3O_4 qui a lieu au-dessous de 575°C [8]. Par ailleurs, Bertrand *et al.* [17] ont rapporté dans le cas de l'oxydation thermique du fer pur que, pour des températures inférieures à 570°C et à pression atmosphérique, seules les phases Fe_3O_4 et Fe_2O_3 sont stables. Aucune phase spinelle ($CuFeO_2$, $CuFe_2O_4$ ou $Cu_6Fe_3O_7$) n'a été formée par oxydation par MPD. La synthèse des phases spinelles est probablement impossible dans ces conditions car la température maximale atteinte reste toujours inférieure à 460°C, comme nous l'avons déjà expliqué.

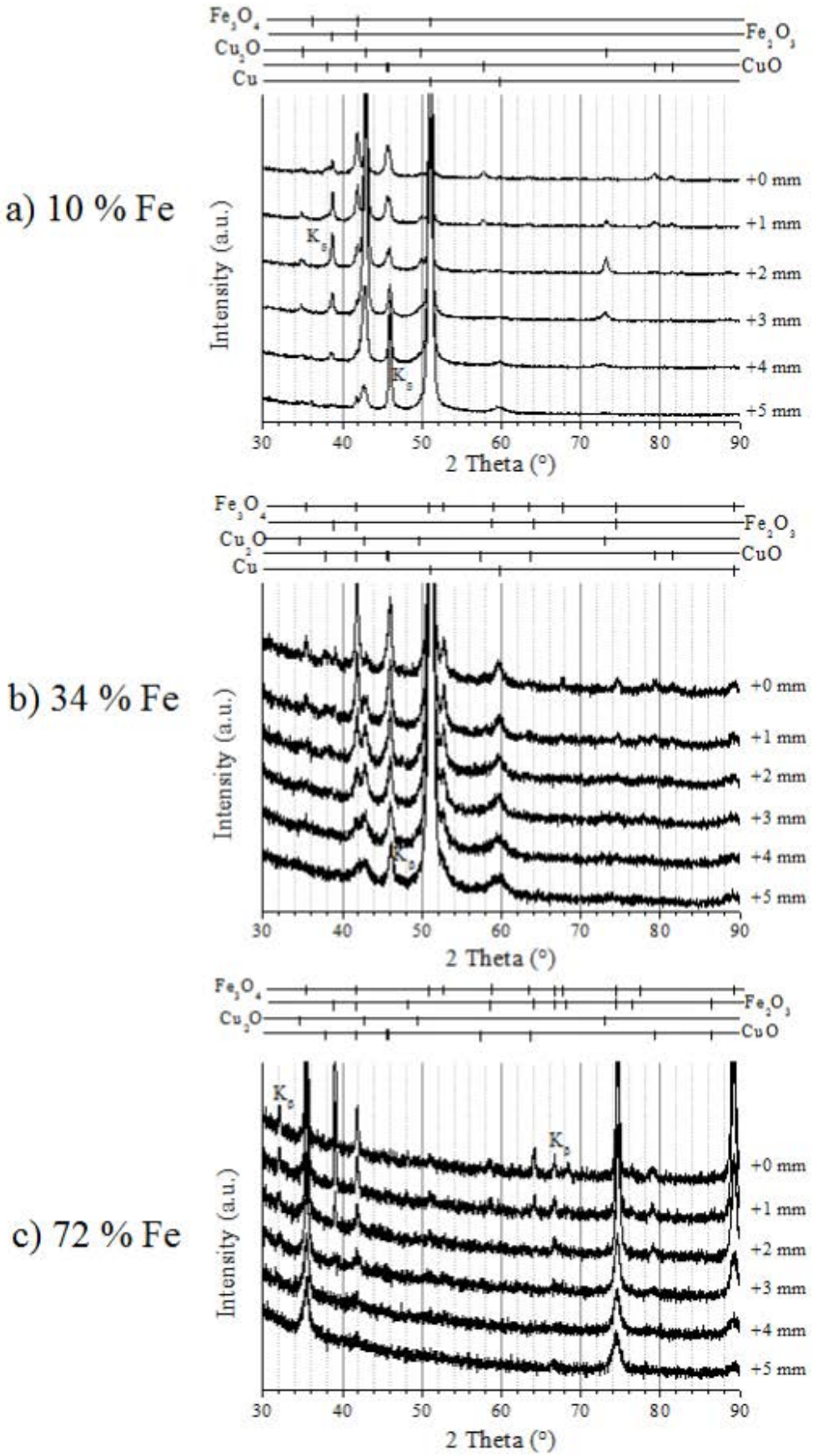


Figure III.14 : *Diagrammes DRX des couches d'alliages après traitement d'oxydation par MPD en fonction de la distance radiale. a) 10% Fe, b) 34% Fe et c) > 50% Fe.*

III.5.4.2- Analyses SIMS

La figure III.15a représente les résultats SIMS enregistrés, millimètre par millimètre, en se déplaçant du centre de l'échantillon traité vers l'extérieur. Comme la discussion est la même pour tous les échantillons quelle que soit leur composition, on se focalisera sur un seul exemple : le cas de l'alliage contenant initialement 34% de fer.

Les intensités normalisées des signaux SIMS correspondant aux éléments Cu, Fe et O sont représentées en fonction de la profondeur, définie par rapport à la surface du substrat en silice sur laquelle les couches minces ont été déposées préalablement par pulvérisation magnétron. Nous avons choisi de présenter des intensités brutes et non des proportions de phase, car le signal d'oxygène est difficile à interpréter en terme de degré d'oxydation de chaque élément métallique. Ceci est dû à la spécificité de la technique SIMS où le rendement d'ionisation d'un élément est fortement affecté par son environnement. Par ailleurs, la porosité Kirkendall affecte probablement les intensités brutes.

Sur la figure III.15a, on constate qu'en se déplaçant du centre du traitement vers l'extérieur de l'échantillon, les signaux SIMS subissent des évolutions importantes avec notamment une forte décroissance du signal correspondant à l'oxygène (en bleu). L'échantillon est moins oxydé sur l'extérieur en raison de la diminution de la température dans cette zone. Pour bien comprendre ces évolutions, les résultats SIMS sont associés à l'image MEB de la région centrale acquise en mode BSE. Grâce à la différence de masse atomique entre Fe et Cu, l'image en mode BSE montre une structure d'empilement de différentes couches d'oxydes (figure III.15b). Les empilements clairs représentent les phases riches en métal le plus lourd, ici Cu, et les sombres représentent les phases riches en métal le plus léger, ici Fe.

Les nanostructures de CuO à la surface sont trop peu denses pour affecter de manière significative le profil SIMS à la vitesse de pulvérisation choisie. Elles apparaissent simplement par une augmentation du signal du cuivre (en rouge) sur la partie supérieure du profil SIMS (segment [AB], figure III.15a). Cette couche de nanostructures est séparée du substrat par différentes sous-couches :

- la couche [BC] très riche en cuivre (presque de l'oxyde de cuivre pur), au-dessous de laquelle on trouve,

- la couche [CD] essentiellement composée d'oxyde de cuivre, dans laquelle la teneur en fer augmente progressivement en fonction de la profondeur ;

- la couche [DE] pauvre en cuivre et riche en fer ;

- la couche interne d'oxydes de fer et de cuivre (segment [EF]) en contact avec le substrat de silice fondue. Cette couche interne est extrêmement poreuse, en raison des porosités Kirkendall. Cette couche interne est elle-même probablement formée de sous-couches, mais à cause de son importante porosité, il reste difficile de l'affirmer.

En se déplaçant du centre du traitement vers l'extérieur de l'échantillon, les profils SIMS montrent une diminution de l'épaisseur de la couche [DE], pauvre en cuivre. Cette diminution indique une moindre diffusion du cuivre vers les couches supérieures ([BC] et [CD]). Cela

justifie alors la transition progressive des nanoparois de CuO en nanotours puis en nanofils lorsqu'on se déplace de +1 à +5 mm.

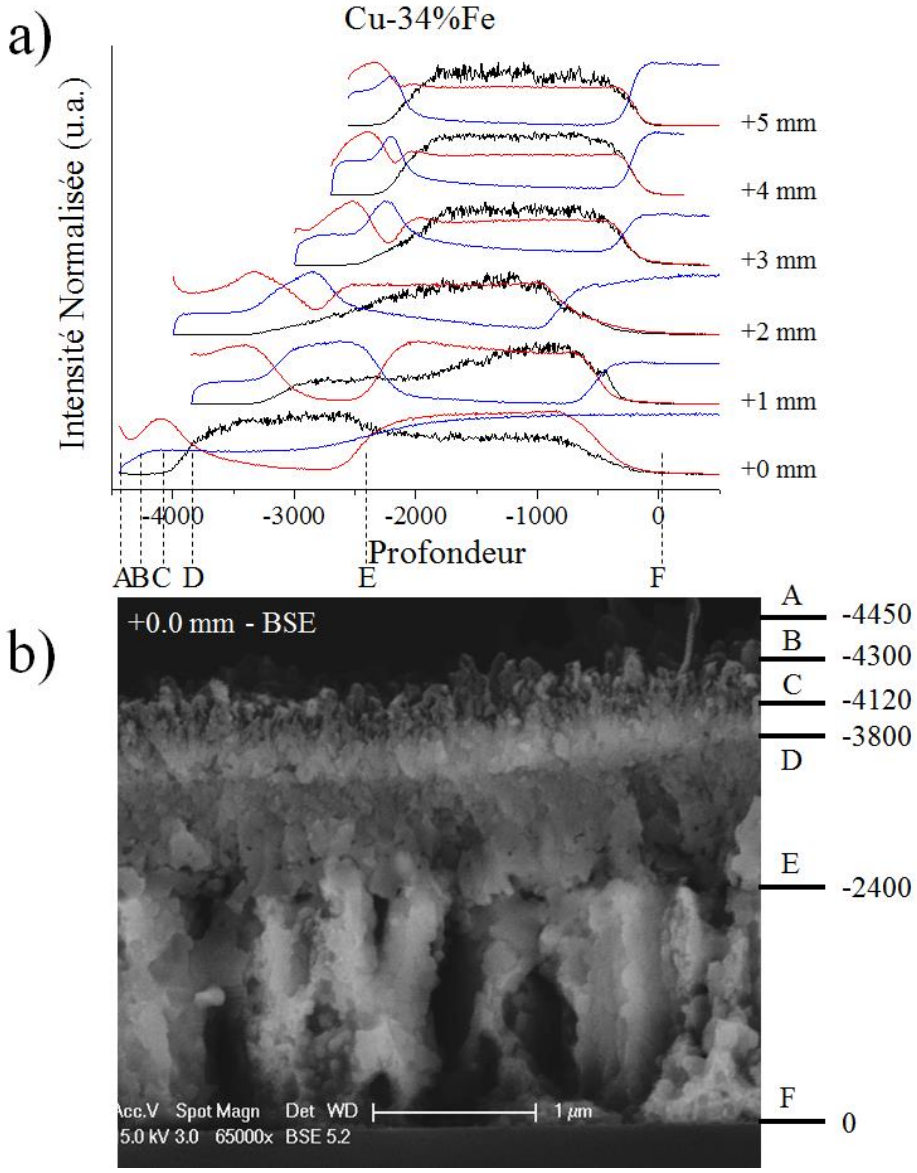


Figure III.15 : *a) Intensité normalisée des signaux SIMS de Cu (rouge), Fe (noir) et O (bleu) en fonction de la profondeur et pour différentes distances radiales. La profondeur qui est exprimée par le temps de pulvérisation est redéfinie pour avoir l'origine à la position du substrat en silice fondue. b) Image en coupe transverse observée par électrons rétrodiffusés des couches d'oxydes au centre du traitement (distance radiale = +0,0 mm). Cas d'un alliage avec 34% de fer traité pendant 2h.*

III.5.5- Mécanisme de croissance des nanostructures

Pour les nanostructures de CuO, nous allons adopter le même mécanisme de croissance que celui proposé par Ayman Altaweel. En effet, dans nos conditions où la température de traitement est faible, la diffusion des cations métalliques de Cu se produit à travers les joints de grains. Par ailleurs, le rôle des contraintes est essentiel pour la croissance des

nanostructures. Les contraintes accélèrent les processus de diffusion des ions métalliques vers la surface. Donc, pour une vitesse de croissance donnée, on peut travailler à plus basse température, ce qui accentue l'anisotropie de la diffusion. La diminution de la température de traitement affecte également la taille des grains d'oxydes formés : plus la température est basse, plus la taille des grains est petite. Ainsi, la taille des joints, la température de traitement de même que le niveau de contrainte doivent affecter non seulement la vitesse de croissance, mais aussi dans une certaine mesure, le mécanisme de croissance des nanostructures. Cependant, une discussion doit être faite pour expliquer les morphologies de nos nanostructures et le rôle du fer dans le mécanisme.

III.5.5.1- Discussion

Pour décrire les phénomènes mis en jeu durant la synthèse des nanostructures de CuO, des images MEB sont réalisées en coupe transverse pour analyser la microstructure des couches d'oxydes sous ces nanostructures. La figure III.16 représente une image en coupe transverse corrélée avec le profil SIMS acquis dans la même zone, dans le cas d'un alliage contenant 34% de fer. Les résultats SIMS du paragraphe précédent montrent que la présence du fer dans le cuivre a conduit à séparer les éléments métalliques dans les couches d'oxydes supérieures (segment [BE]). En reliant ces résultats avec les structures de ces couches, nous observons que la couche supérieure [BC], constituée uniquement d'oxyde de cuivre, est caractérisée par une croissance colonnaire. En revanche, la couche en-dessous [CD], riche en oxyde de cuivre avec une faible concentration d'oxyde de fer, est constituée de petits grains. Finalement, la couche [DE], constituée principalement par l'oxyde de fer et appauvrie en cuivre, présente une structure de gros grains avec des pores apparents.

Un agrandissement de la couche supérieure d'oxyde de cuivre (segment [BC]) (figure III.16b) montre que chaque colonne de cette couche possède approximativement le même diamètre que les nanostructures obtenues directement au-dessus [AB]. De plus, les agrandissements III.16c et III.16d montrent que la base des nanostructures de CuO correspond aux grains colonnaires de la couche [BC]. En particulier, la micrographie (d) montre que plusieurs colonnes juxtaposées peuvent croitre côte à côte, formant ainsi une nanotour avec des joints amorphes entre les colonnes, comme dans le cas des nanofils présentés dans la figure III.6b.

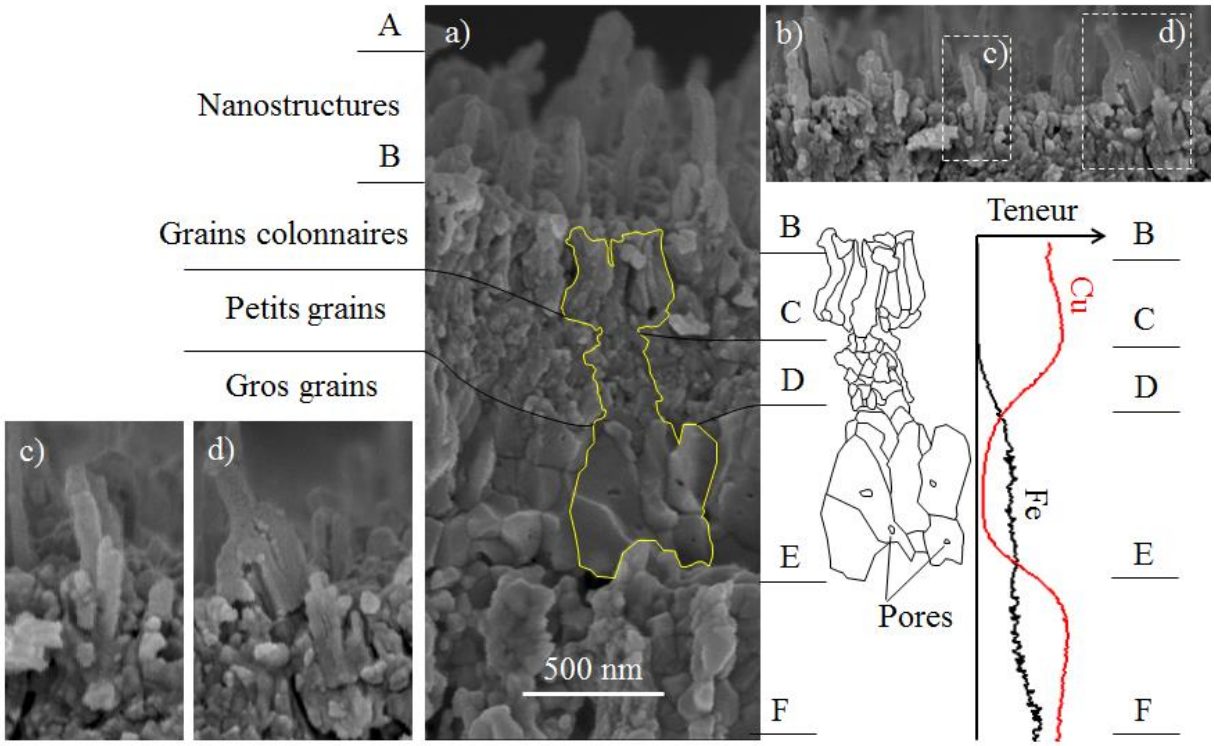


Figure III.16 : *a) Image MEB en coupe transverse montrant la microstructure des couches supérieures d'oxydes corrélée avec le profil SIMS correspondant. b) Agrandissement de la couche supérieure [BC]. c) et d) Agrandissements des nanostructures de l'image (b) montrant la base des nanostructures à l'intérieur de la couche colonnaire. Images prises à +1 mm du centre de traitement d'un alliage contenant 34% de fer, oxydé durant 2h.*

Des observations identiques peuvent être faites pour des échantillons d'autres compositions. On observe dans le cas d'un alliage riche en Fe (90%) que la couche colonnaire [BC] n'est plus présente, tandis que la couche avec des nanostructures, ici [AC] ([AB] dans le cas précédent) et la couche constituée de petits grains [CD] sont toujours visibles, même si cette dernière est extrêmement mince et difficilement observable (figure III.17). Elle est, par conséquent, particulièrement difficile à identifier dans le profil SIMS, dans lequel seul un point d'inflexion est visible. Elle est toutefois bien présente. La présence de cette couche est confirmée dans le cas de l'alliage contenant 72% Fe, où celle-ci apparait plus épaisse (figure III.18). Cette figure montre que les nanoparois de CuO semblent pousser directement sur cette couche intermédiaire [CD], sans aucun contact avec la couche constituée de gros grains [DE]. Ce résultat a été observé de manière systématique sur un grand nombre d'exemples.

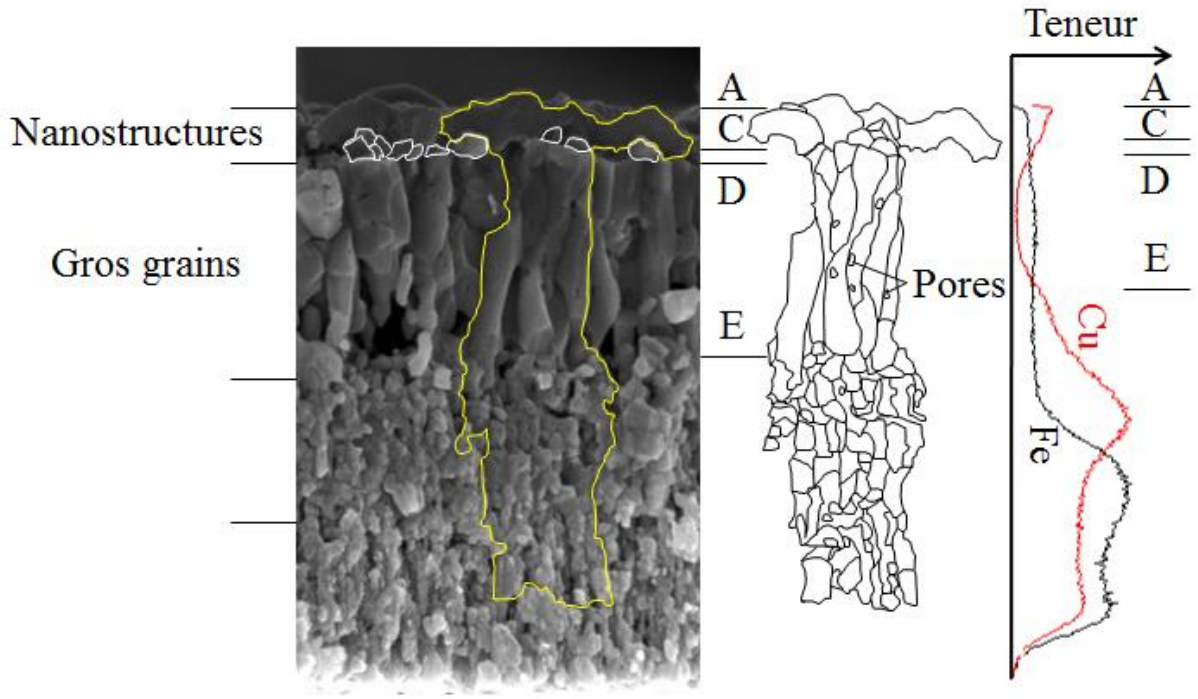


Figure III.17 : *Image MEB en coupe transverse montrant la microstructure des couches supérieures d'oxydes corrélée avec le profil SIMS correspondant. (Alliage contenant 90% de fer, oxydé durant 2h).*

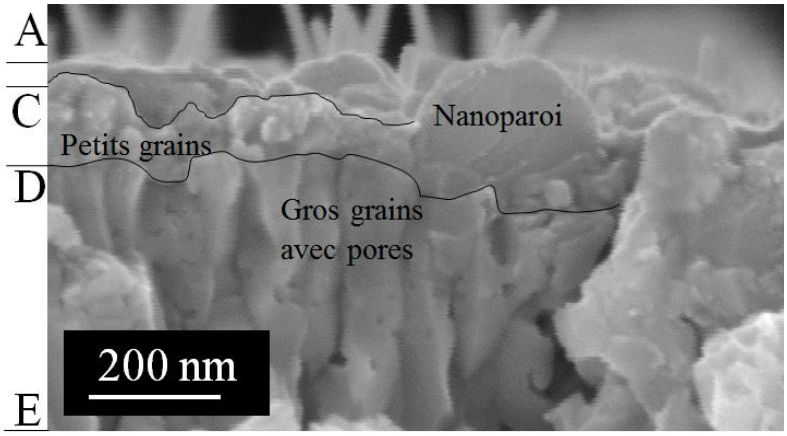


Figure III.18 : *Image MEB en coupe transverse d'une nanoparoi de CuO. (Alliage contenant 72% de fer, oxydé durant 2h).*

III.5.5.2- Mécanisme de croissance des nanofils et des nanotours de CuO

La diffusion du cuivre vers la couche supérieure nécessite la diffusion des cations de Cu à travers la sous-couche de petits grains [CD] à partir des couches inférieures qui jouent le rôle de réservoir (figure III.16). La croissance de la couche colonnaire de CuO produit des joints de grains amorphes entre les colonnes. En effet, la taille de ces colonnes est identique à celle des nanofils qui forment les nanotours. Ainsi, les nanofils, et donc les nanotours, constituent la forme ultime de la croissance colonnaire dans nos conditions (figure III.22a). Grâce à la forte anisotropie qui prévaut à basse température, la vitesse de croissance va dépendre de

l'orientation cristalline de chaque colonne, ce qui conduit à la croissance de nanofils de différentes hauteurs. Si deux colonnes juxtaposées possèdent des orientations permettant d'avoir des vitesses de croissance comparables, les joints de grains qui les séparent vont croître simultanément, ce qui conduit à la présence d'une phase amorphe intégrée entre les deux colonnes. En revanche, si l'une des colonnes constituant une nanotour a cru avec une vitesse nettement plus grande que les autres, on observe dans ce cas des marches d'escalier sur la nanotour (figure III.19).

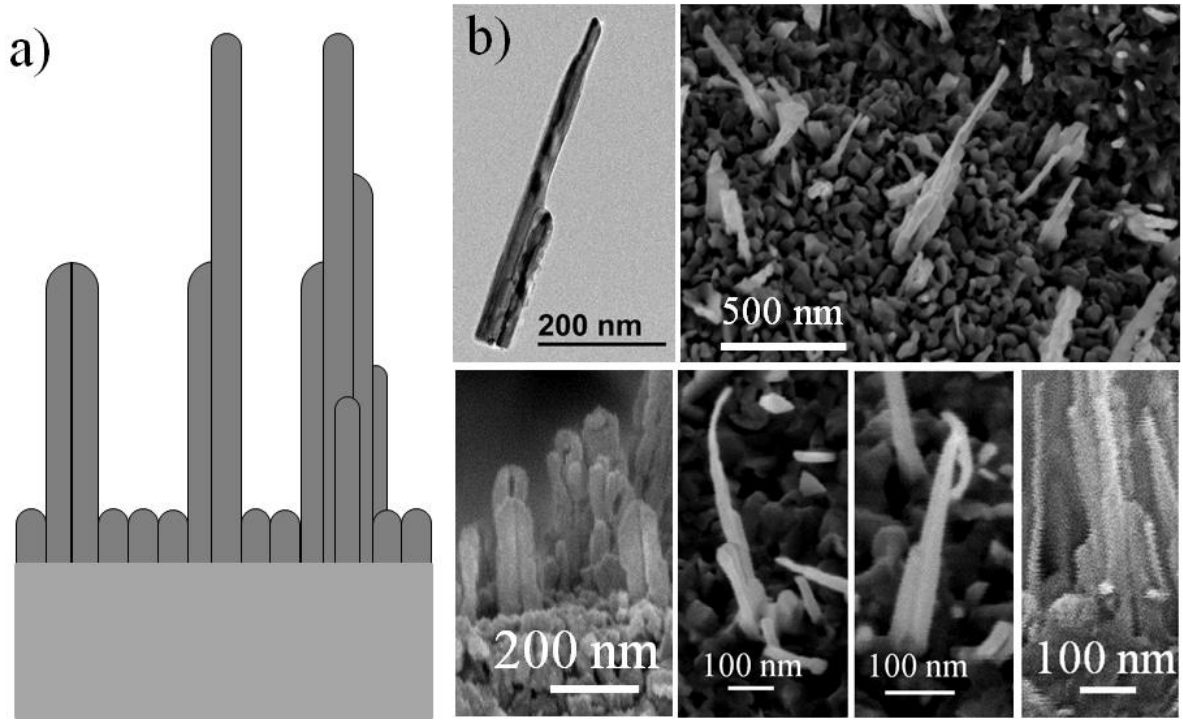


Figure III.19 : *a) Figure illustrant les différents géométries observées de nanotours. b) Images MEB et TEM montrant les marches d'escalier dans les nanotours.*

III.5.5.3- Cas des nanoparois de CuO

D'après la figure III.18, on peut constater que le même mécanisme s'applique à la croissance des nanoparois de CuO, dans le cas d'un alliage contenant 72% de fer. La base de la paroi se situe dans la couche [CD]. Même si cette couche constituée de petits grains est fine, elle est tout de même suffisamment épaisse pour les séparer de la sous-couche de Fe_2O_3 qui se trouve en-dessous. Par conséquent, une nanoparoi pourrait simplement être le résultat de la coalescence de colonnes juxtaposées durant leur croissance. Ce mécanisme nécessite :

- Une température suffisamment élevée pour activer cette coalescence, c'est-à-dire diminuer l'anisotropie en favorisant la diffusion suivant une nouvelle direction spécifique. En effet, l'apparition de nanoparois se produit exclusivement au voisinage du centre du traitement.

- L'existence d'une couche supérieure de CuO (presque) sans fer, même si celle-ci est très fine.

III.5.5.4- Cas des nanolamelles de Fe_2O_3

La largeur moyenne des lamelles d'hématite est beaucoup plus grande que celle des nanoparois de CuO, ce qui suggère un mécanisme de croissance différent (figure III.8c).

Voss *et al.* [18] ont proposé un mécanisme de croissance des nanolamelles d'hématite. Ce mécanisme est représenté schématiquement avec, notamment, la diffusion des cations de fer à travers les différentes couches d'oxyde de fer. La couche supérieure (α-Fe_2O_3), constituée de grains de tailles relativement faibles, présente une porosité intergranulaire importante.

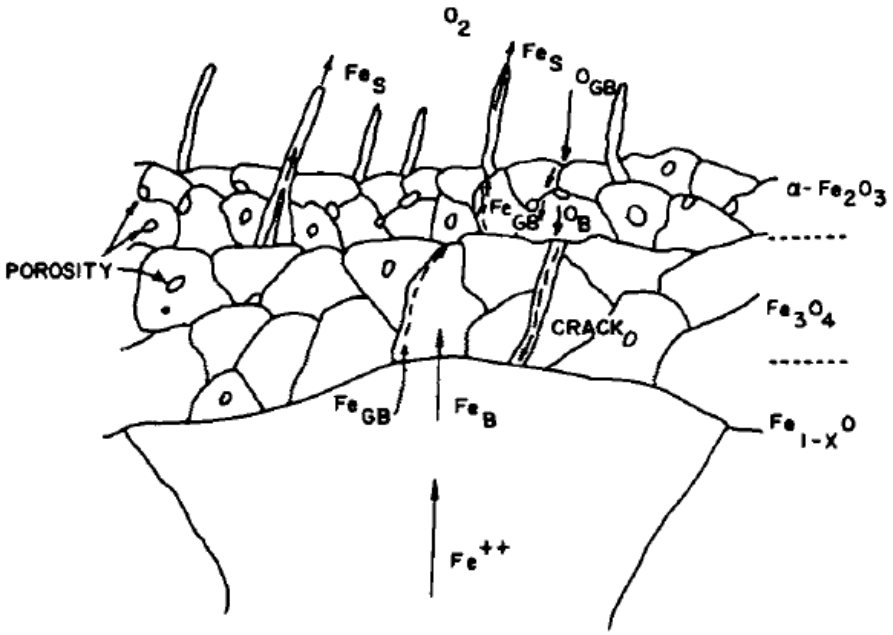


Figure III.20 : *Schéma représentant le mécanisme de croissance des lamelles de Fe_2O_3 et indiquant le processus de diffusion dans chaque couche d'oxyde [18].*

Le transport de Fe à travers l'interface Fe_3O_4/α-Fe_2O_3 est assuré grâce à la diffusion surfacique le long de ces pores intergranulaires et à la diffusion à travers les joints de grains. Comme les lamelles de Fe_2O_3 poussent à partir de leur sommet [18-20], cela indique que la diffusion surfacique de Fe dans α-Fe_2O_3 est beaucoup plus rapide que celle de O. Selon Bertrand *et al.* [21], l'étape qui contrôle la vitesse globale d'oxydation est la diffusion cationique dans la couche externe de magnétite (Fe_3O_4) qui est la couche la plus épaisse avec les plus grandes tailles de grains. Cependant, une diffusion importante de l'oxygène dans la couche de α-Fe_2O_3 a lieu à travers les joints de grains. Par conséquent, selon Voss *et al.* [18], le mécanisme principal de croissance des lamelles de α-Fe_2O_3 est la diffusion surfacique des cations à travers un tunnel central à l'intérieur de la lamelle. Même si des macles sont observées dans toutes les lamelles formées à des températures supérieures à 700°C, ces auteurs proposent que ces macles ne jouent qu'un rôle mineur dans le transport des atomes de Fe.

Selon Wen *et al.* [19], les nanoceintures obtenues (figure III.21.b) (elles correspondent à des nanolamelles étroites selon notre dénomination) croissent à partir de défauts tels que les macles et les joints de grains. La dépendance en température de la forme des nanostructures

observée par ces auteurs est cependant en opposition avec nos résultats. En effet, les nanoparois d'hématite obtenues par l'oxydation de la surface à basse température (~ 400°C) dans leur cas, sont obtenues à des températures plus élevées (~ 460°C) dans notre cas. A 600°C, Wen *et al.* ont synthétisé des nanostructures similaires aux nanolamelles de cette étude, qu'ils attribuent à l'augmentation du taux de diffusion de Fe à travers les sites des défauts (par oxydation par MPD, ces nanostructures sont synthétisées à des températures nettement inférieures : 350°C). Pour Wen *et al.*[19], l'augmentation de la vitesse de diffusion de Fe favorise significativement la croissance des nanoceintures d'hématite lors de l'augmentation de la température à 700°C, tandis que, dans cette étude, les nanolamelles étroites sont obtenues à des températures inférieures à celles permettant la formation de nanoparois. Enfin, lorsque Wen *et al.* fixent la température à 800°C, ils obtiennent des nanofils de structure beaucoup plus droite dont la section transversale devient cylindrique. De telles structures n'ont jamais pu être synthétisées par oxydation MPD, à cause des températures de traitement plus faibles du procédé.

Fondamentalement, la différence entre les résultats de Wen *et al.* [19] et les nôtres est une question de morphologie des nanostructures à 2 dimensions. Nous pouvons supposer que la forme des lamelles ou des parois n'est pas contrôlée directement par la température (comme supposé par Wen *et al*. [19]), mais par d'autres paramètres tels que la taille des grains, le niveau de contrainte ou encore la nature des espèces oxydantes, qui peuvent agir sur les processus de reconstruction de la surface.

D'après le comportement spécifique observé dans le cas des alliages dans nos conditions (au moins par rapport aux résultats de Wen *et al.*), nous pouvons en déduire que la couche supérieure d'oxyde de cuivre [CD] doit être suffisamment mince pour que le fer de la couche [DE], directement en-dessous, puisse traverser cette couche et atteindre la surface pour former les nanolamelles. Dans le cas contraire, le fer restera enfoui sous la couche supérieure de cuivre (figure III.22b).

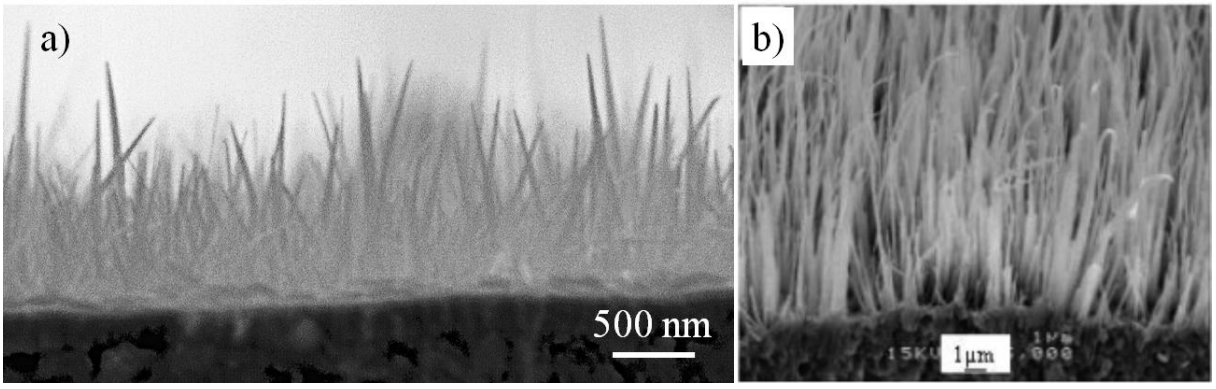


Figure III.21 : *a) Image MEB des nanolamelles étroites d'un échantillon de fer pur à 4500 µm du centre, traité par oxydation MPD pendant 2h. b) Image MEB des nanoceintures de α-Fe_2O_3 observées par Wen et al. [19] dans les conditions suivantes (700°C, 5 Nccm O_2 et 20 Nccm N_2, pression 1 atm).*

III.5.5.5- Cas des motifs

On doit s'attendre à ce que la couche supérieure de CuO soit de plus en plus en tension lorsque la quantité de cuivre augmente. Niu *et al.* [8] ont montré que plus il y a de cuivre, plus la vitesse d'oxydation de l'alliage diminue. Par conséquent, la sous-couche de petits grains doit être plus mince lorsque la concentration en fer augmente et elle doit mieux résister à la contrainte induite par le changement du volume molaire entre les oxydes de fer et de cuivre. Cela pourrait expliquer la possibilité d'observer des nanoparois à des distances radiales légèrement plus grandes, c'est-à-dire à une température légèrement inférieure pour une concentration élevée de fer.

Dans le cas de l'élaboration des nanostructures de CuO à partir de couches minces de cuivre pur, la contrainte est induite par la variation de volume molaire entre CuO (12,4 cm^3 mol^{-1}) et Cu_2O (23,5 cm^3 mol^{-1}) [2]. Les volumes molaires de CuO (12,4 cm^3 mol^{-1}) et de Fe_2O_3 (29,9 cm^3 mol^{-1}) diffèrent encore davantage (d'un facteur 2,4), ce qui induit un flambage, comme observé figure III.9a. La taille des régions boursouflées est d'environ 5 µm dans le cas de l'alliage composé de 10% de fer (figure III.9b) et cette taille diminue en augmentant la teneur en fer dans l'alliage jusqu'à atteindre quelques centaines de nanomètres dans le cas de 72% de fer (figure III.8e). Puis les flambages disparaissent pour des teneurs en fer supérieures. Pour estimer l'ordre de grandeur du niveau de contrainte, considérons le cas de l'alliage 10% Fe. Dans ce cas, les motifs à la surface sont bien définis et le niveau de contrainte est le plus élevé. Le diamètre d_c du flambage créé dans une couche mince soumise à une contrainte de compression est donné par [22] :

$$d_c = gh\sqrt{\frac{E}{\sigma_c}} \qquad \text{(III.1)}$$

Avec g le paramètre géométrique (g~2,2 pour un flambage axisymétrique), h l'épaisseur de la couche, E le module élastique de l'oxyde et σ_c la contrainte de compression biaxiale. En remplaçant par les valeurs appropriées : h~2,3 µm et E~82 GPa pour CuO [23], on obtient σ_c = 8,4 GPa. Cette valeur est un peu élevée mais est tout-à-fait possible.

En augmentant le teneur du fer dans l'alliage, le niveau de contrainte diminue. Par conséquent, le flambage diminue, les nanoparois de CuO deviennent de plus en plus petites, alors que les nanolamelles de Fe_2O_3 deviennent plus denses. La figure III.22 résume la formation des différentes nanostructures en fonction des contraintes et donc de la teneur en fer dans l'alliage.

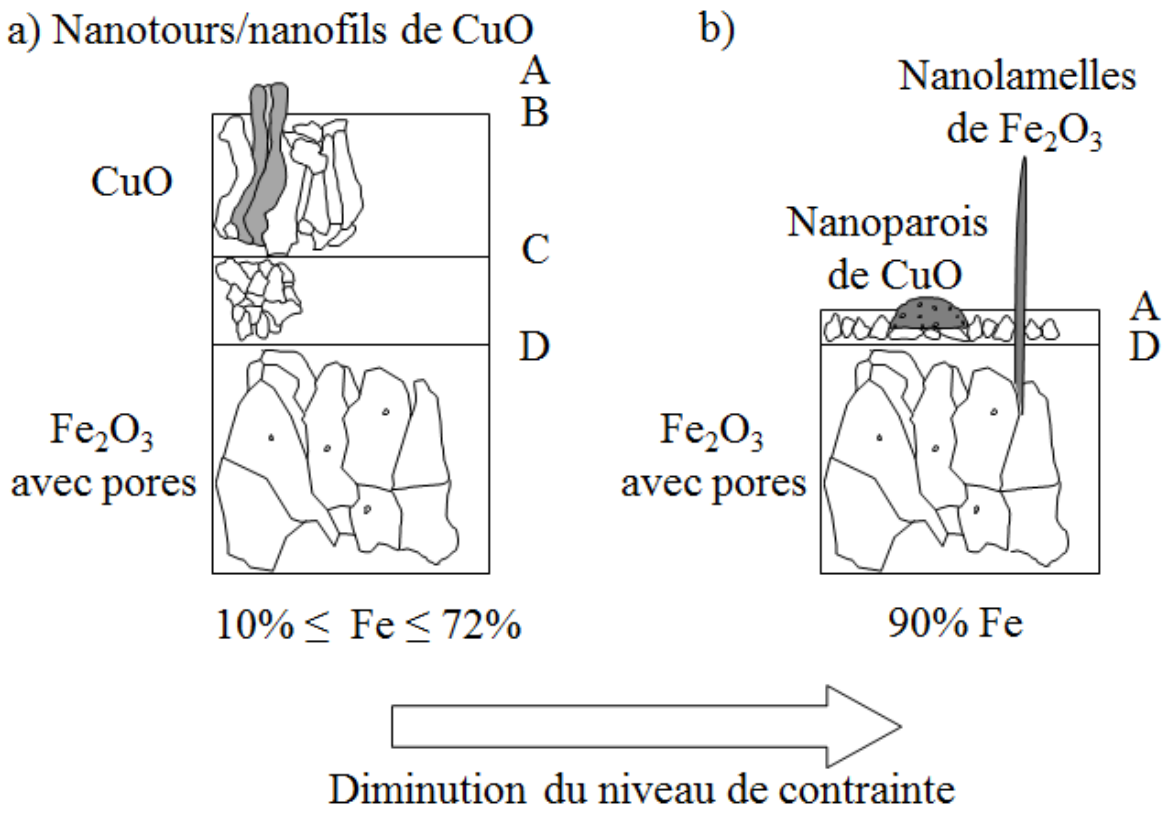


Figure III 22 : *Résumé du mécanisme de croissance proposé pour les différentes nanostructures.*

III.6- Oxydation des bicouches minces de Fe-Cu

Dans la première partie de ce chapitre nous avons étudié l'effet de l'introduction du cuivre en alliage avec le fer pour contrôler les morphologies des nanostructures d'oxyde de fer. Dans cette partie, nous allons étudier l'effet de déposer ces deux métaux en bicouches. Deux configurations sont testées : soit le cuivre est déposé sur le fer soit le fer est déposé sur le cuivre. Les résultats obtenus dans la première configuration ressemblent aux résultats des alliages riches en Cu présentés dans le paragraphe III.4, donc nous avons choisi de présenter ici seulement les résultats de la configuration fer sur cuivre.

Plusieurs échantillons sont étudiés dans la configuration de bicouches fer sur cuivre dans lesquels l'épaisseur de la couche de fer varie de 50 à 900 nm tandis que l'épaisseur de la couche de cuivre varie dans le sens opposé de manière à ce que l'épaisseur totale reste toujours de l'ordre de 1,2 µm. Dans le reste du chapitre, nous allons utiliser la notation X nm Fe/Cu, X étant l'épaisseur de la couche de fer, pour désigner les différents échantillons étudiés.

III.6.1- Distribution des nanostructures

La figure III.23 représente la cartographie de la distribution radiale des différentes nanostructures obtenues par oxydation par MPD de bicouches minces de Fe sur Cu. L'axe horizontal représente la variation de la distance radiale. Le gradient de température de surface

en régime permanent est également reporté sur cet axe. L'axe vertical représente l'épaisseur de la couche mince de fer. Les mêmes familles de nanostructures que celles trouvées dans le cas des alliages sont aussi obtenues dans ce cas : des nanolamelles de Fe_2O_3 et des nanoparois, nanotours et nanofils de CuO (Les caractérisations morphologiques et chimiques de ces nano-objets sont typiquement les mêmes que celles décrites en détail pour les alliages Fe-Cu dans les paragraphes III.4.1 et III.4.3 respectivement).

Comme dans le cas des alliages, des nanoparois de CuO sont observées proche du centre du traitement, dans des zones où la température est maximale. Les nanotours de CuO se situent à des distances radiales comprises entre 0,5 et 1,5 mm du centre. Les nanofils de CuO sont synthétisés au-delà de 2 mm du centre, pour des températures de surface plus basses durant le traitement. Les nanolamelles de Fe_2O_3 n'apparaissent que lorsque la couche supérieure de fer est suffisamment épaisse (900 nm).

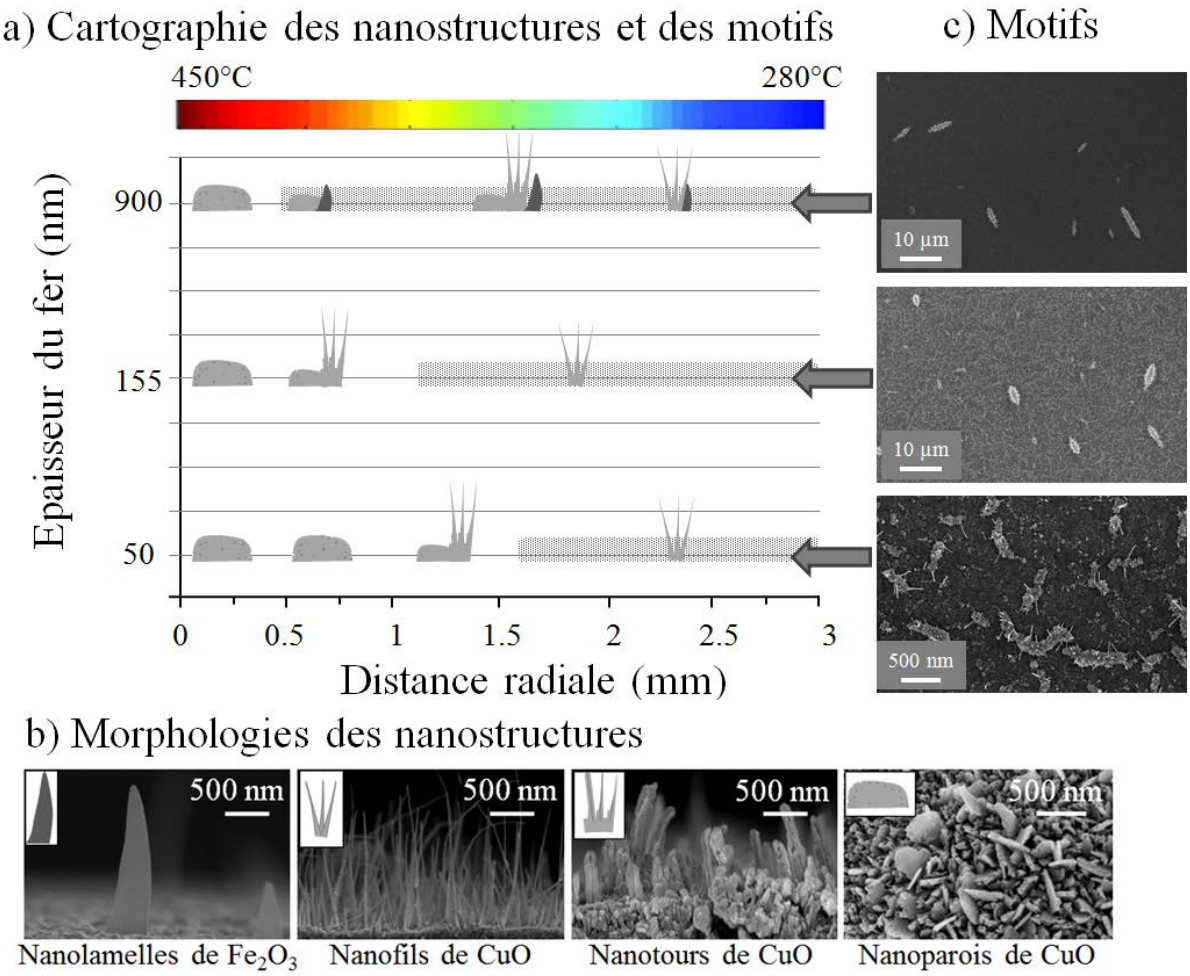


Figure III.23 : *a) Cartographie de la distribution radiale des nanostructures et des motifs en fonction de l'épaisseur de la couche de fer. b) Morphologies des différentes nanostructures. c) Exemples de motifs en forme de chenilles observés dans les parties externes du traitement (zones grisées).*

La présence d'une couche de fer au-dessus de la couche de cuivre conduit à la formation de motifs en forme de chenilles (figures III.24d et III.25a) à la surface de l'échantillon. En fonction de la température, ces motifs peuvent être constitués par les différents types de nanostructures indiquées précédemment. La figure III.24 montre l'évolution de la morphologie des nanostructures qui constituent les motifs en fonction de la distance par rapport au centre du traitement. À 0,5 mm, les motifs sont constitués de nanoparois de CuO (figure III.24a) ; à 1 et 1,5 mm, les motifs sont constitués de nanotours (figure III.24b et c) puis de nanofils à 3,5 mm (figures III.24d). Des nanolamelles de Fe_2O_3 sont également observées sur les motifs dans le cas 900 nm Fe/Cu (figures III.24a et c). Il est important de signaler que ces motifs n'apparaissent que dans les zones externes du traitement. La formation de ces structures semble donc être favorisée par des températures modérées. Par ailleurs, lorsque la couche initiale de fer est plus épaisse, ces motifs se forment plus proche du centre et ils deviennent plus longs mais moins denses (figure III.23). Par conséquent, l'apparition de ces motifs dépend à la fois de la température et de l'épaisseur initiale de la couche de fer.

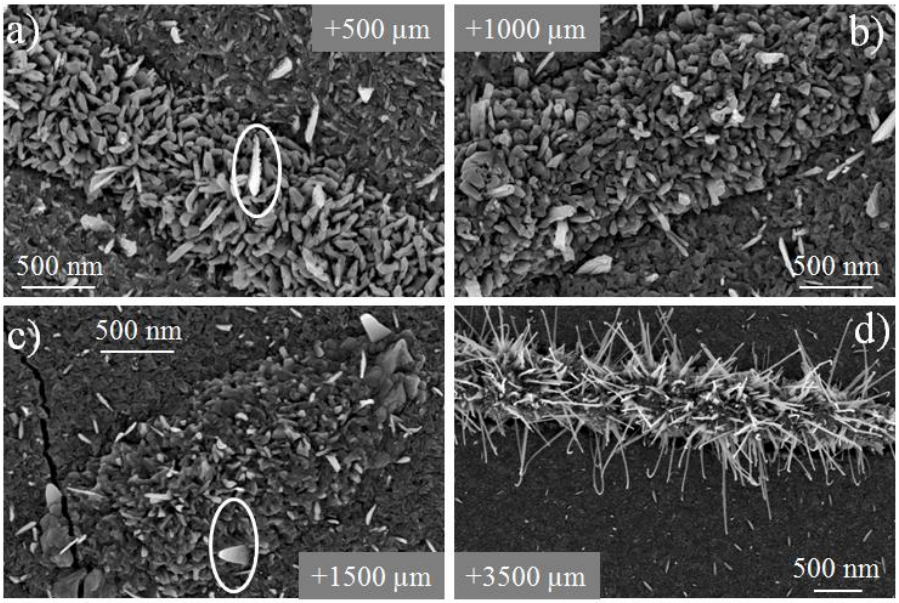


Figure III.24 : *Evolution de la morphologie des nanostructures composant les motifs en forme de chenilles, en fonction de la distance par rapport au centre du traitement. (Echantillon 900 nm Fer/Cu traité pendant 2 h par MPD)*

La relation entre les motifs et les fissures est délicate à établir. En effet, des motifs peuvent apparaître sans l'existence de fissures (quelle que soit l'épaisseur de la couche de fer) (figure III.25a). Par ailleurs, dans le cas où la couche de fer est mince, des motifs et des fissures non-corrélés peuvent apparaître sur de grandes surfaces (figure III.25b). Ainsi, lorsqu'ils se croisent, les fissures peuvent scinder les motifs transversalement (figure III.25b) ou latéralement (figure III.25c). Cela indique que certaines fissures se forment après la synthèse de motifs. Enfin, dans le cas où la couche de fer est plus épaisse, les motifs et les fissures sont fortement corrélés dans la grande majorité des cas (figure III.25d).

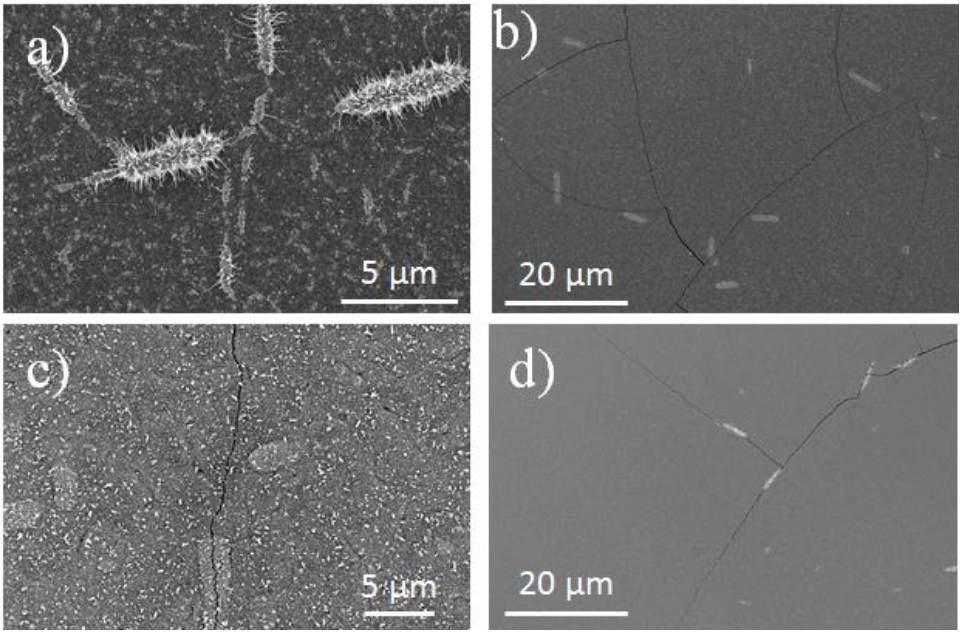


Figure III.25 : *Exemples de distributions des motifs et des fissures. a) Motifs sans fissures (155 nm Fe/Cu), b) et c) Motifs et fissures non corrélés qui, parfois, se croisent (155 nm Fe/Cu), d) Motifs et fissures fortement corrélés (900 nm Fe/Cu).*

La figure III.26 montre clairement que, pour une couche de fer très mince (50 nm), les motifs se forment le long des joints séparant les colonnes de la couche de Cu synthétisée par pulvérisation magnétron (croissance colonnaire). Le cuivre accède alors à la surface au travers de ces joints qui se poursuivent également dans la couche mince de fer. Ainsi, une couche très fine de fer ne peut empêcher la diffusion du cuivre vers la surface, cette diffusion s'effectuant par les joints séparant les colonnes. Cependant, si la couche de fer est plus épaisse (900 nm par exemple), le cuivre atteindra la surface plus facilement par les fissures. Dans un cas intermédiaire, par exemple 155 nm, la diffusion via les joints est limitée. Toutefois, en raison de la possibilité d'apparition de motifs sans l'existence des fissures, un mécanisme de diffusion par les joints ne peut être totalement écarté. Le transport du cuivre vers la surface se produit sans doute par une diffusion simultanée à travers les fissures et à travers les joints. Cette idée sera discutée en détail ci-dessous.

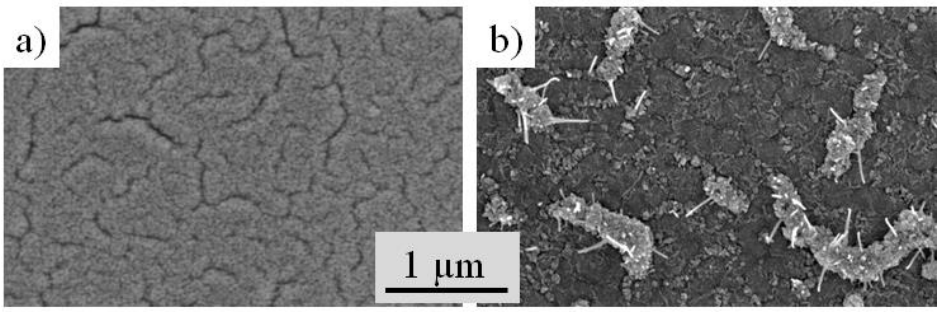


Figure III.26 : *Images MEB d'un échantillon bicouche 50 nm Fe/Cu, a) avant traitement, b) après oxydation par MPD durant 2h (à +4500 µm du centre).*

III.6.2- Caractérisation structurale des motifs

Pour décrire le mécanisme responsable de la croissance de motifs sans la présence de fissures, des images MEB des motifs en coupe transverse acquises à différentes positions radiales sont reportées (figure III.27) pour un échantillon 155 nm Fe/Cu oxydé durant deux heures par MPD. Les motifs peuvent être classés en deux types selon leurs structures internes : motifs de structure interne de type A, caractérisée par un canal central d'alimentation qui émerge de la surface de l'échantillon et suivi d'une croissance radiale de grains (figures III.27a et b) et motifs de structure interne de type B caractérisée par une interface plane avec la surface de l'échantillon (sans canal central d'alimentation) et suivie d'une croissance colonnaire d'un ensemble de gros grains (figures III.27c, d et e).

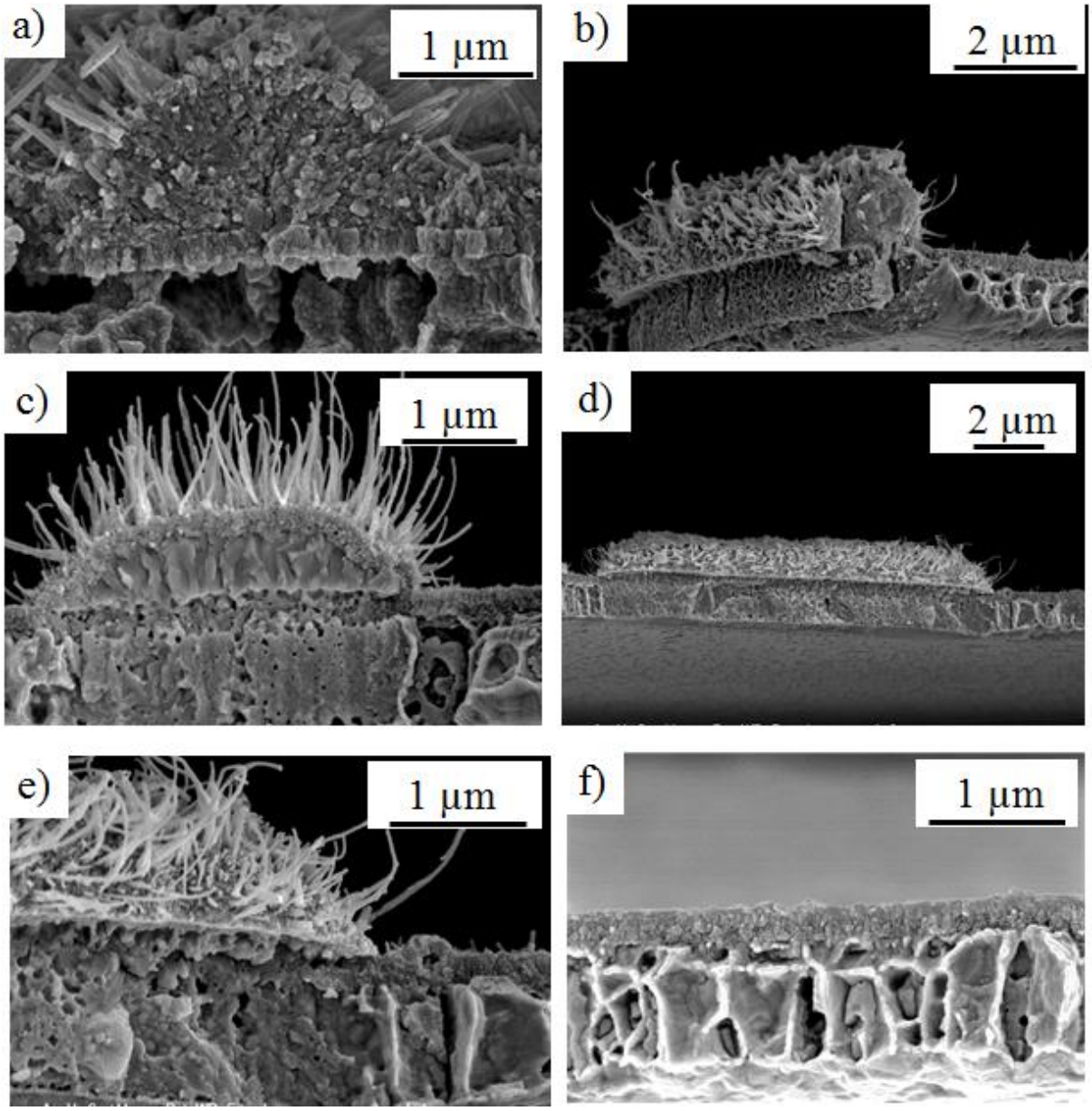


Figure III.27 : *Images MEB en coupe transverse d'un échantillon 155 nm Fe/Cu. a) et b) Motifs observés respectivement à 1380 µm et 3500 µm du centre du traitement : les deux motifs possèdent un canal d'alimentation central, (Type A). c et d) Motifs observés à 3500 µm du centre du traitement : les deux motifs présentent des interfaces planes avec la surface de l'échantillon sans la présence des canaux d'alimentation, (Type B). e) Agrandissement du motif de l'image (d). f) Image de la couche dense supérieure à travers laquelle les motifs se forment et de la couche inférieure présentant une structure cellulaire.*

Pour décrire en détail les différences entre les deux structures A et B, on se référera à la figure III.28. Les structures des couches sont décrites en partant de l'interface avec le substrat de silice fondue vers le sommet de la couche d'oxyde. On observe :

• Une couche interne (segment [AB]) généralement constituée d'une structure en forme de cellules qui est observée dans tout l'échantillon (figure III.27f). Toutefois, cette couche

interne peut adopter une structure spécifique, mais uniquement sous les motifs de type (B). Dans ce cas, de larges grains alignés remplacent les cellules (figures III 27c et 28b).

• Une couche colonnaire formée de petits grains (segment [BC]). Cette couche est souvent divisée en deux sous-couches par une ligne de trous sphériques disjoints (segments [BB'] et [B'C]). Dans le cas des motifs de type (B), le segment [BC] n'est plus une couche colonnaire constituée de petits grains, mais plutôt une couche constituée de grains ultrafins (figure III.27c et figure III.28b à droite de la flèche blanche).

• Un agrégat de gros grains colonnaires (segment [CC']), présent uniquement au sein des motifs de type (B) (figures III.27c et III.28b).

Les caractéristiques suivantes sont communes pour les deux types de structures :

• Une large couche de grains fins (segment [CD]). Les grains de cette couche présentent une distribution radiale donnant lieu à une croissance quasi-équiaxiale (figure III.28a et b).

• Une couche mince en surface formée de grains colonnaires dans laquelle les nanostructures sont intégrées (segment [DE]). Un agrandissement de cette couche est présenté dans le cas des structures de type B (insertion dans la figure III.28b).

• Et finalement, les nanostructures (segment [EF]).

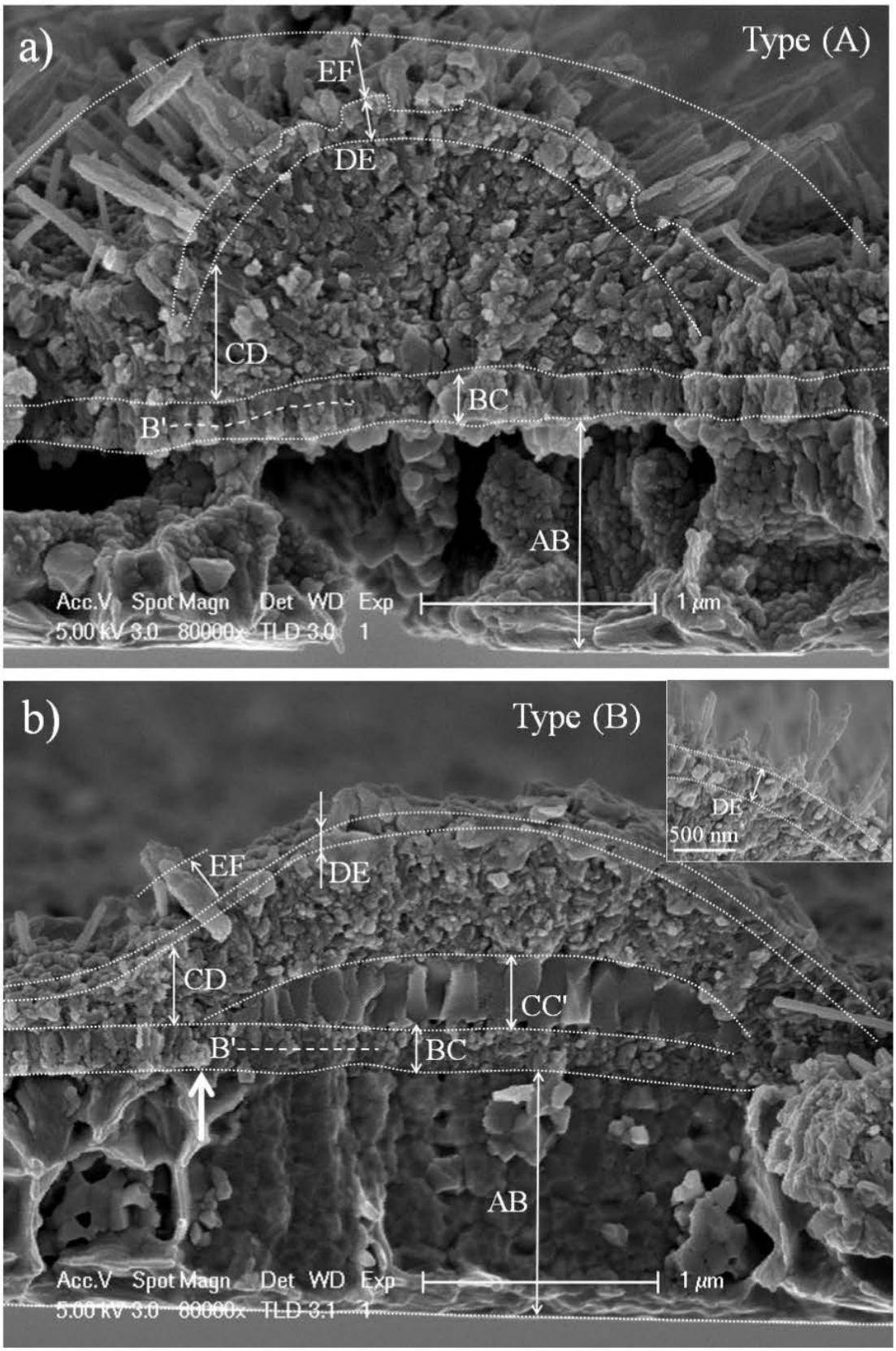


Figure III.28 : *a) Image MEB en coupe transverse d'un motif de type (A) prise à 1380 µm du centre du traitement. b) Image MEB transverse d'un motif de type (B) prise à 1750 µm du centre du traitement. Insertion : agrandissement de la couche [DE] d'un motif de structure de type B. Bicouche 155 nm Fe/Cu oxydé durant deux heures par MPD.*

III.6.3- Caractérisation chimique

III.6.3.1- Caractérisation chimique des couches.

La figure III.29 montre les diagrammes de diffraction des rayons X résolus spatialement, obtenus sur un échantillon bicouche 155 Fe/Cu après oxydation par MPD. Comme dans le cas des alliages, les diagrammes montrent la formation de phases d'oxydes de cuivre CuO de structure monoclinique (carte standard PDF n°04-007-1375) et Cu_2O de structure cubique (carte standard PDF n°04-007-9767) simultanément avec des phases d'oxydes de fer Fe_2O_3 de structure rhomboédrique (carte standard PDF n°01-072-6226) et Fe_3O_4 de structure cubique (carte standard PDF n°04-014-1682).

On observe l'apparition du pic le plus intense de Fe_2O_3 à 38,9°. Son intensité diminue en s'éloignant du centre jusqu'à disparaitre à 2 mm. Les pics de Fe_3O_4 (35,3° et 74,6°) apparaissent avec de très faibles intensités respectivement à 1 et 2 mm. Le CuO et le Cu apparaissent clairement au centre tandis que le Cu_2O apparait avec une faible intensité à 1 mm à 42,5° comme épaulement du pic de CuO à 41,5°. En s'éloignant du centre, les intensités des pics de CuO diminuent et disparaissent à 3 mm tandis que celles de Cu augmentent et deviennent maximales à 5 mm. On observe à +5 mm un pic K_β à 45,8°correspondant au pic de Cu à 50,9°.

Comme dans le cas des alliages, on observe ici que le degré d'oxydation des métaux est très dépendant de la position en raison du gradient radial de température et de concentration en oxygène dans la post-décharge. Aucune phase spinelle ($CuFeO_2$, $CuFe_2O_4$ ou $Cu_6Fe_3O_7$) n'a pas été formée dans nos conditions de traitement et la phase FeO, non visible dans ces diffractogrammes, a probablement subit une dismutation en Fe et en Fe_3O_4, comme discuté précédemment.

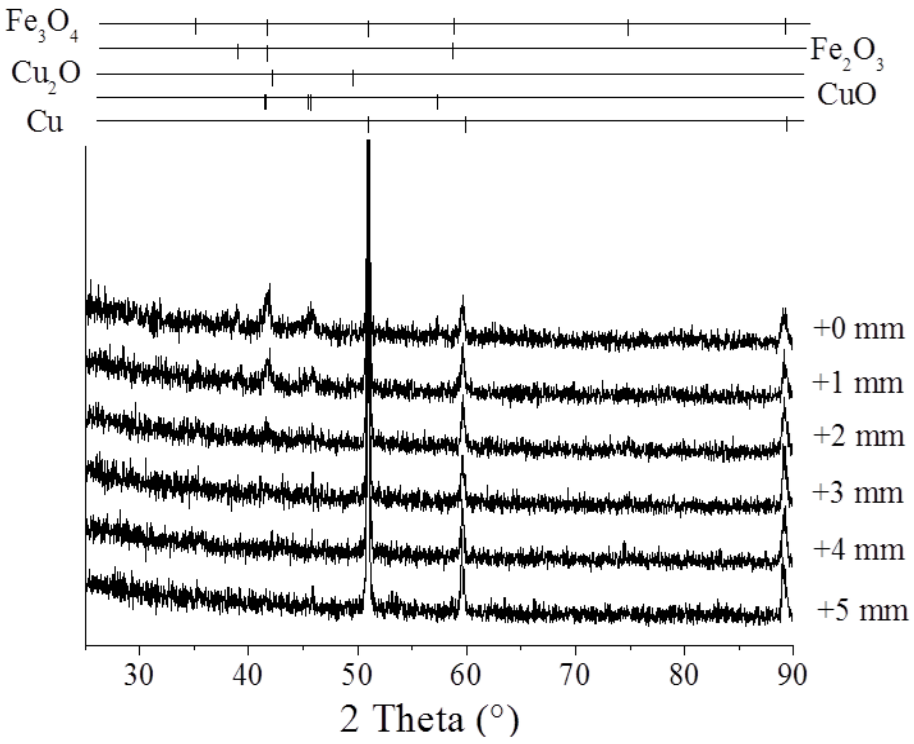


Figure III.29 : *Diagrammes DRX enregistrés chaque mm à partir du centre du traitement. Aucune phase spinelle n'a été observée. Echantillon 155 nm Fe/Cu.*

La figure III 30 présente les résultats SIMS enregistrés chaque millimètre en se déplaçant du centre du traitement vers l'extérieur d'un échantillon 155 nm Fe/Cu oxydé durant 2 h par MPD. Ces résultats sont en parfait accord avec les observations effectuées sur les images MEB. Les intensités normalisées des signaux SIMS de Cu, Fe et O sont représentées en fonction de la profondeur définie par rapport à l'interface entre la couche déposée et le substrat de silice. Le temps de pulvérisation de la couche d'oxyde par le faisceau d'argon du dispositif SIMS ne peut être converti directement en échelle d'épaisseur à cause de fortes variations de composition, de densité et de structure au sein du film, ces variations affectant fortement la vitesse de pulvérisation.

Les signaux de Cu et de Fe évoluent fortement en fonction de la position radiale. En effet, comme la température diminue du centre du traitement vers l'extérieur, les zones excentrées sont moins oxydées. À +4 mm et +3 mm, une couche d'oxyde de fer externe recouvre une couche de Cu faiblement oxydé. Les nanostructures composées principalement de CuO à la surface de l'échantillon sont trop petites et dispersées pour affecter de façon significative le profil SIMS à la vitesse de pulvérisation choisie. A +2 mm, la couche colonnaire constituée de grains fins [BC] apparait, dans le profil SIMS, sous forme d'une distribution gaussienne de fer associée à une déplétion en cuivre, le métal diffusant vers l'extérieur. A +1 mm, la couche de grains fins (segment [CD]) se manifeste par un faible signal de fer dans le cuivre. La couche mince supérieure [DE] est composée d'oxyde de cuivre pur, tandis que les nanostructures de CuO (segment [EF]) ne sont, à nouveau, pas suffisamment denses pour contribuer de manière significative au signal SIMS. Au centre, la même structure de couches est observée. Une variation de la proportion de Cu et de Fe dans le segment [BC] révèle un

point d'inflexion dans le profil en oxygène, ce qui pourrait être attribué à la présence des trous sphériques qui forment la ligne de séparation bien visible entre les sous-couches [BB'] et [B'C]. En raison de la taille de la zone analysée par SIMS (100 × 100 µm^2), les motifs pourraient ne contribuer que faiblement au signal final. Par ailleurs, les agrégats de grains colonnaires [CC'] n'apparaissent probablement pas du tout dans les profils SIMS.

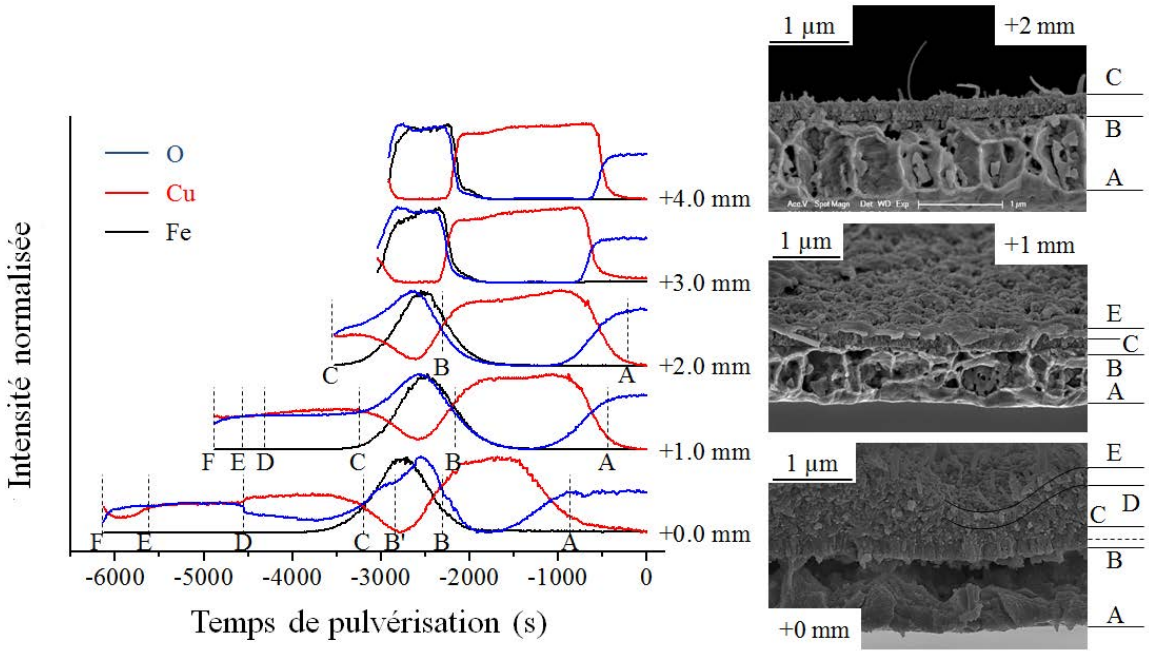


Figure III.30 : *Intensité normalisée des signaux SIMS du Cu (rouge), Fe (noir) et O (bleu) en fonction du temps de pulvérisation et pour différentes distances radiales. Le temps de pulvérisation est redéfini pour fixer l'origine à la position de l'interface avec le substrat en silice fondue. À droite, images MEB en coupe transverse correspondantes. Echantillon 155 nm Fe/Cu oxydé durant 2h par MPD.*

III.6.3.2- Caractérisation chimique des motifs.

Des mesures XPS résolues spatialement ont été effectuées sur deux motifs isolés à 3 mm du centre du traitement. La figure III 31b représente les spectres XPS acquis en trois points : deux points (N et P) sur deux motifs différents et un point O, en dehors, sur la couche superficielle à côté du motif N (figure III 31a). Le spectre acquis sur le point O montre la présence de quantités comparables de fer et de cuivre. La présence de fer dans la couche superficielle est compatible avec le profil SIMS enregistré à cette distance (figure III 30). Des traces de zinc et de silicium ont également été mesurées. La présence du zinc n'étant pas prévue, cet élément n'a pas été analysé durant les analyses SIMS précédentes. Cette présence de zinc est due, probablement, à des contaminations au cours du processus de dépôt de la couche mince par pulvérisation. Au contraire, la présence du silicium est issue du substrat de silice fondue. Nous supposons que l'intensité relativement élevée du silicium observée dans les spectres XPS est due à des fissures locales qui donnent accès au substrat. En effet, il est très peu probable d'observer une diffusion du silicium vers la couche supérieure à partir de la silice.

Les deux spectres XPS acquis sur les motifs P et N sont presque identiques et ils présentent une stœchiométrie différente par rapport au spectre du point O acquis sur la partie supérieure de la couche sans motifs. Les signaux du fer et de l'oxygène montrent que leurs quantités respectives sont plus grandes dans la couche superficielle que dans le motif. Ceci indique que la quantité d'oxyde de fer est plus grande dans la couche superficielle. D'après le diagramme d'Ellingham, le fer s'oxyde plus facilement que le cuivre. Ainsi, c'est Fe qui s'oxyde en premier et comme il est devenu stable, il se trouve à une concentration négligeable dans les motifs riches en CuO qui sont formés dans une deuxième étape.

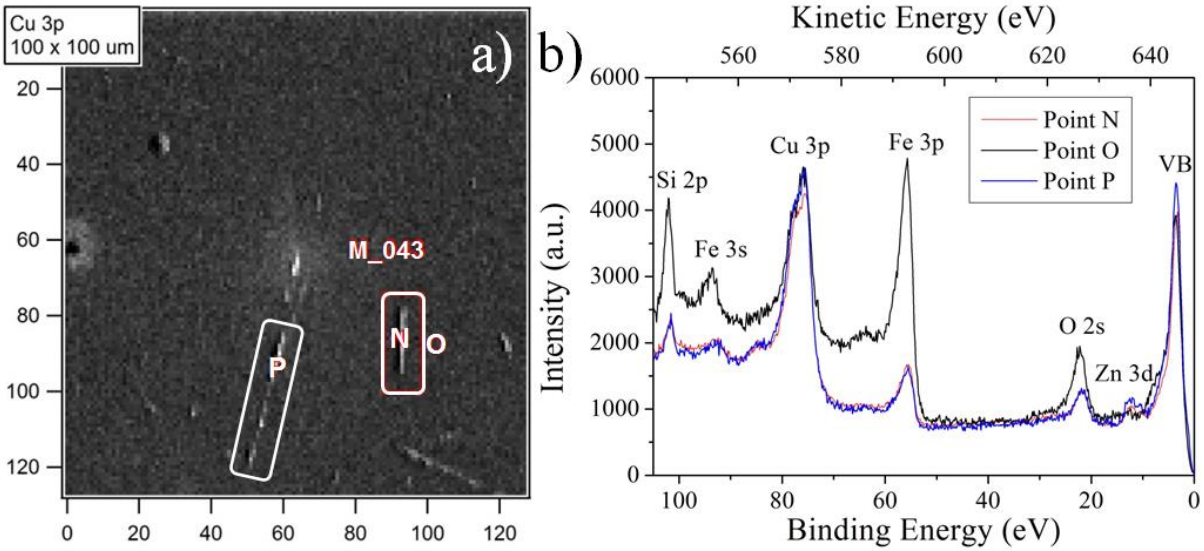


Figure III 31 : *a) Cartographie (100 × 100 µm^2) correspondante au signal Cu 3p acquise en utilisant un faisceau de photons de rayons X d'énergie 648,5 eV et de diamètre 130–150 nm. b) Spectres XPS acquis aux points N, P et O repérés sur la carte. N et P se situent sur des motifs et O sur la couche. L'analyse est effectuée à 3000 µm du centre de traitement sur un échantillon 155 nm Fe/Cu oxydé pendant 2h.*

III.6.4. Mécanisme de croissance des motifs

En synthétisant les résultats précédents, nous obtenons une vision relativement claire de la façon dont les motifs se développent dans nos conditions. Les motifs sont principalement constitués de CuO mais peuvent contenir du fer dont la quantité augmente en s'éloignant du centre du traitement. En effet, le cuivre, initialement situé en-dessous de la couche du fer, doit trouver un moyen d'atteindre la surface supérieure à travers la couche d'oxyde de fer qui se forme en premier. Cela peut se produire par deux mécanismes différents selon les conditions. Le premier mécanisme conduit à former les motifs de structure de type (A) avec des canaux centraux d'alimentation et une croissance radiale tandis que le deuxième conduit à la croissance de motifs de type (B) caractérisés par une interface plane à travers laquelle des ions de cuivre diffusent (figure III.32).

- Le premier mécanisme est la diffusion des ions de cuivre vers l'extérieur [2] par l'intermédiaire d'un canal central, ce qui nécessite une température inférieure à un certain seuil dont la valeur dépendra de l'épaisseur de la couche initiale de fer (la valeur seuil augmente avec l'épaisseur de la couche). Ce canal peut être soit un joint entre deux colonnes (figure III

26) lorsque la couche de Fe_2O_3 est suffisamment mince, soit une fissure (figure III.25d) lorsque la couche de Fe_2O_3 est suffisamment épaisse pour bloquer l'accès du cuivre à la surface par diffusion. Les deux cas peuvent exister simultanément dans le cas d'une épaisseur de couche de fer intermédiaire (155 nm par exemple). Ce mécanisme ne nécessite pas une modification dans la structure des couches en-dessous du motif. La couche la plus profonde [AB] reste toujours constituée d'une structure cellulaire et la couche [BC] conserve une structure colonnaire composée de petits grains (figure III.28a).

- Le deuxième mécanisme est la diffusion des ions de cuivre vers l'extérieur [2] par l'intermédiaire d'une couche de Fe_2O_3 localement perméable. Ce que l'on entend ici par perméable, c'est une couche qui ne forme plus une couche barrière empêchant la diffusion des ions de cuivre vers la surface. Cette perméabilité est établie par la contribution de deux phénomènes liés respectivement à la diffusion des ions vers l'extérieur et à la contrainte en tension. En effet, comme le transport des ions est contrôlé par la diffusion vers l'extérieur, la vitesse de croissance des nanostructures suit une loi en racine carrée en fonction du temps. Le développement d'une porosité interne est alors dû à la diffusion des ions qui laissent des espaces vacants à leurs places initiales. Ces espaces vacants s'agrègent pour créer des porosités qui rendent la couche perméable. Cette perméabilité est probablement due à l'augmentation locale du nombre de porosités par unité de volume [24,25]. D'autre part, contrairement au mécanisme précédent, dans ce cas la couche [AB] adopte une structure spécifique avec de gros grains alignés et la couche [BC] devient une couche composée de grains ultrafins (figure III.28b). Cette évolution de la structure de la couche [BC] est probablement la cause de la diffusion, ainsi rendue possible, des ions de cuivre vers la surface. Par conséquent, sur une courte distance de 1 à 1,5 µm, cette couche barrière est rendue perméable. Nous supposons que le mécanisme conduisant à ce changement dans la structure de la couche [BC] est dû au développement local d'une contrainte en tension élevée, dans cette partie de la couche. D'après la référence [24], des contraintes normales en tension sont générées à la fois à l'interface métal-oxyde (ici l'interface Cu/Fe_2O_3) et au niveau des joints de grains métalliques (ici le cuivre). Ces contraintes sont considérées comme l'une des causes majeures conduisant à la fragmentation des grains de la couche d'oxyde. Par ailleurs, il a également été rapporté que les contraintes en tension sont à l'origine de la création des lacunes à partir de champs de contraintes multiaxiales [25]. Ce mécanisme explique l'existence de trous sphériques disjoints dans la couche [BC].

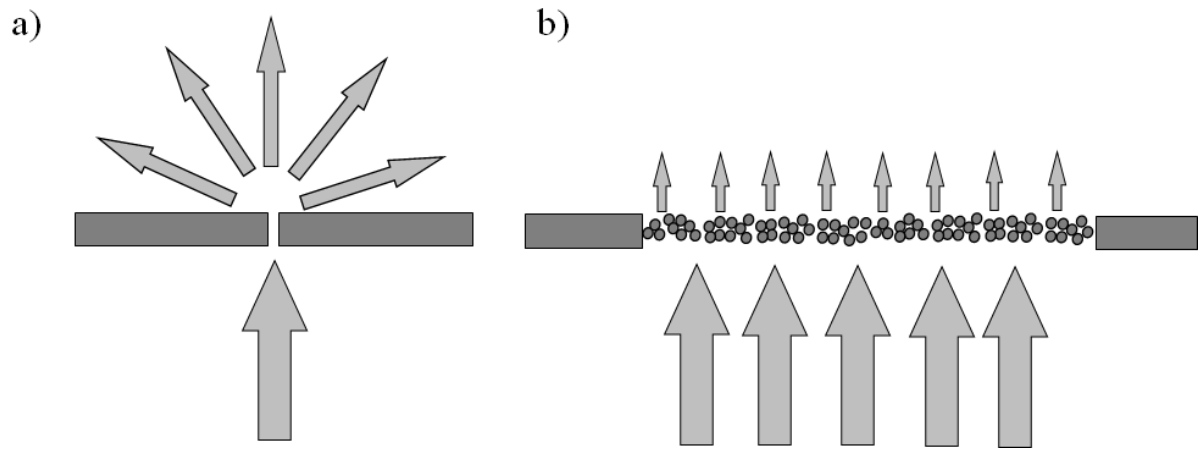


Figure III.32 : *Illustration des mécanismes de croissance des motifs de structure de type A caractérisée par un canal central d'alimentation et une croissance radiale (a), et de structure de type B caractérisée par une interface plane, composée de petits grains et de pores, à travers laquelle des ions de cuivre diffusent (b).*

La formation de fissures *post-mortem* est une preuve indirecte de la présence des contraintes en tension qui se développent dans le revêtement. Le fait que ces fissures soient le plus souvent alignées avec les motifs suggère que le passage d'un mécanisme à l'autre est gouverné par l'existence d'un seuil de contrainte au-delà duquel les fissures s'ouvrent. Dans ce cas, le processus de diffusion change radicalement, ce qui conduit à une modification de la structure de la couche composée de cellules comme mentionné précédemment. À notre avis, la structure cellulaire est constituée d'un squelette de cellules d'oxyde de cuivre.

Lorsque le transport du cuivre n'est pas limité, soit parce que la température est suffisamment élevée soit parce que l'épaisseur de la couche de fer est suffisamment faible, le cuivre peut atteindre la surface pour un temps de traitement relativement court. Ainsi, des nanostructures d'oxyde de cuivre (principalement nanoparois et nanotours) se développent spontanément à la surface de l'échantillon. Les mécanismes de croissance de ces nanostructures sont les mêmes que ceux décrits dans le cas des alliages Fe-Cu (paragraphe III.4.1 et 2). La raison de cette similarité provient de la manière avec laquelle le cuivre et le fer ségrégent dans ces alliages pour former des empilements de couches d'oxyde très semblables dans les deux cas.

III.6.5- Croissance localisée de nanostructures

Xia *et al.* [26] ont montré que lorsqu'on applique une force extérieure suffisante à un substrat revêtu d'un autre matériau permettant d'induire une courbure de l'échantillon, des fissures régulièrement espacées apparaissent dans le revêtement. D'autres techniques peuvent être utilisées pour engendrer ces fissures (par indentation, par exemple). Ainsi, le procédé d'oxydation par MPD a-t-il été appliqué à un substrat de silicium d'épaisseur 500 µm revêtu d'une bicouche de 300 nm Fe/Cu et légèrement plié au préalable afin de former des fissures (figure III.33a). On constate que les nanofils croissent presque exclusivement dans les fissures (figure III.33b). Cette caractéristique ne dépend pas de l'orientation de la fissure (figure III.33c et d). Ainsi, il apparait possible de localiser la croissance et donc de maitriser la position des nanofils sur une surface par un contrôle précis de la position de ces fissures.

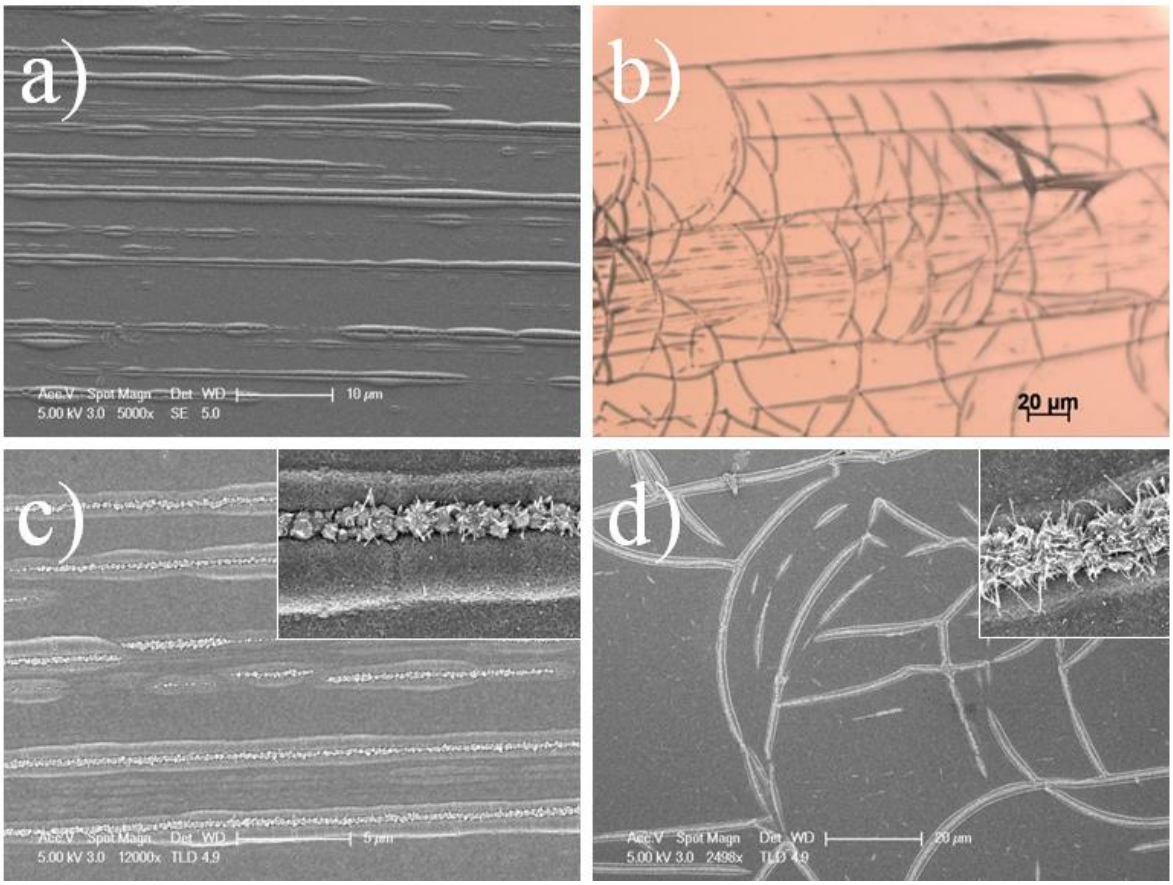


Figure III 33 : *a) Fissures régulièrement espacées créées par la courbure d'un substrat de silicium revêtu par 300 nm Fe/Cu. b) Exemple d'une autre zone où les fissures forment un motif plus complexe. c) et d) Images des mêmes zones (a) et (b) respectivement montrant la croissance localisée des nanofils uniquement dans les fissures. Inserts dans (c) et (d) : agrandissements montrant les nanofils dans les fissures.*

III.7-Conclusion

Durant cette étude, deux types d'échantillons ont été étudiés : des couches minces d'alliage fer-cuivre de différentes compositions et des bicouches minces Fe/Cu d'épaisseurs relatives différentes. Ces couches sont déposées par pulvérisation magnétron sur des substrats de silice fondue.

L'oxydation des couches minces d'alliage Fe-Cu par la micro-post-décharge à pression atmosphérique a conduit à l'élaboration de nanostructures originales de différentes compositions chimiques. Des nanoparois, nanotours et nanofils de CuO et des nanolamelles de Fe_2O_3 ont été synthétisés. Ces nanostructures ont été caractérisées chimiquement et morphologiquement. Ainsi, nous avons pu observer que les nanotours contiennent des zones amorphes intégrées entre deux colonnes cristallines. Aucune phase spinelle n'a été obtenue, probablement à cause de la température de traitement trop faible pour synthétiser des telles phases. Un mécanisme a été proposé pour expliquer la croissance de ces nanostructures. Ce mécanisme est basé sur le rôle essentiel des contraintes qui permettent d'accélérer la diffusion des ions métalliques vers la surface, ce qui rend possible un abaissement de la température

d’oxydation sans affecter la vitesse de croissance des nanostructures. Cette température modérée favorise une croissance anisotrope des cristaux et une diminution de la taille des grains d’oxydes formés, entrainant ainsi une croissance de nanostructures plus fines.

L’oxydation des bicouches minces Fe/Cu par la micro-post-décharge à pression atmosphérique a conduit à la croissance de motifs en forme des chenilles couvertes par des nanostructures de CuO et de Fe_2O_3. Deux mécanismes principaux sont en jeu pour expliquer la diffusion du cuivre vers la surface : soit le cuivre diffuse à travers des fissures et/ou à travers les joints entre les colonnes de la couche, soit il diffuse à travers la couche de Fe_2O_3 rendue perméable par l’effet de contraintes en tension. Les structures élaborées par le premier mécanisme sont caractérisées par un canal central, alors que celles qui sont élaborées par le deuxième présentent une interface plane avec la surface au-dessus de laquelle se trouve un agrégat de grains colonnaires. La possibilité d’élaborer des nanostructures sur des motifs ouvre de nouvelles opportunités pour localiser ces nanostructures sur un substrat en contrôlant les formes et les positions des motifs. Par exemple, la nano-indentation pourrait être employée pour contrôler " localement " la génération de contraintes dans les couches métalliques. Ces structures pourraient être utiles pour développer des capteurs intégrant des réponses spécifiques à des molécules données pouvant réagir soit avec des nanostructures de Fe_2O_3, soit avec des nanostructures de CuO.

Références

[1] Altaweel, « Synthèse de nanostructures d'oxyde de cuivre par micro-post-décharge microondes à pression atmosphérique », Thèse de Doctorat, Université de Lorraine, Nancy, 2014.

[2] Altaweel, G. Filipič, T. Gries, T. Belmonte, « Controlled growth of copper oxide nanostructures by atmospheric pressure micro-afterglow », *Journal of Crystal Growth*, vol. 407, 2014, p. 17.

[3] L. Yuan, G. Zhou, « Enhanced CuO Nanowire Formation by Thermal Oxidation of Roughened Copper », *Journal of Electrochemical Society*, vol. 159, 2012, p. 205.

[4] J.B. Liang, N. Kishi, T. Soga, T. Jimbo, « Cross-sectional characterization of cupric oxide nanowires grown by thermal oxidation of copper foils », *Applied Surface Science*, vol. 257, 2010, p. 62.

[5] Y. Hu, X. Huang, K. Wang, J. Liu, J. Jiang, R. Ding, X. Ji, X. Li, « Kirkendall-effect-based growth of dendrite-shaped CuO hollow micro/nanostructures for lithium-ion battery anodes », *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 183, 2010, p. 662.

[6] J.-H. Park and K. Natesan, « Oxidation of copper and electronic transport in copper oxides », *Oxidation of Metals*, vol. 39, 1993, p. 411

[7] M. Kaur, K.P. Muthe, S.K. Despande, S. Choudhury, J.B. Singh, N. Verma,S.K. Gupta, J.V. Yakhmi, « Growth and branching of CuO nanowires bythermal oxidation of copper », *Journal of Crystal Growth*, vol. 289, 2006, p. 670.

[8] Y. Niu, Y.S. Li, F. Gesmundo, « High temperature scaling of two-phase Fe-Cu alloys under low oxygen pressures », *Corrosion Science,* vol. 42, 2000, p. 165.

[9] Chapelle, A. Barnabe´, L. Presmanes, P. Tailhades, « Copper and iron based thin film nanocomposites prepared by radio-frequency sputtering. Part II: elaboration and characterization of oxide/oxide thin film nanocomposites using controlled ex-situ oxidation process », *Journal of Materials Science,* vol. 48, 2013, p. 3304.

[10] F. Kenfack, H. Langbein, « Spinel ferrites of the quaternary system Cu-Ni-Fe-O: Synthesis and characterization », *Journal of Materials Science*, vol. 41, 2006, p. 3683.

[11] F. Gesmundo, Y. Niu, D. Oquab, C. Roos, B. Pieraggi, F. Viani, « The Air Oxidation of Two-Phase Fe± Cu Alloys at 600± 800°C », *Oxidation of Metals*, vol. 49, 1998, p. 115.

[12] Y.S. Li, Y. Niu, F. Gesmundo, F.H. Wang, « Grain size effects on the oxidation of two-phase Cu–Fe alloys », *Corrosion Science*, vol. 44, 2002, p. 1457.

[13] Y. Zhu, C.-H. Sow, T. Yu, Q. Zhao, P. Li, Z. Shen, D. Yu and J. T.-L. Thong, « Co-synthesis of ZnO–CuO Nanostructures by Directly Heating Brass in Air », *Advanced Functional Materials*, vol. 16, 2006, p. 2415.

[14] S. Choopun, N. Hongsith, E. Wongrat, « Metal-oxide Nanowires by Thermal Oxidation Reaction Technique », Chapter 5, in: Paola Prete (Ed.), Nanowires, INTECH, Croatia, 2010.

[15] Li, Y.-P. Cao, X.-Q. Feng and H. Gao, « Mechanics of morphological instabilities and surface wrinkling in soft materials: a review », *Soft Matter*, vol. 8, 2012, p. 5728.

[16] M. Chen, Y. Yue, Y. Ju, « Growth of metal and metal oxide nanowires driven by the stress-induced migration », *Journal* of *Applied Physics*, vol. 111, 2012, p. 104305.

[17] N. Bertrand, C. Desgranges, D. Gauvain , D. Monceau, D. Poquillon, « Low temperature oxidation of pure iron : growth kinetics and scale morphologies ». *Materials Science Forum*, vol. 461 – 464, 2004, p. 591.

[18] D.A. Voss, E.P. Butler, and T.E. Mitchell, « The Growth of Hematite Blades during the High Temperature Oxidation of Iron », *Metallurgical & Materials Transactions A*, vol. 13A, 1982, p. 929.

[19] X. Wen, S. Wang, Y. Ding, Z. L. Wang, S. Yang, « Controlled Growth of Large-Area, Uniform, Vertically Aligned Arrays of α-Fe_2O_3 Nanobelts and Nanowires », *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, 2005, p. 215.

[20] R. Takagi, « Growth of oxide whiskers on metals at high temperature », *Journal of the Physical Society Japan*, vol. 12, 1957, p. 1212.

[21] N. Bertrand, C. Desgranges, D. Poquillon, M. C. Lafont, D. Monceau, « Iron Oxidation at Low Temperature (260–500°C) in Air and the Effect of Water Vapor », *Oxidation of Metals*, vol. 73, 2010, p. 139.

[22] V. K. Tolpygo, D. R. Clarke, « Wrinkling of α-alumina films grown by oxidation–II. Oxide separation and failure », *Acta Materialia*, vol. 46, 1998, p. 5167.

[23] E. P. S. Tan, Y. Zhu, T. Yu, L. Dai, C. H. Sow, V. B. C. Tan, C. T. Lim, « Crystallinity and surface effects on Young's modulus of CuO nanowires », *Applied Physics Letters*, vol. 90, 2007, p. 163112.

[24] H. Zhou, J. Qu, M. Cherkaoui, « Finite element analysis of oxidation induced metal depletion at oxide–metal interface », *Computational Materials Science*, vol. 48, 2010, p. 842.

[25] H. El Kadiri, M.F. Horstemeyer, D.J. Bammann, « A theory for stress-driven interfacial damage upon cationic-selective oxidation of alloys », *Journal of Mechanics & Physics of Solids*, vol. 56, 2008, p. 3392.

[26] Z.C. Xia, J.W. Hutchinson, « Crack patterns in thin films », *Journal of Mechanics & Physics of Solids*, vol. 48, 2000, p. 1107.

Chapitre IV :
Synthèse de nanofils ultra-minces de ZnO par oxydation de bicouches Cu/Zn.

IV.1 – Introduction

Connu en Europe depuis le XVIII^{ème} siècle, l'oxyde de zinc est actuellement utilisé dans de nombreuses applications industrielles, et notamment pharmaceutiques, cosmétiques et agricoles. Cela est dû à ses propriétés chimiques, physiques, optiques et thérapeutiques alliées à une grande stabilité chimique et thermique. Semi-conducteur de type-n, ZnO possède une large bande interdite de 3,37 eV à température ambiante et une énergie de liaison de l'exciton de 60 meV. Il est largement utilisé dans les dispositifs électro-optiques à basse tension qui émettent de la lumière à faibles longueurs d'ondes tels que les diodes électroluminescentes et les diodes lasers [1]. Il est également l'un des matériaux les plus prometteurs pour les applications dans les émetteurs de lumière UV [2], les détecteurs [3], les cellules solaires [4], les capteurs piézoélectriques [5] et les capteurs de gaz [6]. L'effet du confinement quantique a été largement étudié dans les nanostructures de ZnO, en particulier dans le cas de puits quantiques (2D) [7-8] ou de boites quantiques (0D) [9]. L'observation d'un tel phénomène nécessite des nanostructures de haute qualité cristalline avec de très faibles dimensions, étant donné que le rayon de Bohr de l'exciton du ZnO massif est de l'ordre de 2,34 nm [10]. En particulier, les nanostructures unidimensionnelles (1D) ultra-minces de ZnO ont attiré beaucoup d'attention en raison de leurs applications potentielles dans le domaine de l'électronique quantique en raison de leur confinement radial [11]. Par conséquent, le diamètre des nanofils de ZnO est un paramètre clé qui peut permettre l'exploitation du phénomène de confinement quantique dans certains dispositifs.

Le choix d'étudier le système Cu-Zn plutôt que Cu-Fe présenté précédemment résulte, d'une part, de la volonté de comparer le comportement en oxydation du système précédent avec celui d'un système métal noble – métal valve. On entend par métal valve un métal qui développe une couche passive dense et protectrice, contrairement au cas du fer par exemple. On peut aussi supposer que l'on agira sur les contraintes en formant un oxyde dont le volume molaire est environ deux fois plus faible que celui de Fe_2O_3 et sensiblement identique à celui de CuO (14,5 cm^3 mol^{-1} pour ZnO contre 29,9 cm^3 mol^{-1} pour Fe_2O_3 et 12,4 cm^3 mol^{-1} pour CuO). Enfin, le système cuivre-zinc donne lieu à des alliages de laiton, contrairement au système cuivre-fer caractérisé par l'absence de miscibilité des phases.

Par ailleurs, l'utilisation de ZnO pour la photolyse de l'eau est envisageable si l'on parvient à réduire la largeur de bande interdite pour absorber la lumière visible. Cette réduction de la bande interdite peut être effectuée par l'introduction de différents types de dopants : dopage anionique (N, S, C, *etc.*), cationique (Cu, Ni, Co, Mn, *etc.*) ou terre rare (Ce, Dy, Er, *etc.*) [12]. L'introduction de dopants dans le réseau cristallin de ZnO peut conduire à l'existence de niveaux d'énergies intermédiaires dans la bande interdite de ZnO. Par exemple, dans le cas du

dopage de ZnO par de l'azote, l'état N 2p de l'azote se situe au-dessus de la bande de valence de ZnO [12].

Une étude similaire à celle effectuée dans le cas de Cu-Fe a donc été réalisée dans le cas de Cu-Zn dont les résultats sont présentés ici. Des échantillons de différentes compositions en cuivre et zinc soit sous forme de mélanges soit sous forme de bicouches de différentes épaisseurs ont d'abord été oxydés en MPD. Des nanofils de CuO et des nanofils de ZnO ont effectivement été synthétisés et les conditions de leur formation ont été établies dans une étude conduite par Ayman Altaweel et dont un résumé est disponible en annexe 4. En raison de l'importance des nanofils ultra-minces de ZnO pour les applications qui nous intéresse, il était indispensable de pouvoir traiter des surfaces de grande dimension (quelques cm^2 au moins). Comme cela a été expliqué, il est possible, connaissant les conditions de synthèse locales de nano-objets sur les surfaces traitées par MPD, de transposer ces conditions sous vide, notamment en ce qui concerne la température de traitement et la concentration des espèces actives. Nous avons donc choisi de les reproduire en utilisant un flux de post-décharge à pression et à température contrôlées. Ce flux de post-décharge est capable d'oxyder la surface de l'échantillon d'une manière homogène et de produire une surface uniformément recouverte de nanofils ultra-minces de ZnO sur plusieurs cm^2.

IV.2 – Historique de la synthèse des nanofils de ZnO

Une méthode simple de synthèse des nanostructures de ZnO consiste à chauffer un substrat de zinc à température modérée. En 2003, Dang *et al.* [1] ont synthétisé des nanofils de ZnO en chauffant du zinc à une température supérieure à son point de fusion (419,5°C) dans un mélange Ar-20% O_2. Deux ans plus tard, Li *et al.* [13] ont obtenu des nanofils de ZnO par l'oxydation, à 600°C dans l'air et pendant une heure, de couches minces de zinc déposées par pulvérisation magnétron (PVD). En 2007, Ren *et al.* [14] ont préparé des nanofils monocristallins de ZnO en chauffant, dans l'oxygène ou dans l'air, du zinc métallique pur à 350°C et à 400°C (inférieure à la température de fusion du zinc). Hsueh et Hsu [15] ont élaboré, en 2008, des nanoflocons et des nanofils de ZnO par oxydation locale à 300°C dans l'air, d'un revêtement composé de particules de zinc déposé par pulvérisation sur un substrat en verre. La cinétique de croissance de ces nanostructures est rapide : seulement 5 minutes sont nécessaires pour les synthétiser. Un an plus tard, Rackauskas *et al.* ont proposé une méthode générale pour synthétiser des nanofils d'oxydes métalliques par chauffage résistif de fils ou de feuilles métalliques purs dans les conditions ambiantes et dans une gamme de températures [400-850°C] supérieures au point de fusion du zinc [16-17]. Des vitesses de croissance importantes sont observées (environ de 100 nm/s), permettant d'avoir des durées de traitement extrêmement courtes, typiquement de l'ordre de la minute. Cette croissance rapide est attribuée au gradient thermique le long du fil chauffé à très grande vitesse. En effet le chauffage du fil s'effectue de l'intérieur vers l'extérieur d'une manière très rapide, créant ainsi dans le fil un gradient de température inversé par rapport à celui créé lors d'un chauffage thermique dans un four. Quel que soit le procédé utilisé, la croissance des nanofils dans ces exemples est contrôlée par la diffusion vers l'extérieur des cations et elle est limitée par la formation d'une porosité de type Kirkendall. La majorité des nanofils de ZnO synthétisés par ces procédés ont des diamètres supérieurs à 20 nm [18]. Jamali-Sheini *et al.* [19] ont

synthétisé des nanoaiguilles de ZnO par oxydation thermique à 400°C dans l'air de feuilles de zinc revêtues par de fines couches de cuivre et de carbone. Les résultats ont montré que la nature de cette couche tampon est un paramètre important pour le contrôle de la vitesse de croissance, qui permet d'aboutir à la croissance de nanoaiguilles de différentes densités.

L'oxydation thermique d'alliages de laiton a également été étudiée par différents groupes [20-24]. Xu *et al.* [20-21] ont étudié l'oxydation thermique de feuilles de laiton $Cu_{0,62}Zn_{0,38}$ à 500°C sous des atmosphères composées de différents mélanges gazeux. Des nanofils et des nanoparois monocristallins de ZnO de structures hexagonales (avec ou sans traces de cuivre) sont synthétisés sous une pression de 1 atm d'un mélange gazeux N_2-O_2 pour une durée d'oxydation de 3 h. La densité surfacique de ces nanostructures dépend de la pression partielle en oxygène dans le mélange gazeux : elle est maximale pour des pourcentages inférieurs à 15% O_2 et diminue significativement pour des pourcentages supérieurs à 50%. Zhu *et al.* [22] ont étudié l'oxydation d'alliages Cu-Zn dans lesquels les teneurs en zinc varient entre 5 et 40%. L'oxydation est effectuée dans l'air durant deux jours à des températures comprises entre 350 et 540°C. En dessous de 10% Zn, seuls des nanofils de CuO sont observés. Entre 10 et 30%, des nanofils de CuO et des nanolamelles de ZnO se développent simultanément. Au-delà de 30% Zn, des nanofils ou des nanolamelles individuelles ou ramifiées de ZnO peuvent être synthétisés en fonction de la température. Par conséquent, un contrôle de la morphologie des nanostructures de ZnO en fonction de la température d'oxydation et de la teneur locale en Zn est possible. Yuan *et al.* [23] ont montré que l'oxydation thermique du laiton $Cu_{0,7}Zn_{0,3}$ conduit à la formation d'une couche de ZnO sous les nanofils de ZnO synthétisés. Ce résultat est interprété par la réactivité/affinité supérieure du Zn avec l'oxygène par rapport à celle de Cu qui est un élément plus noble. L'augmentation de la température d'oxydation conduit à une croissance rapide de cette couche de ZnO et ainsi à la disparition des nanofils de ZnO de la surface de l'échantillon.

Dans les procédés de dépôt chimique en phase vapeur (CVD), la présence d'un autre élément qui joue un rôle catalytique comme le cuivre [25] ou l'étain [26] peut modifier le mécanisme de croissance des nanofils de ZnO. Li *et al.* [25] ont utilisé un mélange de ZnO et de carbone pour produire une vapeur au-dessus d'un substrat en silicium de type-p revêtu de cuivre. Les nanofils de ZnO sont synthétisés par le processus de croissance VLS (vapeur-liquide-solide). Le cuivre catalyse la croissance des nanofils de ZnO de diamètres compris entre 80 et 150 nm. Des résultats similaires sont observés en remplaçant le cuivre par l'étain [26]. Toutefois, pour des températures d'oxydation plus basses, des nanofils minces (diamètre ~ 6 nm) de ZnO sont synthétisés en présence d'étain [27].

Outre les méthodes thermiques, les procédés assistés par plasma présentent des spécificités qui peuvent être exploitées pour des applications données. De grandes quantités de nanofils d'oxydes métalliques de haute qualité sont synthétisées dans des milieux hors équilibre comme les plasmas directs ou les post-décharges [28]. U. Cvelbar rapporte quatre différentes méthodes qui utilisent les plasmas pour synthétiser des nanofils d'oxydes métalliques [29]. D'une façon générale, les procédés de synthèse par plasma permettent des traitements plus courts par comparaison avec les procédés thermiques. Cette efficacité est due à la dissociation des molécules en atomes et en ions dans le plasma, qui interagissent directement avec les

surfaces sans passage par des états intermédiaires. En particulier, il devient possible de dissocier et d'exciter les molécules et les radicaux même pour de faibles températures de phase gazeuse. Ce dernier point présente un intérêt majeur pour la production de nanostructures car l'oxydation à basse température favorise la croissance des cristaux anisotropes.

Peu d'études ont fait état de la synthèse de nanofils ultra-minces de ZnO. Ces synthèses sont généralement réalisées en utilisant des solutions chimiques comme, par exemple, les procédés hydrothermaux [30], les techniques de dépôt par bain chimique [31] ou les méthodes de synthèse par voies colloïdales [11]. Dans ce travail, nous avons combiné les avantages des traitements par un flux de post-décharge avec ceux liés au dépôt d'une fine couche tampon de cuivre à la surface du Zn (comme expliqué ci-après, paragraphe IV.4).

IV.3 – Oxydation des bicouches Cu-Zn en post-décharge sous vide

Avant de présenter les résultats obtenus après oxydation en post-décharge sous vide, il est important de signaler une caractéristique intéressante concernant le procédé. Nous avons observé que dans nos conditions de traitement, quelle que soit la température de fonctionnement dans la gamme de [440 - 540°C] et sans la présence d'une couche tampon de cuivre au-dessus de la couche mince du Zn, cette dernière s'évapore complètement. En effet, dans la post-décharge il n'y a pas d'interaction entre les ions du gaz et la surface du matériau comme dans le cas de traitement direct par plasma à basse pression. Ainsi la post-décharge affecte faiblement la surface du matériau. En outre, la température de traitement dépasse la température de fusion du zinc (419,5°C). Le dépôt d'une couche tampon de cuivre au-dessus de la couche de zinc nous a permis d'augmenter la température d'oxydation au-delà de 420°C tout en maintenant le zinc sur le substrat. Cela est naturellement dû à l'élévation de la température de fusion de l'alliage Cu-Zn formé, conformément à ce que prédit le diagramme de phase du système binaire. L'épaisseur optimale de cette couche en cuivre est entre 50 et 100 nm. Une épaisseur de moins de 20 nm n'empêche pas l'évaporation du zinc, tandis qu'une épaisseur beaucoup plus grande (400 nm) inhibe la croissance des nanofils de ZnO. La configuration étudiée dans ce chapitre est une bicouche de 50 nm de Cu sur 950 nm de Zn.

IV.3.1- Etude de la morphologie des nanofils

Une étude morphologique des nanofils a été réalisée en fonction des différents paramètres de traitement dans le but de trouver les conditions optimales de croissance.

IV.3.1.1-Influence de la température

Les images MEB des nanofils élaborés lors d'un traitement d'oxydation en post-décharge sous vide (pression : 200 Pa, débit : 11 Nccm O_2 - 550 Nccm Ar, durée du traitement : 5 minutes), en fonction de la température du four, sont reportées figure IV.1. La densité surfacique des nanofils dépend fortement de la température de chauffage. Cette densité est maximale pour une température de 500°C. Pour des températures plus faibles, la cinétique de croissance des nanofils diminue significativement, ce qui nécessite une augmentation de la durée du traitement pour la compenser. Pour des températures plus élevées, la diminution de la densité surfacique des nanofils peut être attribuée à l'augmentation de la vitesse de croissance de la couche d'oxyde métallique sous-jacente dans laquelle les nanofils sont progressivement

enfouis. Ce phénomène est couramment observé pour les nanofils synthétisés par les processus d'oxydation thermique à températures modérées, par diffusion vers l'extérieur des cations métalliques. Par exemple, lors de l'oxydation thermique de substrats de cuivre, Yuan *et al.* [32] ont montré que la couche de CuO sous-jacente continue de croître durant la croissance des nanofils. Ainsi, pour obtenir des nanofils, une faible vitesse de croissance de cette couche d'oxyde est généralement requise. En revanche, pour une oxydation plus longue et/ou pour des températures d'oxydation plus élevées, cette couche d'oxyde, en continuelle croissance, va recouvrir progressivement les nanofils à partir de leur base et jusqu'à leur sommet.

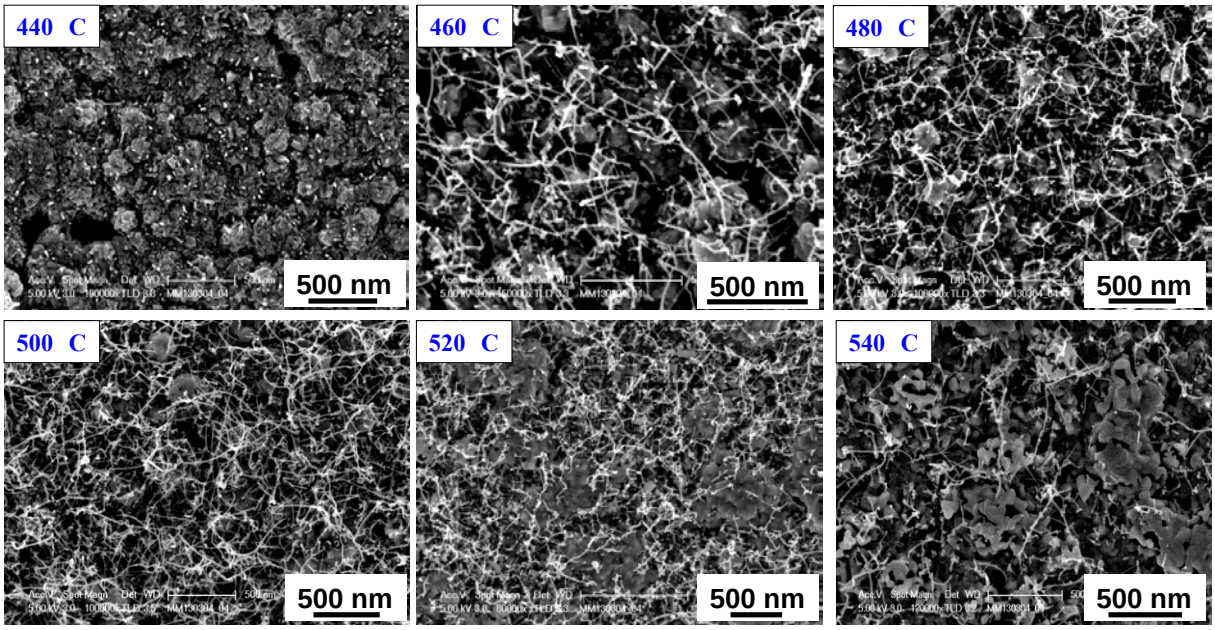


Figure IV.1 : *Images MEB montrant l'évolution de la morphologie des nanofils en fonction de la température de chauffage (oxydation post-décharge : 11 Nccm O_2 – 550 Nccm Ar pendant 5 minutes).*

IV.3.1.2-Influence de la durée du traitement

La description précédente est confirmée par l'évolution de la morphologie des nanofils en fonction de la durée d'oxydation par post-décharge (figure IV.2). La densité des nanofils augmente fortement durant la première minute de traitement pour atteindre une valeur maximale entre 40 secondes et 5 minutes. Ainsi, pour un traitement d'une minute, la longueur moyenne des nanofils obtenus est estimée à 750 ± 100 nm, ce qui indique une vitesse de croissance d'environ 15 nm/s. Cette vitesse extrêmement élevée est couplée à un diamètre moyen ultrafin (~ 6 nm, valeur confirmée par des mesures HRTEM). Pour des traitements plus longs, le diamètre des fils augmente et leur densité diminue sensiblement. Il est intéressant de noter que quelques nanofils courts sont observés pour un traitement en post-décharge de 0 secondes, c'est-à-dire avant l'introduction de l'oxygène et l'amorce du plasma. Ce phénomène est dû à la présence de traces de vapeur d'eau responsables de l'oxydation du Zn durant la phase de montée en température de l'échantillon dans le four sous argon seul (voir le dispositif dans le chap.2, paragraphe II.4). Cette étape se déroule juste avant d'amorcer le plasma et nécessite 15 minutes pour d'atteindre une température de 500°C. Ce

type de contamination ne peut être évité dans ce procédé fonctionnant sous vide primaire. Néanmoins, il est nécessaire d'introduire de l'oxygène dans la post-décharge pour permettre la croissance des nanofils avec des cinétiques suffisantes.

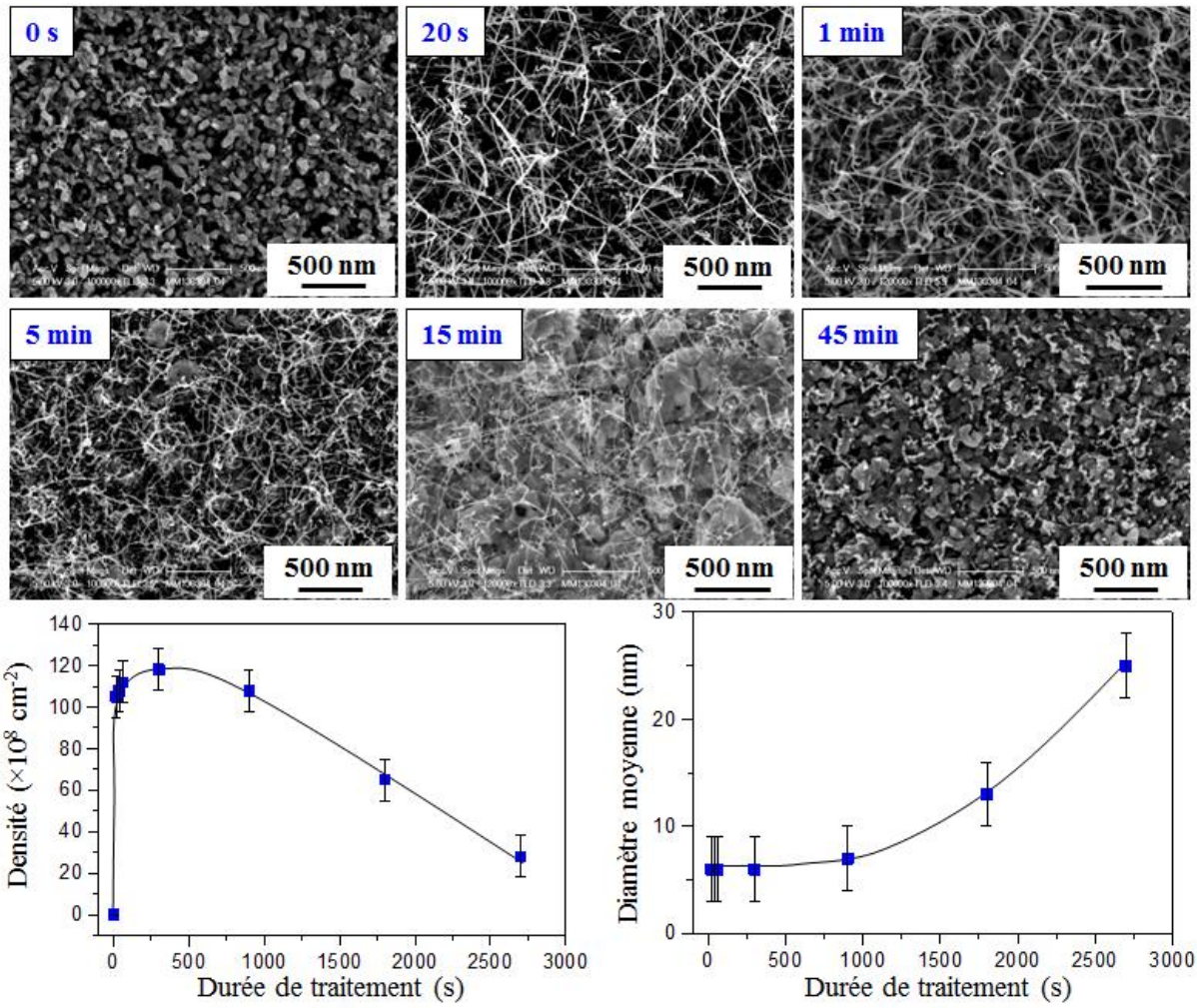


Figure IV.2 : *Images MEB montrant l'évolution de la morphologie des nanofils et courbes d'évolution de la densité et du diamètre moyen des nanofils en fonction de la durée du traitement (température = 500°C, oxydation post-décharge : 11 Nccm O_2 – 550 Nccm Ar).*

IV.3.1.3 Influence de la teneur en oxygène

La figure IV.3 montre l'évolution de la morphologie des nanofils en fonction de la teneur en oxygène dans la post-décharge. Le débit optimal d'oxygène pour la synthèse des nanofils a pu être déterminé (11 Nccm dans nos conditions). Pour des débits d'oxygène plus élevés, la densité de nanofils diminue légèrement. Dans ce cas, la croissance de la couche d'oxyde sous-jacente peut affecter celle des nanofils comme indiqué précédemment. En effet, une modification du débit d'oxygène dans la décharge peut entraîner une modification de la concentration des espèces actives dans la post-décharge.

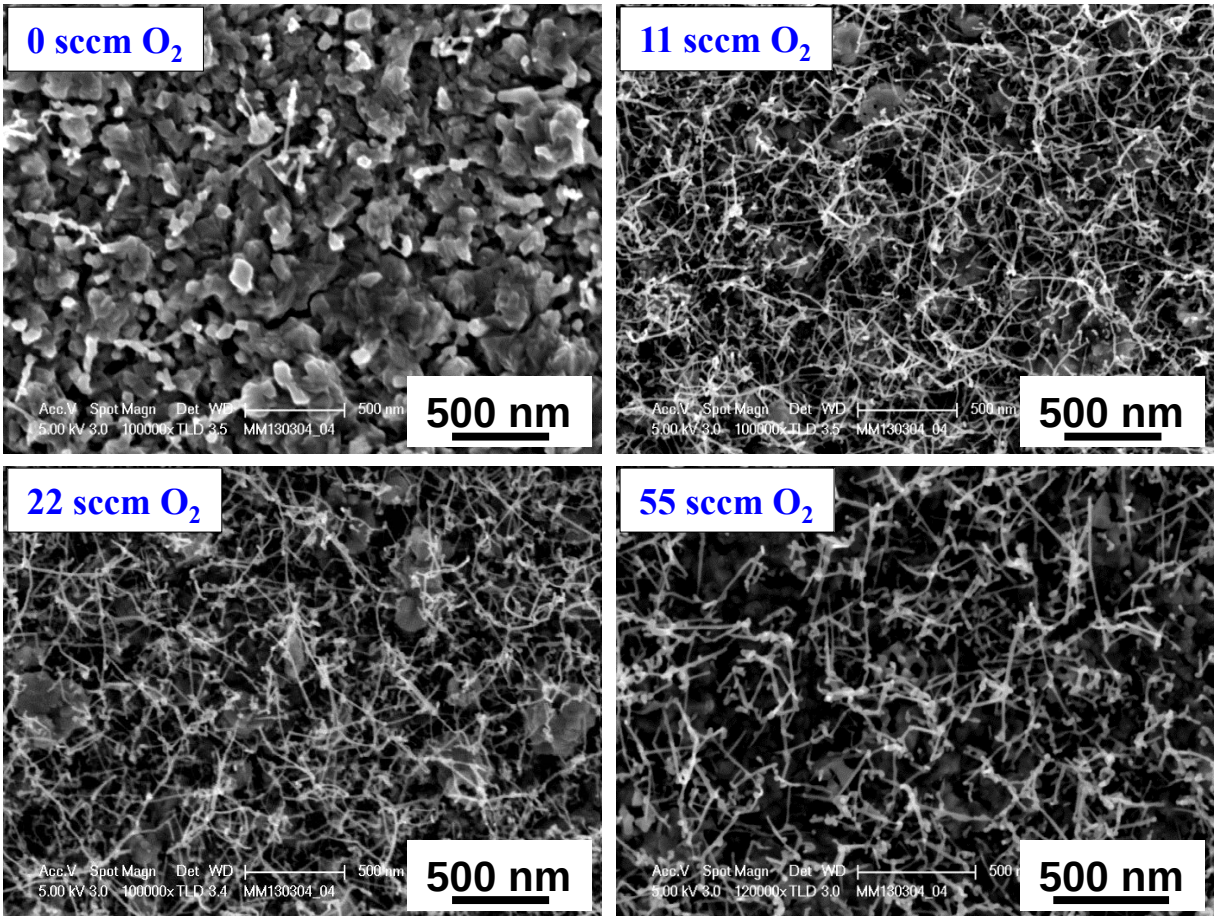


Figure IV.3 : *Images MEB montrant l'influence de la teneur en oxygène dans la post-décharge sur la morphologie des nanofils. (Température = 500°C, durée d'oxydation en post-décharge = 5 minutes).*

En conclusion, les conditions optimales trouvées pour la croissance des nanofils ultra-minces de ZnO sont : température de four de 500°C, débit d'oxygène de 11 Nccm et durée d'oxydation par post-décharge comprise entre 1 et 5 minutes.

IV.3.2- Structure cristallographique des nanofils.

La figure IV.4 représente des micrographies TEM de nanofils isolés prélevés à partir d'un échantillon traité dans les conditions optimales (500°C, 11 Nccm O_2 et 5 min d'oxydation par post décharge). Tous les nanofils observés présentent une forme régulière et uniforme et un rapport d'aspect élevé. Ils possèdent un diamètre moyen de 6 nm avec une distribution en taille étroite (typiquement ± 2 nm). Par exemple, les images TEM à haute résolution (figures IV.4a et b) montrent deux nanofils ayant des diamètres, respectivement, de 6,6 et 4,8 nm. Les transformées de Fourier rapide (FFT) (figures IV.4c et 4d) correspondant respectivement aux figures IV.4a et 4b montrent que les structures cristallographiques de tous les nanofils peuvent être indexées par la structure wurtzite de ZnO (groupe d'espace : P63mc (186), hexagonal, a = b = 3,2494 Å, c = 5,2038 Å) [33]. Après l'analyse d'un grand nombre de nanofils, on constate que ces nanofils ne possèdent pas une direction de croissance préférentielle. La réalisation d'une image FFT inversée (IFFT) (figure IV.4e) a permis d'améliorer le contraste de la structure cristalline des nanofils pour faciliter la mesure des distances inter-réticulaires.

L'ensemble de ces résultats indique que les nanofils synthétisés sont bien cristallisés et monocristallins.

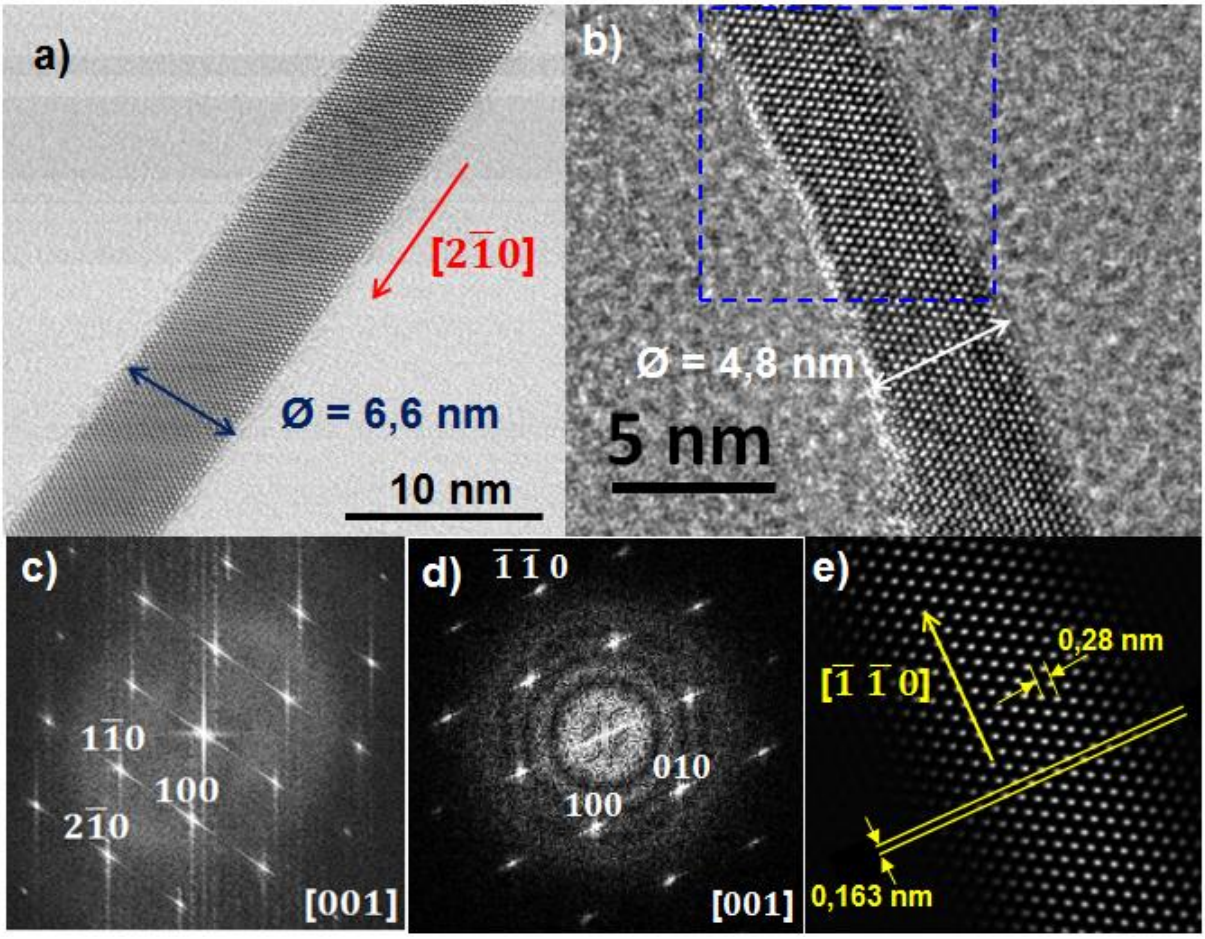


Figure IV.4 : *(a-b) Micrographies TEM à haute résolution de nanofils synthétisés dans les conditions optimales (500°C, 11 Nccm O_2 et 5 minutes d'oxydation par post-décharge). (c-d) Transformées de Fourier (FFT) correspondant aux images (a) et (b) respectivement. (e) Image IFFT montrant les distances inter-réticulaires.*

La figure IV.5a montre que la structure cristalline est conservée jusqu'aux bords des nanofils. Par ailleurs, les pointes des nanofils ne présentent pas de nanoparticules généralement observées dans les mécanismes VLS. En revanche, certains nanofils présentent des ramifications dans lesquelles une continuité des plans cristallographiques est observée (figure IV.5b). De telles instabilités ne sont pas observées lors de la croissance de nanofils par oxydation thermique. Elles sont probablement dues aux vitesses de croissance particulièrement élevées, obtenues lors de l'oxydation en post-décharge. La bonne qualité cristalline des nanofils est confirmée par les images HAADF-STEM à très haute résolution (figure IV.5c), où les positions des colonnes atomiques sont directement visualisées par des points clairs (image de contraste Z), contrairement aux micrographies HRTEM. Sur l'image STEM agrandie du cristal ZnO projetée le long de l'axe [001], les atomes de Zn et O sont alignés le long des mêmes colonnes. Le motif hexagonal de la structure wurtzite de ZnO est facilement discernable, sans présence de défauts évidents ou de distorsions [34]. Ces constats

montrent que la structure cristallographique des nanofils de ZnO n'est pas affectée de manière significative par la présence de cuivre dans la sous-couche.

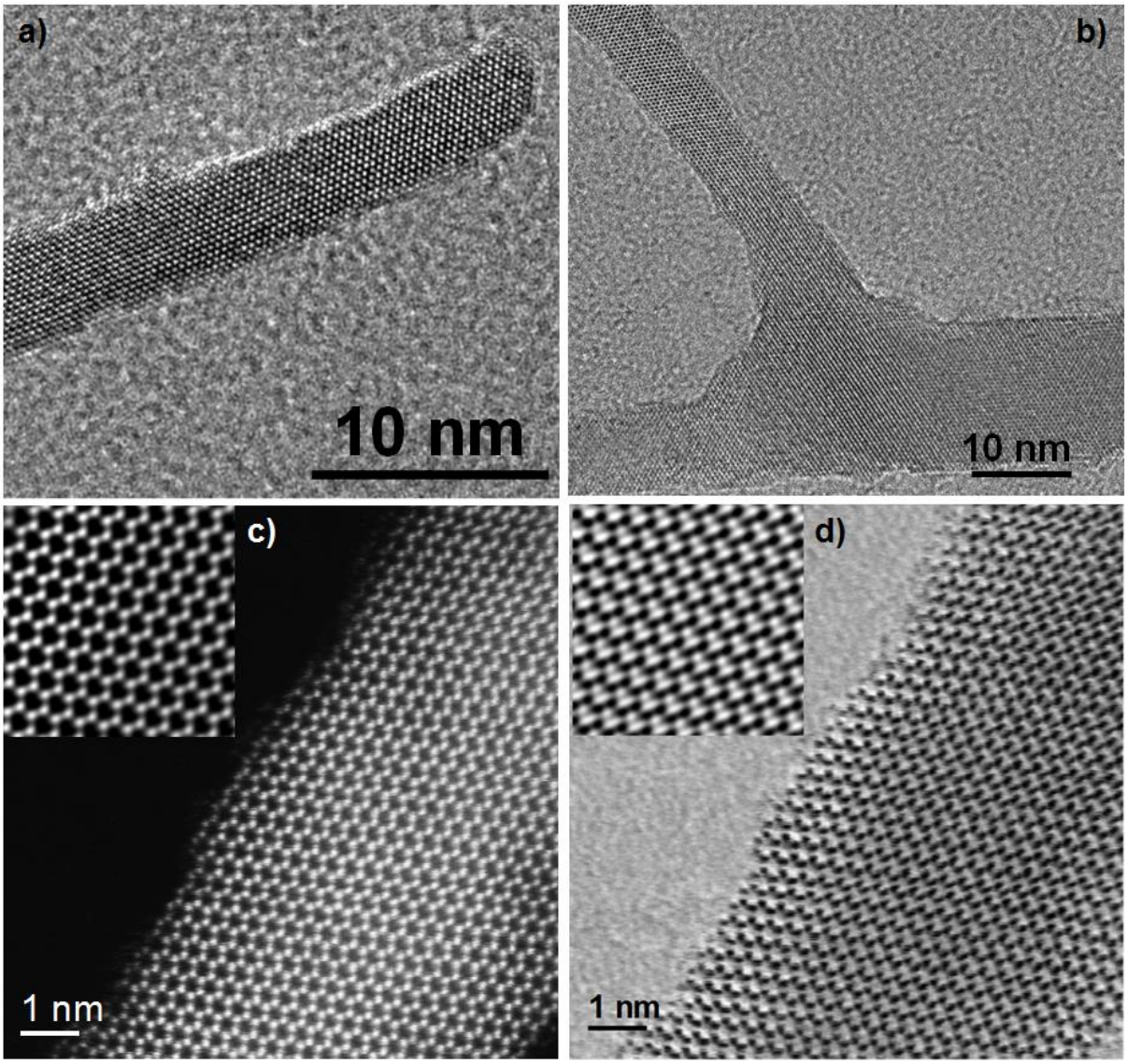


Figure IV.5 : *a) Image HRTEM de la pointe d'un nanofil, b) image HRTEM montrant la ramification d'un fil. c) image HAADF-STEM et d) son image BF-STEM correspondant. (La direction du faisceau d'électrons incident est parallèle à l'axe [001] des cristaux de ZnO).*

IV.3.3-Caractérisation chimique des nanofils

L'analyse chimique de ces nanofils, effectuée par EDS, confirme la prédominance du zinc et de l'oxygène (figure IV.6a et 6b) tandis que le cuivre n'est présent que sous forme de traces avec une concentration toujours très faible quelles que soient les zones testées : pointes, branchement, bords rugueux, etc. Les signaux supplémentaires du carbone et du nickel (figure IV.6b) proviennent de la grille TEM utilisée comme support.

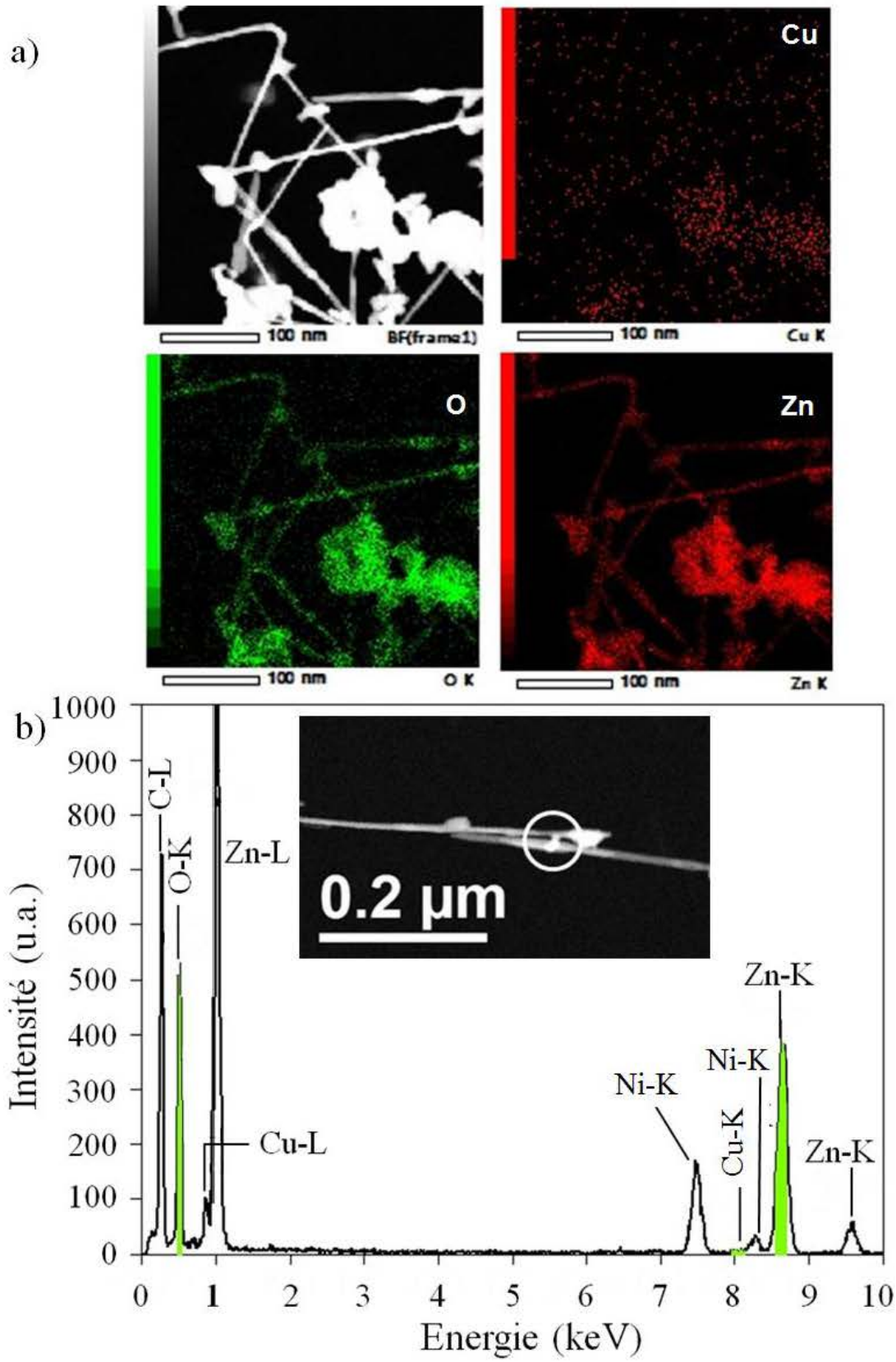


Figure IV.6 : *a) Cartographie EDX des nanofils ultra-minces de ZnO montrant la prédominance du zinc et de l'oxygène. b) Spectre EDS montrant une faible présence de Cu dans les fils. Le spectre EDS est acquis sur la zone marquée par un cercle blanc dans l'insertion.*

IV.3.4-Caractérisation chimique des couche d'oxydes

Afin de mieux comprendre le mécanisme de croissance, nous avons caractérisé par DRX et par SIMS la (les) sous-couche(s) sur laquelle (lesquelles) se développent les nanofils de ZnO.

IV.3.4.1- Analyse par DRX

La figure IV.7 montre les diagrammes de diffraction des rayons X de la couche mince de Cu/Zn respectivement dans les trois cas : sans chauffage ni traitement (dépôt métallique), après chauffage sous argon pur à 500°C et après chauffage sous argon pur à 500°C suivi d'un traitement d'oxydation en post-décharge pendant 5 minutes. Pour minimiser au maximum l'oxydation du film par l'oxygène résiduel durant la diminution de la température après le traitement, le four est placé hors de la zone de l'échantillon à la fin du traitement.

L'analyse réalisée sur les films Cu/Zn après dépôt présente, en plus du zinc métallique, une phase d'alliage intermétallique de cuivre-zinc : $CuZn_5$ [35]. Les pics de $CuZn_5$ coïncident parfaitement avec ceux de la carte standard PDF n ° 35-1152. Cette phase est attribuée à la diffusion relativement rapide du cuivre dans la matrice du zinc durant le processus de pulvérisation. En outre, les analyses montrent qu'aucune contribution du cuivre pur n'est observée.

Après chauffage à 500°C sous argon pur, on observe l'apparition de nouveaux pics de diffraction qui peuvent être attribués à la structure wurtzite ZnO. La contribution intense de ZnO peut être soulignée, en particulier les pics de diffraction (100), (002) et (101) respectivement à $2\theta = 31{,}77°$, $2\theta = 34{,}44°$ et $2\theta = 36{,}26°$. La structure obtenue dans la couche sous-jacente est cohérente avec les résultats obtenus par TEM sur les nanofils (figures IV.4-IV.5). Aucune contribution de $CuZn_5$ n'est détectée et seulement le pic le plus intense $\bar{1}0\bar{1}$ de Zn est présent sur le diffractogramme. La disparition quasi-complète du Zn métallique indique que la couche déposée a été fortement oxydée durant la montée en température sous argon pur. En effet, dans cette configuration, le faisceau de rayons X sonde le film sur toute son épaisseur. Comme mentionné précédemment, l'oxydation est attribuée à des traces d'eau qui ne peuvent pas être supprimées par pompage primaire.

Après 5 minutes d'oxydation en post-décharge, le Zn disparaît totalement et on observe l'émergence de petits pics supplémentaires correspondant à CuO (structure monoclinique, carte standard PDF n ° 04-007-1375). Ces résultats laissent supposer que le film est complètement oxydé après ces 5 minutes de traitement. Le changement dans les formes des pics de ZnO (intensités, largeurs à mi-hauteur, *etc.*) peut être expliqué par des évolutions mineures des tailles de cristallites, la modification des niveaux de contraintes locales, l'augmentation des porosités ou encore par des modifications de la morphologie de surface dues à la croissance des nanofils.

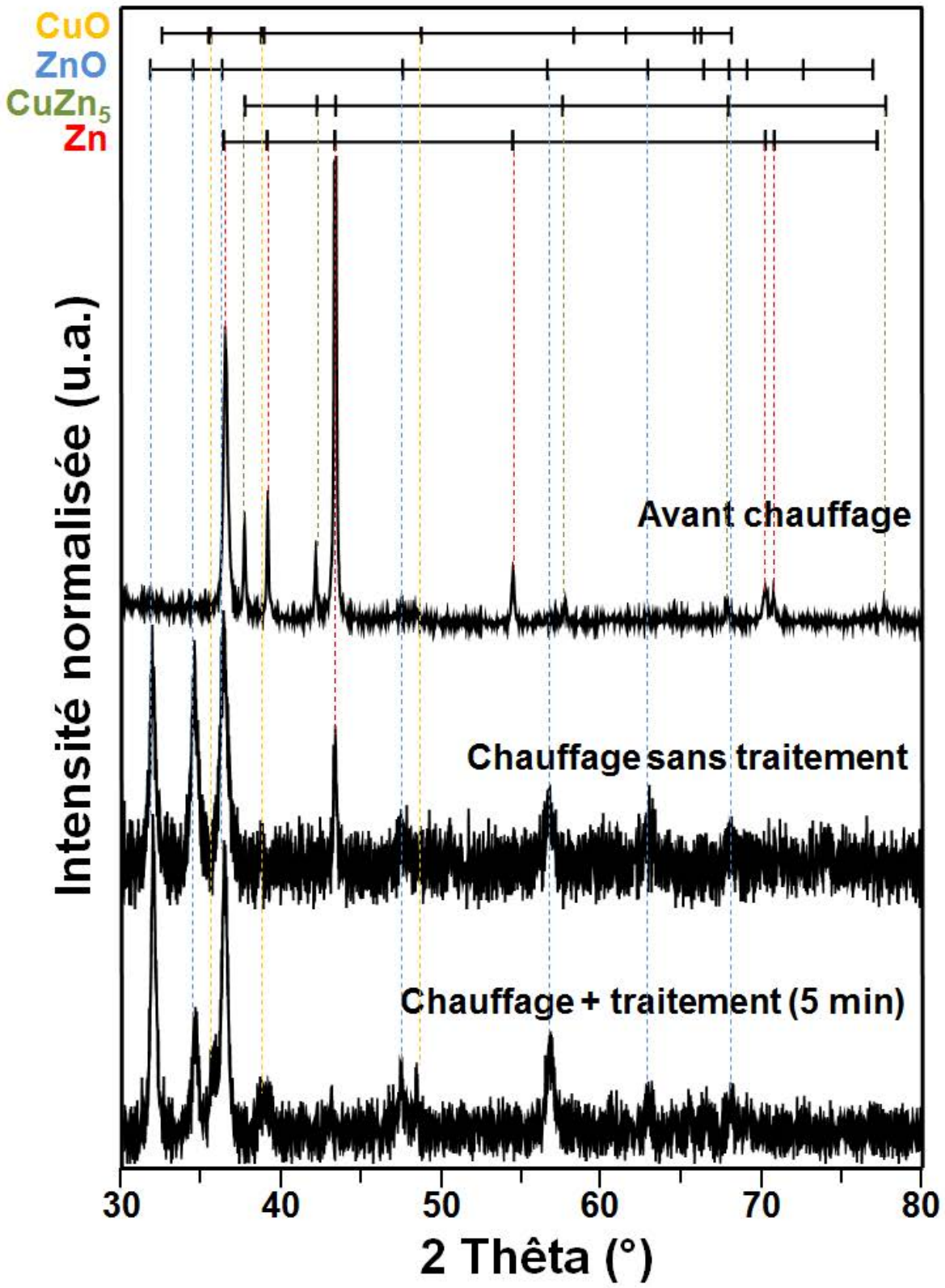


Figure IV.7 : *Diagrammes DRX des couches minces de Cu/Zn. De haut en bas : après dépôt, après l'étape de montée en température sous argon pur à 500°C et après chauffage suivi d'un traitement de 5 minutes d'oxydation en post-décharge (oxydation post-décharge : 11 Nccm O_2 – 550 Nccm Ar).*

IV.3.4.2- Analyse par SIMS

Comme pour les analyses DRX, des analyses SIMS sont effectuées dans les trois conditions précisées précédemment (sans chauffage ni traitement, après chauffage à 500°C et après chauffage et traitement post-décharge de 5 min) (figure IV.8). Les intensités normalisées des signaux SIMS de Cu (en rouge), Zn (en noir) et O (en bleu) sont représentées en fonction de la profondeur redéfinie par rapport au substrat de verre. En première approximation, on peut supposer que la profondeur sondée évolue linéairement avec le temps de pulvérisation, l'épaisseur totale du film étant estimée par des images MEB en coupe transverse. Cette relation linéaire reste toutefois une approximation car elle ne tient compte ni des changements de composition dans la profondeur du film ni des porosités présentes dans la couche qui peuvent affecter fortement la vitesse de pulvérisation.

Dans le cas de la couche métallique directement après dépôt (50 nm de Cu déposé sur 950 nm de Zn), on observe que le cuivre a largement diffusé dans le zinc, (sur plus de la moitié de son épaisseur). Cette constatation est compatible avec la formation d'un alliage intermétallique observé par DRX. Cet alliage est situé dans la partie supérieure du film. Le signal SIMS du cuivre diminue fortement près du substrat mais reste néanmoins présent : dans la partie la plus profonde, le film est très majoritairement composé de zinc.

Après le chauffage, le signal d'oxygène augmente dans l'ensemble de la couche tandis que le cuivre diffuse jusqu'au voisinage du substrat. Ainsi, le traitement thermique favorise l'interdiffusion au sein du couple Cu/Zn, tout en permettant une légère oxydation. Les spectres SIMS obtenus après le traitement en post-décharge sont sensiblement similaires. Aucune augmentation importante du signal d'oxygène n'est observée dans l'épaisseur de la couche. De plus, tous les éléments présentent une distribution quasi-constante en fonction de la profondeur.

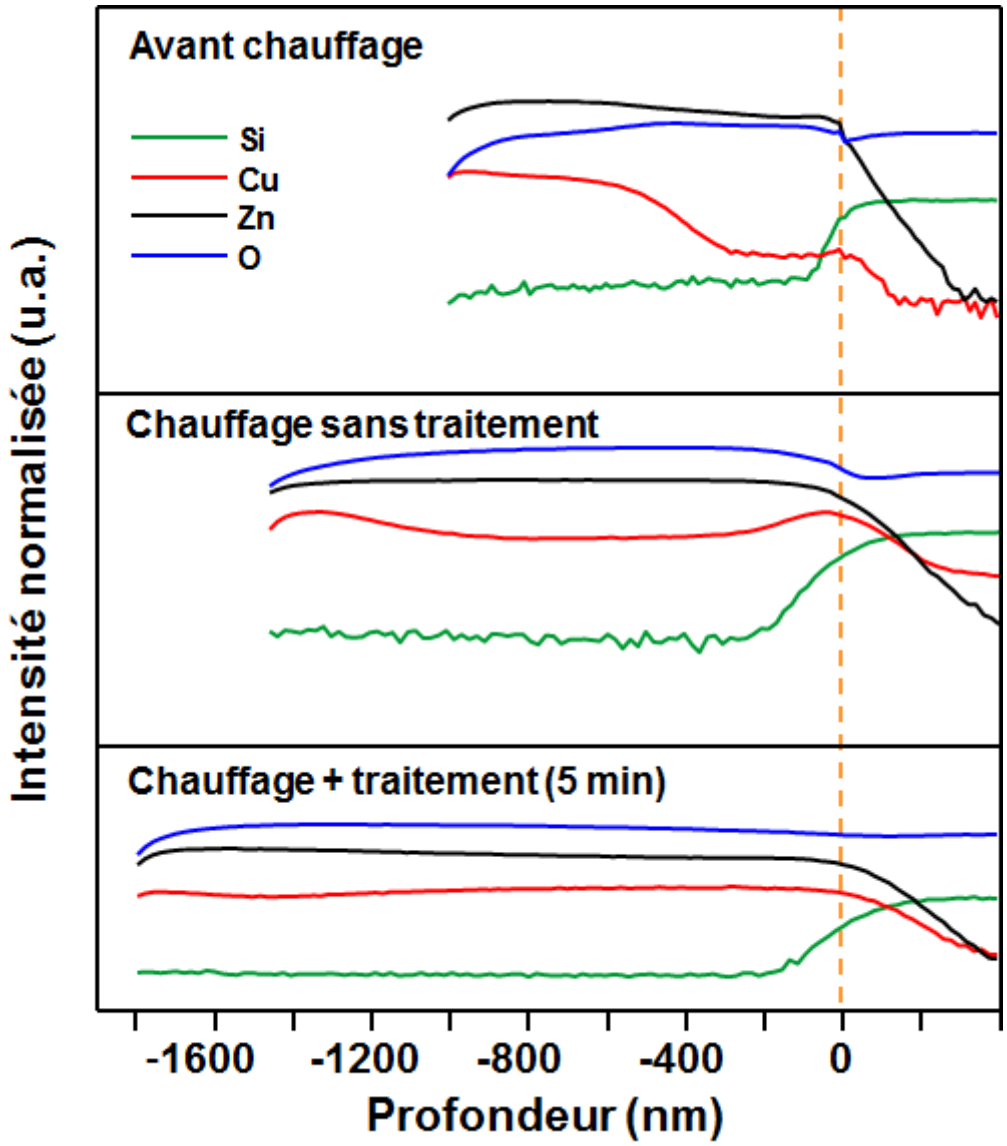


Figure IV.8 : *Profils SIMS montrant les intensités normalisées des signaux de Cu (en rouge), Zn (en noir) et O (en bleu) en fonction de la profondeur définie par rapport au substrat. De haut en bas : avant le chauffage (dépôt métallique), après le chauffage sous argon pur à 500°C et après le chauffage suivi d'un traitement de 5 minutes d'oxydation en post-décharge.*

IV.4- Mécanisme de croissance des nanofils ultra-minces de ZnO

Le dépôt d'une couche mince tampon de cuivre au-dessus du zinc est une étape clé qui permet d'empêcher l'évaporation du film pendant le traitement. Le cuivre, déposé par pulvérisation, n'apparaît que sous la forme d'un alliage intermétallique $CuZn_5$, tandis que du Zn contenant un peu de cuivre se trouve également dans son état métallique. La formation de cette phase d'alliage intermétallique se produit par interdiffusion du cuivre dans le zinc à température ambiante ou plus probablement directement durant le processus de pulvérisation. D'après les analyses DRX et les mesures SIMS, on peut conclure que cette couche de $CuZn_5$ se forme dans la partie supérieure du film, c'est-à-dire proche de la surface. La partie interne de la couche est quant à elle composée d'une solution solide de Cu dans la matrice de Zn. Il semble que cette nouvelle structure possède une température de fusion plus élevée que celle de Zn pur

[36]. Un traitement d'oxydation post-décharge est alors possible à une température supérieure (500°C) à la température de fusion du zinc (419,5°C).

Lors de la montée en température de l'échantillon jusqu'à la température de consigne (sous argon pur), une oxydation partielle se produit due à des traces d'eau dans le réacteur. Cette oxydation conduit à la formation de ZnO et la disparition de la phase de $CuZn_5$. Behera et Chandra [37] ont rapporté que ZnO et CuO peuvent être synthétisés à partir d'une couche de laiton pur oxydée dans différentes atmosphères oxydantes et dans une gamme de température de [300-550°C]. Dans notre cas, seul ZnO est observé après la montée en température car le film n'est que partiellement oxydé, le zinc a plus tendance à s'oxyder que le cuivre qui est plus noble (CuO est obtenu après traitement en post-décharge, pour des échantillons presque totalement oxydés).

Durant le traitement en post-décharge, la couche supérieure s'oxyde en premier. Le mécanisme de croissance des fils de ZnO est probablement assez proche de celui observé généralement lors de l'oxydation thermique à température modérée (voir paragraphe III.2).

Rackauskas *et al.* [16-17] ont obtenu des vitesses de croissance assez proches de celles observées lors de notre étude. Cependant, la cinétique de croissance rapide de leurs nanofils est attribuée aux forts gradients thermiques qui apparaissent radialement dans le fil lors du chauffage résistif. Dans notre cas, cette croissance rapide est due au milieu hors équilibre créé par la post-décharge. En effet, deux traitements effectués dans les mêmes conditions (500°C, 11 Nccm d'O_2 pendant 5 minutes), sans et avec post-décharge, ont montré de grandes différences de densité et de longueurs de fils (figure IV.9). Dans les procédés en phase gazeuse, l'oxydation à basse température favorise généralement une croissance anisotrope des cristaux et donc la synthèse de nanostructures. Dans nos conditions expérimentales, les traitements d'oxydation sont réalisés à une température relativement élevée, mais la vitesse d'oxydation thermique reste modérée du fait de la faible pression partielle d'oxygène (~4 Pa). Dans la post-décharge, la présence d'espèces actives comme les atomes ou les états métastables d'oxygène, directement disponible à la surface de l'échantillon, conduit à une oxydation plus efficace que celle observée lors des procédés thermiques dans les mêmes conditions. Il est possible que ce procédé en post-décharge limite la croissance de la couche supérieure d'oxyde de zinc. Cela permettrait donc de favoriser la croissance rapide des nanofils de ZnO grâce à la diffusion vers l'extérieur des ions de Zn au travers de cette couche mince d'oxyde de ZnO. Cette hypothèse est confortée par les résultats obtenus lors des traitements dans des conditions plus oxydantes (température $\geq$ 520°C, débit de $O_2 \geq$ 55 Nccm ou durée de traitement $\geq$ 15 min), au cours desquelles la densité des nanofils a fortement diminué (voir figures IV.1 – IV.3).

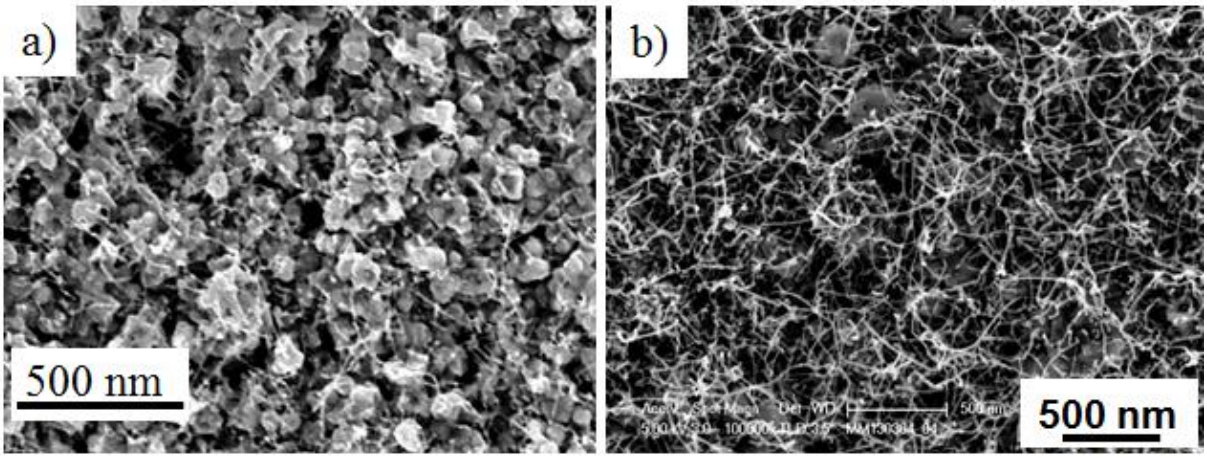


Figure IV.9 : *Deux échantillons traités dans les mêmes conditions (500°C, 11 Nccm d'O_2 et 5 minutes), sans post-décharge (a) et avec post-décharge (b).*

IV.5 Propriétés optiques des nanofils ultra-minces de ZnO

Une étude par spectroscopie de photoluminescence (PL) a été effectuée pour caractériser les propriétés optiques des nanofils ultrafins de ZnO. La figure IV.10a montre les spectres PL en échelle logarithmique en fonction de l'énergie à différentes températures. Les pics de PL observés sont cohérents avec les résultats obtenus pour des nanofils ultra-minces de ZnO synthétisés par d'autres techniques [38-39]. La bande dominante est une émission UV au voisinage de la bande interdite (NBE : near band-edge) caractéristique, observée dans la plage comprise entre 3,3 et 3,4 eV. Cette contribution peut être attribuée à la recombinaison radiative des excitons libres et des excitons liés. La bande extrêmement faible centrée à environ 2,4 eV, correspond à la luminescence verte (GL : green luminescent) qui peut être attribuée à des lacunes d'oxygène. Le rapport d'intensité des pics UV (NBE)/visible (GL) peut être utilisé comme un indicateur de la qualité cristalline [40]. Par exemple, Bethke *et al.* ont mesuré un rapport d'environ 1,0 pour leurs nanofils de ZnO de cristallinité élevée, produits par MOCVD [41]. Dans notre cas, la valeur du rapport est de 3,35 à 320 K, ce qui indique un degré de cristallinité élevé conformément à ce qui a été observé lors des mesures MET.

A basse température, les spectres PL présentent deux nouvelles contributions issues du pic NBE qui sont très similaires à celles observées par Stichtenoth *et al.* [38] pour des nanofils ultra-minces de ZnO de diamètres 4 nm environ : une première composante est observée à 3,375 eV (à 5 K) (figure IV.10b) et correspond à un exciton de surface (SX : surface exciton) qui est identifié comme étant un exciton lié à des défauts de la surface ; et une seconde composante, observée à 3,335 eV (à 5 K), qui peut être attribuée à une réplique phonon de l'exciton libre confiné (notée FX_{QC}-LO avec FX : free exciton, QC : quantum confinement et LO : longitudinal optical phonon). On peut noter que le pic de l'exciton libre (FX) n'apparait pas dans ces spectres. L'évolution de l'intensité de ces pics en fonction de la température est également très similaire à celles observées dans des études antérieures [38]. En particulier, on observe que le pic SX s'élargit et se déplace vers les plus faibles énergies lorsque la température augmente mais cette contribution reste toujours présente, même à température ambiante. Ce comportement est attribué à l'effet de confinement quantique (QC) qui apparaît pour des nanofils de petits diamètres. En effet, en comparant ces résultats à ceux obtenus à

partir de fils plus épais, Stichtenoth *et al.* ont montré que ce pic SX est directement associé au petit diamètre des fils ultrafins de ZnO présentant un rapport surface/volume important [38]. L'augmentation sensible de l'énergie d'activation thermique des excitons confinés est également une caractéristique des nanofils fins. En outre, le pic FX_{QC}-LO se déplace et s'élargit d'une manière similaire. Stichtenoth *et al.* [38] ont supposé que cette caractéristique peut être attribuée à la réplique phonon de l'exciton libre qui apparaît également décalée vers les énergies élevées à cause du confinement quantique. Par conséquent, l'utilisation des mesures PL confirme la synthèse de nanofils ultra-minces de ZnO de cristallinité élevée, dans lesquels un confinement quantique peut se produire.

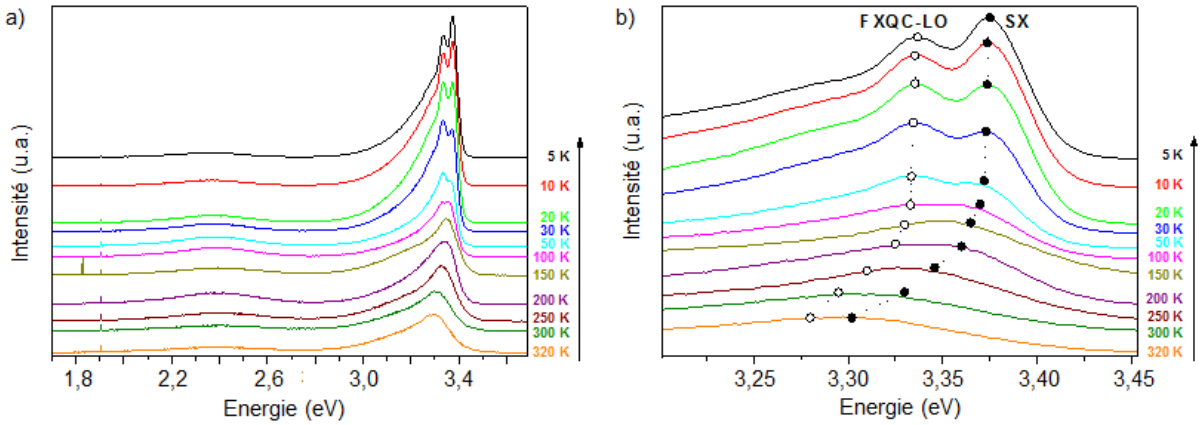


Figure IV.10 : *Spectres PL en échelle logarithmique en fonction de l'énergie pour différentes températures, acquis sur un échantillon traité dans les conditions optimales (500°C, 11 Nccm O_2 et 5 minutes).*

IV.6 – Conclusion

De nanofils ultra-minces d'oxyde de zinc monocristallins ont été synthétisés par l'oxydation d'une couche mince de zinc revêtue par une couche tampon ultra-mince de cuivre et déposées par pulvérisation. L'oxydation a été réalisée en post-décharge sous vide. Une étude paramétrique a permis de déterminer les conditions optimales de traitement : une minute de traitement en post-décharge à une température de 500°C dans un mélange 11 Nccm O_2 - 550 Nccm Ar. Tous les nanofils présentent une forme régulière et uniforme et un rapport d'aspect élevé avec un diamètre moyen de 6 nm pour une distribution en taille particulièrement étroite (± 2 nm). Ces nanofils monocristallins présentent tous la structure wurtzite hexagonal de ZnO. Le mécanisme de croissance est basé sur la diffusion vers l'extérieur des ions zinc à travers les joints grains et les défauts dans la couche supérieure de ZnO. La vitesse de croissance rapide est attribuée à la présence de la post-décharge qui fournit des espèces d'oxygène actives directement sur la surface. Cependant, la couche tampon de cuivre joue un rôle majeur dans la formation de ces nanofils en permettant des traitements à des températures supérieures à la température de fusion du zinc. Les mesures de PL réalisées à différentes températures présentent une importante émission UV au voisinage de la bande interdite associée à une qualité cristalline élevée. Les spectres PL confirment également la synthèse de nanofils de ZnO de diamètres ultrafins.

Références

[1] H.Y. Dang, J. Wang, S.S. Fan, « The synthesis of metal oxide nanowires by directly heating metal samples in appropriate oxygen atmospheres », *Nanotechnology*, vol. 14, 2003, p. 738.

[2] D.C. Look, B. Claflin, Y.I. Alivov, S.J. Park, « The future of ZnO light emitters », *Physica Status Solidi (a): Applied Research*, vol. 201, 2004, p. 2203.

[3] C.L. Hsu, S.J. Chang, Y.R. Lin, P.C. Li, S.T. Lin, S.Y. Tsai, T.H. Lu, I.C. Chen, « Ultraviolet photodetectors with low temperature synthesized vertical ZnO nanowires », *Chemical Physics Letters*, vol.416, 2005, p. 75.

[4] T.J. Hsueh, C.L. Hsu, S.J. Changa, P.W. Guo, J.H. Hsieh, I.C. Chen, « Cu_2O/n-ZnO nanowire solar cells on ZnO: Ga/glass templates », *Scripta Materiala*, vol. 57, 2007, p. 53.

[5] X.Y. Kong, Z.L. Wang, « Spontaneous polarization-induced nanohelixes, nanosprings, and nanorings of piezoelectric nanobelts », *Nano Letters*, vol. 3, 2003, p.1625.

[6] Q. Wan, Q.H. Li, Y.J. Chen, T.H. Wang, X.L. He, J.P. Li, C.L. Lin, « Fabrication and ethanol sensing characteristics of ZnO nanowire gas sensors », *Applied Physics Letters*, vol. 84, 2004, p. 3654.

[7] A.A. Mosquera, D. Horwat, A. Rashkovskiy, A. Kovalev, P. Miska, D. Wainstein, J.M. Albella, J.L. Endrino, « Exciton and core-level electron confinement effects in transparent ZnO thin films », *Scientific Reports*, vol. 3, 2013, p. 1714.

[8] W. Chamorro, D. Horwat, P. Pigeat, P. Miska, S. Migot, F. Soldera, P. Boulet, F. Mücklich, « Near-room temperature single-domain epitaxy of reactively sputtered ZnO films », *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 46, 2013, p. 235107.

[9] L. Zhang, L. Yin, C. Wang, N. Iun, Y. Qi, D. Xiang, « Origin of visible photoluminescence of ZnO quantum dots: defect-dependent and size-dependent », *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 114, 2010, p. 9651.

[10] R.T. Senger, K.K. Bajaj, « Optical properties of confined polaronic excitons in spherical ionic quantum dots », *Physical Review B*, vol. 68, 2003, p. 045313.

[11] Y. Gu, L. Kuskovsky, M. Yin, S. O'Brien, G.F. Neumark, « Quantum confinement in ZnO nanorods », *Applied Physics Letters*, vol. 85, 2004, p. 3833.

[12] K. Lee, C. W. Lai, K. S. Ngai, J. C. Juan, « Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: A review », *Water Research*, vol. 88, 2016, p. 428.

[13] Z.W. Li, W. Gao, R.J. Reeves, « Zinc oxide films by thermal oxidation of zinc thin films », *Surface and Coating Technology*, vol. 198, 2005, p. 319.

[14] S. Ren, Y.F. Bai, J. Chen, S.Z. Deng, N.S. Xu, Q.B. Wu, S. Yang, « Catalyst-free synthesis of ZnO nanowire arrays on zinc substrate by low temperature thermal oxidation », *Materials Letters*, vol. 61, 2007, p. 666.

[15] T.-J. Hsueh, C.-L. Hsu, « Fabrication of gas sensing devices with ZnO nanostructure by the low-temperature oxidation of zinc particles », *Sensors Actuators B*, vol. 131, 2008, p. 572.

[16] S. Rackauskas, A.G. Nasibulin, H. Jiang, Y. Tian, V.I Kleshch, J. Sainio, E. Dobraztsova, S.N. Bokova, A.N. Obraztsov, E.I. Kauppinen, « A novel method for metal oxide nanowire synthesis », *Nanotechnology*, vol. 20, 2009, p. 165603.

[17] S. Rackauskas, A.G. Nasibulin, H. Jiang, Y. Tian, G. Statkute, S.D. Shandakov, H. Lipsanen, E.I. Kauppinen, « Mechanistic investigation of ZnO nanowire growth », *Applied Physics Letters*, vol. 95, 2009, p. 183114.

[18] S. Choopun, N. Hongsith, E. Wongrat, « Metal-oxide nanowires by thermal oxidation reaction technique », Nanowires, Book edited by: Paola Prete, ISBN 978-953-7619-79-4, see p. 98, March 2010, INTECH, Croatia.

[19] F. Jamali-Sheini, K.R. Patil, D.S. Joag, M.A. More, « Synthesis of Cu-ZnO and C-ZnO nanoneedles arrays on zinc foil by low temperature oxidation route: effect of buffer layers on growth, optical and field emission properties », *Applied Surface Science*, vol. 257, 2011, p. 8366.

[20] C.H. Xu, Z.B. Zhu, G.L. Li, W.R. Xu, H.X. Huang, « Growth of ZnO nanostructure on $Cu_{0.62}Zn_{0.38}$ brass foils by thermal oxidation », *Materials Chemistry and Physics*, vol. 124, 2010, p. 252.

[21] C.H. Xu, Z.B. Zhu, H.F. Lui, C. Surya, S.Q. Shi, « The effect of oxygen partial pressure on the growth of ZnO nanostructure on $Cu_{0.62}Zn_{0.38}$ brass during thermal oxidation », *Superlattices and Microstructures*, vol. 49, 2011, p. 408.

[22] Y. Zhu, C.-H. Sow, T. Yu, Q. Zhao, P. Li, Z. Shen, D. Yu, J. Thiam-Leong Thong, « Co-synthesis of ZnO–CuO Nanostructures by Directly Heating Brass in Air », *Advanced Functional Materials*, vol. 16, 2006, p. 2415.

[23] L. Yuan, C. Wang, R. Cai, Y. Wang, G. Zhou, « Spontaneous ZnO nanowire formation during oxidation of Cu-Zn alloy », *Journal of Applied Physics*, vol. 114, 2013, p.023512.

[24] K. Huo, Y. Hu, J. Fu, X. Wang, P.K. Chu, Z. Hu, Y. Chen, « Direct and large-area growth of one-dimensional ZnO nanostructures from and on a brass substrate », *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 111, 2007, p. 5876.

[25] S.Y. Li, C.Y. Lee, T.Y. Tseng, « Copper-catalyzed ZnO nanowires on silicon (1 0 0) grown by vapour–liquid–solid process », *Journal of Crystal Growth*, vol. 247, 2003, p.357.

[26] Y. Ding, P.X. Gao, Z.L. Wang, « Catalyst-nanostructure interfacial lattice mismatch in determining the shape of VLS grown nanowires and nanobelts: a Case of Sn/ZnO », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 126, 2004, p. 2066.

[27] X. Wang, Y. Ding, C.J. Summers, Z.L. Wang, « Large-scale synthesis of six-nanometer-wide ZnO nanobelts », *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 108, 2004, p. 8773.

[28] K. Ostrikov, E.C. Neyts, M. Meyyappan, « Plasma nanoscience: from nano-solids in plasmas to nano-plasmas in solids », *Advances in Physics*, vol. 62, 2013, p.113-224.

[29] U. Cvelbar, « Towards large-scale plasma-assisted synthesis of nanowires », *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 44, 2011, p.174014.

[30] Y. Fang, Q. Pang, X. Wen, J. Wang, S. Yang, « Synthesis of ultrathin ZnO nanofibers aligned on a zinc substrate », *Small*, vol. 2, 2006, p.612.

[31] Gokarna, R. Parize, H. Kadiri, K. Nomenyo, G. Patriarche, P. Miska, G. Lerondel, «Highly crystalline urchin-like structures made of ultra-thin zinc oxide nanowires », *RCS Advances*, vol. 4, 2014, p. 47234.

[32] L. Yuan, Y. Wang, R. Mema, G. Zhou, « Driving force and growth mechanism for spontaneous oxide nanowire formation during the thermal oxidation of metals », *Acta Materialia,* vol. 59, 2011, p. 2491.

[33] H. Sowa, H. Ahsbahs, « High-pressure X-ray investigation of zincite ZnO single crystals using diamond anvils with an improved shape », *Journal of Applied Crystallography*, vol. 39, 2006, p. 169.

[34] Y. Sato, T. Yamamoto, Y. Ikuhara, « Atomic structures and electrical properties of ZnO grain boundaries », *Journal of American Ceramic Society*, vol. 90, 2007, p. 337.

[35] V. Simic, Z. Marinkovic, « Room temperature interactions in copper-metal thin film couples », *Journal of the Less-Common Metals*, vol. 72, 1980, p. 133.

[36] T.B. Massalski, P.R. Subramanian, H. Okamoto, L. Kacprzak, « Binary alloy phase diagrams », 2nd ed., *American Society Metals Materials,* vol. 1-3, , Park, Ohio (1990).

[37] Behera, S. Chandra, « Synthesis and characterization of ZnO nanowires and ZnO-CuO nanoflakes from sputter-deposited brass ($Cu_{0.65}$-$Zn_{0.35}$) film and their application in gas sensing », *Journal of Material Science and Technology*, vol. 31, 2015, p. 1069.

[38] Stichtenoth, C. Ronning, T. Niermann, L. Wischmeier, T. Voss, C.J. Chien, P.C. Chang, J.G. Lu, « Optical size effects in ultrathin ZnO nanowires », *Nanotechnology*, vol. 18, 2007, p. 435701.

[39] H. Yin, Q. Wang, S. Geburt, S. Milz, B. Ruttens, G. Degutis, J. D'Haen, L. Shan, S. Punniyakoti, M. D'Olieslaeger, P. Wagner, C. Ronning, H.G. Boyen, « Controlled synthesis of ultrathin ZnO nanowires using micellar gold nanoparticles as catalyst templates », *Nanoscale*, vol. 5, 2013, p. 7046.

[40] M. Izaki, S. Watase, H. Takahashi, « Room-temperature ultraviolet light-emitting zinc oxide micropatterns prepared by low-temperature electrodeposition and photoresist », *Applied Physics Letters*, vol. 83, 2003, p. 4930.

[41] S. Bethke, H. Pan, B.W. Wessels, « Luminescence of heteroepitaxial zinc-oxide », *Applied Physics Letters*, vol. 52, 1988, p. 138.

Conclusion Générale

Durant cette thèse, trois études ont été menées sur l'oxydation simultanée des couches minces de deux métaux associés en alliage ou en bicouches : Fe-Cu en alliage, Fe sur Cu et Cu sur Zn en bicouches. L'oxydation est effectuée en post-décharge micro-ondes. Toutes les couches ont été déposées par pulvérisation magnétron sur des substrats de silice fondue.

- Dans la première étude, des couches minces d'alliages Fe-Cu de compositions comprises entre 10% et 90% Fe dans l'alliage, ont été oxydées par micro-post-décharge micro-ondes à pression atmosphérique. Les résultats suivants ont été établis [1] :

- L'oxydation des couches minces d'alliages Fe-Cu par une micro-post-décharge à pression atmosphérique a conduit à l'élaboration de nanostructures originales de différentes compositions chimiques. Des nanoparois, nanotours et nanofils de CuO et des nanolamelles de Fe_2O_3 ont ainsi été obtenus.

- Les différentes nanostructures de CuO se répartissent radialement par rapport au centre de l'impact de la post-décharge, ce qui indique que la transition entre les morphologies de ces nanostructures dépend principalement du gradient de température : des nanoparois se forment au voisinage du centre puis en se déplaçant vers l'extrémité de l'échantillon, on observe des nanotours puis des nanofils. Pour des pourcentages de fer > 54% dans l'alliage, les nanolamelles de Fe_2O_3 apparaissent également au voisinage du centre et partagent ainsi les mêmes zones que les nanoparois de CuO.

- Il a été observé que les nanoparois et les nanotours présentent des domaines amorphes intégrées dans une matrice cristalline contrairement aux nanoparois obtenues à partir du cuivre pur qui sont homogènes et parfaitement cristallisés. Les nanofils de CuO et les nanolamelles de Fe_2O_3 ressemblent à ceux obtenus dans le cas du cuivre et du fer purs respectivement.

- Les analyses TEM ne montrent pas d'orientation privilégiée. Quel que soit le type de nanostructure, elles présentent toutes des directions de croissance aléatoires. Les nanofils sont monocristallins. Les nanolamelles sont toujours bicristallines.

- Tous ces objets croissent en suivant des cinétiques paraboliques qui traduisent une limitation par un transport diffusionnel. La diffusion est externe et conduit la formation de porosités Kirkendall à l'interface substrat-couche métallique.

- La présence du fer dans le cuivre a conduit à séparer les éléments métalliques dans les couches d'oxydes supérieures. Toutes les nanostructures de CuO reposent sur une couche de CuO à croissance colonnaire. Chaque colonne de cette couche possède approximativement le même diamètre que les nanostructures obtenues directement au-dessus. La croissance plus rapide d'une seule colonne forme un nanofil. La croissance rapide de deux colonnes juxtaposées conduit à la croissance simultanée du joint grain qui les sépare, ce qui explique la présence d'une phase amorphe intégrée entre les deux colonnes d'une tour. Au voisinage du centre, la température est plus élevée. Ainsi, les colonnes juxtaposées subissent une coalescence lors de leur croissance et forment alors les nanoparois. Les nanolamelles de Fe_2O_3 poussent à partir de la couche de Fe_2O_3 sous-jacente à la couche de CuO.

- Les contraintes générées dans les couches d'oxydes jouent un rôle primordial dans le mécanisme de croissance des nanostructures. Elles accélèrent les processus de diffusion des ions métalliques vers la surface. Il a donc été possible de travailler à une température

d'oxydation plus basse sans affecter la vitesse de croissance des nanostructures. La diminution de la température de traitement favorise une croissance anisotrope des cristaux, d'une part, et affecte la taille des grains d'oxydes formés, d'autre part. Plus la température est basse, plus la taille des grains est petite et plus les nanostructures sont fines.

- Dans la deuxième étude, des bicouches minces Fe sur Cu ont été oxydées par micro-post-décharge micro-ondes à pression atmosphérique. L'épaisseur de la couche de fer varie de 50 à 900 nm tandis que celle du cuivre varie dans le sens inverse de manière que l'épaisseur totale reste constante, de l'ordre de 1,2 μm. Les résultats suivants ont été obtenus [2] :

- L'oxydation des bicouches minces Fe sur Cu par la micro-post-décharge à pression atmosphérique a conduit à la croissance de motifs en forme de chenilles constituées par des nanostructures de CuO et de Fe_2O_3. Ces nanostructures appartiennent aux mêmes familles de nanostructures que celles trouvées dans le cas des alliages : nanoparois, nanotours et nanofils de CuO, et nanolamelles de Fe_2O_3.

- les mesures XPS ont montrées que les motifs sont plus riches en cuivre que la couche d'oxyde superficiel de l'échantillon qui est plus riche en fer.

- Il s'avère qu'une couche très fine de fer (50 nm par exemple) ne peut pas empêcher la diffusion du cuivre vers la surface. Le cuivre accède alors à la surface à travers les joints séparant les colonnes de la couche de Cu, joints qui se poursuivent également dans la couche mince de fer. Cependant, si la couche de fer est très épaisse (900 nm par exemple), le cuivre atteindra la surface plus facilement par les fissures. Dans un cas intermédiaire, par exemple 155 nm, l'accès du cuivre vers la surface se produit par une diffusion simultanée à travers les fissures et à travers les joints.

- Les images MEB en coupe transverse ont montré que les motifs peuvent avoir des structures internes différentes : structure de type A caractérisée par un canal central d'alimentation qui émerge de la surface de l'échantillon, suivi d'une croissance radiale de grains et structure de type B caractérisée par une interface plane avec la surface de l'échantillon (sans canal central d'alimentation), suivie d'une croissance colonnaire d'un ensemble de gros grains.

-Deux mécanismes principaux sont en jeu pour expliquer la diffusion du cuivre vers la surface :

  - Soit le cuivre diffuse à travers des fissures et/ou à travers les joints entre les colonnes des couches. Ce mécanisme donne naissance aux motifs de structure de type A caractérisées par un canal central. Ces motifs sont fortement corrélés aux fissures (diffusion dans les fissures) ou apparaissent, au contraire, sans qu'il y ait de fissures (dans le cas d'une diffusion dans les joints).

  - Soit le cuivre diffuse à travers la couche de Fe_2O_3, rendue perméable par l'effet de porosités et de contraintes en tension qui fragmentent les grains en grains ultrafins. Les motifs élaborés par ce mécanisme présentent une interface plane avec la surface sans canal d'alimentation. Ces motifs apparaissent sans qu'il y ait de fissures.

- La possibilité de corréler des motifs constitués de nanostructures à des fissures ouvre de nouvelles opportunités pour localiser ces nanostructures sur un substrat en contrôlant les formes et les positions des fissures. Nous avons réussi à faire croitre des motifs localisés sur des fissures préparées préalablement sur un échantillon.

- Dans la troisième étude, des bicouches minces Cu sur Zn ont été oxydées en post-décharge micro-ondes en flux à basse pression. L'épaisseur de la couche de cuivre est de 50 nm tandis que celle du zinc est 950 nm. Les résultats suivants ont été obtenus [3] :

- L'oxydation des bicouches minces Cu sur Zn en post-décharge sous vide a conduit à la synthèse de nanofils ultra-minces de ZnO de diamètre moyen de 6 nm environ. Grâce aux propriétés du dispositif post-décharge, les nanofils sont répartis d'une manière homogène sur la surface d'un échantillon de 2 cm^2 environ.

- La couche ultra-mince de cuivre au-dessus de la couche de zinc joue un rôle de couche tampon. En effet, dans nos conditions de traitement, la température, comprise entre 440 et 540°C, dépasse la température de fusion du zinc (419,5°C). Donc, sans la présence d'une couche tampon de cuivre au-dessus de la couche mince du Zn qui va permettre d'enrichir en cuivre le zinc sous-jacent et d'élever d'autant sa température de fusion, cette dernière s'évapore complètement.

- Une étude paramétrique a été faite pour déterminer les conditions optimales pour lesquelles des nanofils ultra-minces sont synthétisés. Les conditions optimales trouvées sont : température de four de 500°C, débit d'oxygène de 11 Nccm et durée d'oxydation en post-décharge comprise entre 1 et 5 minutes.

- Tous les nanofils présentent une forme régulière et uniforme et un rapport d'aspect élevé avec un diamètre moyen de 6 nm et une distribution en taille particulièrement étroite (± 2 nm). Ils sont monocristallins et présentent la structure wurtzite hexagonale de ZnO. Les analyses TEM ne montrent pas d'orientation privilégiée. Les nanofils présentent des directions de croissance aléatoires.

- Le mécanisme de croissance est basé sur la diffusion vers l'extérieur des ions zinc à travers les joints de grains et les défauts dans la couche supérieure de ZnO. La vitesse de croissance rapide est attribuée à la présence de la post-décharge qui fournit des espèces d'oxygène actives directement sur la surface.

- Les mesures de PL réalisées à différentes températures présentent une importante émission UV au voisinage de la bande interdite associée à une qualité cristalline élevée. Les spectres PL confirment également la synthèse des nanofils de ZnO de diamètres ultrafins, dans lesquels un confinement quantique peut se produire.

Plusieurs perspectives sont envisageables à partir de ce travail :

- En accord avec l'objectif principal du projet dans lequel cette thèse s'inscrit, les nanofils ultraminces de ZnO seront utilisés pour produire de l'hydrogène par photolyse de l'eau. Comme le ZnO n'absorbe que les irradiations UV du spectre solaire du fait de sa large bande interdite (3,37 eV), il est nécessaire de modifier ces nanofils pour bénéficier d'une part plus large du spectre solaire utile au procédé :

  - L'une des solutions pourrait être de déposer des co-catalyseurs tels que Cu_2O sur les nanofils ultraminces de ZnO. Ces co-catalyseurs formeraient avec le ZnO des hétérojonctions dont le spectre d'absorption de l'ensemble pourrait s'étaler dans le visible grâce à la valeur étroite de la bande interdite de Cu_2O (2,1 eV). Des études préliminaires menées en collaboration avec David Horwat (équipe Elaboration et fonctionnalité des couches minces à l'Institut Jean Lamour) et Maud Jullien (Centre de

Compétences Dépôt et analyse sous ultravide de nanomatériaux à l'Institut Jean Lamour) ont permis de démontrer la possibilité de dépôts conformes de Cu_2O sur les nanofils de ZnO par ALD (Atomic Layer Deposition). Des études complémentaires sont encore nécessaires pour caractériser les jonctions obtenues.

- Une autre solution possible est de réaliser une réduction de la largeur de bande interdite de ZnO par dopage : anionique (N, S, C, *etc.*), cationique (Cu, Ni, Co, Mn, *etc.*) ou terre rare (Ce, Dy, Er, *etc.*). Le dopage peut, en effet, permettre d'augmenter la plage d'absorption de lumière et améliorer la photo réponse du ZnO dopé dans la gamme de lumière visible [4]. La première solution testée consistera à nitrurer les nanofils de ZnO dans le même réacteur directement à la fin du procédé d'oxydation, en modifiant la composition du mélange plasmagène. La nitruration de nanofils de ZnO a déjà été observée par traitements thermiques dans l'ammoniac et l'azote (traitement d'une heure) [5]. Le recours à la post-décharge devrait permettre de réduire les durées de traitement de nitruration.

- Les nanofils minces de ZnO peuvent également être utilisés pour la décontamination de polluants sous irradiation UV. Des tests préliminaires de dégradation d'un colorant standard (méthyl orange) ont montré une très bonne efficacité photocatalytique de ces nanofils sous irradiation UV par comparaison avec une couche mince de ZnO sans nanostructures en surface.

- Au vu de l'intérêt de l'utilisation de l'hématite comme photocatalyseur pour la photolyse de l'eau, nous envisageons d'effectuer des caractérisations photo électrochimiques (densité de photocourant, chronoampérométrie, efficacité STH, *etc.*) pour les nanolamelles de Fe_2O_3 synthétisées par micro-post-décharge. Les résultats de ces caractérisations permettront de déterminer l'activité photocatalytique des nanolamelles de Fe_2O_3 obtenues afin de les comparer aux propriétés photocatalytiques des nanostructures de Fe_2O_3 obtenues par d'autres moyens de synthèses.

- Nous comptons élaborer grâce à nos procédés d'oxydation plasma des pérovskites photocatalytiquement actives à base d'oxyde de fer (de type $LaFeO_3$ ou $SmFeO_3$). Les pérovskites seront élaborées par oxydation plasma micro-ondes de films minces La-Fe et Sm-Fe synthétisés par pulvérisation magnétron. Ces traitements plasma devraient permettre d'obtenir des pérovskites par des traitements courts (~1 min). Les pérovskites sont apparues récemment comme d'excellents candidats pour la décomposition photochimique de l'eau [6] : de nombreuses pérovskites présentent des activités photocatalytiques remarquables. Les pérovskites sont des matériaux stables. Par ailleurs, les pérovskites à base de fer possèdent des bandes interdites relativement faibles (proche de 2,0 eV) et sont donc activables sous irradiation UV et/ou visible, augmentant ainsi la part du spectre solaire utile au procédé. Ainsi, Parida *et al.* [7] ont démontré la production d'hydrogène avec des rendements importants à partir de $LaFeO_3$.

Références

[1] A. Imam, A. Boileau, T. Gries, J. Ghanbaja, D. Mangin, K. Hussein, H. Sezen, M. Amati, T. Belmonte, « Nanostructures design by plasma afterglow-assisted oxidation of iron–copper thin films », *Journal of Crystal Growth*, vol. 442, 2016, p. 52

[2] A. Imam, T. Gries, H. Sezen, M. Amati, D. Mangin, T. Belmonte, « Plasma afterglow-assisted oxidation of iron–copper bilayers », *Nano-Structures & Nano-Objects*, vol. 7, 2016, p. 41

[3] A Altaweel, A Imam, J Ghanbaja, D Mangin, P Miska, T Gries, T Belmonte, « Fast synthesis of ultrathin ZnO nanowires by oxidation of Cu/Zn stacks in low-pressure afterglow », *Nanotechnology*, vol. 28, 2017, p. 085602

[4] K. Lee, C. W. Lai, K. S. Ngai, J. C. Juan, « Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: A review », *Water Research*, vol. 88, 2016, p. 428.

[5] X. Yang, A. Wolcott, G. Wang, A. Sobo, R. C. Fitzmorris, F. Qian, J. Z. Zhang, Y. Li, « Nitrogen-Doped ZnO Nanowire Arrays for Photoelectrochemical Water Splitting », *Nano Letter*, vol 9, 2009, p 2331

[6] P. Kanhere, Z. Chen, « A Review on Visible Light Active Perovskite-Based Photocatalysts », *Molecules*, vol. 19, 2014, p.19995.

[7] K.M. Parida, K.H. Reddy, S. Martha, D.P. Das, N. Biswal, « Fabrication of nanocrystalline $LaFeO_3$: An efficient sol–gel auto-combustion assisted visible light responsive photocatalyst for water decomposition », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 35, 2010, p. 12161.

LES ANNEXES

Annexe 1 :

Les spectres standard des radiations solaires

http://www.greenrhinoenergy.com/solar/radiation/spectra.php

L'effet du passage des radiations solaires dans l'atmosphère terrestre ne se limite pas uniquement à une diminution des intensités globales de ces radiations, l'entièreté du spectre étant modifiée. Par exemple, la majorité des longueurs d'ondes de hautes énergies sont filtrés par la couche d'ozone. Cet effet de filtre est expliqué par un facteur lié à la turbidité (*i.e.* opacité induite par la présence de matière en suspension dans l'air) du milieu.

Pour être capable de comparer différents modules solaires d'éclairement, des conditions de test standard ont été proposées. Ces conditions prennent en compte les évolutions du spectre à différents endroits de la terre, l'intensité et la température. Les spectres standard font référence à des emplacements génériques sur la planète. Ils sont précédés de la mention "AM", qui signifie "Air Mass" et suivis d'un nombre n, qui se réfère à la longueur du trajet dans l'atmosphère par rapport à la longueur la plus courte où le soleil est à l'apex. Ce nombre vaut approximativement :

$$AM - n = \frac{1}{\cos\theta}$$ où θ est l'angle du zénith.

La Commission Internationale d'Eclairage (CIE) et the American Society for Testing and Materials (ASTM) ont publié un grand nombre de spectres standard. L'origine de ces spectres est liée à des mesures expérimentales. Les spectres sont également conçus de telle sorte que le spectre peut être reproduit de manière artificielle. Le tableau suivant fournit quelques informations sur les principaux spectres standard.

Tableau A1.1 : *Informations relatives aux principaux spectres standard.*

Nom	Standard	Conditions	Intensité W/m^2	Commentaire
AM-0	ASTM E490	Juste à l'extérieur de l'atmosphère terrestre	1 353	
AM-1	CIE Publication 85	Soleil à la verticale, niveau de la mer, surface horizontale	1 000	
AM-1,5G	ASTM G173-03 (remplace ASTM E891 et E892)	Surface inclinée[1] de 37°, zénith 48°, plein sud, albédo[2] de 0,3, turbidité[3] de 0,29, température ambiante 20°C	963,8	Radiation Global[4] - ces conditions représentent la moyenne de 48 états adjacents des Etats unis
AM-1,5D			768,3	Radiation Directe
AM-1,5G	CIE		1 000	Idem AM-1,5G ASTM E-892. Néanmoins, le spectre est normalisé à 1kW/m^2 par simple multiplication

1 L'inclinaison de la surface peut augmenter l'irradiance incidente ; 2 Quantité de rayonnement solaire réfléchi par la surface terrestre ; 3 La turbidité désigne la teneur d'un fluide en matières qui le troublent ; 4 Radiation Global = Radiation directe + Radiation réfléchie + Radiation diffusée

La figure A1.1 représente les spectres standard AM-0, AM-1,5G et AM-1,5D.

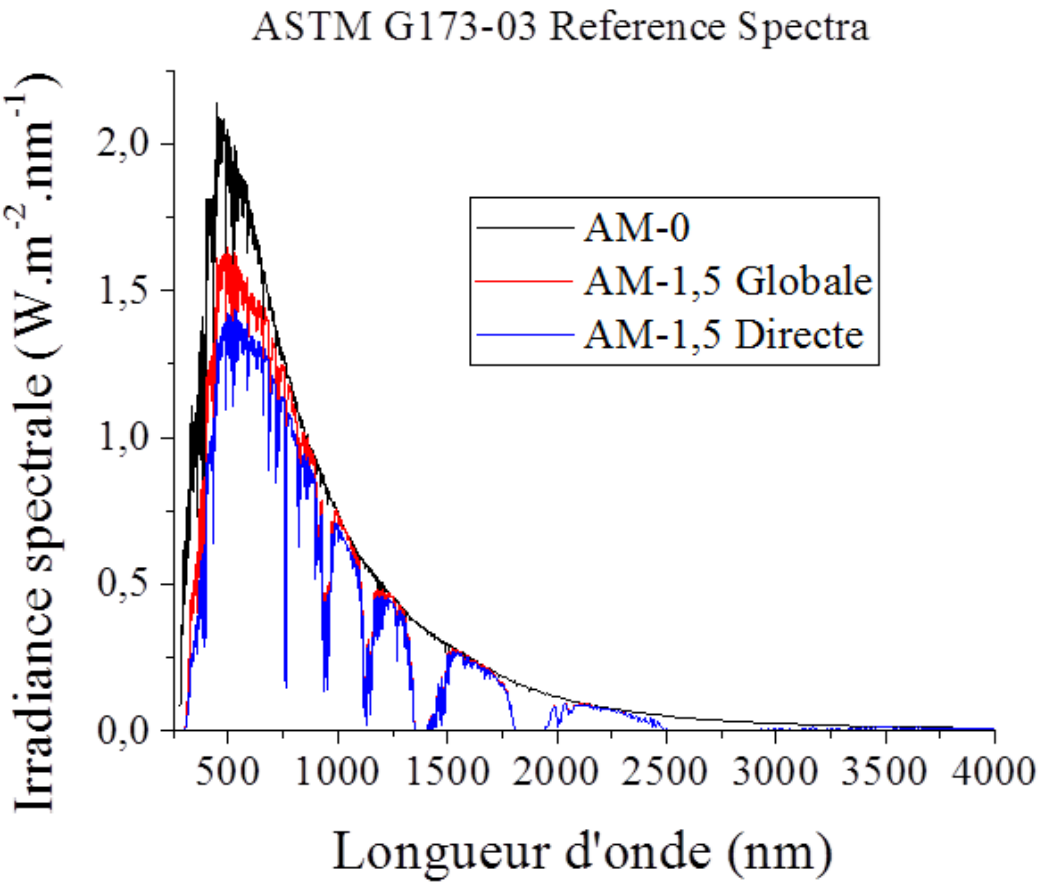


Figure A1.1 : *Les spectres standard AM-0, AM-1,5G et AM-1,5D.*

La figure A1.2 représente les positions sur Terre des spectres standard AM-0, AM-1 et AM-1,5G et D.

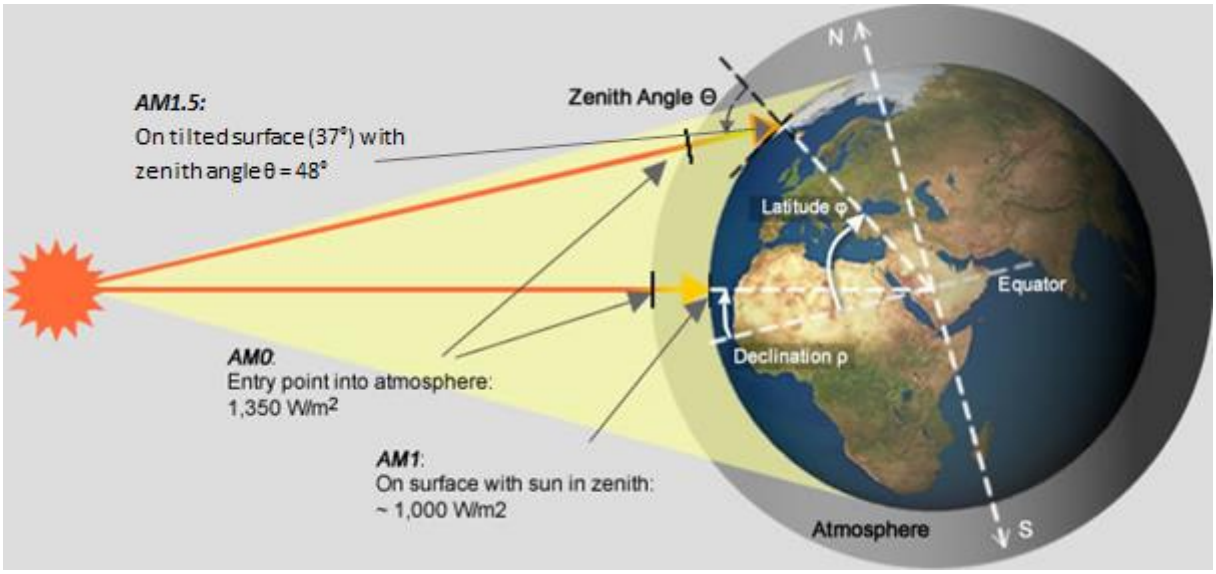


Figure A1.2 : *Les positions des spectres standard AM-0, AM-1,5G et AM-1,5D.*

N.B.: 1 soleil est défini par les conditions décrites par le spectre AM 1.5 G, normalisé à 100 mW/cm^2 = 1000 W/m^2.

Annexe 2 :

Synthèse de nanostructures d'oxyde de fer par oxydation de couches minces de fer pur par micro-post-décharge à pression atmosphérique

Introduction :

Cette annexe présente les résultats de synthèse de nanostructures d'oxyde de fer par l'oxydation de couches minces de fer pur par la micro-post-décharge micro-ondes à pression atmosphérique. L'oxydation des couches minces de fer pur a conduit à la synthèse des nanolamelles de Fe_2O_3 de structure rhomboédrique. La structure cristallographique, la composition chimique et le mécanisme de croissance de ces nanolamelles sont discutés au chapitre 3.

Cette étude est constituée de deux parties. La première partie présente une étude paramétrique des conditions de traitement. Nous avons étudié la variation de la densité surfacique des nanolamelles de Fe_2O_3 synthétisées en fonction de l'épaisseur de la couche de fer, de la durée du traitement et de la teneur en oxygène dans la post-décharge. La deuxième partie présente l'analyse chimique par DRX et par SIMS des phases d'oxydes formées.

1. Etude paramétrique des conditions de traitement

1.1. Influence de l'épaisseur de la couche de fer :

Dans cette étude, seule l'épaisseur de la couche mince de fer a été modifiée, tous les autres paramètres restant fixés : puissance micro-ondes = 100 W, durée du traitement = 2h et teneur en oxygène = 10%.

Nous observons (figure A2.1) que quelle que soit l'épaisseur de la couche du fer, les nanostructures sont quasi inexistantes dans un cercle de rayon 1 mm autour du point d'impact de la post-décharge. La densité surfacique des nanostructures atteint sa valeur maximale entre 3 et 4,5 mm, puis elle diminue entre 4,5 et 5,5 mm pour finalement s'annuler. La valeur maximale de la densité varie typiquement entre 20 et 35 nanostructures/μm^2

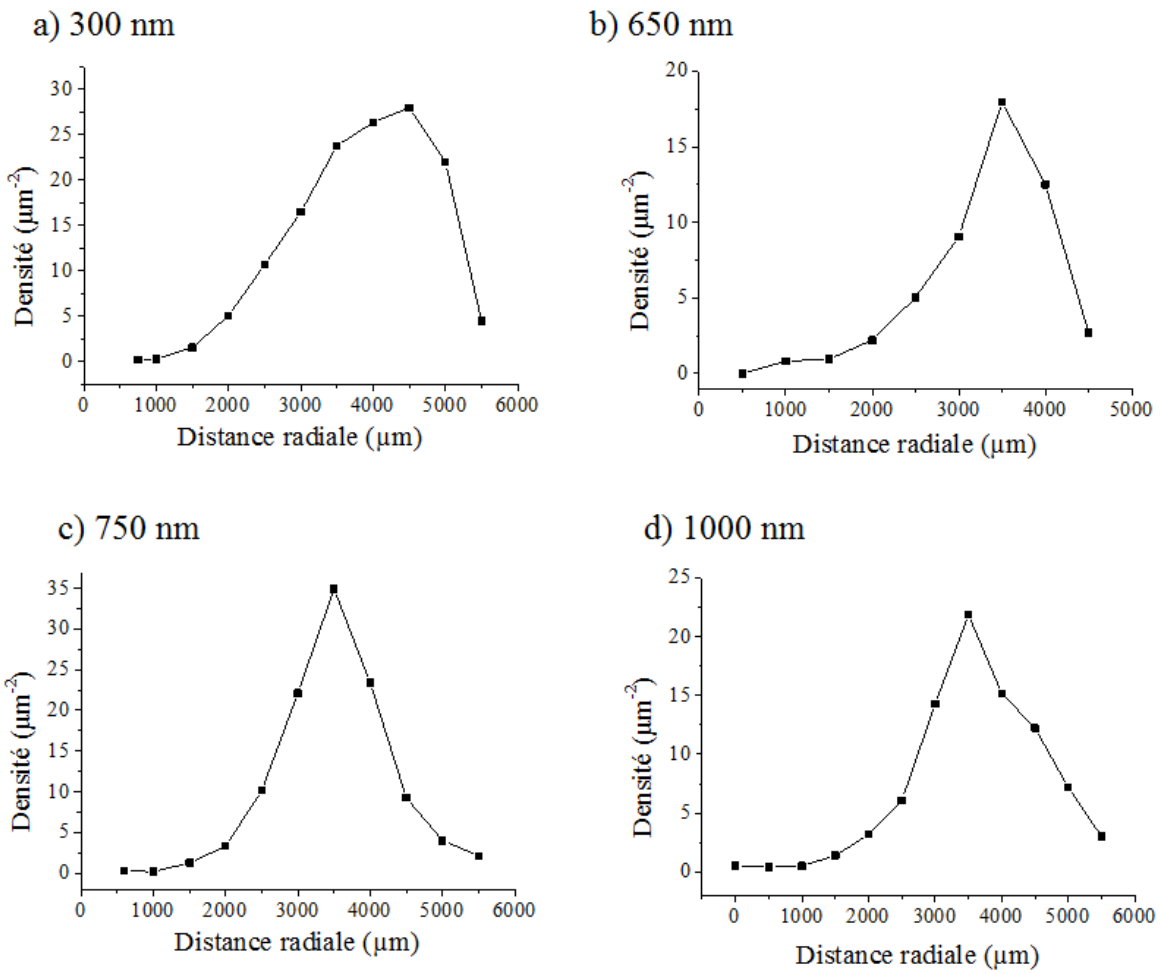


Figure A2.1 : *Evolution de la densité des nanostructures en fonction de la distance radiale pour différentes épaisseurs de la couche mince de fer déposée préalablement par PVD : a) 300 nm, b) 650 nm, c) 750 nm et d) 1000 nm.*

1.2. Influence de la durée du traitement :

Dans cette étude, seule la durée de traitement des échantillons a été modifiée, tous les autres paramètres restant fixés : puissance micro-ondes = 100 W, épaisseur initiale de la couche de fer = 750 nm et teneur en oxygène = 10%.

Nous observons (figure A2.2) que, pour les faibles durées de traitement (2 et 30 minutes), la densité surfacique maximale est faible (~ 4 nanostructures/µm^2). Elle augmente pour atteindre des valeurs de 35 et 20 nanostructures/µm^2 pour les durées de traitement de 2 h et 4 h respectivement. Les valeurs maximales de la densité surfacique sont atteintes pour des distances radiales comprises entre 2 et 4 mm.

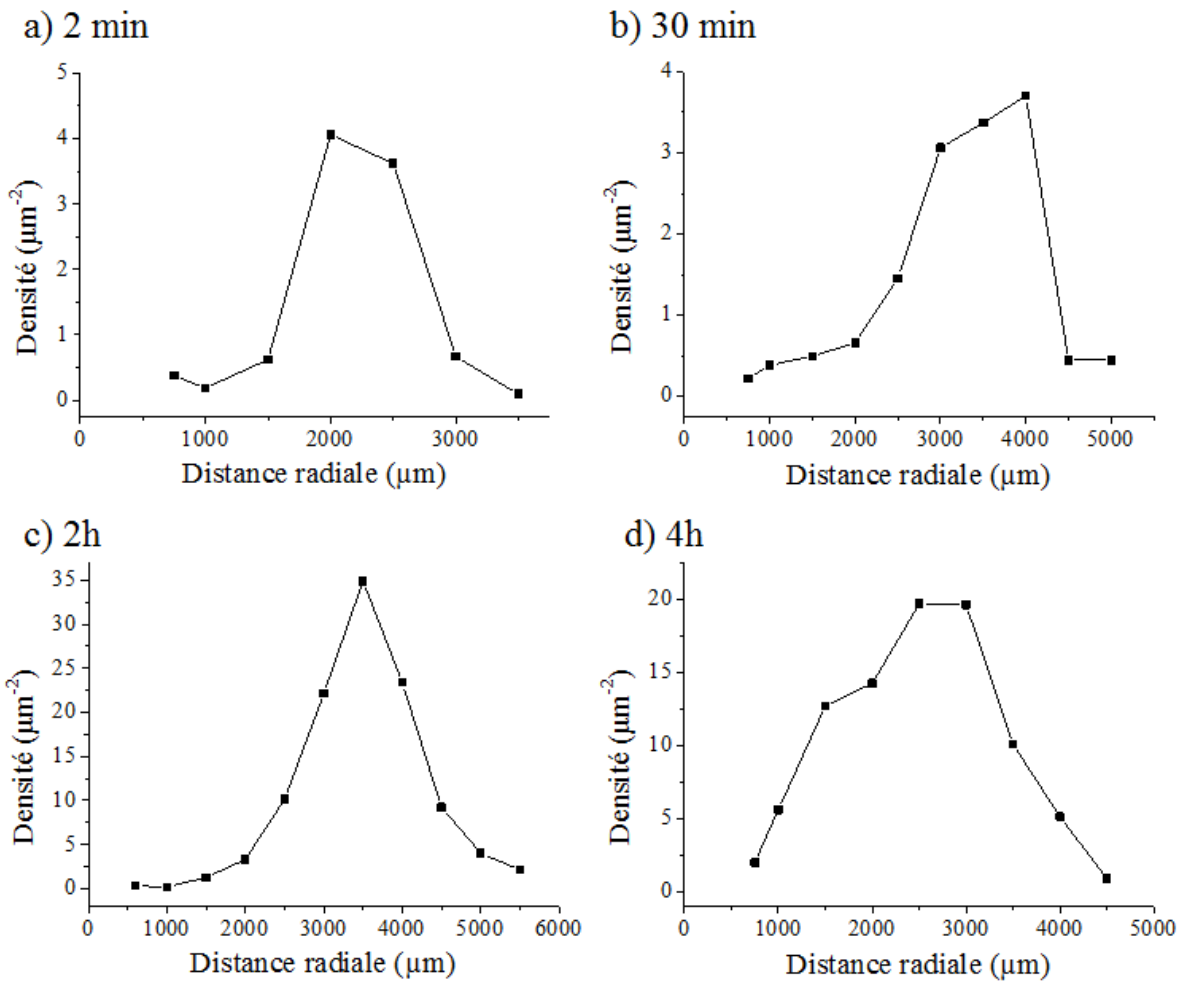


Figure A2.2 : *Evolution de la densité des nanostructures en fonction de la distance radiale pour différentes durées de traitement par micro-post-décharge : a) 2 min, b) 30 min, c) 2 h, d) 4 h.*

1.3. Influence de la teneur en oxygène dans le plasma :

Dans cette étude, seule la teneur en oxygène a été modifiée, tous les autres paramètres restant fixés : puissance micro-ondes = 100 W, durée du traitement = 2 h et épaisseur initiale de la couche de fer = 750 nm.

La valeur maximale de la densité surfacique est égale à 35 nanostructures/µm^2 pour des teneurs en oxygène de 10 et 20% (figure A2.3). Elle est sensiblement plus faible (10 nanostructures/µm^2) pour une teneur de 30%. Ces valeurs maximales sont observées pour des distances radiales comprises entre 3 et 4,5 mm.

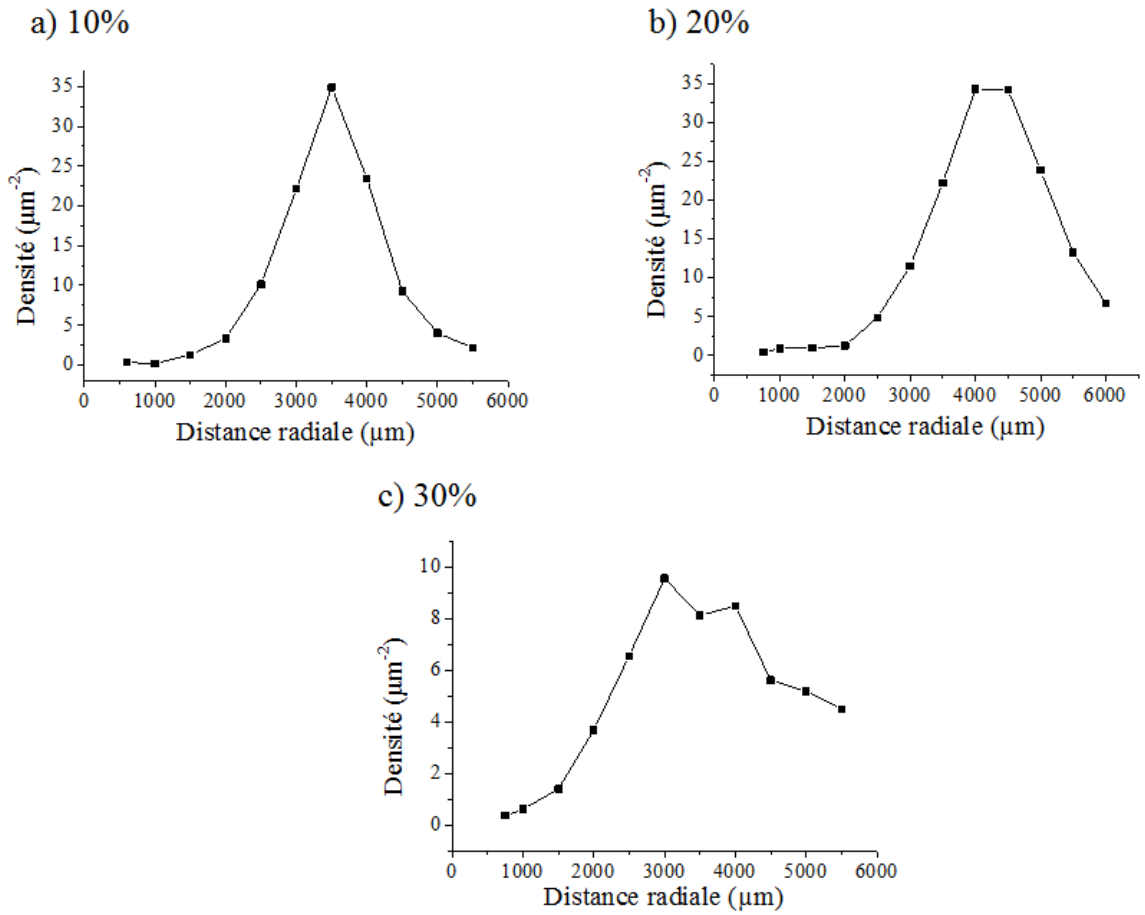


Figure A2.3 : *Evolution de la densité des nanostructures en fonction de la distance radiale pour différentes teneurs en oxygène dans le plasma : a) 10 %, b) 20 % et c) 30 %.*

2. Analyse chimique et structurale des phases d'oxydes

2.1. Diffraction des rayons X

La figure A2.4 montre les diagrammes de diffraction des rayons X résolus spatialement pour une couche mince de fer pur oxydée par micro-post-décharge à pression atmosphérique. L'épaisseur de la couche initiale est de 650 nm et elle est traitée durant 2 h à 10% O_2. Les diffractogrammes montrent la formation de Fe_2O_3 de structure rhomboédrique et de Fe_3O_4 de structure cubique au centre de traitement (0 mm). Les pics de Fe_2O_3 apparaissent au centre à 38,9 et 76,4°, tandis qu'un pic intense de Fe_3O_4 apparait à 35,3°. Par ailleurs, il est difficile de déconvoluer les contributions respectives des deux phases à 41,5, 64 et 74,5°. En s'éloignant du centre, l'intensité des pics de Fe_2O_3 diminue progressivement et devient nulle vers +3 mm. Au contraire, l'intensité des pics de Fe_3O_4 devient maximale à +2 mm puis elle diminue au-delà de cette position. Un pic de K_β apparait à 31,8° correspondant au pic K_α de Fe_3O_4 à 35,3°. Ce passage de Fe_2O_3 à Fe_3O_4 montre la dépendance du degré d'oxydation avec la position radiale par rapport au centre du traitement. Même si la phase Fe_2O_3 n'apparait plus au-delà de +2 mm, on ne peut pas conclure sur sa présence. En effet, on observe des nanostructures de Fe_2O_3 jusqu'à +6 mm du centre du traitement. La phase FeO n'est pas observée sur ces diffractogrammes, probablement à cause de sa dismutation en Fe et Fe_3O_4 comme discuté dans le chapitre 3.

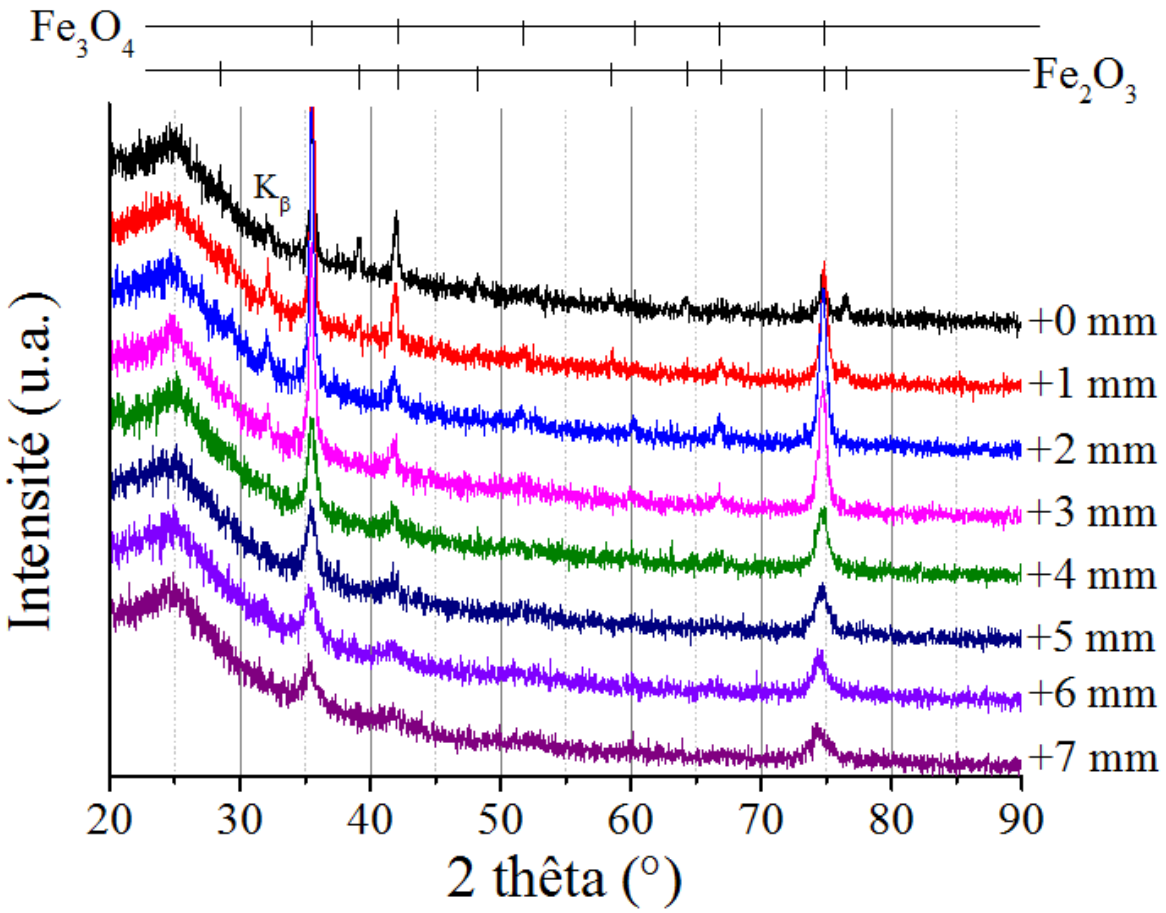


Figure A2.4 : *Diagrammes DRX des couches d'oxydes de fer formées après oxydation par MPD en fonction de la distance radiale. (Épaisseur de la couche initiale de fer 650 nm, traitement de 2h pour une teneur en oxygène de 10%).*

2.2. Analyses SIMS

La figure A2.5 représente les profils SIMS acquis en profondeur pour un échantillon d'une épaisseur initiale de 750 nm, après oxydation par micro-post-décharge à 10% vol. O_2 dans le mélange gazeux et durant 2 h. Les profils présentés sont résolus spatialement pour montrer l'évolution du degré d'oxydation en fonction de la distance radiale par rapport au centre de traitement (0 mm)

De 0 à 3000 mm, deux plateaux sont observés dans les profils. Ces plateaux peuvent être attribués à Fe_2O_3 pour le plateau supérieur et à Fe_3O_4 pour le plateau inférieur. La transition entre ces deux phases est peu marquée à 0 et à 500 mm où le signal est probablement perturbé par la porosité des couches dans ces zones où la cinétique de croissance est la plus grande. Dans ce cas, les mesures SIMS ne peuvent pas être utilisées pour déterminer avec précision le rapport O/Fe. En s'éloignant du centre (de 1000 à 3000 mm), la longueur du plateau de Fe_2O_3 diminue progressivement au profit du plateau de Fe_3O_4 indiquant ainsi la diminution du degré d'oxydation du film radialement. De 3500 à 5000 mm, un autre plateau apparait en fin de profil au niveau de l'interface avec le substrat en silice fondue. Ce nouveau plateau peut indiquer la transition entre Fe_3O_4 et le fer métallique de la couche initiale qui n'a pas été oxydé à ces profondeurs et pour ces distances radiales où la température est beaucoup plus faible (~225°C). Nous observons également la variation de l'épaisseur du film oxydé en fonction de la distance radiale. Plus le film est oxydé plus il est épais. Cette augmentation de

l'épaisseur du film oxydé est due à la différence du volume molaire des oxydes de fer Fe_2O_3 (29,9 cm^3 mol^{-1}) et Fe_3O_4 (44,5 cm^3 mol^{-1}) avec le volume molaire du fer métallique (7,1 cm^3 mol^{-1}).

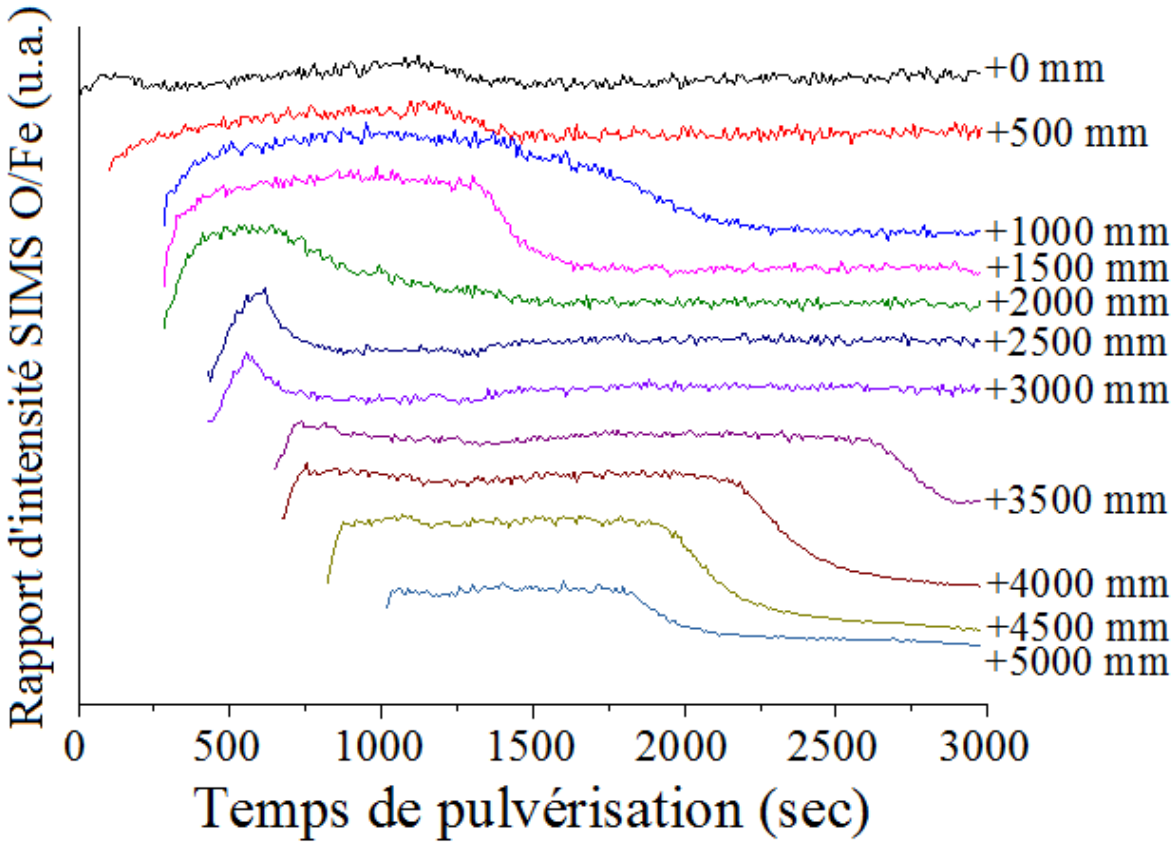


Figure A2.5 : *Evolution radiale du rapport O/Fe des intensités issues des profils SIMS en profondeur après traitement d'oxydation par micro-post-décharge. (Épaisseur de la couche initiale de fer 750 nm, traitement 2h avec une teneur en oxygène de 10%).*

Pour conclure, l'oxydation de la couche mince de fer pur a conduit à la croissance de nanolamelles de Fe_2O_3 dont la densité surfacique maximale dépend des paramètres de traitement (épaisseur de la couche initiale de fer, durée du traitement et teneur en oxygène dans la post-décharge). On constate que la densité surfacique maximale est optimale pour une épaisseur initiale du film de fer de 750 nm, une durée de traitement de 2h et une teneur en oxygène comprise entre 10 et 20%. Ces conditions de traitement optimales sont sensiblement comparables à celles obtenues pour la croissance de nanostructures de CuO lors de la thèse d'Ayman Altaweel [référence] : épaisseur initiale du film de cuivre de 1µm, durée de traitement de 2h et teneur en oxygène de 10%. Ces résultats justifient le choix de ces conditions pour le traitement des échantillons de Fe-Cu.

Annexe 3 :

Résultats complémentaires sur l'analyse des nanolamelles de Fe_2O_3

Introduction

Dans le but de comprendre le mécanisme de croissance des nanolamelles de Fe_2O_3, des lames minces ont été prélevées en utilisant un MEB / FIB (Focused Ions Beam) à partir de plusieurs échantillons élaborés dans différentes conditions. Les lames ont été prélevées de sorte à pouvoir les observer en coupe transverse, l'objectif étant de visualiser et d'analyser les grains sous-jacents aux nanolamelles. Nous présentons ici trois lames : la lame 1 obtenue à partir d'un échantillon de fer pur (épaisseur initiale de la couche de fer 750 nm et durée d'oxydation 30 minutes) et les lames 2 et 3 prélevées dans des échantillons constitués d'alliage Fe-Cu (72% Fe, épaisseur initiale de la couche mince 1,3 µm et durée d'oxydation 1h). Tous les échantillons ont été oxydés par micro-post-décharge à pression atmosphérique avec puissance micro-ondes de 100W et une teneur de 10 vol.% en oxygène dans le mélange plasmagène.

1-Lame 1 : échantillon de fer pur

La lame 1 a été prélevée à partir d'un échantillon de fer pur oxydé par micro-post-décharge à pression atmosphérique. L'épaisseur initiale de la couche mince de fer pur est de 750 nm et la durée d'oxydation est de 30 minutes.

La figure A3.1 montre une micrographie MEB de la nanolamelle visée lors du prélèvement (figure A3.1a) et la direction de la coupe effectuée par FIB en vue de dessus (figure A3.1b). La nanolamelle a été prélevée à 2,1 mm du centre.

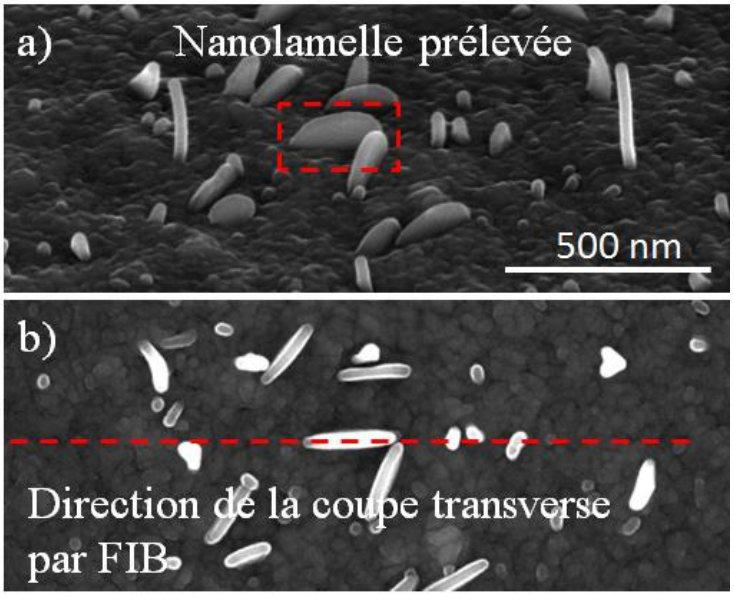


Figure A3.1 : *a) Image MEB de la nanolamelle visée avant le prélèvement. b) Image en vue de dessus de la nanolamelle montrant la direction de la coupe transverse par FIB.*

La figure A3.2a montre une image TEM de la nanolamelle après préparation de la lame mince. La structure globale des grains qui entourent la nanolamelle a été reconstruite en compilant de nombreuses images TEM (figure A3.2b). Cette figure montre que la nanolamelle est en contact avec des gros grains colonnaires en dessous et elle est entourée sur

ses cotés par des petits grains. On comptabilise six grains (nommés G1 à G6) localisés en dessous de la nanolamelle.

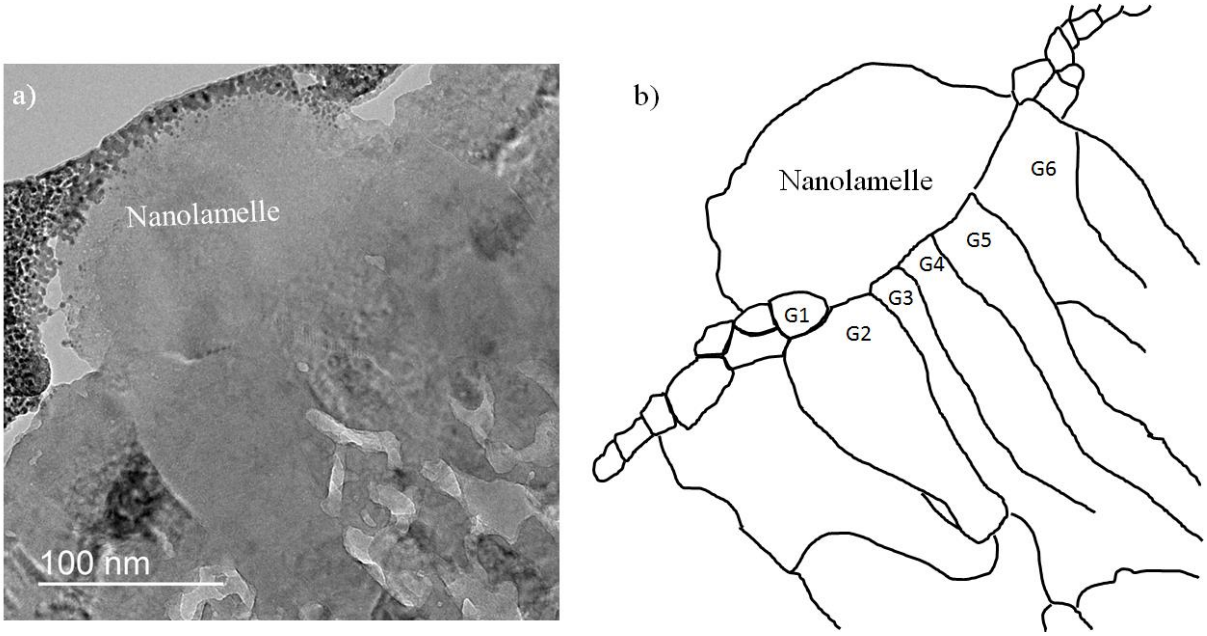


Figure A3.2 : *a) Image TEM de la nanolamelle prélevée après préparation de la lame. b) Figure reconstruite de la nanolamelle et des grains qui l'entourent.* Six grains (G1 à G6) sont localisés en dessous de la nanolamelle.

La figure A3.3 représente une image haute résolution de la nanolamelle (figure A3.3a) et la FFT correspondante (figure A3.3b). Cette image est acquise dans la partie inférieure de la nanolamelle, près de l'interface avec la sous-couche. La FFT montre que la nanolamelle est constituée d'une seule phase (Fe_2O_3 : structure rhomboédrique, carte standard PDF n°04-006-6579), avec un axe de zone [4-41] et une direction de croissance [-2-14]

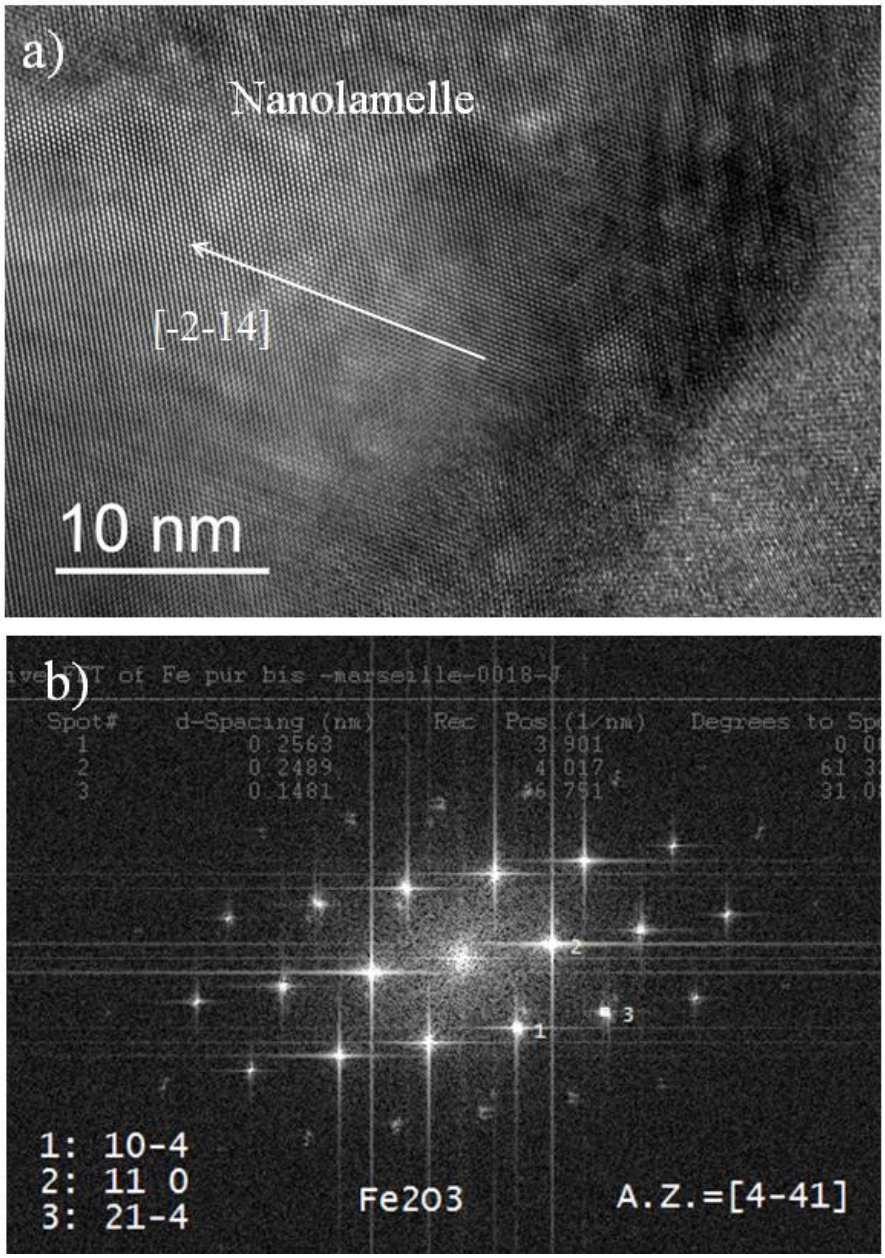


Figure A3.3 : *a) Image TEM haute résolution de la nanolamelle. b) FFT acquise sur la nanolamelle. La FFT montre que la nanolamelle est constituée de Fe_2O_3 de structure rhombohédrique avec une direction de croissance suivant [-2-14].*

La figure A3.4b présente l'IFFT acquise sur la nanolamelle. Elle montre que la nanolamelle est parfaitement cristallisée et présente des distances inter-planaires caractéristiques de 0,25 nm et 0,15 nm.

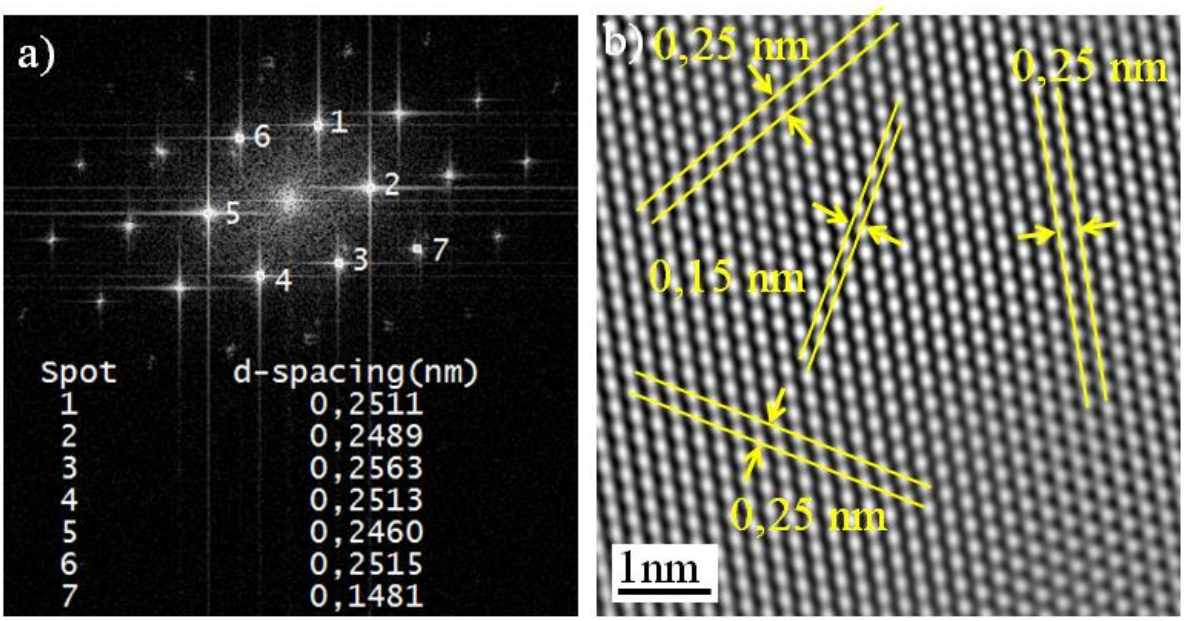


Figure A3.4 : *a) FFT acquise sur la nanolamelle avec les distances inter-planaires associées. b) IFFT acquise sur la nanolamelle montrant la structure cristalline de la nanolamelle et les distances inter-planaires caractéristiques.*

La figure A3.5a représente une image de la nanolamelle et des grains G1 et G2 en haute résolution. La FFT acquise sur le grain G1 (figure A3.5b) montre qu'il est constitué, comme la nanolamelle, de Fe_2O_3 de structure rhomboédrique, avec un axe de zone suivant [0-10]. La FFT acquise sur le grain G2 (figure A3.5c) montre qu'il est constitué de la phase Fe_3O_4 de structure cubique (carte standard PDF n°04-014-1682), avec un axe de zone suivant [-112].

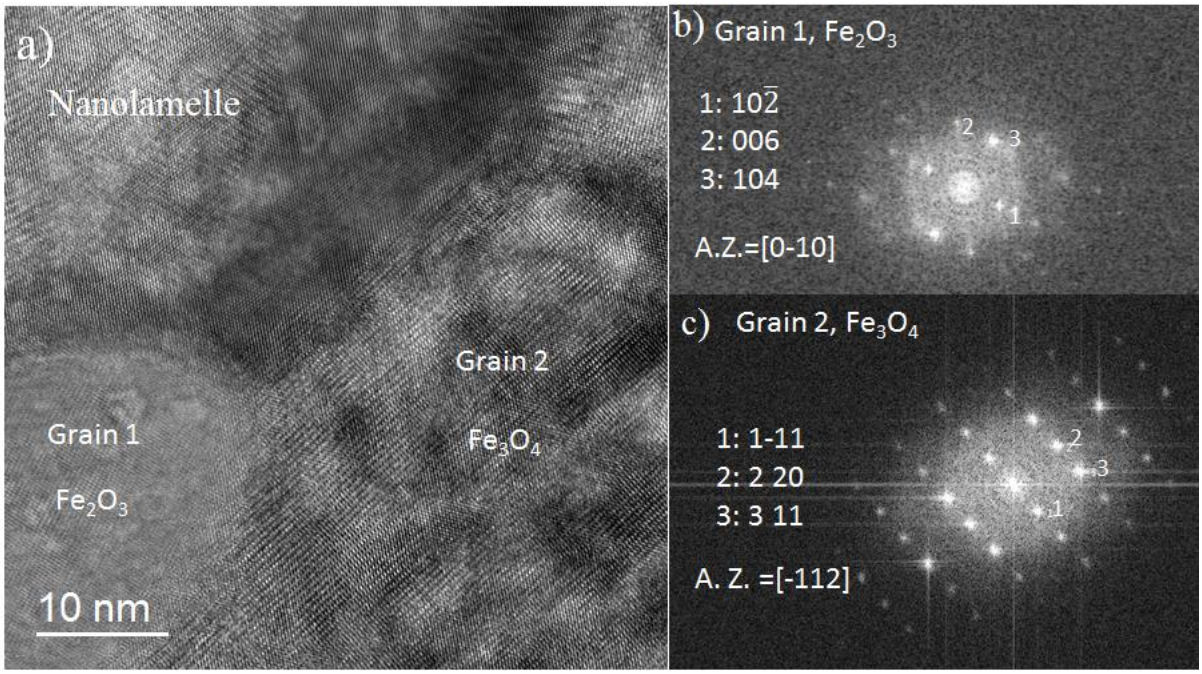


Figure A3.5 : *a) Image TEM haute résolution montrant la nanolamelle et les grains G1 et G2. b) FFT acquise sur le grain 1 montrant qu'il est constitué de Fe_2O_3 de structure rhomboédrique. c) FFT acquise sur le grain 2 montrant qu'il est constitué de Fe_3O_4 de structure cubique.*

La figure A3.6a montre une image de la nanolamelle avec les grains G2 à G5 en haute résolution. Les FFT acquises sur les grains G3 et G4 respectivement (figure A3.6b et c) montrent qu'ils sont constitués de la phase Fe_3O_4 de structure cubique, avec des axes de zone suivant [-1-12] et [-1-14] respectivement.

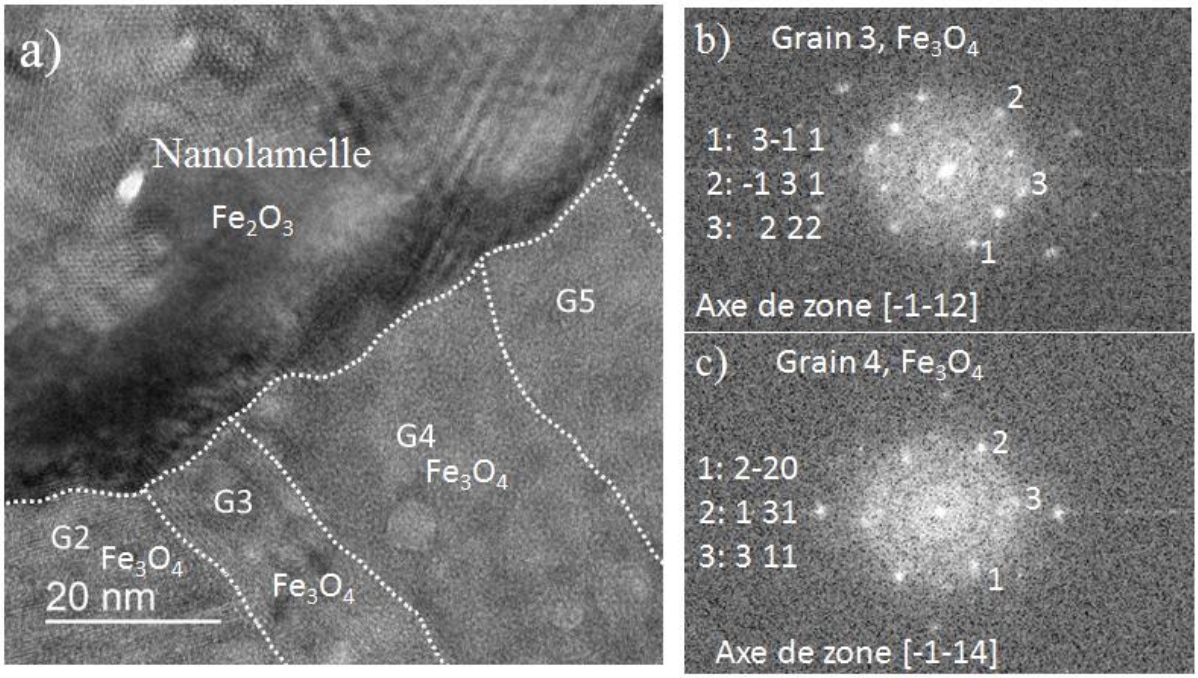


Figure A3.6 : *a) Image TEM haute résolution montrant la nanolamelle et les grains G2 à G5. b et c) FFT acquises sur les grains G3 et G4 respectivement, montrant qu'ils sont constitués de Fe_3O_4 de structure cubique.*

La figure A3.7a montre une image de la nanolamelle avec les grains G5 et G6 en haute résolution. Les FFT acquises sur les grains G5 et G6 respectivement (figure A3.7b et c) montrent qu'ils sont constitués de la phase Fe_3O_4 de structure cubique, avec des axes de zone suivant [1-11] et [-13-4] respectivement.

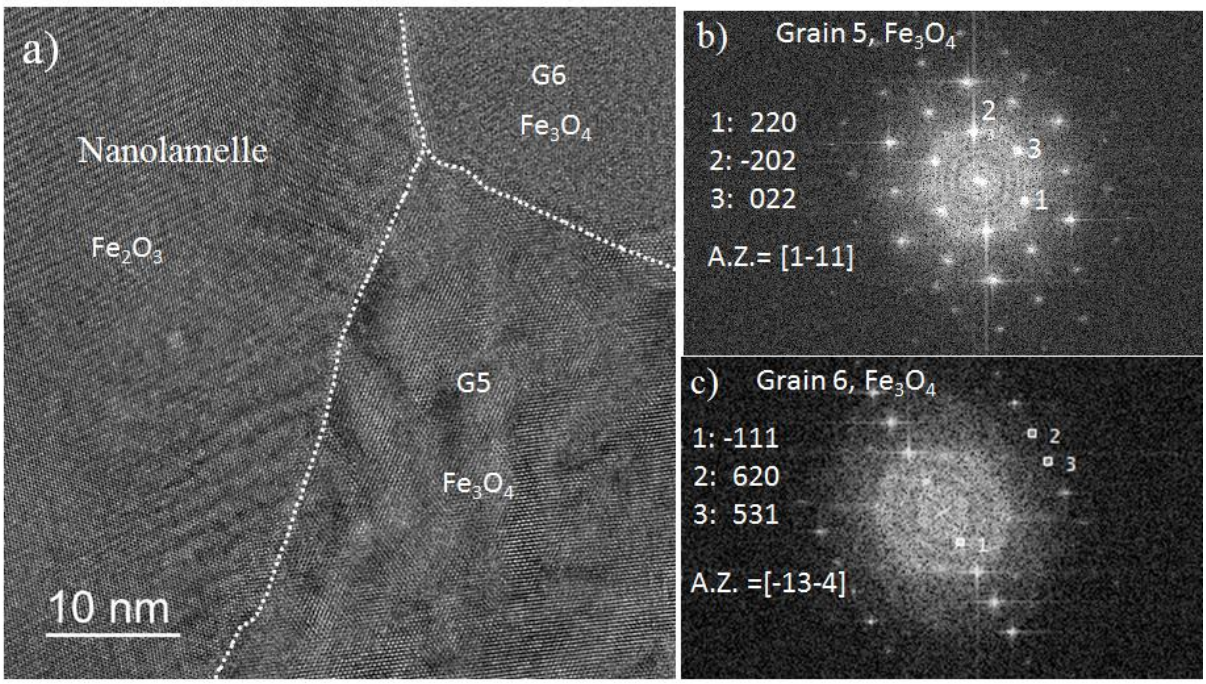


Figure A3.7 : *a) Image TEM haute résolution montrant la nanolamelle et les grains G5 et G6. b et c) FFT acquises sur les grains G5 et G6 respectivement, montrant qu'ils sont constitués de Fe_3O_4 de structure cubique.*

La figure A3.8b représente une cartographie de phases de la nanolamelles et des grains qui l'entourent. La cartographie confirme les résultats obtenus par TEM haute résolution : la nanolamelle et les petits grains qui l'entourent (par exemple G1) sont constitués de Fe_2O_3 (couleur rouge) tandis que les gros grains colinéaires sous-jacents sont constitués de Fe_3O_4 (couleur verte). Le platine observé dans la partie supérieure de la lame est représenté par la couleur bleu. La couleur rouge au-dessus du platine correspond au carbone de la grille du TEM. Ces résultats sont également en accord avec les résultats obtenus par DRX et par SIMS à cette position radiale (2,1 mm du centre) : on observe une prédominance de Fe_3O_4 par rapport à Fe_2O_3. Fe_2O_3 est localisé en extrême surface (annexe 2).

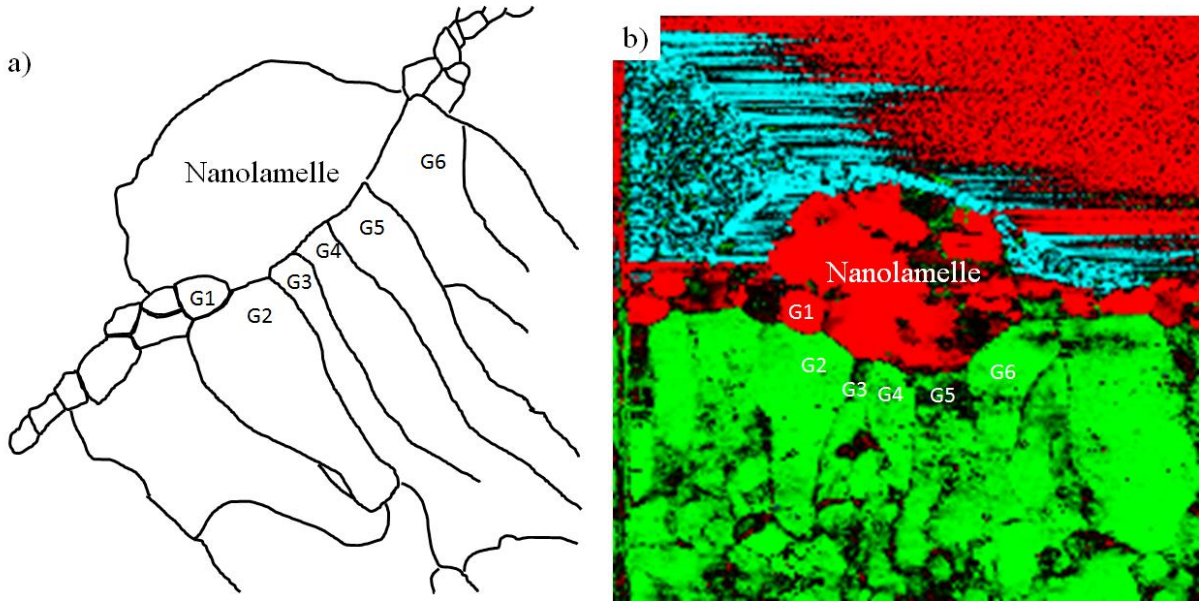


Figure A3.8 : *a) Figure reconstruite de la nanolamelle et des grains qui l'entourent. b) Cartographie de phases de la nanomamelle et des grains qui l'entourent. Fe_3O_4 est représenté en vert, Fe_2O_3 en rouge et Pt en bleu. Le couleur rouge au-dessus du platine correspond au carbone de la grille TEM.*

En conclusion, l'analyse de la lame 1 montre que la nanolamelle est constituée uniquement de la phase Fe_2O_3 de structure rhomboédrique. Elle est en contact direct avec de gros grains sous-jacents de Fe_3O_4 de structure cubique et entourée sur ses cotés par de petits grains de Fe_2O_3. Aucune relation d'épitaxie n'a pas pu être clairement démontrée entre la nanolamelle et les grains sous-jacents.

2-Lame 2 : échantillon fer-cuivre

La lame 2 a été préparée à partir d'un échantillon en couche mince d'alliage Fe-Cu (72% Fe) d'épaisseur initiale 1,3 µm, oxydé par micro-post-décharge à pression atmosphérique pendant 1h. La figure A3.9 montre une image en vue de dessus de la nanolamelle visée lors du prélèvement ainsi que la direction de la coupe transverse effectuée par FIB. Contrairement à la lame 1 pour laquelle la nanolamelle a été prélevée latéralement, dans ce cas la coupe FIB de la nanolamelle est effectuée suivant sa tranche.

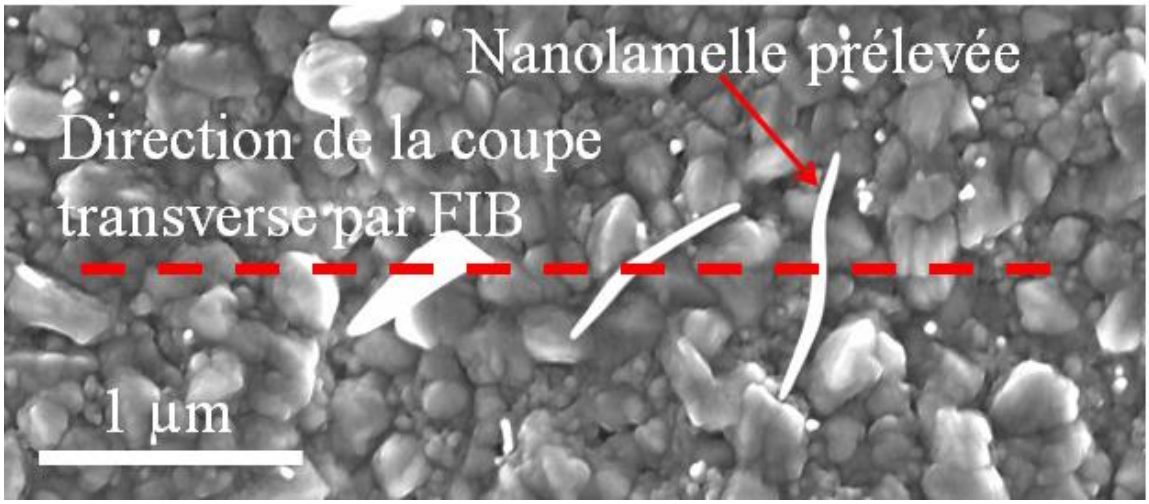


Figure A3.9 : *Image MEB de la nanolamelle visée avant prélèvement en vue de dessus et direction de la coupe effectuée par FIB.*

La figure A3.10 montre une image TEM de la nanolamelle après la préparation de la lame mince. On constate que la nanolamelle est composée de deux grains avec un joint de grains qui se propage tout au long de la nanolamelle jusqu'à son sommet.

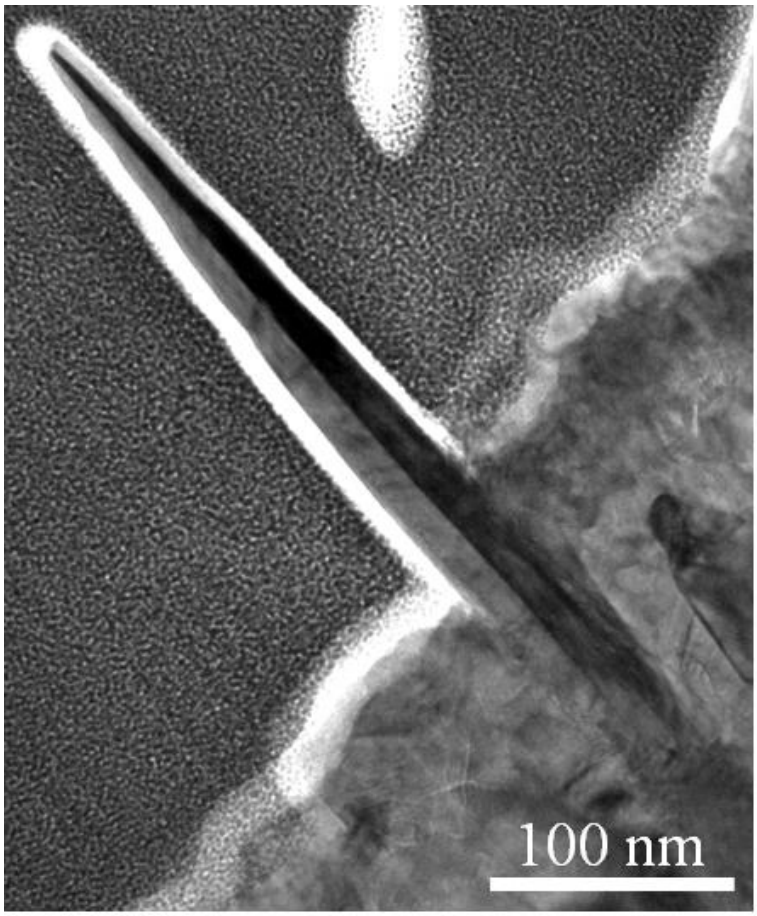


Figure A3.10 : *Image TEM de la nanolamelle dans son ensemble.*

La figure A3.11a représente une image TEM haute résolution de la nanolamelle. Les figures A3.11b et c montrent les FFT acquises sur les grains droit et gauche de la nanolamelle respectivement. Les FFT montrent que les deux grains sont constitués de la phase Fe_2O_3 de

structure rhomboédrique. Le grain droit possède un axe de zone suivant [1-10] avec une direction de croissance suivant [110] tandis que le grain gauche possède un axe de zone suivant [2-10] avec une direction de croissance qui fait un angle de 6° avec la direction [12-1].

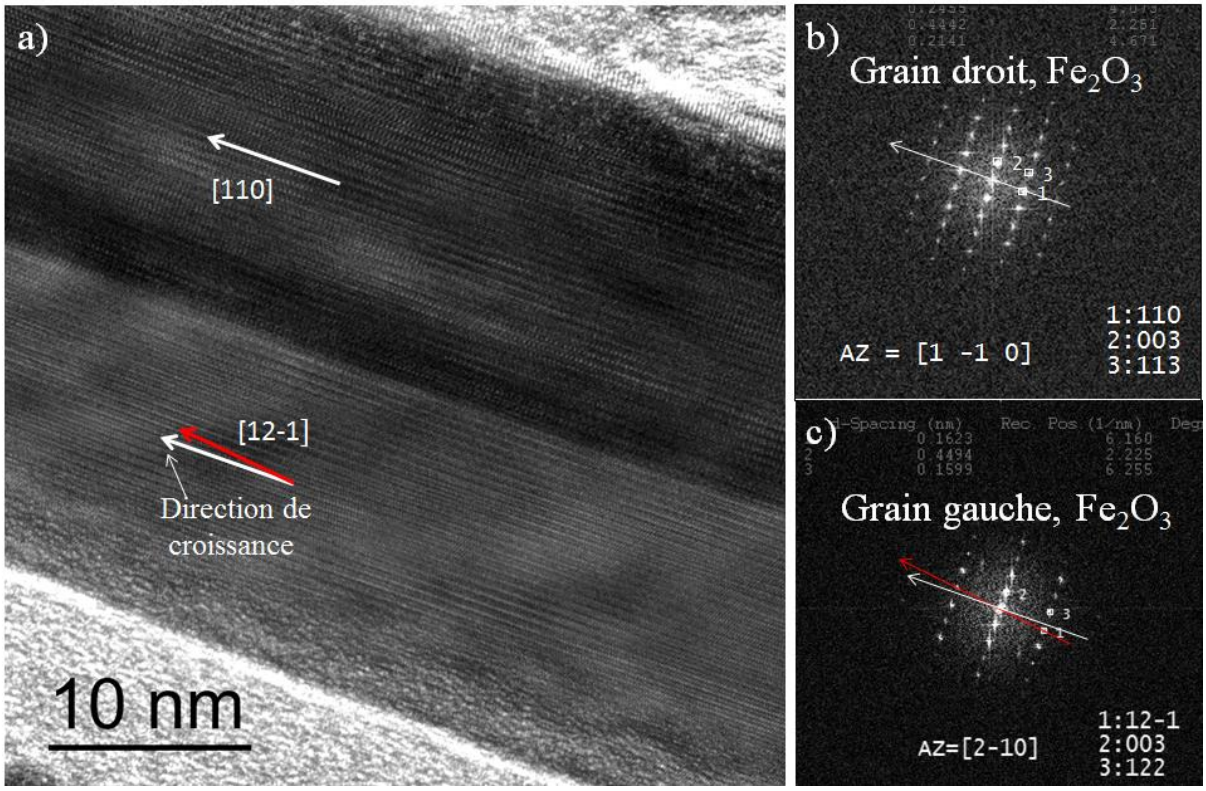


Figure A3.11 : *a) Image TEM haute résolution de la nanolamelle. b et c) FFT acquises sur les grains droit et gauche respectivement de la nanolamelle. Les FFT montrent que les deux grains possèdent des axes de zone différents et des directions de croissance différentes.*

La figure A3.12a montre une image TEM haute résolution de la base de la nanolamelle. Le centre de cette image a été acquise à une distance d'environ 160 nm sous la surface de l'échantillon. On constate la présence d'un grain noté G1, situé directement sous le grain droit de la nanolamelle. Les figures A3.12b et c représentent les FFT obtenues sur le grain droit et sur le grain G1 respectivement. L'indexation de la FFT obtenue sur le grain G1 permet de montrer qu'il est composé de la phase Fe_3O_4 de structure cubique, avec un axe de zone suivant [-1-14] et une direction de croissance suivant [311].

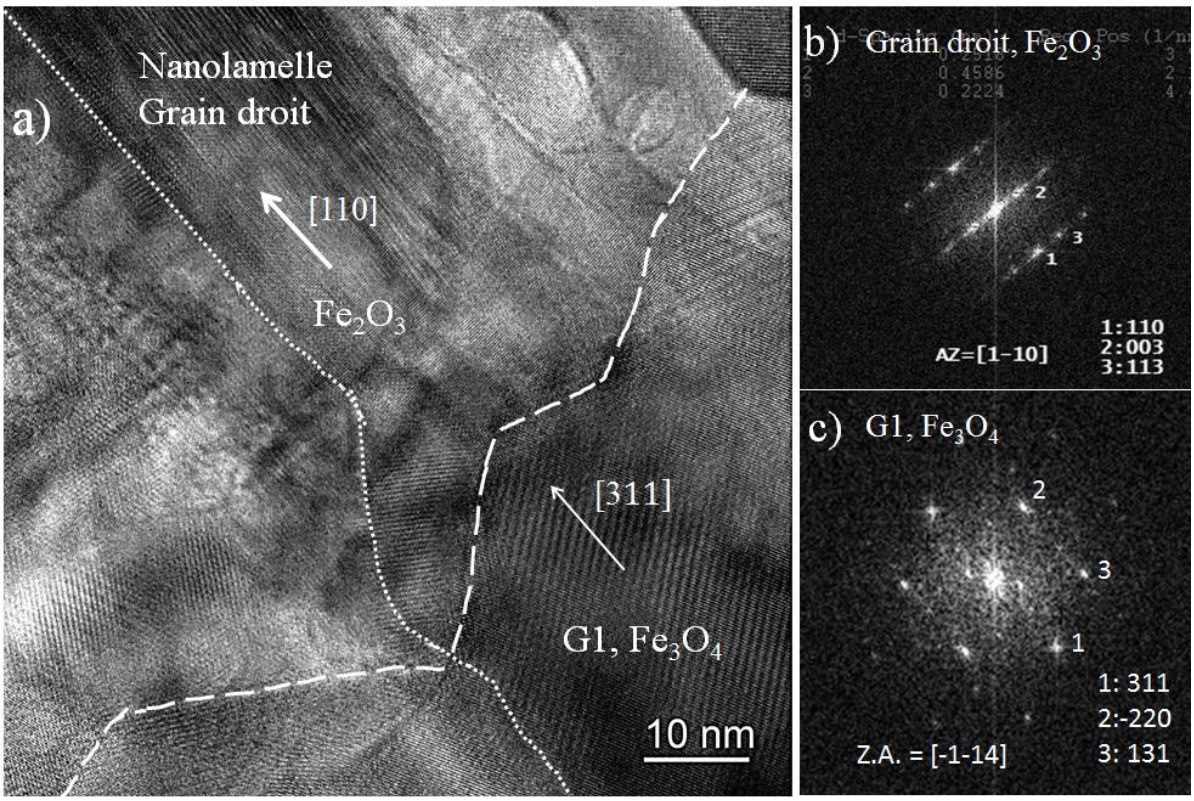


Figure A3.12 : *a) Image TEM haute résolution de la base de la nanolamelle montrant le grain droit de la nanolamelle et le grain G1 situé directement en-dessous. b et c) FFT acquises sur le grain droit et sur le grain G1 respectivement.*

Une cartographie EDX a été effectuée pour identifier les phases d'oxyde de fer et d'oxyde de cuivre dans la lame 2 (figure A3.13). Les figures A3.13c et d montrent que l'oxyde de cuivre est presqu'uniquement localisé à la surface de l'échantillon tandis que l'oxyde de fer est présent dans toute la profondeur de la lame. De plus, on constate que la nanolamelle est composée exclusivement d'oxyde de fer. La ligne pointillée dans la figure A3.13c montre la position de la nanolamelle.

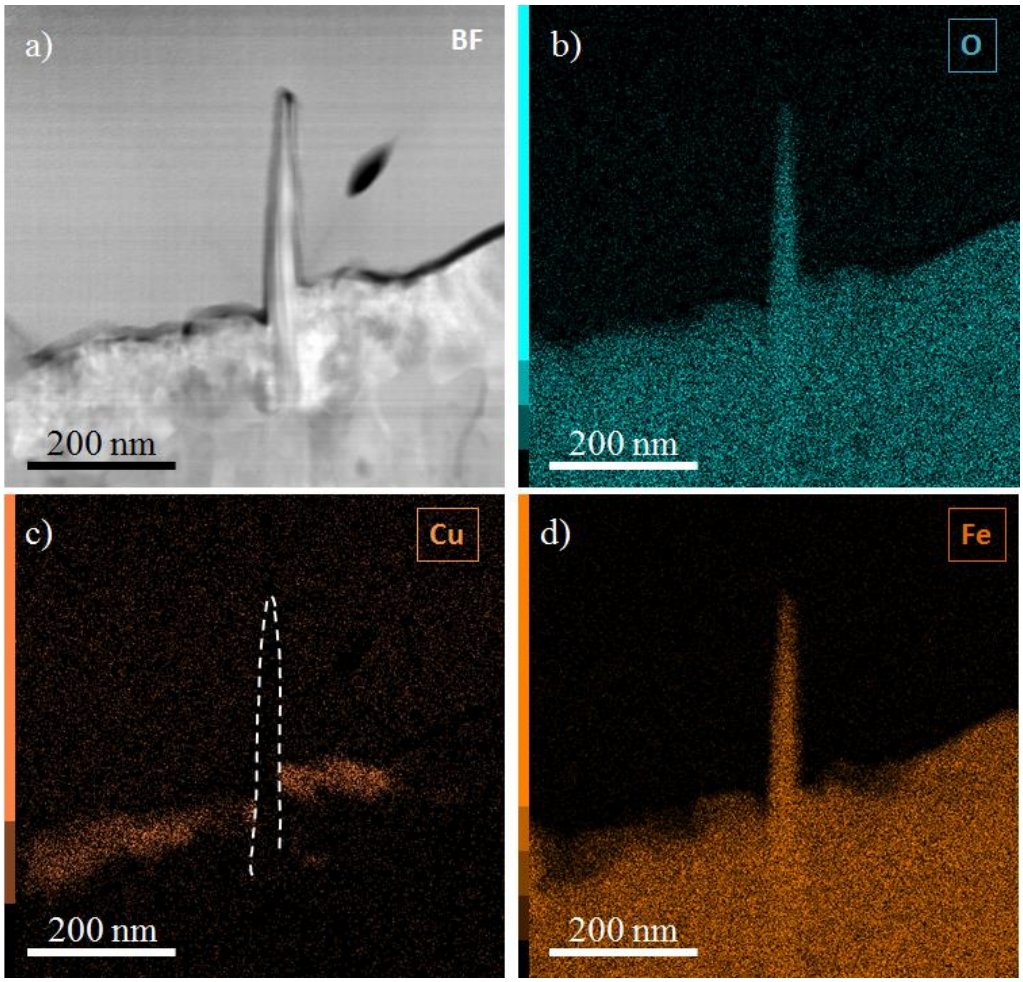
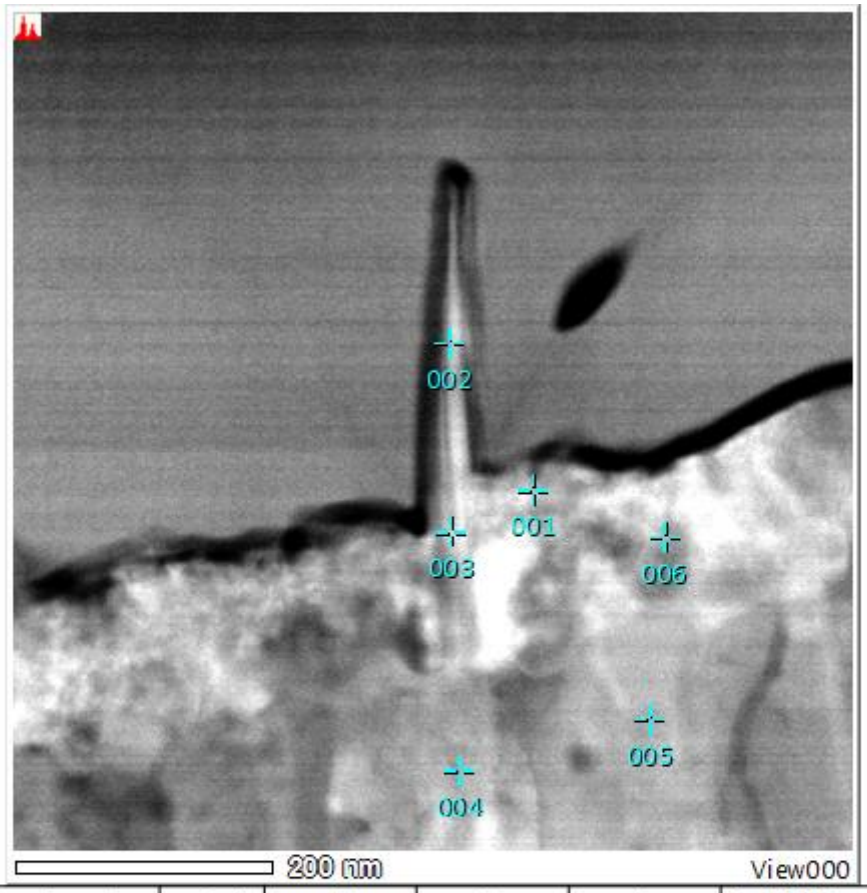


Figure A3.13 : *Cartographie EDX de la lame 2 montrant : a) Image de la nanolamelle en champ claire (BF = bright-field), b, c et d) Abondance en oxygène, cuivre et fer respectivement. Nous remarquons dans (c) l'absence de cuivre dans la nanolamelle et sa forte concentration à la surface de l'échantillon.*

La figure A3.14 montre l'image de la nanolamelle en champ sombre (dark field) sur laquelle des analyses chimiques ponctuelles ont été effectuées. Ces analyses confirment les résultats observés sur la cartographie EDX (figure A3.13) : coexistence de Fe et de Cu à la surface de l'échantillon (point 1) et la prédominance du Fe dans la nanolamelle et dans toute la profondeur de la lame (points 2 à 6).



Type d'analyse	point	O	Fe	Cu	Total(Atom%)
EDS	1	54,77	20	25,22	100
EDS	2	61,04	38,35	0,61	100
EDS	3	62,12	36,85	1,03	100
EDS	4	59,57	39,44	0,99	100
EDS	5	60,3	39,21	0,49	100
EDS	6	62,82	34,07	3,12	100

Figure A3.14 : *Analyses chimiques ponctuelles effectuées par EDS confirmant la coexistence de Fe et de Cu à la surface de l'échantillon (point 1) et la prédominance du Fe dans la nanolamelle et dans toute la profondeur de la lame (points 2 à 6).*

Une étude par spectroscopie des pertes d'énergie (Electron Energy Loss Spectroscopy (EELS)) a été également effectuée pour identifier les phases d'oxydes de fer dans la nanolamelle. La figure A3.15 montre un profil EELS acquis le long de la nanolamelle jusqu'à environ 400 nm sous la surface de l'échantillon. Le profil EELS montre que jusqu'à 160 nm sous la surface de l'échantillon, la nanolamelle est composée uniquement de la phase Fe_2O_3 (figure A3.15b). Plus en profondeur, on constate la présence de la phase Fe_3O_4 (figure A3.15c). La transition de phase entre Fe_2O_3 et Fe_3O_4 se manifeste dans les spectres EELS par : la disparition du pré-pic de L_3, la disparition des doubles pics de L_2 et le décalage du pic L_3 (de ~711 eV pour Fe_2O_3 à ~709 eV pour Fe_3O_4).

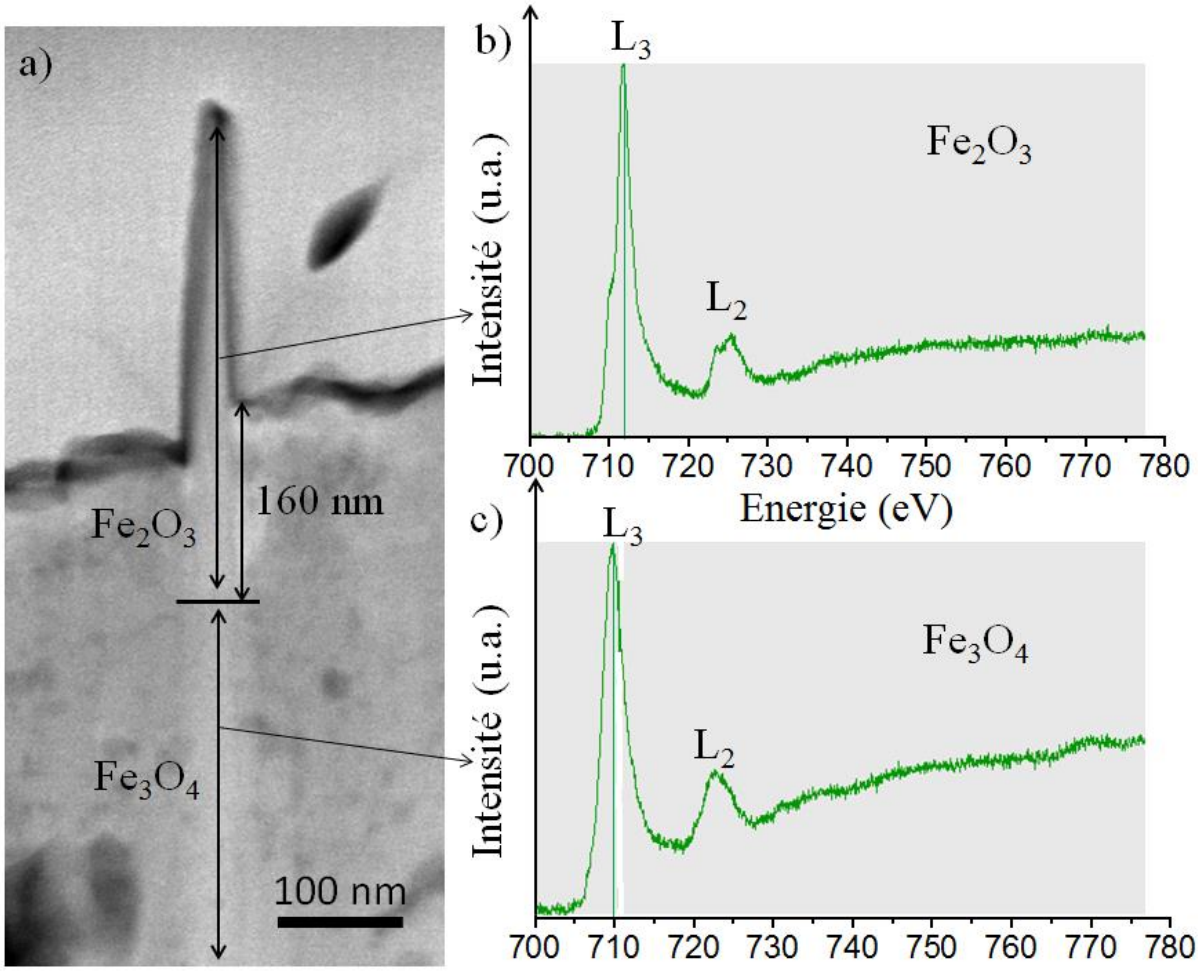


Figure A3.15 : *a) Image en champ sombre de la nanolamelle. b) Profil EELS acquis le long de la nanolamelle jusqu'à 160 nm sous la surface de l'échantillon, c) Profil EELS acquis à des profondeurs comprises entre 160 nm et 400 nm sous la surface de l'échantillon. Les profils montrent que la phase Fe_3O_4 n'apparait qu'au-delà de 160 nm sous de la surface de l'échantillon.*

La figure A3.16 représente une cartographie de phases de la lame 2. La cartographie confirme les résultats observés précédemment. Une couche superficielle d'oxyde de cuivre CuO a été identifiée, représentée en bleu (segment [AB]). La nanolamelle et toute la couche [BC] jusqu'à une profondeur de 160 nm ont été identifiées comme Fe_2O_3 (en rouge). Plus en profondeur (au-delà de 160 nm) le film est composé de Fe_3O_4 (en vert). La couleur rose dans la partie supérieure de la lame correspond au platine déposé lors du prélèvement de la lame par FIB. Les zones vertes observées dans la couche [AB] sont probablement due à une perturbation de la part du logiciel dans l'analyse des clichés de diffractions. En effet, dans cette région, on a coexistence de cuivre et de fer (figure A3.13). De plus, il est thermodynamiquement impossible de former une phase moins oxydée au-dessus d'une phase complètement oxydée.

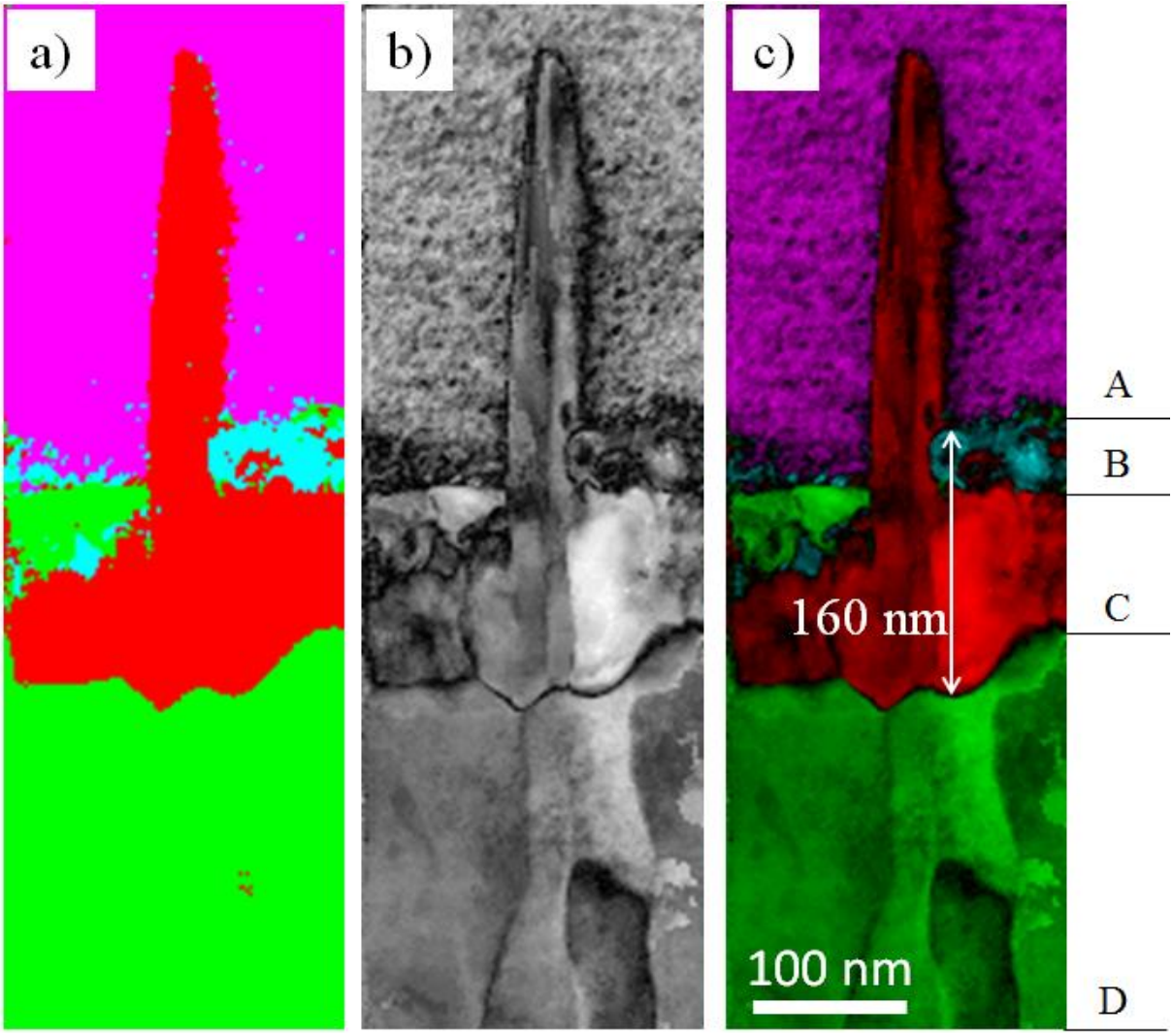


Figure A3.16 : *Cartographie de phases de la lame 2 montrant la présence de CuO (bleu), de Fe_2O_3 (rouge), de Fe_3O_4 (vert) et du platine (rose). a) Cartographie de phases, b) Cartographie de fiabilité, c) Combinaison des cartographies de fiabilité et de phases. On constate que la nanolamelle et la couche [BC] sont composées de Fe_2O_3 tandis que la couche [CD] est composée de Fe_3O_4.*

Les résultats acquis sur la lame 2 sont cohérents avec ceux obtenus sur la lame 1. La nanolamelle est constituée de Fe_2O_3 de structure rhomboédrique. Les grains sous-jacents sont constitués de Fe_3O_4 et les grains de part et d'autre de la nanolamelle sont constitués de Fe_2O_3 et de CuO. Par ailleurs, la coupe de la nanolamelle suivant sa tranche a permis de montrer que la nanolamelle est composée de deux grains avec un joint de grains qui se propage tout au long de la nanolamelle. Aucune relation d'épitaxie n'a pas pu être clairement démontrée entre la nanolamelle et les grains sous-jacents.

3-Lame 3 : échantillon de fer-cuivre

La lame 3 a été préparée dans les mêmes conditions que la lame 2 pour vérifier la reproductibilité des résultats obtenus (couche mince d'alliage Fe-Cu (72% Fe) d'épaisseur initiale 1,3µm et durée d'oxydation 1h). La figure A3.17 montre une image vue de dessus de la nanolamelle visée pour le prélèvement ainsi que la direction de la coupe transverse effectuée par le FIB.

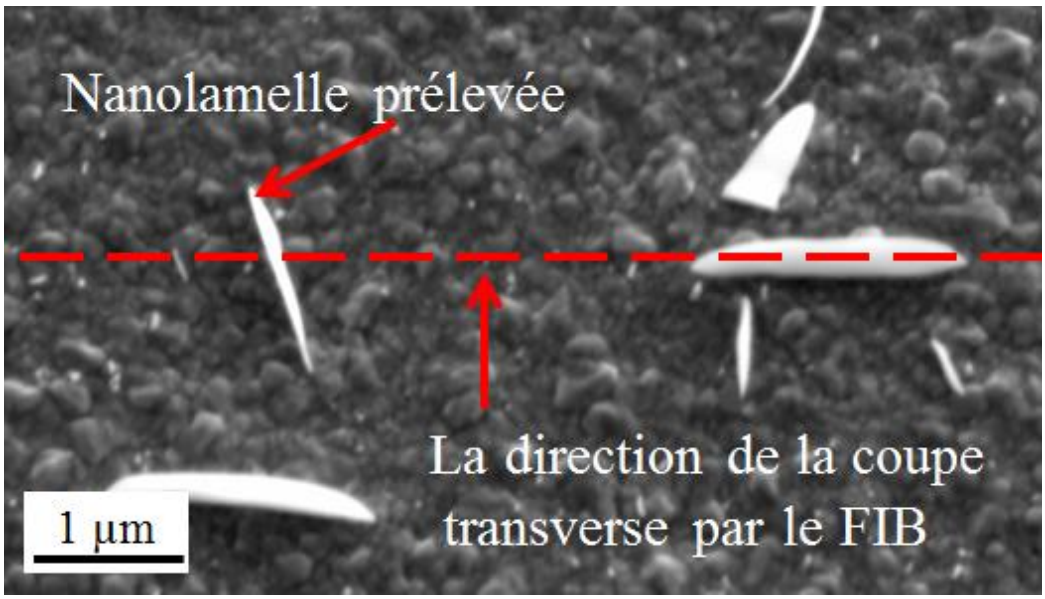


Figure A3.17 : *Image MEB en vue de dessus de la nanolamelle visée avant le prélèvement. La direction de la coupe par FIB est représentée en pointillés rouges.*

La figure A3.18 montre une image TEM de la nanolamelle après la préparation de la lame mince. En accord avec les résultats observés pour la lame 2, on constate que la nanolamelle observée dans la lame 3 est également constituée de deux grains avec un joint grain qui se prolonge le long de la nanolamelle, de sa base jusqu'à son sommet (figure A3.18b).

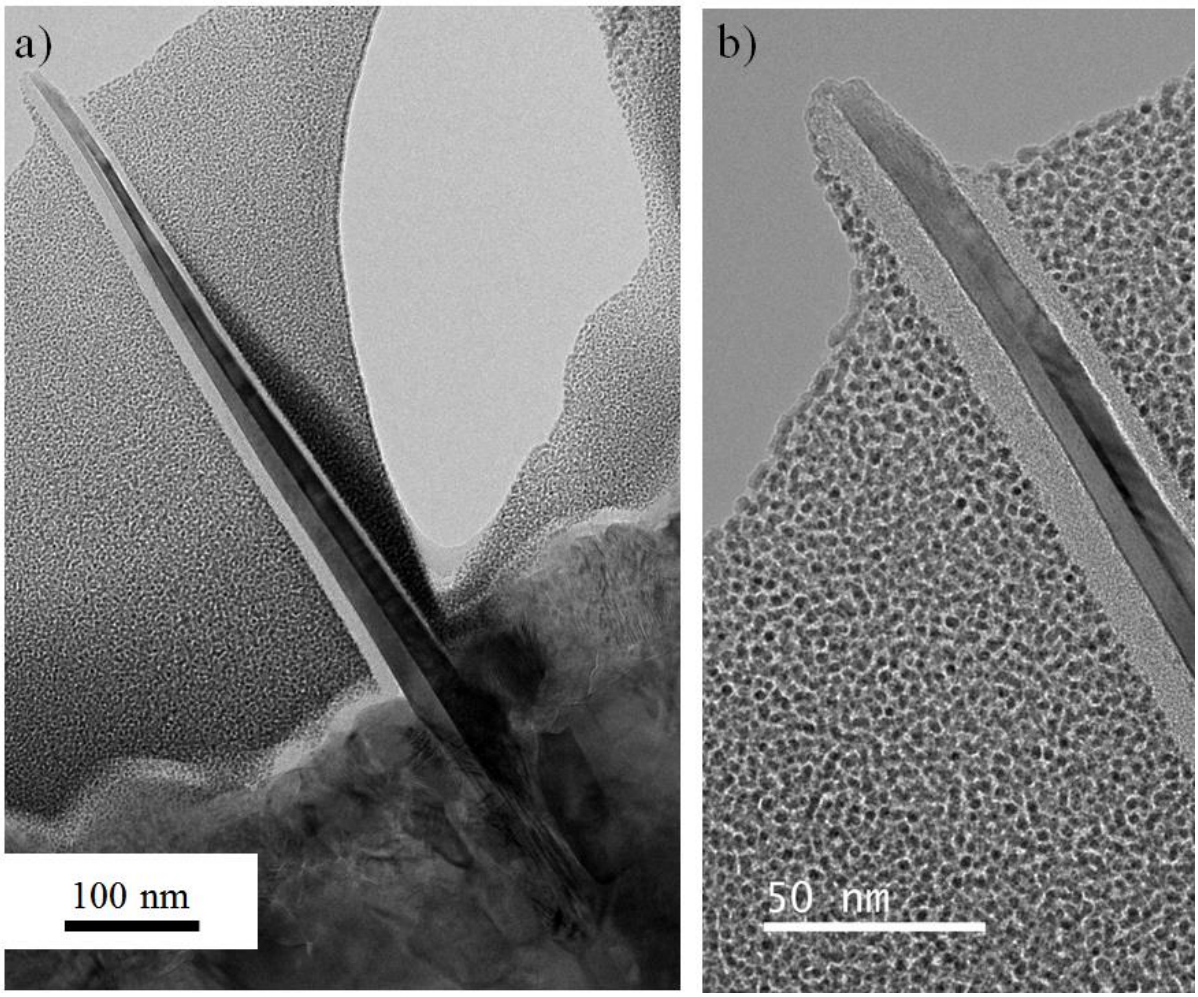


Figure A3.18 : *a) Image TEM de la nanolamelle après prélèvement. b) Image TEM montrant le sommet de la nanolamelle. Nous observons le joint grain qui se propage tout au long de la nanolamelle jusqu'à son sommet.*

L'observation de la nanolamelle montre que les deux grains de la nanolamelle sont désorientés l'un par rapport à l'autre. Après l'orientation en axe de zone du grain droit, nous avons été obligés d'incliner le porte échantillon d'environ 10° -suivant α (goniomètre)- pour retrouver l'orientation du grain gauche en axe de zone. Il n'est donc pas possible d'analyser leurs structures cristallographiques simultanément contrairement au cas de la lame 2. Chaque grain est ainsi orienté et analysé séparément. Les figures A3.19a et b montrent des images TEM haute résolution de la nanolamelle dans lesquelles les grains gauche et droit sont orientés suivant l'axe Z (axe du faisceau d'électron) respectivement. Les figures A3.19c et d montrent les FFT acquises sur ces grains respectivement. On constate que les grains gauche et droit de la nanolamelle sont composés de la phase Fe_2O_3 de structure rhomboédrique, avec les mêmes axes de zone [100] et les mêmes directions de croissance [0-10] contrairement au résultat observé dans la lame 2 où les deux grains possèdent différents axes de zones et différentes directions de croissances.

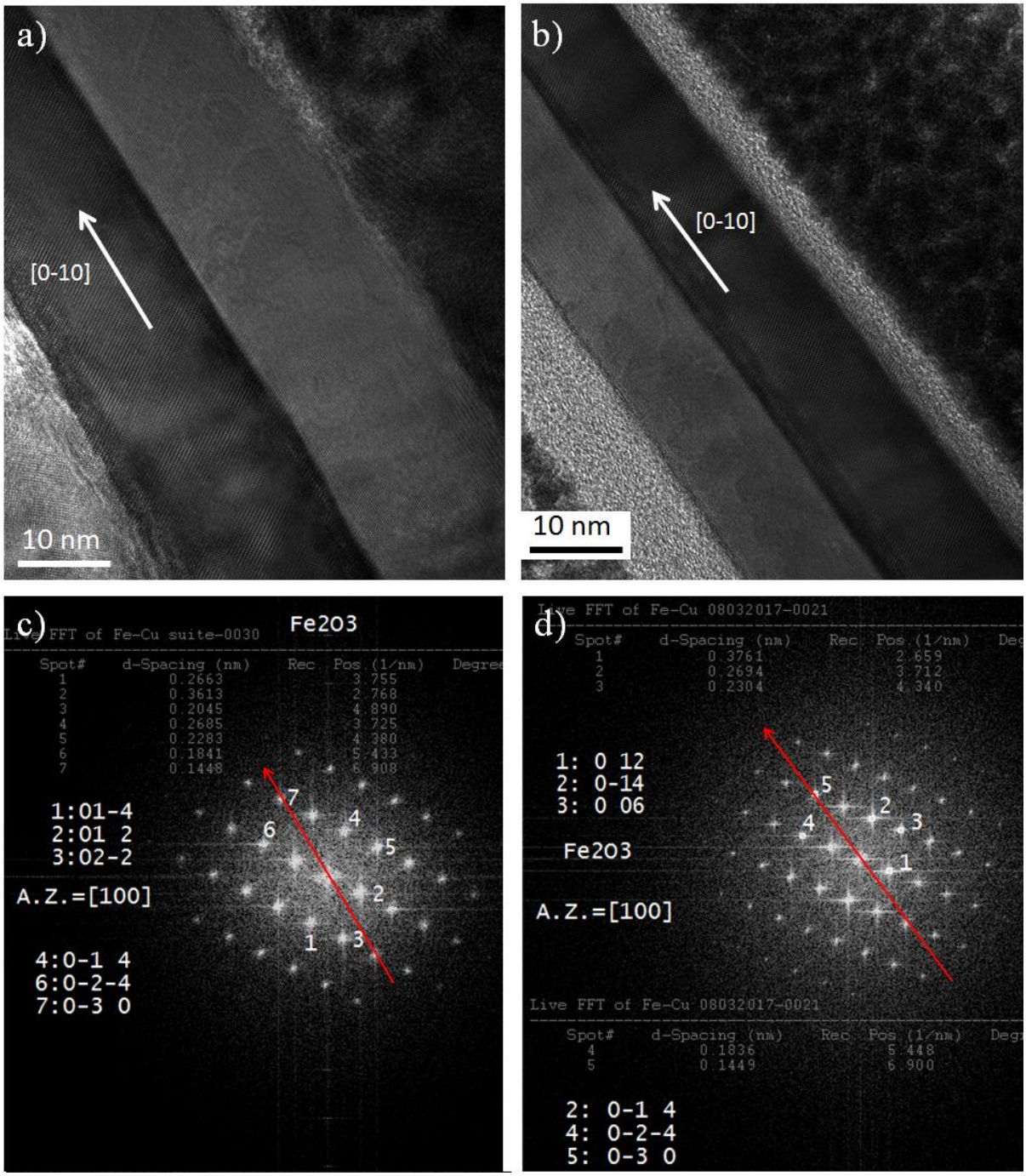


Figure A3.19 : *a et b) Images TEM haute résolution de la nanolamelle dans lesquelles les grains droit et gauche sont orientés suivant l'axe Z respectivement. c et d) FFT acquises respectivement sur les grains droit et gauche de la nanolamelle. Les FFT montrent que les grains sont composés de Fe_2O_3 de structure rhomboédrique et ils possèdent la même direction de croissance [0-10].*

La figure A3.20a montre une image TEM haute résolution de la base de la nanolamelle avec les grains qui l'entourent. Pour montrer la structure globale de ces grains, une figure de la nanolamelle avec les grains qui l'entourent a été reconstruite en compilant de nombreuses images TEM (figure A3.20b). La base de la nanolamelle est en contact avec six grains distincts, nommés G1 à G6.

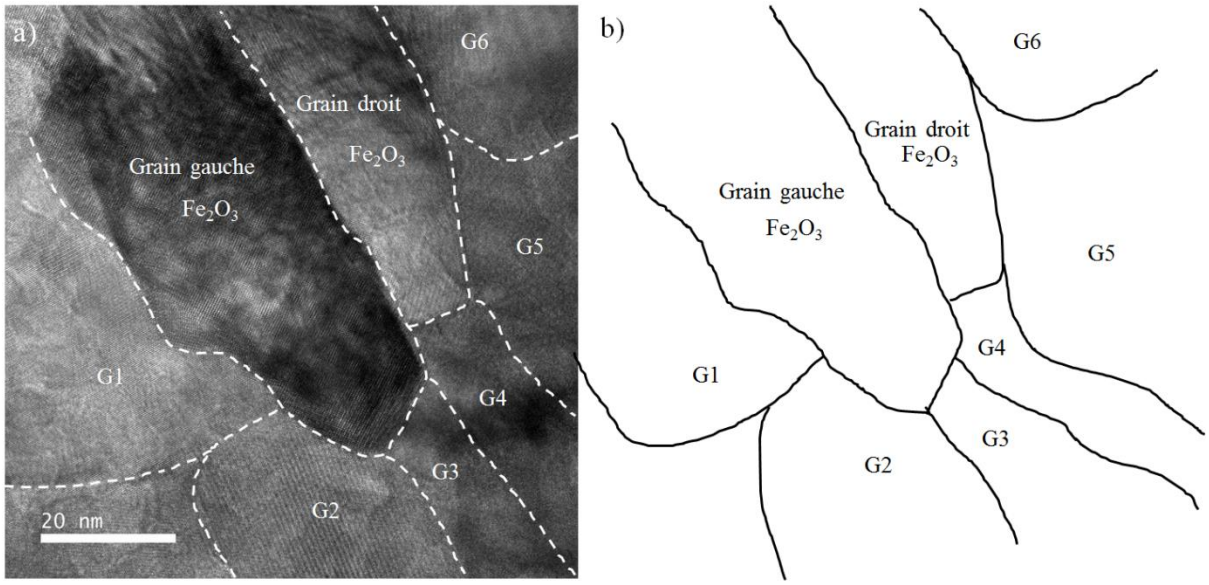


Figure A3.20 : *a) Image TEM de la base de la nanolamelle et des grains qui l'entourent. b) Figure reconstruite de la nanolamelle et des grains qui l'entourent.*

La figure A3.21a montre une image TEM haute résolution de la base de la nanolamelle avec les grains G1, G2, G5 et G6. Les figures A3.21b et c représentent les FFT acquises sur les grains G1 et G2 respectivement. Les grains G1 et G2 sont composés de la phase Fe_3O_4 de structure cubique, avec des axes de zone [1-58] et [2-31] respectivement.

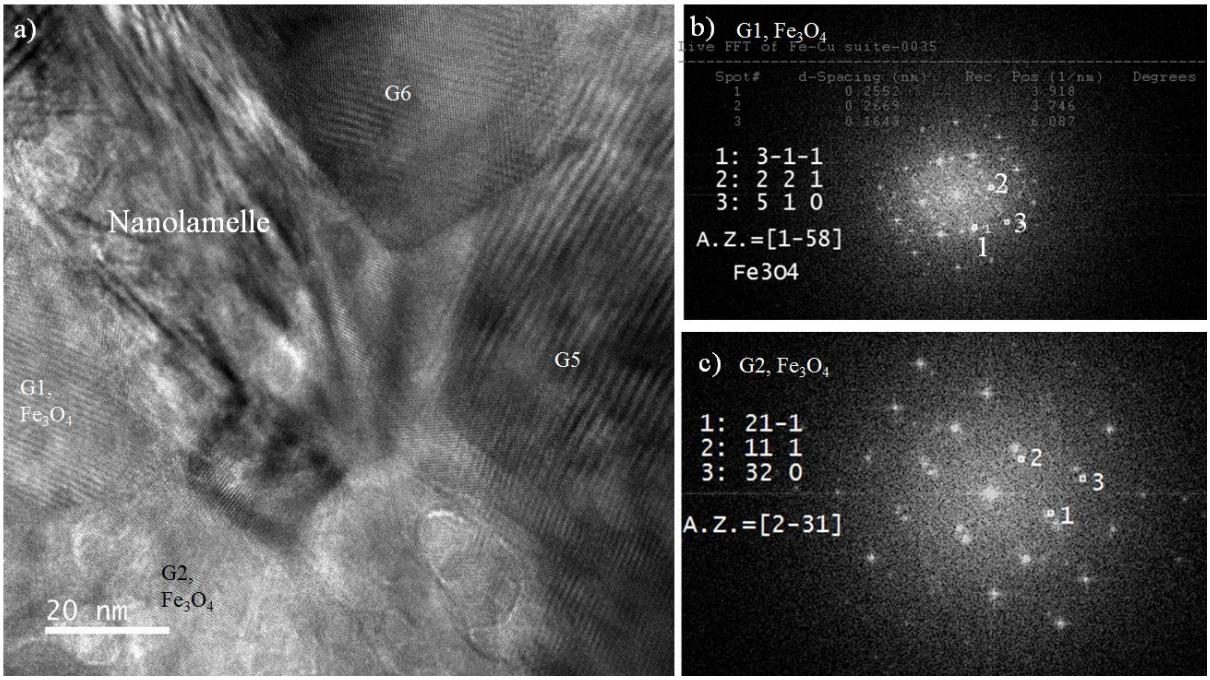


Figure A3.21 : *a) Image TEM haute résolution montrant la nanolamelle et les grains G1, G2, G5 et G6. b et c) FFT acquises sur les grains G1 et G2 respectivement montrant qu'ils sont constitués de Fe_3O_4 de structure cubique.*

La figure A3.22a montre une image TEM haute résolution de la nanolamelle avec les grains G3 et G4. L'indexation des FFT acquises sur ces grains (figure A3.22b et c) confirme qu'ils sont constitués de la phase Fe_3O_4 de structure cubique, avec des axes de zone [1-1-2] et [1-56] respectivement.

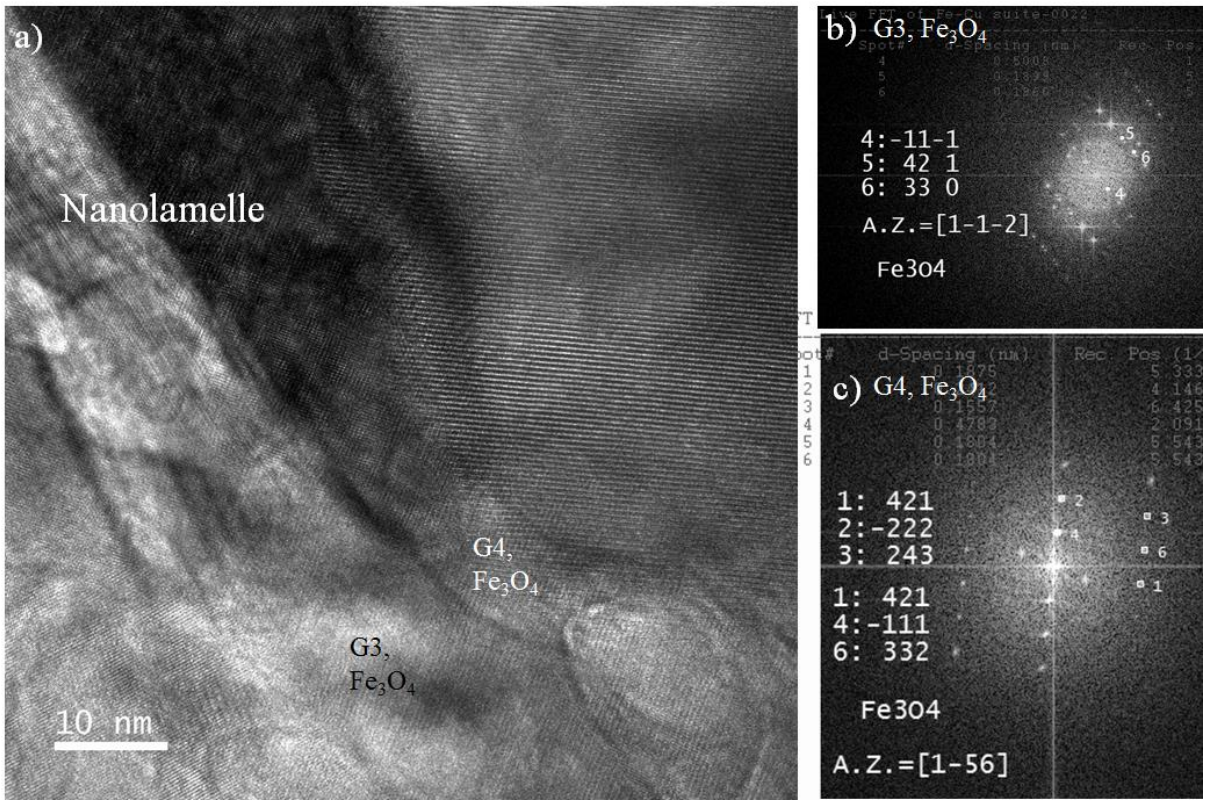


Figure A3.22 : *a) Image TEM haute résolution montrant la nanolamelle et les grains G3 et G4. b et c) FFT acquises sur les grains G3 et G4 respectivement montrant qu'ils sont constitués de Fe_3O_4 de structure cubique.*

La figure A3.23a montre une image TEM haute résolution de la base de la nanolamelle avec les grains G1, G2, G5 et G6. Comme précédemment, la FFT acquise sur le grain G5 (figure A3.23b) montre qu'il est composé de la phase Fe_3O_4 de structure cubique. Deux axes de zone ont été observés suivant [1-1-2] et [012], probablement à cause de la superposition de deux grains à cette position. En revanche, l'indexation de la FFT acquise sur le grain G6 (figure A3.23c) met en évidence le fait qu'il est constitué de Fe_2O_3 de structure rhomboédrique avec un axe de zone suivant [1-41].

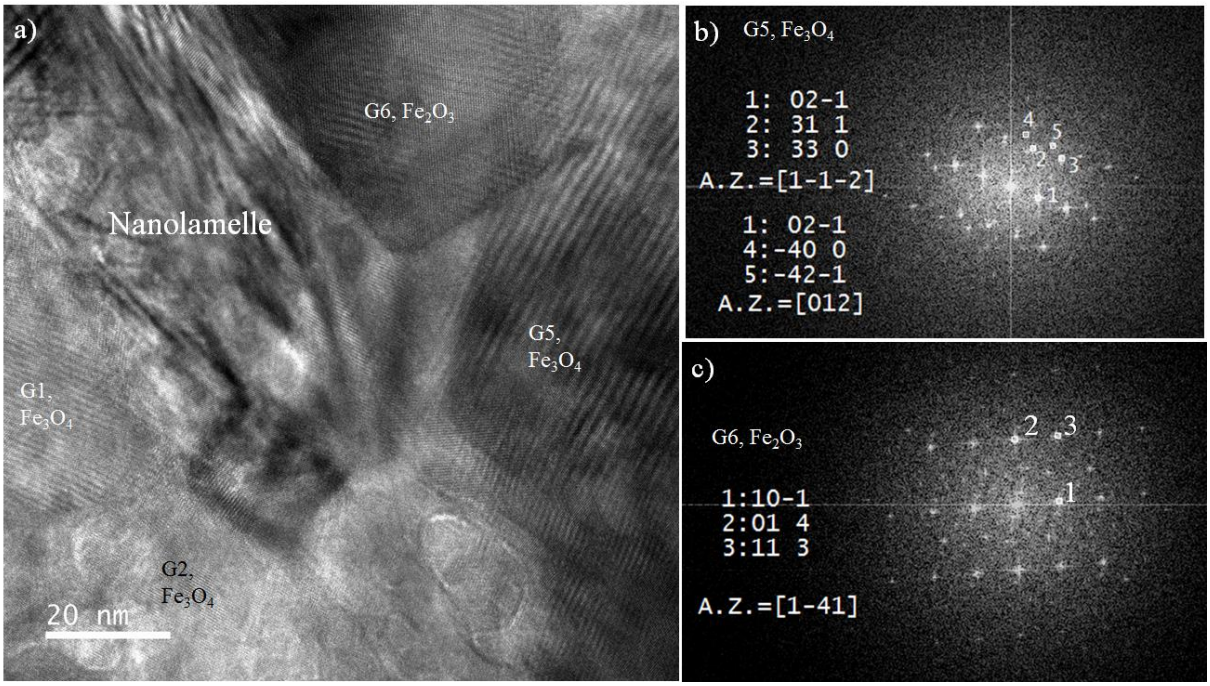


Figure A3.23 : *a) Image TEM haute résolution de la nanolamelle et des grains G1, G2, G5 et G6. b) FFT acquise sur le grain G5 constitué de Fe_3O_4 de structure cubique. c) FFT acquise sur le grain G6 constitué de Fe_2O_3 de structure rhomboédrique.*

L'analyse de la lame 3 montre des similitudes avec les résultats de la lame 2, en ce qui concerne la composition de la nanolamelle et des grains sous-jacents. La nanolamelle est constituée de la phase Fe_2O_3 et les grains sous-jacents sont constitués de Fe_3O_4. En revanche, la lame 3 montre que les deux grains de la nanolamelle sont désorientés de 10° l'un de l'autre et ils possèdent des directions de croissance identiques, contrairement à la lame 2 pour laquelle une direction de croissance identique des deux grains de la nanolamelle n'est pas clairement établie. Enfin, comme pour les deux lames précédentes, nous n'avons pas pu mettre en évidence l'existence des relations d'épitaxie entre la nanolamelle et les grains sous-jacents.

Annexe 4 :

Synthèse de nanofils de ZnO par oxydation par micro-post-décharge à pression atmosphérique

Introduction

Nous présentons ici les résultats de synthèse de nanofils de ZnO par le dispositif de micro-post-décharge micro-ondes à pression atmosphérique. Cette étude est constituée de deux parties. La première partie présente les résultats de synthèse des nanofils de ZnO par oxydation de couches minces de Zn métallique déposées préalablement par pulvérisation magnétron. La deuxième partie présente la synthèse des nanofils de ZnO par oxydation de bicouches minces de Cu sur Zn.

1-Synthèse des nanofils de ZnO par oxydation de couches minces de Zn métallique par micro-post-décharge micro-ondes à pression atmosphérique

Des couches minces de Zn métallique, déposées par pulvérisation magnétron, ont été oxydées par micro-post-décharge micro-ondes à pression atmosphérique dans différentes conditions de traitement. Quelles que soient les conditions de traitement, les images MEB montrent que seuls quelques paquets de fils de ZnO ont été élaborés aléatoirement sur des zones localisées (Figures A4.1) : la densité des nanostructures synthétisées est particulièrement faible par comparaison avec les résultats obtenus dans des conditions similaires à partir de fer pur ou de cuivre pur.

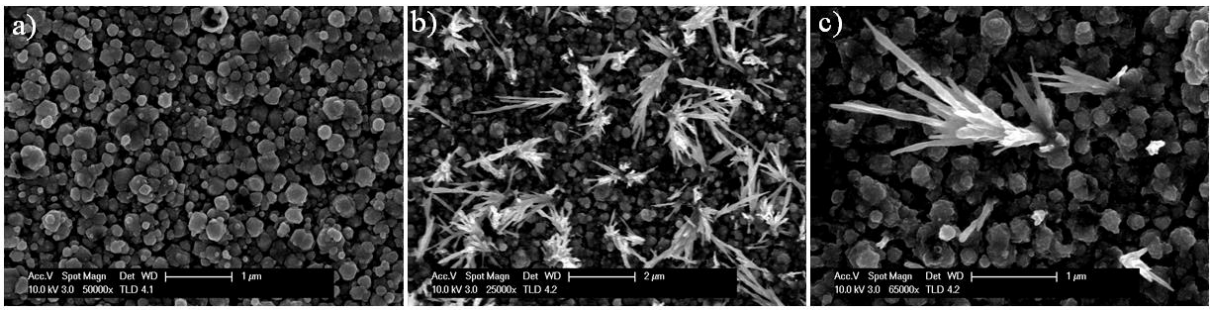


Figure A4.1 : *Images MEB acquises sur un échantillon de Zn métallique oxydé par micro-post-décharge à pression atmosphérique, (*durée du traitement = 2h et teneur en oxygène = 10%*). a) Zone sans fils, b) Zone présentant des paquets de nanofils de ZnO, c) Agrandissement d'un paquet de fils de ZnO.*

L'objectif principal a donc été de trouver des conditions permettant d'augmenter sensiblement la densité des nanostructures de ZnO formées. L'une des voies testées a été le dépôt d'une fine couche de cuivre (typiquement 50 nm) à la surface du zinc, le cuivre étant connu pour être un bon catalyseur de la croissance de nanofils de ZnO.

2-Synthèse des nanofils de ZnO par oxydation des bicouches minces Cu sur Zn par micro-post-décharge micro-ondes à pression atmosphérique

En 2003, Li *et al.* [1] ont synthétisé des nanofils de ZnO par le mécanisme de croissance VLS (Vapeur-Liquide-Solide) en utilisant le cuivre comme catalyseur. Ils ont montré que le diamètre des fils synthétisés dépend de l'épaisseur de la couche mince de cuivre. Il est important de noter que ces élaborations sont effectuées à relativement hautes températures

(850 à 950°C) et aboutissent généralement à la présence d'une nanoparticule de cuivre au sommet des nanofils de ZnO. La synthèse de nanofils de ZnO en présence de cuivre est également observée à températures modérées. Ainsi, Yuan *et al.* [2] ont montré que l'oxydation thermique d'une feuille de laiton (alliage $Cu_{0,7}Zn_{0,3}$) à des températures comprises entre 300 et 450°C, a conduit à la croissance de nanofils de ZnO au-dessus d'une couche de ZnO. La diffusion de Zn vers la surface s'effectue à travers les joints de grains puis elle est suivie d'une diffusion surfacique pour former les nanofils, le zinc ayant une affinité avec l'oxygène supérieure au cuivre.

L'utilisation du cuivre comme catalyseur par Li *et al.* et la croissance des fils de ZnO à partir de l'oxydation du laiton par Yuan *et al.* nous ont ainsi orienté vers l'utilisation du cuivre pour augmenter la densité surfacique des nanofils de ZnO synthétisés par notre dispositif. Plusieurs configurations de mélanges Cu-Zn et de bicouches Cu/Zn ont été testées. Les résultats optimaux ont été obtenus dans le cas du dépôt d'une couche mince de cuivre (50 à 100 nm) sur une couche épaisse de Zn (900 à 950 nm). La figure A4.2 montre l'aspect de la surface d'un échantillon de configuration 100 nm de Cu sur 900 nm Zn avant et après oxydation. Un masque a été utilisé durant le dépôt de la couche mince de cuivre pour créer simultanément des zones avec et sans cuivre : la zone sombre correspond à la région où le cuivre (100 nm) a été déposé sur le zinc à travers les ouvertures du masque. L'échantillon a été oxydé par micro-post-décharge à pression atmosphérique pendant 2 h, avec une teneur en oxygène de 10% dans le plasma. L'image A4.2.a montre la surface de l'échantillon avant oxydation et l'image A4.2.b montre la surface de l'échantillon après oxydation.

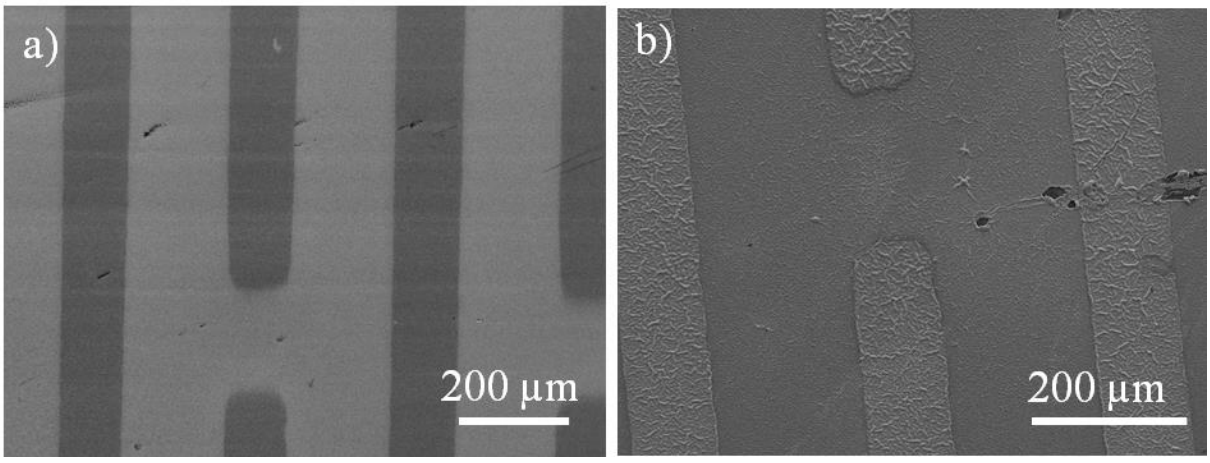


Figure A4.2 : *Images MEB de la surface de l'échantillon en bicouche (100 nm Cu sur 900 nm Zn) en utilisant un masque. a) Surface de l'échantillon avant oxydation. Les zones sombres correspondent aux zones avec dépôt de 100 nm de Cu. b) Surface de l'échantillon après oxydation par micro-post-décharge à pression atmosphérique pendant 2 h.*

Les images MEB à haute résolution acquises sur l'échantillon après oxydation montrent que la densité surfacique des nanofils de ZnO est beaucoup plus grande sur les régions avec cuivre que dans les zones sans cuivre (Figure A4.3).

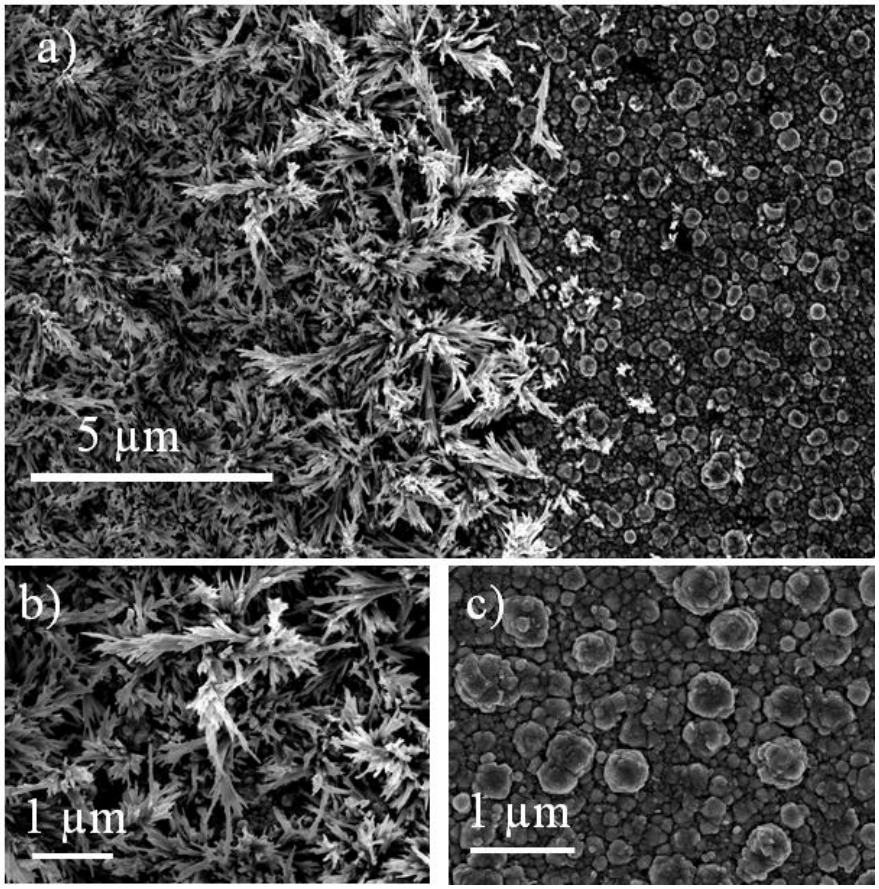


Figure A4.3 : *a) Image MEB montrant la différence de densité surfacique des nanofilssur une zone frontière du masque : à gauche, avec dépôt de cuivre et à droite, sans dépôt de cuivre. b et c) Images agrandies dans les zones avec et sans cuivre, respectivement.*

La figure A4.4 montre l'évolution de la morphologie des nanofils synthétisés en fonction de la distance radiale pour un échantillon bicouche (50 nm Cu sur 950 nm Zn) oxydée durant une durée de 2 h avec une teneur en oxygène de 10%. Du fait du fort gradient thermique qui caractérise le dispositif de micro-post décharge à pression atmosphérique, la morphologie des nanofils varie en se déplaçant du centre du traitement vers l'extrémité de l'échantillon. Au centre du traitement, on constate la présence de nanofils courts et épais en faible densité. A 1 mm du centre, la densité devient importante et les nanofils sont plus minces et plus longs, puis à 2mm, les fils deviennent localisés et ramifiés sous forme de micro-arbres (figure A4.5).

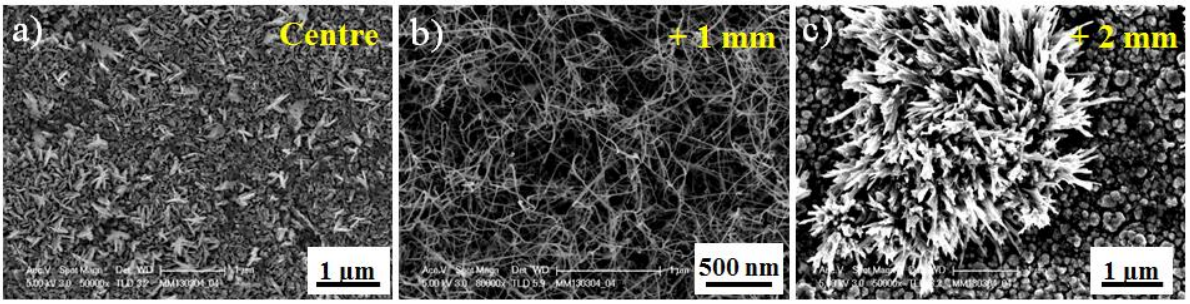


Figure A4.4 : *Images MEB acquises sur un échantillon de 50 nm Cu sur 950 nm Zn oxydé par micro-post-décharge à pression atmosphérique, (*durée du traitement = 2h et teneur en oxygène = 10%*). Les images montrent l'évolution de la morphologie des nanofils en fonction de la distance radiale. a) centre du traitement, b) à +1 mm et c) à +2 mm.*

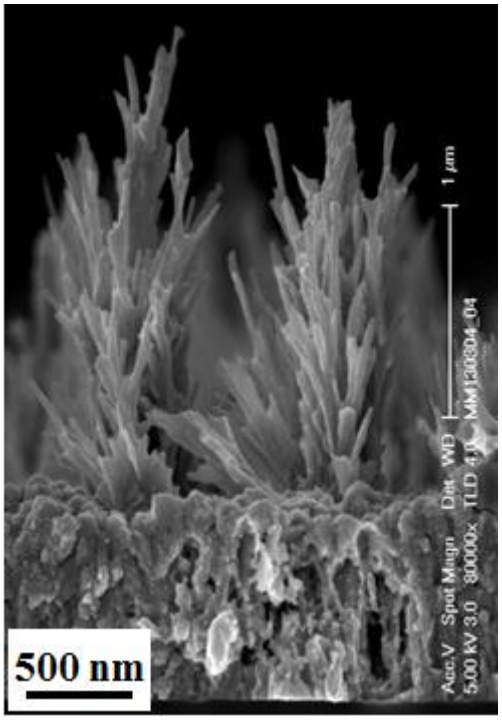


Figure A4.5 : *Image MEB en coupe transverse montrant les micro-arbres constitués de nanofils formés à 2mm du centre du traitement.*

Il est important de signaler que les nanofils fins observés vers 1 mm du centre du traitement ne sont pas obtenus de façon parfaitement reproductibles : ils sont parfois présents sur une surface extrêmement réduite, parfois obtenus sur une zone non-symétrique par rapport à l'impact de la post-décharge ou encore parfois totalement absents de la surface de l'échantillon après traitement. Toutefois, dans le but de reproduire ces nanofils fins de ZnO sur de grandes surfaces et avec une densité homogène, nous avons choisi d'utiliser un dispositif de flux de post-décharge à pression et à température contrôlées et de rechercher les conditions permettant leur synthèse par une étude paramétrique (chapitre 4). Ce flux de post-décharge est capable d'oxyder la surface de l'échantillon d'une manière homogène sur plusieurs cm^2. Connaissant approximativement les conditions de synthèse locales de ces nanofils, notamment la température locale à 1 mm du centre (estimée à environ 500°C sur la face en contact avec la post-décharge) et la concentration des espèces actives, il a été possible de transposer ces conditions dans le dispositif de flux de post-décharge et de produire, de

façon reproductible, une surface uniformément recouverte de nanofils de ZnO sur plusieurs cm^2.

Références

[1] S. Y. Li, C. Y. Lee, T. Y. Tseng, « Copper-catalyzed ZnO nanowires on silicon (1 0 0) grown by vapor–liquid–solid process », *Journal of Crystal Growth*, vol. 247, 2003, p. 357

[2] L. Yuan, C. Wang, R. Cai, Y. Wang, G. Zhou, « Spontaneous ZnO nanowire formation during oxidation of Cu-Zn alloy », *Journal of Applied Physics*, vol. 114, 2013, p. 023512

Elaboration de nanostructures d'oxydes métalliques par post-décharge micro-ondes pour la photolyse de l'eau

Durant cette thèse, des couches minces de fer, de fer-cuivre et de cuivre-zinc déposées par pulvérisation magnétron ont été oxydées par des post-décharges plasma pour synthétiser des nanostructures d'oxydes métalliques. L'oxydation par post-décharge permet un abaissement de la température par rapport à l'oxydation thermique dans la mesure où l'oxygène moléculaire est excité ou dissocié, ce qui fournit des espèces plus réactives comme l'oxygène singulet ou l'oxygène atomique. Cette oxydation à température modérée favorise une croissance anisotrope des cristaux. L'oxydation de couches minces de Fe-Cu a conduit à la croissance de nanolamelles de Fe_2O_3 et de nanoparois, nanotours et nanofils de CuO. La distribution surfacique de ces nanostructures dépend de la température d'oxydation, de la concentration des espèces réactives et de la composition initiale de la couche mince. L'oxydation de couches minces de Cu-Zn a conduit à la croissance de nanofils ultra-minces de ZnO dans lesquels un confinement quantique peut se produire. Les nanostructures obtenues ont été caractérisées par différentes techniques (microscopies électroniques, diffraction des rayons X et spectrométrie de masse des ions secondaires). Les mécanismes de croissance de ces nanostructures sont basés sur le rôle des contraintes, de la température, de la concentration des espèces réactives ainsi que sur l'influence de la taille des grains sous-jacents. Les nanostructures d'oxydes métalliques obtenues serviront comme photocatalyseurs pour produire de l'hydrogène par photolyse de l'eau. Par ailleurs, les nanofils ultra-minces de ZnO serviront de photocatalyseurs pour la purification de l'eau.

Mots clés : post-décharge plasma micro-ondes, nanostructures d'oxydes métalliques, photolyse de l'eau, photocatalyseurs.

Elaboration of metallic oxide nanostructures by microwave plasma afterglow for water splitting

In this manuscript, metallic oxide nanostructures were synthesized by the oxidation of iron, iron-copper and copper-zinc thin films by means of a plasma afterglow. Thin films were deposited by magnetron sputtering. The use of plasma afterglows allows a lowering of the temperature compared with the thermal oxidation conditions, given that molecular oxygen is excited or dissociated, which provides more reactive species such as singlet oxygen or atomic oxygen. This oxidation at moderate temperature promotes anisotropic crystal growth. The oxidation of iron–copper thin films leads to the synthesis of Fe_2O_3 nanoblades and CuO nanowalls, nanotowers and nanowires. The surface distribution of these nanostructures depends on the oxidation temperature, the concentration of the reactive species and the initial composition of the thin layers. The oxidation of copper-zinc thin films leads to the synthesis of ultra-thin ZnO nanowires in which quantum confinement could occur. As-grown nanostructures were characterized by various techniques (electron microscopy, X-ray diffraction and secondary ion mass spectrometry). The growth mechanisms described for these nanostructures relies on the role of stress, temperature, reactive species concentration and on the effect of underlying grain size. As-synthesized nanostructures will serve as photocatalysts to produce hydrogen by water splitting. In addition, ultra-thin ZnO nanowires will also serve as photocatalysts for water purification.

Keywords: Microwave plasma afterglow, metallic oxide nanostructures, water splitting, photocatalyst.