



HAL
open science

**Propriétés structurales, optiques et électriques
d'hétérojonctions Co₃O₄-TiO₂ déposées par MOCVD
pour l'étude de la production de dihydrogène par
dissociation photocatalytique de l'eau**

Adeline Miquelot

► **To cite this version:**

Adeline Miquelot. Propriétés structurales, optiques et électriques d'hétérojonctions Co₃O₄-TiO₂ déposées par MOCVD pour l'étude de la production de dihydrogène par dissociation photocatalytique de l'eau. Matériaux. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2019. Français. NNT : 2019TOU30281 . tel-02988072

HAL Id: tel-02988072

<https://theses.hal.science/tel-02988072>

Submitted on 4 Nov 2020

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

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



THÈSE

En vue de l'obtention du DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par l'Université Toulouse 3 - Paul Sabatier

Présentée et soutenue par
Adeline MIQUELOT

Le 5 novembre 2019

**Propriétés structurales, optiques et électriques d'hétérojonctions
Co₃O₄/TiO₂ déposées par MOCVD pour l'étude de la production
de dihydrogène par dissociation photocatalytique de l'eau**

Ecole doctorale : **SDM - SCIENCES DE LA MATIERE - Toulouse**

Spécialité : **Sciences et Génie des Matériaux**

Unité de recherche :

**CIRIMAT - Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des
Matériaux**

Thèse dirigée par

Constantin VAHLAS et Olivier DEBIEU

Jury

Mme Aline Rougier, Rapporteur
M. David Muñoz-Rojas, Rapporteur
M. Christian Dusssarat, Examineur
M. Olivier Joubert, Examineur
M. Christophe Turpin, Examineur
M. Constantin Vahlas, Directeur de thèse
M. Olivier Debieu, Co-directeur de thèse

Remerciements

Je remercie tout d'abord Constantin Vahlas pour tout ce qu'il m'a enseigné en termes de CVD, de conduite de projet mais aussi de rédaction. Je le remercie également d'avoir toujours été présent, toujours prêt à recevoir mes questions et préoccupations.

Je remercie Olivier Debieu de m'avoir apporté et appris son sens de la rigueur scientifique. Je le remercie aussi pour sa patience dans la transmission de ses connaissances, et, enfin, pour avoir obtenu des financements supplémentaires qui nous ont permis d'être à l'aise dans nos démarches.

Je remercie Stéphanie Roualdès pour sa contribution dans les mesures électrochimiques, pour son accueil au sein de l'IEM et pour sa gestion du projet Carnot.

Je remercie Vincent Rouessac pour ses analyses de porosimétrie ellipsométrique.

Je remercie Nathalie Prud'homme pour ses multiples et complexes caractérisations électriques.

Je remercie Christina Villeneuve pour toutes ses analyses AFM et conductive AFM, ainsi que pour tout le temps passé à me les expliquer.

Je remercie Jérémy Cure d'avoir réalisé les indispensables mesures de production d' H_2 qui ont donné tout leur sens au projet.

Je remercie Laurène Youssef et Amr Nada pour leur implication dans les mesures électrochimiques et leur explication. Je remercie également Arnaud Joël Kinack Leoga.

Je remercie toutes les personnes précédemment citées, membres du consortium, pour leur implication dans la structuration du projet puis dans son avancement, par les riches et longues conversations qui nous ont réunis.

Je remercie Myrto Despotopoulou pour le travail de qualité qu'elle a fourni pendant son stage basé principalement sur la caractérisation des films de Co_3O_4 , un travail complexe qu'elle a très bien su s'approprier.

Je remercie également Emmanouil Soulos pour toutes les mesures électrochimiques qu'il a fournies.

Je remercie Diane Samelor pour tout son enseignement de la CVD et de la spectroscopie UV-vis, pour sa patience et son efficacité.

Je remercie Daniel Sadowski pour le montage du bâti CVD, pour tout le savoir qu'il m'a transmis, pendant ce montage et après, sur l'entretien du bâti.

Je remercie Claire Tendero pour son aide dans les dépôts de TiO_2 , et Thomas Duguet pour son aide dans les dépôts de Co_3O_4 et les analyses XPS.

Je remercie Alessandro Pugliara pour les analyses MET, et pour tout le temps qu'il a passé à exploiter les résultats.

Je remercie Jérôme Esvan pour les mesures XPS, Cédric Charvillat pour les conseils en DRX et Olivier Marsan pour les conseils en Raman.

Je remercie Inthuga Sinnarasa et Yohann Thimont d'avoir permis et réalisé, avec implication, les mesures d'effet Seebeck.

Je remercie les membres du centre Castaing : Arnaud Proietti pour les mesures et les interprétations EBSD, Stéphane Le Blond du Plouy pour les clichés MEB, Armel Descamps-Mandine pour les clichés MET, Sophie Gouy pour l'EPMA, Teresa Hungria pour les analyses ARM et Claudie Josse pour les coupes FIB.

Je remercie Hervé Guillon, Jean-Manuel Decams et Aneesha Varghese, pour leurs conseils et leur contribution aux dépôts de Co_3O_4 .

Je remercie les membres du jury qui ont pris le temps de lire mon manuscrit et ont permis la conversation scientifique de ma soutenance.

Je remercie Vassilios Constantoudis et George Papavieros de m'avoir accueillie à Athènes et de m'avoir formée à l'utilisation du logiciel qu'ils ont développé : nanoTOPO_SEMTM.

Je remercie l'ensemble des membres du laboratoire, grâce auxquels j'ai tellement appris, tout en passant 3 années inoubliables.

Je remercie Dominique Poquillon, co-directrice du Cirimat, et Bernard Viguié, directeur adjoint de l'EDSDM, pour leur efficacité et leur implication.

Je remercie Katia Reliquet et Caroline Job, les deux secrétaires sans qui le CIRIMAT Ensiacet ne pourrait pas fonctionner.

Je remercie Rémi Arras pour les discussions sur la structure de bande complexe du Co_3O_4 , et plus globalement je remercie mes amis, présents dans tous les moments de ces années de thèse.

Je remercie ma famille et mes amis venus de loin pour la soutenance de ma thèse, et je remercie en particulier ma sœur Géraldine, d'avoir relu l'intégralité du manuscrit à la poursuite des fautes d'orthographe et autres coquilles.

Enfin, je tiens à remercier mon compagnon Armel Bezault, qui, avec son extrême patience et son infinie gentillesse, a parfaitement compris quand et comment apporter son soutien. Il a réellement permis d'alléger les moments charnières de la thèse.

Table des matières

Remerciements	2
Table des matières	4
Liste des acronymes	7
Liste des figures	9
Liste des tableaux	17
Introduction générale	20
I. Chapitre 1 – Etat de l’art	24
I.1 Contexte : l’hydrogène comme source d’énergie renouvelable	25
I.1.1 Besoin d’énergies renouvelables	25
I.1.2 Production d’H ₂ par hydrolyse de l’eau	27
I.2 TiO₂ : un semi-conducteur pour la dissociation photocatalytique de l’eau	32
I.2.1 Phases allotropiques du TiO ₂	33
I.2.2 Les propriétés de l’anatase	35
I.2.3 Stratégies d’amélioration des photoanodes TiO ₂	41
I.2.4 Hétérojonction p-n Co ₃ O ₄ /TiO ₂	42
I.3 Le Co₃O₄	43
I.3.1 Structure cristalline	44
I.3.2 Propriétés optiques	44
I.3.3 Morphologie	45
I.3.4 Propriétés électriques des films de Co ₃ O ₄	46
I.3.5 Co ₃ O ₄ et photolyse de l’eau	46
I.4 La MOCVD	47
I.4.1 Dépôt de TiO ₂ par MOCVD	48
I.4.2 Dépôt de Co ₃ O ₄ par MOCVD	49
I.5 Conclusions	51
II. Chapitre 2 : Matériel et méthodes expérimentales	54
II.1 Dépôts MOCVD	55
II.1.1 Zones communes aux dépôts des deux oxydes	55
II.1.2 Dépôts des films de TiO ₂	58
II.1.3 Dépôts de Co ₃ O ₄	60
II.1.4 Dépôts de Co ₃ O ₄ /TiO ₂	62
II.1.5 Les substrats	62
II.2 Techniques de caractérisations des échantillons	62
II.2.1 Techniques de mesures spectroscopiques et DRX	62
II.2.2 Techniques de microscopie	72
II.2.3 Mesures de propriétés électriques/électroniques	77
II.2.4 Mesures photocatalytiques et électro-photocatalytique	81

II.3	Conclusion	82
III.	Chapitre 3 : Films de TiO₂	84
III.1	Dépôt MOCVD des films de TiO ₂	85
III.2	Caractérisation des films de TiO ₂	87
III.2.1	Spectroscopie et DRX	87
III.2.2	Microscopie	99
III.2.3	Propriétés électriques	115
III.2.4	Propriétés photocatalytiques et électro-photocatalytique	124
III.3	Conclusion	128
IV.	Chapitre 4 : Films de Co₃O₄.....	130
IV.1	Processus expérimental.....	131
IV.2	Caractérisation des films de Co ₃ O ₄	132
IV.2.1	Phase cristalline et spectroscopie	132
IV.2.2	Morphologie	147
IV.2.3	Propriétés électriques	153
IV.2.4	Propriétés photocatalytiques	160
IV.3	Conclusions du chapitre.....	161
V.	Chapitre 5 – Hétérojonctions Co₃O₄/TiO₂	164
V.1	Architecture des hétérojonctions	165
V.2	Caractérisation préalable des hétérojonctions	166
V.2.1	Phase cristalline et spectroscopie	166
V.2.2	Microscopie	177
V.2.3	Propriétés électriques	185
V.3	Hétérojonctions en applications.....	186
V.3.1	Résultats photocatalytiques	186
V.3.2	Impact de la photocatalyse sur Co400TF/Ti450 et Co500TF/Ti450.....	189
V.3.3	Discussion des résultats photocatalytiques et électro-photocatalytiques	197
V.4	Conclusion et perspectives	199
	Conclusions générales.....	202
	Perspectives	206
	Annexes	208
1.	Protocole de dépôt des films de TiO₂.....	208
1.1.	Films de TiO ₂	208
1.2.	Films de Co ₃ O ₄	208
2.	Fiches JCPDS utilisée en DRX	210
3.	Mesures d'électrochimie	210

3.1. Mesure de spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....	210
3.2. Electro-photocatalyse.....	211
<i>Références</i>	213
<i>Liste des travaux</i>	233

Liste des acronymes

GES : Gaz à effet de serre

SC : Semi-conducteur

BV : Bande de valence

BC : Bande de conduction

MOCVD : Dépôt chimique en phase vapeur à partir de précurseurs organométalliques

Td : Température de dépôt

DRX : Diffraction des rayons X

XPS : Spectroscopie photoélectronique X

HRMET : Microscopie électronique en transmission à haute résolution

NHE : Electrode normale à hydrogène

GC : Chromatographie en phase gazeuse

CPE : Cellule photo-électrochimique

PVD : Dépôt physique en phase vapeur

ALD : Atomic layer deposition

TTIP : Tétraisopropoxyde de titane

Cp : Pentaméthylcyclopentadiényle

acac : Acétylacétonate

tmhd = dmp : 2,2,6,6-tétraméthyl-3,5-heptanedionate

DLI : Direct liquid injection

PIMOCVD : MOCVD à injection pulsée

PID : Proportionnel, integral, dérivé

VE : Vanne d'entrée

VS : Vanne de sortie

IRTF : Infra-rouge à transformée de Fourier

TO : Transversal optical

LO : Longitudinal optical

ES : Ellipsométrie spectroscopique

EMA : Approximation des milieux effectifs

XPS : Spectroscopie photoélectronique X

TT : Théta-théta

JCPDS : Joint Committee on Powder Diffraction Standards

MEB-FEG : Microscopie électronique à balayage à émission de champ

EDX : Energy dispersive X-ray

EBSD : Diffraction des électrons rétrodiffusés

TKD : Transmission Kikuchi Diffraction

MET : Microscopie électronique en transmission

ARM : Microscopie à résolution atomique

STEM : Microscopie électronique à balayage en transmission

EPMA : Electron probe microanalyser

AFM : Microscopie à force atomique

PF-QNM : Peak force quantitative nanomechanical

SIE : Spectroscopie d'impédance électrochimique

C-AFM : Conductive AFM

Vd : Vitesse de dépôt

LMH : Largeur à mi-hauteur

PE : Porosimétrie ellipsométrique

E : épais

F : fin

TF : très fin

Liste des figures

Figure I-1 : Répartition de la consommation d'H ₂ dans le monde [8].	26
Figure I-2 Répartition de la production mondiale d'H ₂ .	27
Figure I-3 : Structure de bande d'un semi-conducteur.	28
Figure I-4 : Positionnement des BV et BC nécessaire pour permettre les réactions d'oxydo-réduction de la photolyse de l'eau (pH 7).	29
Figure I-5 : Position des BV et BC de différents SC par rapport au potentiel d'oxydo-réduction des couples de l'eau (pH 0). (reproduit d'après Babu <i>et al.</i> [30]).	30
Figure I-6 : Représentation schématique du fonctionnement de la photo-électrolyse de l'eau.	31
Figure I-7 : Maille de l'anatase et du rutile [61].	33
Figure I-8 : Illustration du band-gap a) indirect (cas de l'anatase) et b) direct (cas du rutile) [65].	33
Figure I-9 : Niveau des BC de l'anatase et du rutile par rapport aux potentiels d'oxydo-réduction des couples de l'eau.	34
Figure I-10 : Clichés MEB-FEG de sections transverse de films de TiO ₂ déposés par ablation laser pulsé en faisant varier la pression partielle d'oxygène. (reproduit selon [73]).	35
Figure I-11 : Films de TiO ₂ déposés par MOCVD, a) dense [74], b) colonnaire [75].	36
Figure I-12 : Différentes morphologies de colonnes de TiO ₂ dont la structure est schématisée à droite [78].	37
Figure I-13 : Représentation du dopage profond et peu profond dans la structure énergétique du TiO ₂ .	41
Figure I-14 : Représentation schématique des structures de bandes de l'anatase et du Co ₃ O ₄ , isolés et dans l'hétérojonction.	42
Figure I-15 : a) Maille de la spinelle Co ₃ O ₄ , atomes d'O en rouge, Co ²⁺ en bleu et Co ³⁺ en vert [135].	44
Figure I-16 : a) Différentes transitions électroniques dans le Co ₃ O ₄ , reproduit d'après [135]. b) Structures électroniques du Co ²⁺ et du Co ³⁺ [138].	45
Figure I-17 : Différentes morphologies de films déposés par PIMOCVD a) Colonnaire, b) dense. Reproduit d'après Burriel <i>et al.</i> [146].	45
Figure I-18 : Représentation schématique des étapes du dépôt MOCVD [50].	47
Figure I-19 : Tétraisopropoxyde de titane.	48
Figure I-20 : Evolution de la morphologie en fonction de la fraction molaire de TTIP. Reproduit d'après Duminica [50].	49
Figure I-21 : Structure de base commune au Co(tmhd) ₃ et Co(acac) ₃ , pour Co(acac) ₃ , R=CH ₃ , pour Co(tmhd) ₃ , R=C(CH ₃) ₃ [193].	50
Figure II-1 : Représentation schématique du bâti MOCVD.	55
Figure II-2 : a) Représentation de la chambre de dépôt vue de l'extérieur. b-c) Douchette et susceptible, en vue de b) dessous, c) dessus.	56

Figure II-3 : a) Profil des températures du réacteur pour une température de 151 °C [195]. b) Calibration de la température dans le réacteur en surface du substrat.	57
Figure II-4: Représentation du bulleur et de son bypass, avec la circulation du gaz quand : a) le bypass est ouvert b) le bypass est fermé et les vannes d'entrée et de sortie sont ouvertes.....	58
Figure II-5 : Schéma représentatif de la Vapbox 500® Kemstream.	60
Figure II-6 : Représentation schématique de la réponse des modes de vibrations LO et TO en fonction de l'angle du faisceau incident [199].	63
Figure II-7 : Représentation de la mesure d'ellipsométrie en réflexion.	66
Figure II-8 : Deux modes de mesures DRX : a) TT, b) rasant.....	69
Figure II-9 : Illustration du dispositif en mode a) EBSD (balayage), b) TKD (transmission) [212].....	74
Figure II-10 : a) Illustration de la différence entre direction et normale au plan dans le réseau quadratique pour les indices différents de (<i>hk0</i>) et (<i>00l</i>). b) Tableau récapitulatif des correspondances directions/plan pour la maille de l'anatase.	74
Figure II-11 : Diagramme de diffraction (Techniques de l'Ingénieur M4134, 2008).....	76
Figure II-12 : Echantillon avec les 4 électrodes aux 4 coins.	77
Figure II-13 : Illustration de la configuration utilisée pour les mesures d'effet Hall [215].	79
Figure II-14 Dispositif expérimental de la mesure du coefficient Seebeck [216].	79
Figure III-1 : Représentation de type Arrhénius de la vitesse de dépôt des films de TiO ₂ sur substrat Si dopé P.	85
Figure III-2 : Spectres IRTF des échantillons déposés aux 6 <i>Td</i> sur substrat de Si dopé P, réalisés en incidence normale. a) Spectre IRTF-MIR. b) Agrandissement IRTF-MIR de la zone 700-400 cm ⁻¹ . c) Spectres FTIR-MIR-FIR réalisés sur un autre appareil que les spectres a) et b).	87
Figure III-3 : Spectres IRTF-MIR des échantillons déposés aux 6 <i>Td</i> sur substrats de Si dopé P, mesures réalisées en incidence oblique (angle de 70° entre le faisceau et la normale à l'échantillon).....	88
Figure III-4 : a) Spectre Raman (normalisé par le pic le plus intense) de Ti500 sur substrat de silice fondue. b) Evolution de la position et de la largeur à mi-hauteur du pic E _{g1} des films déposés à différentes <i>Td</i>	89
Figure III-5 : Spectres XPS généraux. a) Spectres de surface de Ti325, Ti375 et Ti450. b) Spectre de Ti325-bis après 240s d'abrasion par le faisceau Ar ⁺	90
Figure III-6 : Proportion de C, Ti et O dans le film Ti325-bis en fonction de la durée d'abrasion.	91
Figure III-7 : Spectres XPS haute résolution de Ti325, Ti375 et Ti450. a) Ti 2p _{3/2} . b) Valence. c-e) O1s. f-h) C1s.	92
Figure III-8 : a) Diffractogrammes RX réalisés en mode theta-theta des échantillons déposés aux différentes <i>Td</i> . b) Agrandissement de la zone du pic (220).....	93
Figure III-9 : Evaluation de la taille des cristallites par la méthode de Scherrer à partir du pic (101).....	94
Figure III-10 : Contraintes résiduelles et de croissance des échantillons déposés aux différentes <i>Td</i> . Entre 325 et 450°C les mesures portent sur le pic (020). Pour Ti500, les mesures ont été réalisées sur le pic (121).	94

Figure III-11 : Photographies des films de TiO ₂ sur substrat de SiO ₂ fondue en fonction de <i>Td</i> .	95
Figure III-12 : Résultats des mesures de spectroscopie UV-vis-NIR. a-b) Spectre de réflexion totale et diffuse. c) Spectres de transmission totale des échantillons de TiO ₂ déposés à différentes <i>Td</i> en fonction de la longueur d'onde. d) Représentation de Tauc pour semi-conducteur indirect du coefficient d'absorbance α en fonction de l'énergie et de la longueur d'onde. e-h) Représentations individuelles de Tauc des échantillons déposés entre 375 et 500°C.	96
Figure III-13 : Schéma de l'architecture utilisée pour modéliser les spectres d'ellipsométrie. Cette figure montre également une représentation de ce que peut être la porosité ouverte et la porosité fermée.	97
Figure III-14 : a) Evaluation de la porosité par ellipsométrie classique, à l'air (E) et par porosimétrie ellipsométrique (PE) par adsorption d'éthanol. b) Evaluation du band-gap optique par ellipsométrie, en regard des valeurs déterminées par traitement de Tauc des spectres UV-Vis-NIR.	98
Figure III-15 : Clichés MEB-FEG des échantillons déposés aux différentes <i>Td</i> . a-f) Clichés de surface, grandissement $\times 30000$ sur le cliché originel. g-l) Clichés de surface, grandissement $\times 100000$ sur le cliché originel. m-r) Clichés de section transverse tiltés de 25°, grandissement $\times 100000$ sur le cliché originel.	100
Figure III-16 : Cliché MEB-FEG, d'une section transverse de l'échantillon Ti500-bis, déposé dans les mêmes conditions que Ti500. Les grains les plus petits sur les colonnes sont le résultat de la métallisation par dépôt de Pt préalable à la réalisation du cliché. Grandissement $\times 30000$ sur le cliché originel.	101
Figure III-17 : Résultats du traitement d'image par le logiciel nanoTOPO_SEM TM . a) Distance de corrélation et fréquence spatiale, en lien avec la taille des grains. b) Indicateur de pente	102
Figure III-18 : Résultats du traitement d'image par le logiciel nanoTOPO_SEM TM : coefficient d'acuité et coefficient d'asymétrie de l'histogramme d'occurrence des niveaux de gris des clichés MEB-FEG.	103
Figure III-19 : Figures de pôle EBSD de Ti500, Ti400 et Ti325, présentées dans le plan des échantillons.	104
Figure III-20 : Figures de pôle inverses des films de TiO ₂ dans la direction normale au substrat. a) Ti500, b) Ti400, c) Ti325.	105
Figure III-21 : Résultats des mesures de TKD. a-b) Figures de pole. c,e) Cartographies TKD selon la direction normale au substrat. d,f) Clichés MEB-FEG des mêmes zones.	107
Figure III-22 : Images MET de Ti325.	108
Figure III-23 : Images MET de Ti500.	108
Figure III-24 : Images MET de Ti500. Colonnes de TiO ₂ en forme de conifère dont les branches sont orientées a) vers le bas, b) vers le haut.	109
Figure III-25 : Images HRMET a) d'une colonne à morphologie de sapin, b) d'une colonne à morphologie de cyprès. Pour les deux, les plans cristallins identifiés sur les images sont représentés en dessous (i à v), dans la maille de l'anatase orientée correctement.	109
Figure III-26 : Images HRMET de Ti325, dont certains plans de surface sont identifiés.	111

Figure III-27 : a) Image MET de Ti325. b-c) Transformées de Fourier des zones encadrées sur l'image a).	111
Figure III-28 : a) Image MET de Ti500 reconstituée à partir de la superposition des 6 images relatives aux 6 zones du cliché de diffraction. b) Image HRMET correspondant à la zone dans le petit carré noir de (a). Le cliché de diffraction correspond à la zone dans le carré blanc. .	112
Figure III-29 : a-f) Cartographies de topographie AFM. g-l) Cartographies de déformation sous contrainte PFKNM.....	113
Figure III-30 a) Diagrammes d'occurrence de déformation des échantillons de TiO ₂ déposés aux différentes <i>Td</i> . b) Evolution de la rugosité des échantillons en fonction de <i>Td</i> d'après les mesures AFM, en regard des valeurs d'épaisseur de la couche de rugosité modélisée d'après les mesures d'ellipsométrie.	114
Figure III-31 : Courbes de courant en fonction de la tension de mesure de Ti325, entre les deux couples de contacts AC et BD correspondant au schéma. b) Représentation de ln(ρ) de Ti325 en fonction de 1/T.....	115
Figure III-32 : Représentation schématique de la conduction des charges dans les mesures latérales pour un film a) dense, b) colonnaire.	117
Figure III-33 : différence de potentiel en fonction de la différence de température des deux extrémités de Ti325-ter.....	118
Figure III-34 : Spectres SIE des films déposés à 450 °C, 375 °C et 325 °C, similaires à Ti450, Ti375 et Ti325 ; les mesures sont réalisées dans l'obscurité. L'insert montre un agrandissement.	119
Figure III-35 : a-f) Cartographies topographiques des échantillons déposés de 325 à 500 °C sur substrat Si dopé As. g-l) Cartographies de courant des mêmes échantillons sur les mêmes zones.	120
Figure III-36 : a-c) Cartographies de courant de Ti325, Ti375 et Ti400 ; les flèches indiquent les zones conductrices de différents courants. d-f) Diagrammes d'occurrence des mêmes échantillons, établis d'après les cartographies de courant. g-i) Représentations du courant en fonction de la tension pour chaque zone des 3 échantillons.	121
Figure III-37 : Pourcentage de surface conductrice et nombre de zones conductrices des échantillons de TiO ₂ déposés aux différentes <i>Td</i> sur substrat de Si dopé As.	122
Figure III-38 : Evolution des taux de photodégradation de l'acide stéarique par les films de TiO ₂ déposés sur substrat Si.	124
Figure III-39 Production cumulée d'H ₂ photocatalysée par les films de TiO ₂ déposés sur substrat de silice fondue. Les productions moyennes sont indiquées pour chaque échantillon.	125
Figure III-40 Production cumulée d'H ₂ de Ti325 (bleu foncé), Ti375 (vert) et Ti450 (orange). La lumière UV est alternativement allumée (On) et éteinte (Off).	126
Figure IV-1 : Spectres IRTF dans le domaine MIR des films de Co ₃ O ₄ épais (substrat Si) a) spectres réalisés en incidence normale, normalisés par l'épaisseur, b) spectres réalisés en incidence rasante, normalisés par rapport au pic le plus intense.....	132
Figure IV-2 : Spectres IRTF dans le domaine MIR-FIR des films de Co ₃ O ₄ épais (substrat Si) réalisés en incidence normale et normalisés par rapport au pic le plus intense.	133

Figure IV-3 : Spectres IRTF dans le domaine MIR des films de Co_3O_4 déposés à 400 °C, fin et très fin (substrat Si) réalisés en incidence normale.	134
Figure IV-4 : Spectres Raman normalisés des échantillons de Co_3O_4 (substrat de silice fondue) a) épais b) fins.	134
Figure IV-5 : Spectres Raman mesurés à pleine puissance de faisceau (en haut) et à faible puissance de faisceau, sur la même zone, après 10 min sans illumination (en bas). a) Co400TF, b) Co500TF.	135
Figure IV-6 : Spectres XPS généraux de surface des films épais de Co_3O_4	136
Figure IV-7 : Pourcentages atomiques de C, O, Co, Si en fonction de la durée d'abrasion et de la profondeur estimée de Co500E sur toute la profondeur du film.	136
Figure IV-8 : Spectre XPS étendu de Co500E après 40 s d'abrasion sous faisceau d' Ar^+	137
Figure IV-9 : Spectres haute résolution des surfaces de Co400E-bis et Co500E de a) O 1s, b) Co 2p.	138
Figure IV-10 : Spectres haute résolution des bandes de valence de Co500E et Co400E (spectres de surface).	138
Figure IV-11 : Diffractogrammes DRX des échantillons de Co_3O_4 épais (substrat Si dopé P), réalisés en mode TT et normalisés par rapport au pic le plus intense.	139
Figure IV-12 : Diffractogramme DRX des échantillons fins et très fins de Co_3O_4 déposés sur substrat SiO_2 , réalisés en mode rasant X° (pas de normalisation). Le diagramme en bâtons en bas de la figure à la référence JCPDS 00-009-0418 (poudre) du Co_3O_4	140
Figure IV-13 : Spectres des coefficients d'absorption α issus des mesures de spectroscopie UV-vis-NIR en transmission des échantillons de Co_3O_4 : a) épais, et b) fins.	141
Figure IV-14 : Représentation de T_{auc} montrant le seuil d'absorption de la première transition. a) Echantillons épais, b) échantillons fins.	142
Figure IV-15 : Représentation de T_{auc} montrant le seuil d'absorption de a-b) la 3e transition, c-d) la 4e transition.	143
Figure IV-16 : Spectres de réflexion diffuse et totale, et de transmission des échantillons de Co_3O_4 épais.	143
Figure IV-17 : Modèle multicouche établi d'après l'ajustement des mesures d'ellipsométrie des échantillons de Co_3O_4 épais et fins déposés sur substrat de Si.	144
Figure IV-18 : Modèle multicouche établi d'après l'ajustement des mesures d'ellipsométrie des échantillons de Co_3O_4 déposés sur substrat de SiO_2 fondue.	145
Figure IV-19 : Images MEB-FEG des échantillons de Co_3O_4 a-c) Echantillon épais Co500E, d-f) Echantillon épais Co400E, g-i) Echantillon très fin Co500TF, j-l) Echantillon très fin Co400TF. Première colonne : vue de surface, grandissement initial $\times 30000$; colonne centrale : vue de surface, grandissement initial $\times 30000$; colonne de droite : sections transverses inclinées de 25° , grandissement initial $\times 30000$	148
Figure IV-20 : Distance de corrélation (à gauche) et périodicité spatiale (à droite) des échantillons épais Co400E et Co500E et des échantillons très fins Co400TF et Co500TF, calculés par nanoTOPO_SEM TM	149

Figure IV-21 : Coefficient d'acuité (à gauche) et d'asymétrie (à droite) des échantillons épais Co400E et Co500E et des échantillons très fins Co400TF et Co500TF, calculés par nanoTOPO_SEM TM	149
Figure IV-22 : Transformée de Fourier des niveaux de gris des images MEB-FEG d'après nanoTOPO_SEM TM : a) Co500E, b) Co400TF.	150
Figure IV-23 : Topographie AFM de la surface des échantillons de Co ₃ O ₄ a-b) épais Co500E, c-d) épais Co400E, e-f) fin Co500F, g-h) fin Co400F. Chaque colonne présente des cartographies à la même échelle, 5 µm × 5 µm à gauche, 1 µm × 1 µm à droite.	152
Figure IV-24 : Rugosité Ra des échantillons de Co ₃ O ₄ , épais et fins, déterminée par AFM .	153
Figure IV-25 : Représentation de ln(ρ) en fonction de l'inverse de la température de mesure.	154
Figure IV-26 : Représentation de ln(ρ) en fonction de T ^{-1/4}	155
Figure IV-27 : : Résultats Colonne de gauche : cartographies de topographie AFM (en haut) et de courant C-AFM des mêmes zones (en bas). Colonne centrale : diagrammes d'occurrence de courant. Colonne de droite : courbe de courant en fonction du potentiel. De haut en bas : a-d) Co500E, e-h) Co400E, i-l) Co500F, m-p) Co400F.	157
Figure IV-28 : Schémas du modèle des conductions latérales et transverses des films Co400E et Co500E avec les clichés MEB-FEG correspondants.....	160
Figure IV-29 : Production cumulée d'H ₂ photocatalysé par Co500E, Co400E et Ti325 sous illumination UV-visible.	160
Figure V-1 : Trois architectures proposées dans ce chapitre.	165
Figure V-2 : Liste des films de Co ₃ O ₄ déposés dans les deux périodes, en monocouche ou dans les bicouches. Dans la période 1, le Co ₃ O ₄ déposé à 400 °C en couche épaisse est colonnaire, il ne l'est plus dans la période 2.	165
Figure V-3 : Spectres IRTF des hétérojonctions élaborées sur TiO ₂ colonnaire avec du Co ₃ O ₄ épais déposé à 400 et 500 °C, comparés aux spectres des monocouches correspondantes. a) Incidence normale, b) incidence oblique (Angle entre le faisceau et la normale aux échantillons : Co ₃ O ₄ : 60°, TiO ₂ : 70°, hétérojonctions :60°). Tous les spectres sont normalisés par le pic le plus intense.....	167
Figure V-4 : Spectres IRTF en incidence normale des hétérojonctions élaborées sur TiO ₂ colonnaire avec du Co ₃ O ₄ très fin déposé à 400 et 500 °C, comparés aux spectres de la monocouche de TiO ₂ et de Co400TF. Tous les spectres sont normalisés par le pic le plus intense.	168
Figure V-5 : Spectres IRTF des hétérojonctions élaborées sur TiO ₂ dense avec du Co ₃ O ₄ épais déposé à 400 et 500 °C, comparés aux spectres des monocouches correspondantes. a) Incidence normale, b) incidence oblique (Angle entre le faisceau et la normale aux échantillons : Co ₃ O ₄ : 60°, TiO ₂ : 70°, hétérojonctions :60°). Tous les spectres sont normalisés par le pic le plus intense.	169
Figure V-6 : Spectres Raman des hétérojonctions, a) Co ₃ O ₄ épais sur TiO ₂ colonnaire, substrat Si, b) Co ₃ O ₄ fin sur TiO ₂ colonnaire, substrat SiO ₂ , c) Co ₃ O ₄ épais sur TiO ₂ dense, substrat Si. Les spectres sont comparés à ceux des monocouches correspondantes. Tous les spectres sont normalisés par le pic le plus intense.	170

Figure V-7 : Spectres généraux XPS de surface des hétérojonctions élaborées à partir de TiO ₂ colonnaire et de Co ₃ O ₄ fin déposé à 400 et 500 °C sur SiO ₂	171
Figure V-8 : Spectres XPS haute résolution de surface des hétérojonctions élaborées à partir de TiO ₂ colonnaire et de Co ₃ O ₄ fin déposé à 400 et 500 °C sur SiO ₂ , a) Co 2p, b) Ti 2p, c) O 1s.	172
Figure V-9 : Diffractogrammes RX des hétérojonctions élaborées à partir de TiO ₂ colonnaire, avec : a) des films de Co ₃ O ₄ épais déposés à 400 et 500 °C, substrat Si, analyses en mode TT, b) des films de Co ₃ O ₄ fins déposés à 400 et 500 °C, substrat SiO ₂ , analyses en mode rasant. Les diffractogrammes des monocouches correspondantes sont rappelés. Tous les diffractogrammes sont normalisés.	173
Figure V-10 : Diffractogrammes RX des hétérojonctions élaborées à partir de TiO ₂ dense, avec des films de Co ₃ O ₄ épais déposés à 400 et 500 °C, substrat Si, analyses en mode TT. Les diffractogrammes des monocouches correspondantes sont rappelés.	174
Figure V-11 : Spectres d'absorbance, réalisés en transmission, du TiO ₂ colonnaire, du Co ₃ O ₄ épais et de l'hétérojonction correspondante. Pour la monocouche et pour l'hétérojonction, le Co ₃ O ₄ est déposé à a) 400 °C, b) 500 °C.....	174
Figure V-12 : Spectres d'absorbance, réalisés en transmission, du TiO ₂ colonnaire, du Co ₃ O ₄ très fin et de l'hétérojonction correspondante. Pour la monocouche et pour l'hétérojonction, le Co ₃ O ₄ est déposé à a) 400 °C, b) 500 °C.....	175
Figure V-13 : Architectures modélisées d'après les mesures d'ellipsométrie des hétérojonctions avec Co ₃ O ₄ 400 et 500 °C épais, fins et très fins a) sur TiO ₂ colonnaire, b) sur TiO ₂ dense (substrat SiP).	176
Figure V-14 : Clichés MEB-FEG des hétérojonctions avec Co ₃ O ₄ 400 et 500 °C épais sur TiO ₂ colonnaire, comparées à leur monocouche de Co ₃ O ₄ correspondante. a) Co400E, b-d) Co400E/Ti450, e) Co500E, f-h) Co500E/Ti450.	177
Figure V-15 : Clichés MEB-FEG des hétérojonctions avec Co ₃ O ₄ 400 et 500 °C très fin sur TiO ₂ colonnaire, comparées à leurs monocouches correspondantes. a) Co400TF, b) Ti450, c-e) Co400TF/Ti450, f) Co500TF, g-i) Co500TF/Ti450. Les clichés de la même colonne sont au même grandissement.	179
Figure V-16 : Clichés MEB-FEG des hétérojonctions avec Co ₃ O ₄ 400 et 500 °C épais sur TiO ₂ dense, comparées à leur monocouche de Co ₃ O ₄ correspondante. a) Co400E, b-d) Co400E/Ti325, e) Co500E, h) Co500E/Ti325. Les clichés de la même colonne sont au même grandissement.....	180
Figure V-17 : Cartographies AFM des hétérojonctions avec Co ₃ O ₄ 400 et 500 °C fin et très fin sur TiO ₂ colonnaire. a,b) Co400F/Ti450, c,d) Co400TF/Ti450, e,f) Co500F/Ti450, g,h) Co500TF/Ti450.	181
Figure V-18 Rugosité des hétérojonctions avec Co ₃ O ₄ 400 et 500 °C fins et très fins sur TiO ₂ colonnaire, substrat SiP.	181
Figure V-19 : Analyse EDX (MET) de Co500TF/Ti450. a) Cliché MET. Cartographie EDX du b) Co, c) Ti.	182
Figure V-20 : Clichés de Co500TF/Ti450. a) Cliché MET. b-c) Clichés HRMET de Co500TF/Ti450.	182

Figure V-21 : Clichés HRMET de Co500TF/Ti450. a) Zone de la Figure V-20b, b) Zone de la Figure V-20c.	183
Figure V-22 : Cliché ARM de Co500TF/Ti450. La zone est la même que celle de la Figure V-21b.	183
Figure V-23 : ARM EDX Co500TF/Ti450 a) Même zone que la Figure V-22, b) autre zone.	184
Figure V-24 : Densité de courant des bicouches de Co ₃ O ₄ fin sur TiO ₂ colonnaire mesuré dans la direction normale aux échantillons.	185
Figure V-25 : Productions cumulées d’H ₂ produit par photocatalyse par les hétérojonctions à couche épaisse de Co ₃ O ₄ sur a) TiO ₂ colonnaire Co500E/Ti450 et Co400E/Ti450, comparées à Ti450, b) TiO ₂ dense Co500E/Ti325 et Co400E/Ti325, comparées à Ti325.	186
Figure V-26 : a) Productions cumulées d’H ₂ photocatalysées par les hétérojonctions à couche très fine de Co ₃ O ₄ sur TiO ₂ colonnaire, Co500TF/Ti450 et Co400TF/Ti450, comparées à la production de la même couche de TiO ₂ seule : Ti450. b) Agrandissement de la figure a). ...	187
Figure V-27 : Images MEB-FEG après photocatalyse de a-e) Co400TF/Ti450, f-j) Co500TF/Ti500.	190
Figure V-28 : Comparatif des diffractogrammes RX des hétérojonctions élaborées à partir de TiO ₂ colonnaire, avant et après la photocatalyse. a) Co400TF/Ti450, b) Co500TF/Ti450. Substrat SiO ₂ , analyses en mode rasant. Le diagramme en bâtons en bas de la figure correspond aux références JCPDS poudres de l’anatase (99-100-9704) et du Co ₃ O ₄ (00-009-0418).	191
Figure V-29 : Spectres Raman des hétérojonctions avant et après photocatalyse (PC). a) Co400TF/Ti450, b) Co500TF/Ti450. Tous les spectres sont normalisés.	192
Figure V-30 : Rapport Ti/Co d’après les quantification des spectres XPS de surface de Co400TF/Ti450 et Co500TF/Ti450, avant et après la photocatalyse (PC).	193
Figure V-31 : Spectres XPS du Ti 2p haute résolution de surface de Co400TF/Ti450 et Co500TF/Ti450, a) avant la photocatalyse, b) après la photocatalyse.	194
Figure V-32 : Spectres XPS du Co 2p haute résolution de surface de Co400TF/Ti450 et Co500TF/Ti450, a) avant la photocatalyse, b) après la photocatalyse.	194
Figure V-33 : Spectres XPS du O 1s haute résolution de surface de Co400TF/Ti450 et Co500TF/Ti450 a) avant la photocatalyse, b) après la photocatalyse.	195
Figure V-34 : Spectres XPS de valence de surface des hétérojonctions aux couches minces de Co ₃ O ₄ sur TiO ₂ colonnaire, avant et après photocatalyse, comparées aux monocouches de Co ₃ O ₄ et TiO ₂	196
Figure V-35 : Proposition de structures de bandes sous illumination UV-visible de a) TiO ₂ colonnaire, b) TiO ₂ dense, c) Co ₃ O ₄ épais, d) Co ₃ O ₄ épais sur TiO ₂ colonnaire.	197
Figure V-36 : a) Déconnection de la section des réservoirs b) Vapbox avec son bypass ouvert.	209
Figure V-37 : Fiches JCPDS. a) Anatase et rutile. b) Co ₃ O ₄ et CoO.	210
Figure V-38 : Spectres SIE des bicouches Co400F/Ti450 et Co500F/Ti450, comparés au spectre de la monocouche Ti450. Les mesures sont réalisées dans le noir. Les valeurs de résistance au transfert de charge sont également indiquées.	210

Figure V-39 : Mesures de densité de courant réalisées sous UV sur Co400F/Ti450 et Co500F/Ti450, comparées aux mesures de Ti450 seul. a) Mesures en fonction du temps sans imposer de tension. b) Voltamétrie linéaire.211

Liste des tableaux

Tableau 1 : Résistivité de différents TiO ₂ de la littérature.	38
Tableau 2 : Transition optiques du Co ₃ O ₄ , déterminées d'après la déconvolution du spectre du coefficient d'absorbance [137].	44
Tableau 3 : Valeurs de résistivité de différents films de la littérature.	46
Tableau 4 : Caractéristiques du TTIP (issues de la fiche de données de sécurité Sigma-Aldrich).	48
Tableau 5 : Récapitulatif des dépôts de TiO ₂	60
Tableau 6 : Récapitulatif des dépôts de Co ₃ O ₄	61
Tableau 7 : Bandes de vibration IR du TiO ₂ anatase et rutile.	63
Tableau 8 : Bandes de vibration IR du Co ₃ O ₄	63
Tableau 9 : Modes de vibration de l'anatase, du rutile et du Co ₃ O ₄	64
Tableau 10 : Principaux pics XPS du TiO ₂ et du Co ₃ O ₄	68
Tableau 11 : Récapitulatif des échantillons principaux de TiO ₂ déposés à différentes <i>Td</i> , en adaptant la durée du dépôt.	86
Tableau 12 : Données relative aux épaisseurs des différents films de TiO ₂ , issues de la modélisation des spectres ellipsométriques, d'après le modèle en deux couches	98
Tableau 13 : Résistivité des 3 échantillons des plus basses <i>Td</i> obtenue par la mesure 4 points en géométrie Van der Pauw (mesures latérales) ; la nature des contacts est indiquée.	116
Tableau 14 : Comparaison des courants moyens sur une surface de 2μm×0,5μm ² pour une tension de -3V avec les épaisseurs déterminées par ellipsométrie.	122
Tableau 15 : Récapitulatif des propriétés électriques des films de TiO ₂	123
Tableau 16 : Echantillons de Co ₃ O ₄ de différentes épaisseurs et déposés à différentes <i>Td</i> . Les épaisseurs sont obtenues d'après les mesures d'ellipsométrie sur les films déposés sur silice fondue.	131
Tableau 17 : Valeurs de résistivité et leur marge d'erreur des échantillons de Co ₃ O ₄ déposés sur SiO ₂ , d'après les mesures 4-points en géométrie Van der Pauw (mesures latérales), ainsi que les épaisseurs des films.	155
Tableau 18 : Valeurs de résistivité (ρ), concentration ([porteurs]) et mobilité (μ) des porteurs de charges des échantillons épais déposés à 400 et 500 °C.	156
Tableau 19 : Courant moyen C-AFM des échantillons de Co ₃ O ₄ sous tension positive.	158
Tableau 20 : Récapitulatif des résultats à l'échelle macroscopique et nanoscopique.	159
Tableau 21 : Récapitulatif des hétérojonctions du chapitre 5, avec les conditions de dépôt de chaque couche.	166
Tableau 22 : Proportions des éléments des hétérojonctions à couches fines de Co ₃ O ₄ déterminées d'après les spectres XPS haute résolution.	171

Tableau 23 : Récapitulatif des productions d'H₂ totales et moyennes des hétérojonctions et des monocouches correspondantes.....189

Introduction générale

Par rapport à l'ère préindustrielle, la température mondiale globale a augmenté de $1 \pm 0,2$ °C, en grande partie à cause des émissions de gaz à effet de serre (GES) issues des activités humaines. Cette augmentation pourrait atteindre 1,5 °C dès 2030. S'ajoutent à cela des écarts de température de plus en plus importants, et un réchauffement accéléré des zones arctiques, avec pour conséquence une vitesse accrue de la fonte des glaces de ces régions, et notamment du pergélisol. Ce dernier retient dans ses glaces 1 700 milliards de tonnes de carbone d'origine végétale, qui sont libérées sous forme des GES CO_2 et CH_4 dans l'atmosphère au fur et à mesure de sa fonte. Le dégel du pergélisol crée ainsi une boucle de rétroaction, car il entraîne des phénomènes qui accélèrent sa propre fonte. Il est donc urgent de diminuer les émissions de GES issues des activités humaines pour limiter le réchauffement climatique global. Les énergies renouvelables ou vertes offrent une alternative aux énergies fossiles, grandes productrices de GES. Parmi ces solutions, le dihydrogène (H_2) peut être utilisé dans la pile à combustible, système mobile qui peut être intégré dans des moyens de transport, par exemple, pour produire de l'électricité. L' H_2 peut aussi être brûlé pour produire de la chaleur. Dans les deux cas, le seul sous-produit issu de son utilisation est l'eau. Cependant, plus de 94% de la production d' H_2 utilise des réactifs carbonés, produisant donc des GES. La photolyse de l'eau permet la production verte d' H_2 .

Cette réaction peut être assistée par un photocatalyseur de type semi-conducteur (SC) qui, en absorbant un rayonnement lumineux, permet l'excitation d'électrons de la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC) ce qui génère des paires électron-trou. Les trous permettent l'oxydation de l'eau et les électrons la réduction des protons. Le TiO_2 anatase est un SC de type n qui absorbe les rayonnements UV dont la longueur d'onde est inférieure à 387 nm, et qui possède de très bonnes propriétés photocatalytiques. Pour améliorer ses performances, différentes voies ont été explorées, telles que le dopage, l'ajout de nanoparticules de métaux précieux, ou l'ajout d'un cocatalyseur SC de type p. Ce dernier cas permet de former une hétérojonction p-n. Dans un tel matériau, un alignement favorable des bandes d'énergie peut améliorer la séparation des charges photogénérés. Les électrons migrent dans le SC de type n, et les trous dans le SC de type p. Cela permet de ralentir la recombinaison des charges qui diminue le rendement de la dissociation photocatalytique de l'eau. La littérature fait état de quelques publications dans lesquelles le Co_3O_4 , SC de type p est utilisé en tant que cocatalyseur. Ce matériau présente, de plus, l'avantage d'absorber la lumière visible, ce qui élargirait la gamme spectrale d'absorption. Les résultats sont cependant contrastés, et le nombre de travaux est encore peu élevé, ce qui engage à poursuivre l'étude d'hétérojonctions p-n $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ pour la dissociation photocatalytique de l'eau, projet à l'origine de cette thèse.

Dans cette thèse, les productions d' H_2 de plusieurs architectures d'hétérojonctions p-n $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ en couche mince sont étudiées. Le procédé de dépôt chimique en phase vapeur à partir de précurseurs organométalliques (MOCVD) est utilisé afin de varier la morphologie, et les propriétés de manière plus générale, de la couche de TiO_2 (environ 360 nm d'épaisseur). La modification de la température de dépôt (T_d) entre 325 et 500 °C permet de modifier la

morphologie, de dense à colonnaire. Les dépôts MOCVD du Co_3O_4 permettent d'obtenir des films conformes, et des épaisseurs de deux ordres de grandeur sont étudiées : ~ 100 nm et ~ 30 nm.

Les hétérojonctions sont caractérisées, d'une part, par une analyse des phases cristallines, de la morphologie et des propriétés optiques et électriques. D'autre part, la production d' H_2 photocatalysée par les hétérojonctions est étudiée en regard des propriétés des films de TiO_2 et de Co_3O_4 , analysées individuellement. Le premier objectif est de comparer les productions des hétérojonctions aux productions d' H_2 du TiO_2 et du Co_3O_4 seuls. Le second objectif est la caractérisation des propriétés optiques et électriques de chacun des deux oxydes, caractérisation qui est plus fiable et complète quand elle est réalisée sur les monocouches.

Le chapitre 1 est une étude bibliographique, qui situe le contexte de ce projet, et présente la dissociation photocatalytique de l'eau et le fonctionnement du SC dans cette réaction. Puis, le choix du TiO_2 et de son amélioration par l'ajout du Co_3O_4 est expliqué. Les caractéristiques électriques et optiques de chacun des deux oxydes sont explicitées en détail. Enfin, la dernière partie concerne la méthode de dépôt MOCVD, de manière générale et celles mises en œuvre pour déposer le TiO_2 et le Co_3O_4 .

Le chapitre 2 décrit le dispositif expérimental utilisé pour les dépôts de TiO_2 et de Co_3O_4 , avec leurs particularités respectives. Puis, ce sont les méthodes utilisées pour caractériser les films, qui sont détaillées. Les techniques de spectroscopie sont décrites en premier, ainsi que la diffraction des rayons X (DRX), puis les méthodes de microscopie sont détaillées, suivies des méthodes de caractérisation des propriétés électriques, pour finir par l'évaluation des propriétés photocatalytiques. Les résultats des chapitres 3 et 4 sont organisés dans cet ordre également.

Le chapitre 3 porte sur les films de TiO_2 . La phase cristalline est révélée par DRX et par certaines mesures de spectroscopie. La composition des films est analysée par spectroscopie photoélectronique X (XPS). L'étude des propriétés optiques est ensuite présentée. La morphologie variée des films, de dense à colonnaire, est extensivement étudiée grâce à des techniques d'imagerie, complétées par des analyses ellipsométriques, pour l'évaluation de la porosité. La texture est révélée par une étude de diffraction des électrons rétrodiffusés, en lien avec des résultats de microscopie électronique en transmission à haute résolution (HRMET). Puis les propriétés électriques sont présentées, et pour finir, les résultats photocatalytiques. Ces résultats sont complétés par une étude du photocourant réalisée par électrochimie.

Le chapitre 4 concerne les films de Co_3O_4 , qui sont notamment étudiés en fonction de l'épaisseur. Comme pour le TiO_2 , une étude de la phase cristalline et de la composition est présentée, suivie de la caractérisation des propriétés optiques. Puis, les analyses MEB-FEG révèlent la morphologie des films. Ensuite, les propriétés électriques sont détaillées, et pour finir la production d' H_2 de ces films est présentée.

Enfin, le chapitre 5 porte sur les hétérojonctions à différentes architectures. Tout d'abord, les résultats des analyses dédiées à la détermination de la phase cristalline sont présentés, suivis des caractérisations des propriétés optiques, de l'étude de la morphologie puis des mesures électriques. Ensuite, les productions d' H_2 des différentes architectures d'hétérojonctions sont

détaillées. Une étude de certaines hétérojonctions après la production d'H₂ est finalement présentée.

Des techniques de caractérisation très variées sont utilisées dans cette thèse. Pour parvenir à cette diversité, ce projet s'est agrandi autour de 6 chercheurs de 4 laboratoires extérieurs :

- le Dr Christina Villeneuve-Faure, Maître de conférences au Laboratoire Plasma et Conversion d'Énergie (LAPLACE), Toulouse, pour les analyses AFM et conductive AFM ;
- le Dr Nathalie Prud'homme, Maître de conférences à l'Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay (ICMMO), Paris-Sud, Orsay, pour les mesures des propriétés électriques « sèches » à l'échelle macroscopique ;
- le Dr Jérémy Cure, en contrat post-doctoral au Laboratoire d'Analyse et d'Architecture des Systèmes (LAAS), Toulouse, pour les mesures de production d'H₂ par photolyse de l'eau ;
- le Dr Vincent Rouessac, Chargé de recherche à l'IEM, Montpellier, pour les mesures de porosimétrie ellipsométrique ;
- le Dr Stéphanie Roualdes, Maître de conférences à l'Institut Européen des Membranes (IEM), Montpellier, pour les mesures électrochimiques.

Ce consortium, au-delà des spécialités de chacun, a permis d'enrichir les pistes de réflexion tout au long des trois années de thèse.

Ce projet a été supporté financièrement par le Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche, et par des financements Toulouse Tech Inter'Labs et Carnot.

I. Chapitre 1 – Etat de l’art

Ce chapitre bibliographique décrit le principe de la dissociation photocatalytique de l’eau, assistée par un semi-conducteur, qui permet la production verte d’H₂, dans un contexte de réchauffement climatique où les énergies renouvelables sont essentielles. Les raisons du choix du TiO₂ anatase sont détaillées dans ce chapitre, ainsi que celles du choix du cocatalyseur, le Co₃O₄, pour former l’hétérojonction Co₃O₄/TiO₂. Les propriétés de ces deux oxydes sont décrites, ainsi que les méthodes de dépôt MOCVD.

I.1 Contexte : l'hydrogène comme source d'énergie renouvelable

I.1.1 Besoin d'énergies renouvelables

Selon le rapport du Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat (GIEC) de 2018, depuis le début de l'ère industrielle, l'activité humaine a causé une augmentation de la température moyenne globale de $1 \pm 0,2$ °C [1]. Si la production de gaz à effet de serre (GES) reste constante, le réchauffement climatique global pourrait atteindre 1,5 °C dès 2030. Une telle augmentation est suffisante notamment pour augmenter la fréquence des événements climatiques extrêmes, tels que les sécheresses ou les pluies torrentielles, et pour continuer à augmenter le niveau des océans et altérer la biodiversité.

De plus, le réchauffement climatique favorise le dégel progressif du pergélisol¹ [2]. Ce dégel et la décomposition qui en résulte libère progressivement autant de GES dans l'atmosphère. La quantité de gaz carbonés emprisonnés dans le pergélisol est estimée à $1,7 \cdot 10^{12}$ tonnes [3]. Cela aura pour conséquence d'accélérer davantage le réchauffement climatique et ses cataclysmes inhérents, et dans une boucle de rétroaction, le dégel du pergélisol lui-même. Si rien n'est fait, l'augmentation de la température globale finira par atteindre 2 °C, avec des conséquences encore plus lourdes, augmentant le nombre des modifications environnementales irréversibles.

Il est donc urgent de limiter la production des GES, dont les principaux constituants sont les espèces CO₂, CH₄, N₂O et O₃. La COP24 (Conférence of Parties) qui s'est tenue du 2 au 14 décembre 2018, prévoit, à l'instar des accords de Paris de 2016, de limiter le réchauffement global à moins de 2 °C par rapport à l'époque préindustrielle, ce qui nécessite d'atteindre un bilan carbone neutre d'ici 2050 [4].

Pour diminuer la quantité de GES rejetés dans l'atmosphère, nous pouvons agir en réduisant l'utilisation des énergies fossiles, comme le pétrole, le charbon et le gaz naturel, ressources qui de surcroît sont limitées. L'utilisation de l'essence ou du gazole est responsable par exemple de 38% des émissions de CO₂ en France [5]. Pour cela, depuis plusieurs décennies, des solutions de production d'énergies renouvelables se développent.

Parmi ces solutions, l'utilisation du dihydrogène H₂ comme vecteur d'énergie verte représente une alternative dont le stockage, même s'il est sensible, reste bien plus aisé que celui de l'électricité [6]. Le dihydrogène peut être utilisé comme carburant dans une pile à combustible pour la production d'électricité [7]. Il peut aussi être brûlé pour générer de la chaleur [8]. Dans les deux cas, l'eau est le seul déchet produit lors de la réaction [7]. Ces deux voies présentent l'avantage de pouvoir utiliser des circuits existants. En effet, selon Devezeaux de Lavergne, concernant la voie combustible, il est possible d'introduire dans le gaz de ville une proportion d'H₂ allant jusqu'à 10%, diminuant ainsi la quantité de GES produite [9]. Pour ce qui est de l'électricité produite par la pile à combustible, elle pourra être utilisée dans tous les appareils électriques que nous utilisons actuellement. De plus, grâce à la pile à combustible intégrée, le

¹ C'est sous cette appellation que l'on trouve les zones des régions arctiques qui sont gelées en profondeur toute l'année, et qui renferment une grande quantité de matières organiques [271].

remplacement des véhicules classiques par des véhicules fonctionnant entièrement à l'hydrogène est amorcé, que ce soit pour les trains, les bus, les voitures ou les bateaux [10–12]. En effet, cette alternative présente pour les véhicules l'intérêt d'un recharge rapide et d'une meilleure autonomie par rapport aux véhicules électriques classiques. A titre d'exemple, la Toyota Mirai est déjà commercialisée dans plusieurs pays d'Europe. Ce véhicule équipé d'une pile à combustible possède une autonomie de plus de 550 km [13].

Le secteur du transport est loin d'être le plus gros consommateur d'H₂. La Figure I-1 montre la répartition des secteurs qui consomment le plus d'H₂, dans le monde [8]. L'industrie chimique est le premier secteur, qui consomme de l'H₂ pour la production d'ammoniac (51%). Ce secteur est suivi de très près par l'industrie pétrochimique (46%) qui l'utilise pour le raffinage du pétrole. La consommation mondiale d'H₂ a atteint 74 millions de tonnes en 2018 [14].

La Figure I-2 montre la répartition des différentes méthodes dans la production mondiale d'H₂ [8]. La production d'H₂ par vaporeformage du méthane représente 48% de la production mondiale.

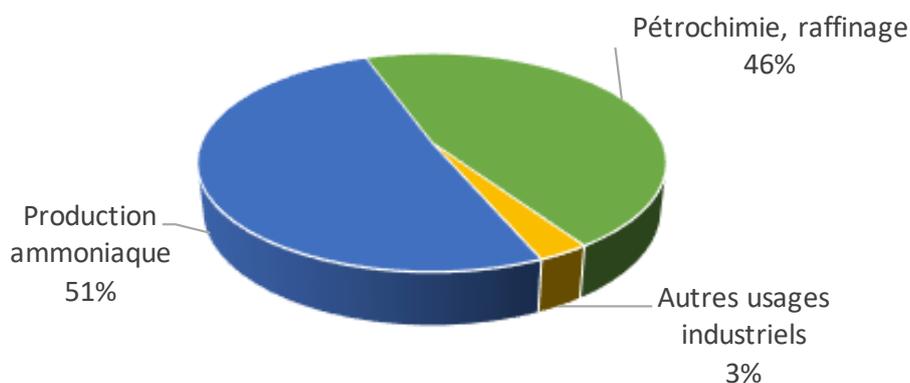


Figure I-1 : Répartition de la consommation d'H₂ dans le monde [8].

Cette réaction suit les étapes réactionnelles suivantes [15] :



L'oxydation partielle des hydrocarbures (30%) et la gazéification du charbon (18%) suivent des chemins réactionnels similaires, qui produisent également du CO₂ [6]. 96 % de l'H₂ produit dans le monde est donc issu de méthodes émettant forcément des GES. C'est également le cas à l'échelle de la France, où la production d'H₂ par ces différentes méthodes génère 11,5 millions de tonnes de CO₂ par an [16]. Parmi les méthodes présentées sur la Figure I-2, seule l'électrolyse (4% de la production) est une méthode de production basée sur une réaction qui ne génère potentiellement pas de GES, à condition que l'électricité utilisée dans le processus soit elle-même issue d'un procédé vert. Le principe de l'électrolyse est expliqué dans la section I.1.2.1. D'après le plan de déploiement de l'hydrogène pour la transition énergétique présenté

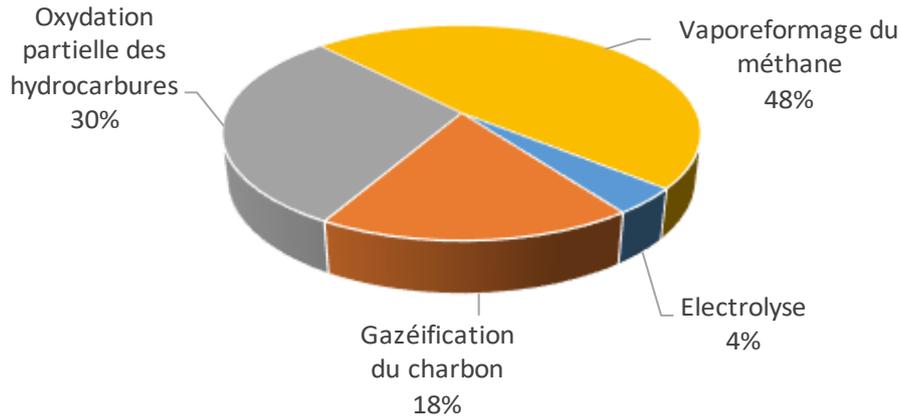


Figure I-2 Répartition de la production mondiale d'H₂.

le 1er juin 2018 par le ministre français de la transition écologique d'alors, d'ici 2023, la part de la production verte devrait augmenter à 10%, et à au moins 20% d'ici 2028 [16].

I.1.2 Production d'H₂ par hydrolyse de l'eau

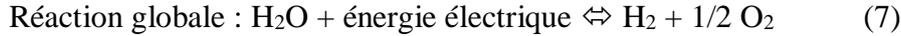
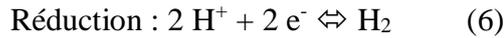
L'hydrolyse de l'eau consiste à séparer les éléments H et O de l'eau, selon l'équation 4 :



Cette réaction, dans des conditions de température et de pression standards, présente une énergie libre de Gibbs $\Delta G^0 = 237 \text{ kJ.mol}^{-1}$ [17]. L'hydrolyse de l'eau présente l'avantage de ne générer, outre l'H₂, que de l'O₂. Cette réaction peut être activée par la chaleur (craquage de l'eau), ce qui nécessite des températures de l'ordre de 850 °C [18]. D'autres voies de production utilisent l'électricité comme source d'énergie pour dissocier les éléments (électrolyse), ou l'énergie lumineuse (photolyse). Ces deux méthodes sont présentées dans les sections suivantes.

I.1.2.1 Electrolyse

L'électrolyse de l'eau a été réalisée pour la première fois en 1789 par Van Troostwijk et Deiman [19]. La dissociation de l'eau est réalisée grâce à un courant électrique, en présence d'un électrolyte (généralement un acide ou une base) qui rend le milieu conducteur. La cellule élémentaire dans laquelle a lieu la réaction se compose d'un récipient, rempli de l'électrolyte, dans lequel sont plongées deux électrodes reliées par un circuit électrique : l'anode et la cathode. La différence de potentiel entre l'anode et la cathode fournit l'énergie nécessaire pour surpasser les 1,23 V nécessaires à l'électrolyse à 25 °C, qui correspondent à l'énergie libre de Gibbs $\Delta G^0 = 237 \text{ kJ.mol}^{-1}$ [17]. L'anode, en milieu acide ou neutre, régite la réaction d'oxydation de l'eau (Equation 5), qui génère les protons tandis que les électrons sont transmis à la cathode par le circuit électrique extérieur pour la réaction de réduction des protons (Equation 6) [20]. La somme de ces deux demi-équations résulte en l'équation 7.



L'électrolyse peut être alimentée en électricité par des sources d'énergie verte, telles que le photovoltaïque [21]. C'est le cas de l'installation modèle de Myrte, en Corse, qui couvre une superficie de 3700 m² [22].

I.1.2.2 Dissociation photocatalytique de l'eau

Dans la dissociation photocatalytique de l'eau, l'utilisation d'un semi-conducteur (SC) est nécessaire. Un SC est un matériau dont la structure énergétique se compose d'une bande de valence (BV), remplie d'électrons à 0K, et d'une bande de conduction (BC), vide d'électrons à 0K. Cette structure est représentée sur la Figure I-3. La densité des états varie en fonction de l'énergie. L'axe de l'énergie est représenté en eV dans le vide absolu. Le niveau de Fermi est défini au milieu des deux bandes. La structure de bande est schématisée à droite de la Figure I-3. C'est la représentation usuelle, qui sera reprise dans le reste du manuscrit. Une bande interdite énergétique sépare les deux bandes, appelée le band-gap.

Quand un rayonnement lumineux d'énergie au moins égale à celle du band-gap illumine le matériau, des électrons de la BV excités peuvent accéder à la BC, laissant une charge positive dans la BV, un trou. C'est ce qui est représenté sur la Figure I-4. La paire électron-trou est appelée exciton dans le cas de matériau à forte interaction électron/trou. Dans la dissociation photocatalytique de l'eau, l'exciton participe aux réactions d'oxydo-réduction : l'électron pour la réaction de réduction, et le trou pour la réaction d'oxydation. L'énergie solaire absorbée par le SC permet ainsi de franchir la barrière énergétique de la réaction de dissociation de l'eau.

La réaction globale peut s'écrire :

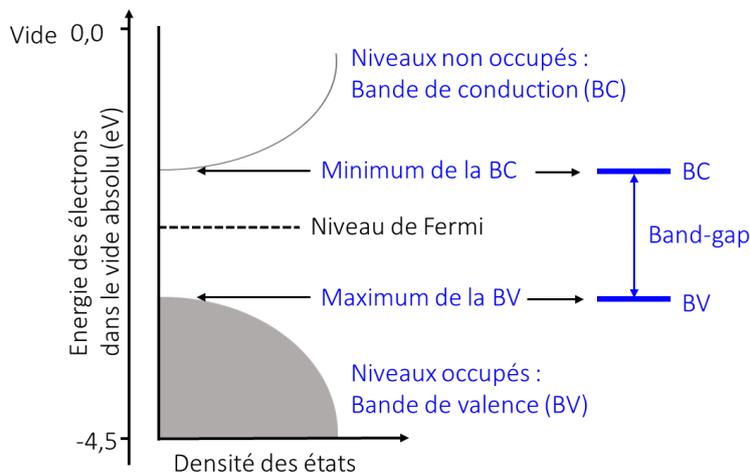
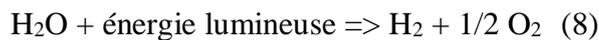


Figure I-3 : Structure de bande d'un semi-conducteur.

Le niveau d'énergie des BV et BC du SC est crucial pour la photolyse de l'eau. La Figure I-4 montre comment doivent être positionnées la BV et la BC par rapport aux potentiels d'oxydo-réduction des couples de l'eau [22]. La BV doit être située à un potentiel plus positif que le potentiel d'oxydo-réduction $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$, 0,82 V vs NHE (électrode normale à hydrogène), *i.e.* en-dessous pour permettre le transfert de charge pour l'oxydation de l'eau. La BC doit être située à un potentiel plus négatif que le potentiel d'oxydo-réduction H^+/H_2 , -0,41 V vs NHE, *i.e.* au-dessus [23,24]. Plus la BC est haute par rapport au potentiel d'oxydo-réduction H^+/H_2 et plus la BV est basse par rapport au potentiel d'oxydo-réduction $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$, plus la réaction est favorable, notamment car il existerait des phénomènes de pertes liées aux transferts des charges à l'interface entre le photocatalyseur et la solution [25].

Les valeurs des potentiels exprimés vs NHE correspondent aux valeurs mesurées dans un dispositif où l'électrode de référence est une électrode normale à hydrogène. Les valeurs peuvent être exprimées en V ou en eV, et les valeurs de potentiel de la Figure I-4 sont valables à pH 7 [26–29].

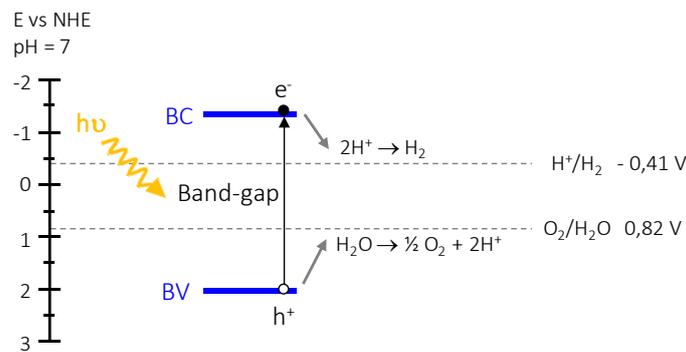


Figure I-4 : Positionnement des BV et BC nécessaire pour permettre les réactions d'oxydo-réduction de la photolyse de l'eau (pH 7).

La Figure I-5 montre le positionnement des BV et des BC de différents semi-conducteurs par rapport aux couples d'oxydo-réduction de l'eau [30]. Cette figure montre à gauche l'échelle de potentiel vs NHE (E_{NHE}), et à droite, la correspondance avec l'échelle de potentiel des bandes d'énergie dans le vide. (E_{VAC}). Même si des dispositifs plus complexes existent, avec plusieurs compartiments par exemple [31], la cellule la plus simple pour la réaction de dissociation photocatalytique de l'eau est un compartiment unique contenant le photocatalyseur. Une étape ultérieure de séparation des gaz par tamis moléculaire est alors nécessaire [32].

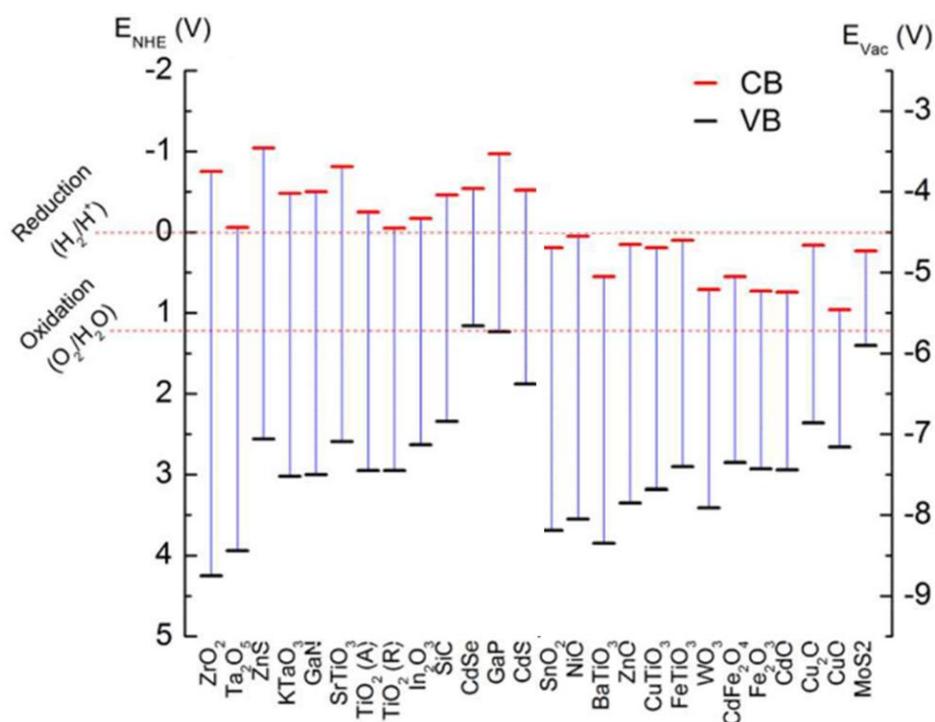


Figure I-5 : Position des BV et BC de différents SC par rapport au potentiel d'oxydo-réduction des couples de l'eau (pH 0). (reproduit d'après Babu *et al.* [30]).

Dans la dissociation photocatalytique de l'eau, il est essentiel de limiter les recombinaisons de charges qui diminuent le rendement. Les causes de recombinaison peuvent être les défauts dans la structure cristalline, comme les joints de grain ou le caractère amorphe [33].

L'expérience de photocatalyse est généralement conduite dans un réacteur qui peut être fermé, dans lequel un prélèvement gazeux est fait et analysé par chromatographie en phase gazeuse (GC) pour le suivi de la production de gaz [34–37]. La pression dans le réacteur varie en fonction des travaux. Une pression inférieure à la pression atmosphérique favorise la formation des molécules gazeuses et leur évacuation de la phase liquide. A l'inverse, une pression supérieure à la pression atmosphérique affecte le rendement photocatalytique, puisque les gaz qui s'échappent moins facilement de la phase liquide, d'une part ne rentrent pas dans le volume gazeux mesuré, et d'autre part peuvent se recombiner en formant de l'eau [26,38].

Pour limiter la recombinaison des gaz produits H_2 et O_2 dans la solution, un agent sacrificiel, dont le potentiel d'oxydation est plus faible que celui de l'eau, est fréquemment utilisé. La photo-décomposition de l'agent sacrificiel produit des espèces qui sont moins réactives vis-à-vis d' H_2 que ne l'est O_2 , ce qui évite donc la recombinaison de ces deux derniers [31,39–41]. L'eau est réduite et le composé organique est oxydé [39]. Le rendement de production d' H_2 varie en fonction de l'agent sacrificiel. Chen *et al.* ont conduit la même expérience de dissociation photocatalytique de l'eau avec 4 agents sacrificiels différents : glycérol, éthylène glycol, méthanol et éthanol [42], qui montrent des photo-productions de la plus importante à la moins importante. Ces différences sont attribuées notamment aux potentiels d'oxydation [42,43]. Les agents sacrificiels les plus courant sont les alcools, en particulier le méthanol, et plus rarement, l'éthanol. Leur potentiel d'oxydation est de 0,016 et 0,084 V, respectivement [42].

Dans la littérature, les sources lumineuses sont variées [38]. Elles peuvent être monochromatiques ou polychromatiques. Dans ce dernier cas, elles peuvent être équipées de filtres pour faire varier la gamme spectrale et le flux lumineux [38]. Enfin, le photocatalyseur peut être sous forme de poudre, ou de film. Dans le premier cas, la production est normalisée par la masse, tandis que dans le second cas, elle est normalisée par la surface. Pour pouvoir comparer les deux, il faut disposer des valeurs de surface spécifique. La cellule de dissociation photocatalytique de l'eau est donc le siège d'une réaction dont le rendement dépend de l'activité intrinsèque du photocatalyseur, mais également du dispositif lui-même. La production d' H_2 varie en fonction de la pression du réacteur, la température, l'agent sacrificiel (le cas échéant), la proportion de ce dernier dans l'eau, et la source lumineuse (gamme spectrale et puissance). Il est donc difficile de comparer les quantités d' H_2 photogénérés dans des dispositifs différents.

I.1.2.3 Dissociation électro-photocatalytique de l'eau

L'électro-photocatalyse combine le fonctionnement de l'électrolyse et de la dissociation photocatalytique de l'eau. Comme pour l'électrolyse, une anode est le siège de l'oxydation et une cathode est le siège de la réduction. La similarité avec la photolyse de l'eau réside dans l'utilisation de SC comme photoanode et/ou comme photocathode. La cellule photo-électrochimique (CPE) est le siège de cette réaction. L'électrode équipée d'un SC est le siège d'une absorption lumineuse générant des excitons. A la différence de la photolyse, les charges de l'exciton vont cette fois pouvoir quitter le SC et circuler à travers le circuit externe.

Il existe trois possibilités concernant l'utilisation du ou des SC. Dans le premier cas, les deux électrodes sont des SC. Dans le second cas, seule la cathode est constituée d'un SC. Dans le troisième cas, seule l'anode est constituée d'un SC. L'étape limitante étant la réaction d'oxydation, la dernière possibilité est la plus étudiée [44]. Le processus dans ce cas de figure est représenté sur la Figure I-6. L'illumination de la photoanode génère des excitons. Les trous migrent à la surface du SC, en contact avec l'électrolyte, donnant lieu à l'oxydation de l'eau, tandis que les électrons migrent jusqu'à la cathode. A l'interface avec l'électrolyte, ils réduisent les protons.

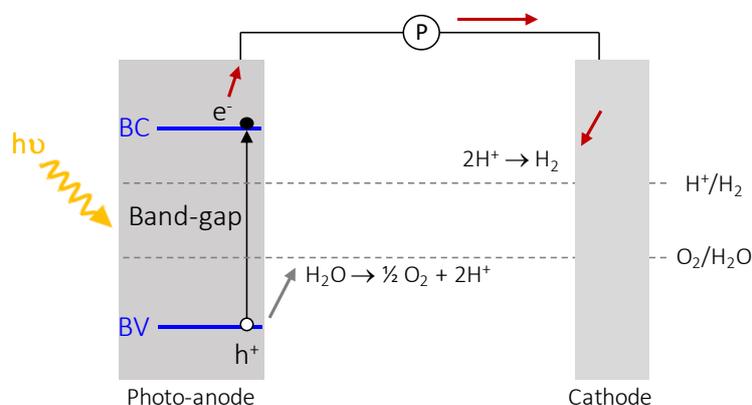


Figure I-6 : Représentation schématique du fonctionnement de la photo-électrolyse de l'eau.

Les conditions de positionnement favorable de la BV et de BC du SC pour la dissociation électro-photocatalytique de l'eau sont les mêmes que pour la dissociation photocatalytique de l'eau. Cependant, dans ce cas, la réaction est généralement assistée en imposant une tension extérieure entre les deux électrodes, qui draine les électrons de l'anode vers la cathode, cela modifie également la courbure de bande [45].

Un matériau très conducteur, qui ne s'oxyde pas facilement, comme le platine [46] ou le carbone [47] est généralement utilisé comme contre-électrode.

La CPE peut être composée d'un seul ou de deux compartiments. Ce dernier cas permet de supprimer le risque de recombinaison explosive des deux gaz H_2 et O_2 , un dispositif qui est donc essentiel pour une production à l'échelle industrielle. Les compartiments peuvent alors être séparés par une membrane protonique afin d'assurer la circulation des protons du compartiment anodique vers le compartiment cathodique. Cette membrane est généralement du Nafion[®] vendu commercialement [48]. Il existe aussi des membranes phosphoniques à l'état de la recherche, ayant des propriétés analogues et qui peuvent être déposées par PECVD, ce qui permet de fabriquer des systèmes sans électrolyte entre les électrodes [49].

Pour pouvoir être intégré dans le circuit, le matériau SC de la photo-anode doit être déposé sur un substrat conducteur : métal, carbone, SC de type n, ou TCO (transparent conductive oxide) de type n. Les SC sous forme de poudre ne peuvent être utilisés qu'après une étape de mise en forme.

I.2 TiO₂ : un semi-conducteur pour la dissociation photocatalytique de l'eau

Le TiO₂ est un matériau de faible coût [50], stable chimiquement et physiquement [51,52]. De plus, il ne présente aucune toxicité à l'état massif ou sous forme de film. Pour toutes ces raisons, le TiO₂ est un matériau aisément implémenté dans une filière industrielle [39]. Le TiO₂ est un semi-conducteur dont le band-gap est de l'ordre de 3 eV, en fonction de la phase allotropique [53], comme expliqué plus loin. Cette énergie correspond à un rayonnement UV, ce qui signifie qu'il peut, en absorbant une partie de l'énergie solaire, générer des paires électron-trou qui participent à des réactions d'oxydo-réduction. Cela est exploité dans différentes applications, notamment la purification de l'air ou de l'eau [54], la création de surfaces autonettoyantes [55,56], et antibactériennes [57]. Sous rayonnement UV, les surfaces de TiO₂ sont super-hydrophiles, une propriété très intéressante pour la photocatalyse [58,59]. L'étude du TiO₂ pour la dissociation photocatalytique de l'eau a été motivée par le travail séminal de Fujishima *et al.* qui ont produit la première cellule photo-électrochimique équipée d'une photo-anode de TiO₂ en 1972 [60].

I.2.1 Phases allotropiques du TiO₂

Les phases allotropiques les plus courantes du TiO₂ sont le rutile et l'anatase. Anatase et rutile cristallisent dans le système quadratique ($a = b \neq c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$). Dans le cas de l'anatase, $a = 3,785 \text{ \AA}$ et $c = 9,514 \text{ \AA}$. Pour le rutile, $a = 4,594 \text{ \AA}$ et $c = 2,9589 \text{ \AA}$. Leur structure est représentée sur la Figure I-7 [61]. Les deux phases correspondent à des enchaînements d'octaèdres de TiO₆. Ces enchaînements sont organisés en une structure plus dense pour le rutile ($d = 4,25$) que pour l'anatase ($d = 3,894$) [62]. A l'état massif, la phase rutile est thermodynamiquement plus stable que la phase anatase, en raison de sa plus basse énergie de Gibbs. Une transition de phase de l'anatase vers le rutile est par conséquent observable à 700 °C [50]. Cependant, l'énergie de joints de grains est inférieure dans l'anatase par rapport au rutile. Ainsi, pour des films nanostructurés de TiO₂, l'anatase devient la phase la plus stable [63,64].

Les structures de bande de l'anatase et du rutile présentent deux différences majeures. Premièrement, elles diffèrent dans l'espace des vecteurs d'onde. Le rutile est un SC direct,

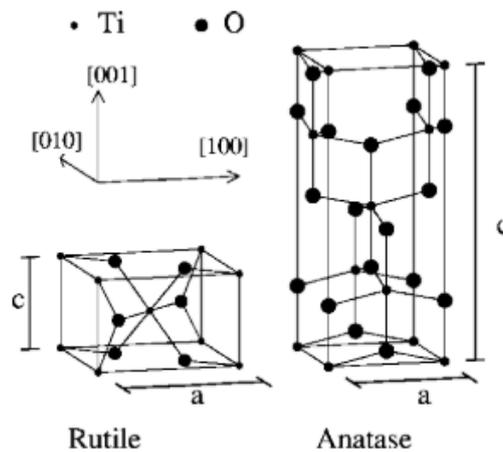


Figure I-7 : Maille de l'anatase et du rutile [61].

tandis que l'anatase est un SC indirect [65]. La Figure I-8a représente schématiquement le band-gap indirect de l'anatase. Le minimum de la bande de conduction est décalé dans l'espace des vecteurs d'onde par rapport au maximum de la bande de valence contrairement à un SC direct.

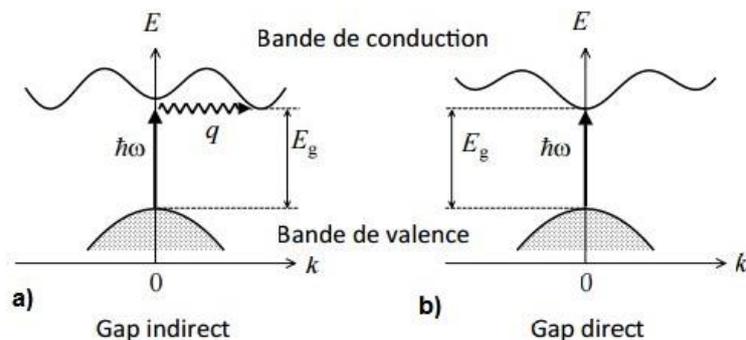


Figure I-8 : Illustration du band-gap a) indirect (cas de l'anatase) et b) direct (cas du rutile) [65].

Pour un SC indirect, la recombinaison de la paire électron-trou, c'est-à-dire le retour de l'électron de la bande de conduction à la bande de valence, peut se faire de manière radiative par l'émission d'un photon ou de manière non radiative. Dans le premier cas, il faut nécessairement l'intervention d'une troisième quasi-particule q , un phonon, afin d'assurer à la fois un déplacement en énergie (photon) et un déplacement dans l'espace des vecteurs d'onde (phonon). Dans le cas d'un SC direct, Figure I-8b, il n'y a pas ce décalage, par conséquent, la recombinaison de la paire électron-trou se fait sans nécessiter l'intervention d'un phonon par l'émission d'un photon. Ainsi, la probabilité de recombinaison est donc plus faible pour un SC indirect car elle nécessite l'intervention de 3 quasi-particules. Cela explique que la durée de vie des excitons soit plus longue pour l'anatase que le rutile [63,66]. Ainsi, après photogénération, la paire électron-trou est plus longtemps disponible dans le cas de l'anatase pour permettre les réactions d'oxydo-réduction de l'eau.

Deuxièmement, il est communément admis que l'anatase présente un band-gap de 3,2 eV [67] ce qui se traduit par une absorption de photons UV de longueur d'onde inférieure à 387 nm, alors que le rutile qui présente un band-gap de 3 eV [67] absorbe les photons de longueur d'onde inférieure à 413 nm, *i.e.* des photons UV et une petite partie du visible. Selon ce critère, l'anatase serait un candidat moins intéressant que le rutile pour la photocatalyse.

Cet apparent désavantage de l'anatase permettrait en réalité un placement de la BC de l'anatase plus favorable par rapport au potentiel d'oxydo-réduction H^+/H_2 . Ceci est montré sur la Figure I-9, où la différence entre la BC et le potentiel d'oxydoréduction H^+/H_2 est plus importante dans le cas de l'anatase. C'est cette configuration qui est généralement admise [68], même si des résultats plus récents mettent en doute cette structure de bande [69,70].

Enfin, la mobilité des électrons est globalement plus grande dans l'anatase que dans le rutile [71]. Dans les larges cristaux, Tang *et al.* ont montré que la mobilité des charges de l'anatase est de $20 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [67], alors que dans le cas du rutile elle est de seulement $0,5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [72]. Pour une même taille de cristallite, la plus grande mobilité des charges de l'anatase par rapport au rutile, augmente la probabilité qu'elles atteignent la surface en contact avec l'électrolyte. A l'état de nanoparticules, que l'on peut rapprocher des films nanostructurés, la mobilité des charges diminue beaucoup, comme décrit ensuite dans la section I.2.2.2.

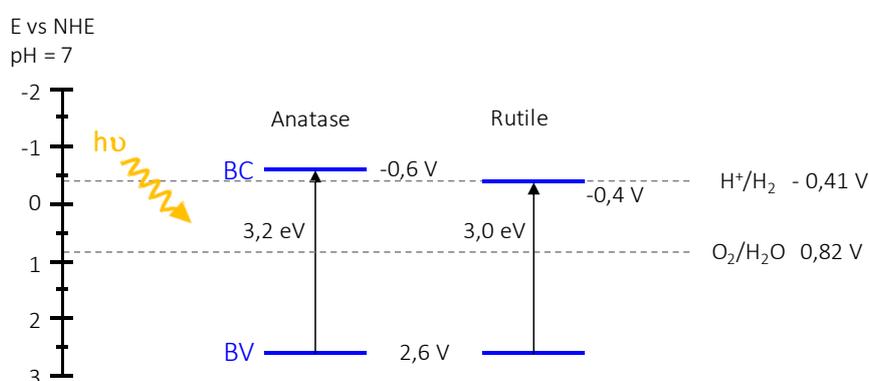


Figure I-9 : Niveau des BC de l'anatase et du rutile par rapport aux potentiels d'oxydo-réduction des couples de l'eau.

Cependant, la mobilité des charges dans l'anatase ($0,568 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) reste supérieure à celle dans le rutile ($0,402 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) [69].

Par rapport au rutile, l'anatase est souvent reconnue comme ayant une meilleure activité photocatalytique, et c'est l'ensemble des raisons décrites dans cette section qui pourrait l'expliquer, à savoir le fait que l'anatase présente une structure de bande plus favorable, grâce à son band-gap indirect et plus important, et grâce à la mobilité plus importante de ses électrons. C'est donc la phase cristalline du TiO_2 que nous avons choisi d'étudier.

I.2.2 Les propriétés de l'anatase

Les propriétés de l'anatase ne sont pas figées. Elles varient en fonction de la microstructure de l'échantillon considéré. En effet, la porosité impacte la quantité de surface d'échange. La densité de joints de grains impacte la mobilité des charges. Le dopage intrinsèque impacte la densité de porteurs de charges et le band-gap. D'autres aspects de la microstructure peuvent également impacter les propriétés photocatalytiques, tels que les contraintes mécaniques et les plans cristallins exposés. Dans cette section, nous allons voir comment ces différents aspects impactent la photocatalyse.

I.2.2.1 Surface spécifique des films

Les films d'anatase peuvent présenter des morphologies très variées, avec des taux de porosité qui peuvent être très différents. Ce n'est pas tant la technique que les paramètres de dépôt qui vont déterminer la morphologie des films de TiO_2 . Ainsi, la Figure I-10 montre des films de TiO_2 déposés par ablation laser pulsé, dont la morphologie évolue de dense à poreuse, avec l'augmentation de la pression d'oxygène. La nanostructuration conséquente dessine des anfractuosités qui augmentent sensiblement le nombre et le volume des pores [73].

Les films déposés par MOCVD peuvent présenter eux aussi des morphologies denses ou colonnaires. La Figure I-11a montre un film dense [74], et la Figure I-11b montre un film colonnaire, avec une nanostructuration très importante [75]. C'est également le cas pour la méthode sol-gel, qui peut permettre d'obtenir des films à porosité variable [76].

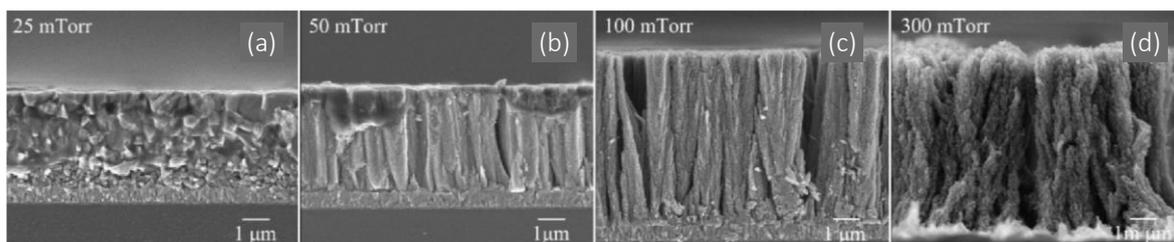


Figure I-10 : Clichés MEB-FEG de sections transverse de films de TiO_2 déposés par ablation laser pulsé en faisant varier la pression partielle d'oxygène. (reproduit selon [73]).

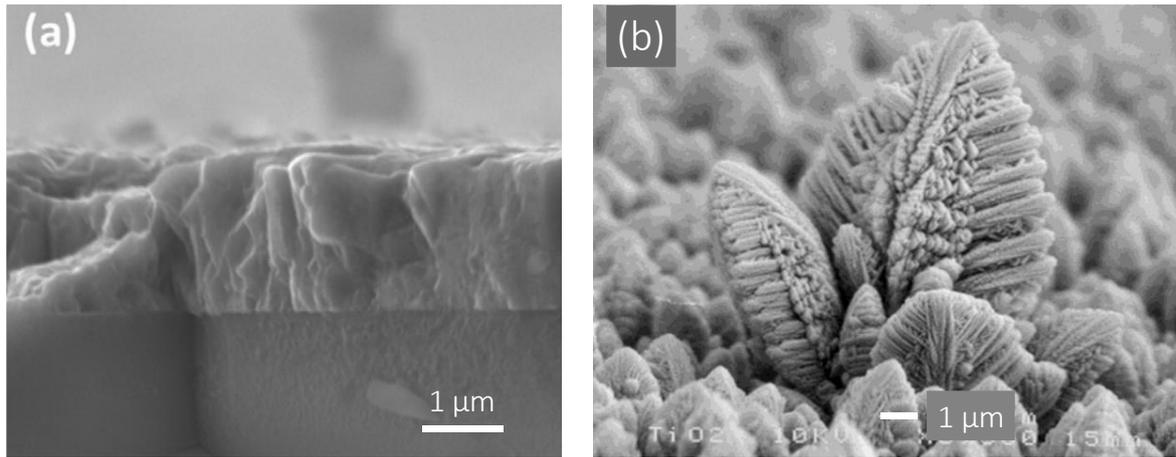


Figure I-11 : Films de TiO₂ déposés par MOCVD, a) dense [74], b) colonnaire [75].

L'avantage évident de telles structures est la surface spécifique qui augmente drastiquement, comme c'est le cas dans toute nanostructuration. Il s'agit donc de l'augmentation de l'interface entre le photocatalyseur et la solution dans laquelle il est plongé, donc surface d'échange avec les espèces présentes, avec lesquelles s'opèrent les réactions d'oxydo-réduction. Ce phénomène de maximisation des échanges par la quantité de surface est bien connu dans la littérature, et est à l'origine de bien des travaux de recherche vers l'échelle nanométrique [76]. On voit également qu'il existe différents types de morphologies poreuses, qui peuvent s'organiser soit en structures plus aérées comme c'est le cas pour les films de la Figure I-10d [73], soit en assemblages de feuillets, comme sur la Figure I-11b [75].

I.2.2.2 Propriétés électriques des films de TiO₂

L'anatase est un semi-conducteur de type n, c'est-à-dire que les porteurs de charges majoritaires sont les électrons présents dans la BC [77]. Il tiendrait ce caractère d'une tendance à une très faible sous-stœchiométrie en oxygène [77], qui peut s'accompagner, ou non, de la présence d'ion Ti³⁺. Les niveaux électroniques associés aux lacunes d'oxygène et aux ions Ti³⁺ dans la bande interdite étant proches de la BC, leur concentration peuvent impacter la conductivité des films [67]. La faible sous-stœchiométrie peut être induite directement par le processus de dépôt, sans insertion d'élément extérieur, autrement dit par dopage intrinsèque. Cela explique la grande diversité des valeurs de résistivité de l'anatase que l'on trouve dans la littérature. Dans le cas où les porteurs de charges majoritaires sont les électrons (semi-conducteur de type n), la conductivité σ dépend de la densité des porteurs de charge n et de leur mobilité μ selon la relation suivante 9, e étant la charge de l'électron ($1,6 \cdot 10^{-9}$ C) [72] :

$$\sigma = n \cdot e \cdot \mu \quad (9)$$

En photocatalyse, si les charges sont peu mobiles, les excitons qui ne sont pas générés en extrême surface ne vont pas pouvoir la rejoindre. Si la conductivité est faible, la photolyse est quand même possible, mais elle n'impliquera que des charges d'extrême surface. En électro-photocatalyse, l'impact est différent. Pour des films de quelques centaines de nm d'épaisseur, les électrons doivent rejoindre le circuit externe pour que la réduction des protons soit possible. La conductivité des films est donc cette fois un facteur primordial. Park *et al.* ont étudié

l'influence de trois types de structures sur les propriétés photocatalytiques et électro-photocatalytiques des films d'anatase, dans la réaction d'inactivation de la bactérie *E. coli* [78]. Les trois structures sont représentées sur la Figure I-12, en vis-à-vis des clichés MEB-FEG correspondants. La structure du haut est celle qui montre la plus faible surface spécifique, et la structure du milieu celle qui montre la plus forte quantité de surface spécifique, ce qui expliquerait que ces structures présentent les résultats les moins bons et les meilleurs, respectivement, en photocatalyse. Concernant les résultats électro-photocatalytiques en revanche, la structure du bas montre les meilleurs résultats, ce qui est attribué à une configuration offrant un bon compromis entre la surface spécifique et la quantité de joints de grains.

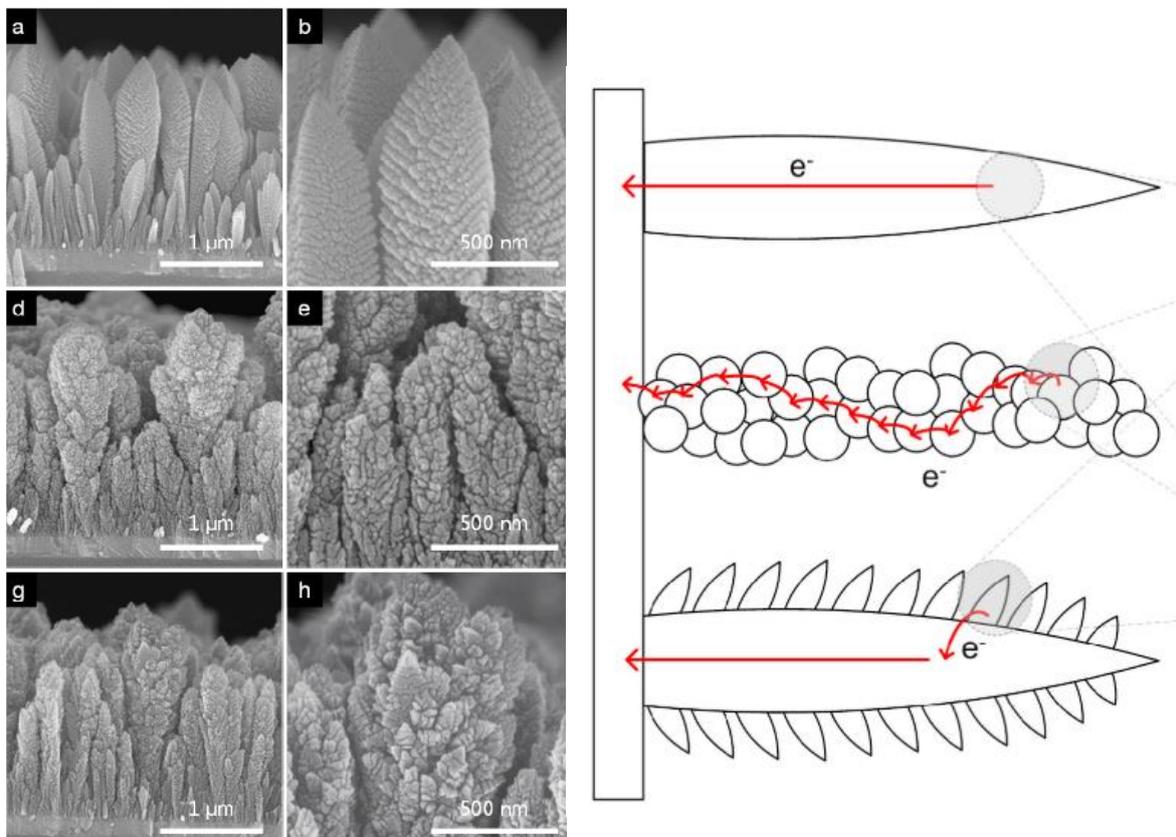


Figure I-12 : Différentes morphologies de colonnes de TiO₂ dont la structure est schématisée à droite [78].

Le Tableau 1 répertorie les valeurs de résistivité (l'inverse de la conductivité) de différents matériaux constitués d'anatase. Parmi les plus hautes valeurs de résistivité disponibles dans la littérature, Pomoni *et al.* présentent des valeurs de résistivité de l'anatase atteignant $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ pour des poudres nanostructurées [79]. Bakri *et al.* obtiennent des valeurs de résistivité comprises entre $2 \cdot 10^4$ et $1,4 \cdot 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ pour des films d'anatase élaborés par voie sol-gel suivie d'un recuit [80]. Tang *et al.*, ont mesuré des résistivités plus faibles, allant de 20-30 $\Omega \cdot \text{cm}$ à moins de 0,1 $\Omega \cdot \text{cm}$ [67]. Dorow-Gerspach *et al.* ont préparé des films dont la résistivité varie de 1×10^{-2} à $4 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ [81]. Enfin, Forro *et al.* ont synthétisé des monocristaux, dont la résistivité varie de 1×10^{-1} à 1,5 $\Omega \cdot \text{cm}$ [77].

Tableau 1 : Résistivité de différents TiO₂ de la littérature.

Résistivité $\Omega.cm$	Descriptif films	Référence
1×10^{10}	Poudre nanostructurée (voie liquide)	Pomoni <i>et al.</i> [79]
2×10^4 à $1,4 \times 10^5$	Film (voie liquide)	Bakri <i>et al.</i> [80]
0,1 à 20-30	Film (PVD)	Tang <i>et al.</i> [67]
1×10^{-2} à 4×10^{-2}	Film (PVD)	Dorow-Gerspach <i>et al.</i> [81]
1×10^{-1} à 1,5	Monocristaux	Forro <i>et al.</i> [77]

Cette fourchette montre d'abord l'influence de la microstructure. La porosité enlève des chemins de conduction pour les électrons et les joints de grain représentent une barrière de potentiel [82] et agissent comme des centres de diffusion d'électrons [72]. Cela diminue la mobilité des porteurs de charge. De plus, les joints de grains agissent également comme des centres de recombinaison des excitons, qui diminuent la densité des porteurs de charge [78]. La diminution de la mobilité et de la concentration des porteurs de charge a pour conséquence la baisse de la conductivité. Dans le Tableau 1, les valeurs de résistivité les plus élevées sont celles d'une poudre nanostructurée, qui a été compressée en forme de disque [79]. Elle est donc susceptible de contenir une grande proportion de porosité et de joints de grains. Par ailleurs, les films préparés par voie sol-gel présentent généralement des tailles de cristallites plus faibles et davantage de joints de grain que les films déposés par dépôt physique en phase vapeur (PVD). Cela peut expliquer la plus grande résistivité des films de Bakri *et al.* [80], par rapport à ceux de Dorow-Gerspach *et al.* [81] et de Forro *et al.* [77]. L'exemple des monocristaux de Forro *et al.* montre que l'anatase sans joints de grains est plus conductrice [77].

La résistivité des films est également influencée par la sous-stœchiométrie en O. La résistivité des films de Tang *et al.* [26] diminue grâce à une étape de recuit sous vide. Cette étape peut améliorer la cristallinité, et induit aussi la présence de lacunes d'O. De plus, la résistivité des films de Dorow-Gerspach *et al.* varie avec la pression partielle d'O₂ lors du dépôt [81]. Cette évolution n'est pas monotone, en raison de la complexité entre l'évolution de la microstructure et de la sous-stœchiométrie en O. Enfin, la résistivité des monocristaux de Forro *et al.* montre une augmentation qui est aussi la conséquence d'un recuit sous O₂ [77].

Concernant les films de Dorow-Gerspach *et al.*, l'évolution de résistivité, et de la mobilité et concentration des porteurs de charge est quasiment monotone quand la pression partielle d'O₂ augmente de 55 à 90%. Dans cette gamme, la résistivité augmente, en même temps que la mobilité des charges qui augmente de *c.a.* 7 à *c.a.* 14 cm² (V.s)⁻¹ tandis que la concentration en porteur de charge diminue de 1×10^{20} à 1×10^{19} cm⁻³. Pour les monocristaux de Forro *et al.*, la concentration de porteurs de charge est de l'ordre de 1×10^{18} cm⁻³, tandis que la mobilité est d'environ 20 cm² (V.s)⁻¹ [77].

Enfin, le transport des charges est plus ou moins rapide en fonction de l'orientation cristalline. Tung *et al.* ont comparé les propriétés électriques de films avec des orientations préférentielles différentes : (101) et (004) [83]. Le premier film présente des propriétés électriques meilleures que le second, à savoir une résistivité inférieure ($1,66 \cdot 10^{-2}$ $\Omega.cm$ vs $2,27 \cdot 10^{-1}$ $\Omega.cm$), ainsi

qu'une meilleure concentration en porteurs de charges ($1,99 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ vs $5,24 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) et une mobilité plus élevée ($1092 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ vs $312 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$). De plus, le transport des électrons sera plus efficace si les cristallites sont bien orientées les unes par rapport aux autres. Selon Acevedo-Peña *et al.* [84], qui présentent des films de nanotubes d'anatase, plus les cristallites sont orientées (001), meilleures sont les propriétés de transport des charges.

La conductivité des films d'anatase dépend donc de trois facteurs principaux : la microstructure, en particulier les quantités de porosité et de joints de grain, le dopage intrinsèque (concentration de lacunes d'oxygène), et l'orientation des cristallites.

I.2.2.3 Impact des plans exposés

Les plans exposés de l'anatase sont généralement (101), (100) et (001) [85]. Diebold a montré que le plan le plus stable est (101), devant (100) et (001) [86], ce qui est en accord avec les résultats de Lazzeri *et al.* [61]. Yang *et al.* montrent également que les surfaces nues appartenant aux familles de plans {001} sont moins stables que celles des familles de plans {101} [87]. Or, les plans les moins stables thermodynamiquement forment les surfaces les plus réactives. Ainsi, selon Vittadini *et al.*, les plans (101), qui contiennent en proportions égales des atomes de Ti penta- et hexacoordinés, favorisent l'adsorption non-dissociative de l'eau, alors que le plan (001), dont les atomes de Ti sont tous pentacoordinés, favorisent l'adsorption dissociative de cette même molécule [88] [89]. Cependant, Pan *et al.* rapportent des résultats contradictoires avec la synthèse de trois types de nanoparticules, qui présentent chacune un type de plan prédominant. Ils montrent que les surfaces composées de plans appartenant à la famille {001} présentent une réactivité plus faible que les surfaces composées de plans de la famille {101}, que ce soit pour la réaction de photo-oxydation ou de photoréduction d'une solution d'eau et de méthanol. Par ailleurs, selon ces auteurs, ce sont les surfaces composées de plans de la famille {010} qui sont les plus réactives dans les deux cas [90].

Le phénomène de synergie des plans est étudié par plusieurs auteurs. Murakami *et al.* [91] suggèrent que les faces {101} et {001} attirent préférentiellement les électrons pour la première, et les trous pour la seconde, leur conférant respectivement des propriétés réductrices et oxydantes [91]. Dans leurs travaux, les particules présentant seulement une faible proportion en surface de plans de la famille {001} par rapport à ceux de la famille {101} sont les plus actives dans la photo-décomposition de l'acétaldéhyde, suggérant qu'il s'agit là d'un ratio à favoriser. C'est aussi le cas des travaux de Liu *et al.*, dans le cas cette fois de la photogénération d' H_2 [92]. Ohno *et al.* avaient suggéré que les plans de la famille {001} sont plus oxydants que ceux de la famille {011}, et avaient également formulé la possible séparation des charges au sein même des particules [93]. Le même raisonnement a été fait par Matsumara *et al.*, cette fois sur les faces {112} et {011}, la première ayant la fonction oxydante et la seconde la fonction réductrice [94]. Enfin, le caractère oxydant des plans de la famille {100} a été établi par Roy *et al.* [95].

1.2.2.4 Impact des contraintes mécaniques sur les propriétés photocatalytiques

Selon Shibata *et al.*, un film d'anatase contraint en compression serait moins hydrophile qu'un film d'anatase contraint en tension, et ce sous rayonnement UV [96]. Cependant, les résultats photocatalytiques (photodégradation de l'acide cis-9-octadécenoïque) des deux films sont similaires. Par ailleurs, selon Miyamura *et al.*, les résultats photocatalytiques de couches d'anatase (tests de photodégradation de l'acétaldéhyde sous illumination UV) montrent de moins bons résultats pour les films en forte compression, par rapport à des films non contraints et des films sous une faible contrainte en tension [97]. Cependant, ces différences de contraintes sont obtenues en faisant varier la pression des dépôts PVD, ce qui impacte également les autres caractéristiques des films, comme leur cristallinité ou encore la sous-stœchiométrie en oxygène. Miyamura *et al.* ont également, dans une autre série de tests, créé des contraintes post-élaboration [97]. Dans ce cas, le dépôt est réalisé sur un substrat courbé. Une fois l'échantillon remis à plat, cela induit une couche en compression si le dépôt a été réalisé sur la partie du substrat initialement en tension, ou cela induit une couche en tension pour le cas inverse. Cette fois, les résultats photocatalytiques sont meilleurs pour les échantillons en compression que pour ceux en tension. Cependant, on peut se demander si d'autres caractéristiques des films ne sont pas modifiées par ce procédé. En résultat, ce ne serait donc pas l'impact des contraintes seules qui serait testés dans cette étude.

Les films minces peuvent être soumis à des contraintes mécaniques, créés au cours du procédé de dépôt. Premièrement, la façon dont le film croît peut être à l'origine de contraintes de croissance σ_g . De plus, dans le cas des procédés qui impliquent une étape en température, si le coefficient de dilatation du substrat est suffisamment différent de celui du matériau, il en résultera une tension ou une contraction au moment du refroidissement, appelé contrainte thermique σ_{th} . La valeur de contrainte résiduelle mesurée σ_{res} est la somme de ces deux contributions selon la formule 10 :

$$\sigma_{res} = \sigma_g + \sigma_{th} \quad (10)$$

La valeur de σ_{th} est donc à soustraire de la contrainte résiduelle pour obtenir la contrainte de croissance σ_g . Selon le mode de synthèse, les films peuvent être soumis à différents types de contraintes σ_g . Une valeur de contrainte (σ_g ou σ_{res}) positive ou négative révèle un matériau soumis à une contrainte en tension ou en compression, respectivement.

La littérature présente des exemples de films de TiO_2 contraints élaborés de plusieurs façons. Par exemple, on trouve des valeurs de contrainte en compression de l'ordre de -2185 MPa pour des films élaborés par sol-gel et de -890 MPa pour des films élaborés par pulvérisation cathodique magnétron [96]. Ces valeurs de contraintes ont été déterminées par DRX en mode rasant. Il est aussi possible d'analyser les contraintes intrinsèques par les spectres Raman. Alhomoudi *et al.* [98] montrent que dans le cas de contraintes mécaniques en compression, la bande Raman la plus intense de l'anatase à 144 cm^{-1} pour le massif non contraint peut être décalée vers les plus hauts nombres d'onde jusqu'à $147,3 \text{ cm}^{-1}$.

I.2.3 Stratégies d'amélioration des photoanodes TiO₂

Le TiO₂ comme photocatalyseur a été largement étudié, et par conséquent de multiples voies ont été développées pour en améliorer les performances. Les principaux défauts de ce matériau résident dans son band-gap optique, et dans sa faible conductivité électrique. En ce qui concerne le premier point, il a certes été montré que la position de ses bandes de valence et de conduction sont bien positionnées pour participer aux réactions d'oxydo-réduction de l'eau, cependant, l'écart entre les deux, 3,2 eV pour l'anatase, correspond à l'absorption de photons UV puisqu'ils doivent avoir une longueur d'onde inférieure à 387 nm. Or, le rayonnement UV ne représente que 5% maximum du spectre solaire [99]. L'un des objectifs est donc d'étendre l'absorption du photocatalyseur vers le visible, éventuellement vers l'IR. Le second objectif est d'améliorer la conductivité du TiO₂.

I.2.3.1 Les NPs de métaux nobles

L'ajout d'un cocatalyseur peut également grandement améliorer les propriétés du photocatalyseur. Les métaux nobles sont souvent utilisés à l'état de nanoparticules en cocatalyseur. Ils élargissent la gamme spectrale d'absorption par effet de résonance plasmon. De plus, ils améliorent la séparation des charges en captant les électrons, tandis que les trous restent du côté du TiO₂ [100].

I.2.3.2 Le dopage

Différentes voies ont été explorées afin d'améliorer les performances photocatalytiques du TiO₂, parmi lesquelles le dopage. A faible concentration, il entraîne la création de niveaux intermédiaires discrets dans la bande interdite. La Figure I-13 montre deux cas de dopage : peu profond ou profond, au sens énergétique du terme [101]. Dans les deux cas, cela permet d'élargir la gamme d'absorption vers les plus basses énergies, donc possiblement vers le visible. Les états supplémentaires créés par le dopage peu profond permettent d'augmenter la conductivité du matériau [102,103]. A *contrario*, le dopage profond génère des états intermédiaires qui agissent comme des pièges et des centres de recombinaison de charges, diminuant donc la concentration [104,105] et la mobilité des charges, d'autre part [106]. Le dopage peut être extrinsèque, dans le cas où un élément extérieur est ajouté, comme un métal [107], pouvant mener à l'amélioration ou à la dégradation de l'activité photocatalytique, en

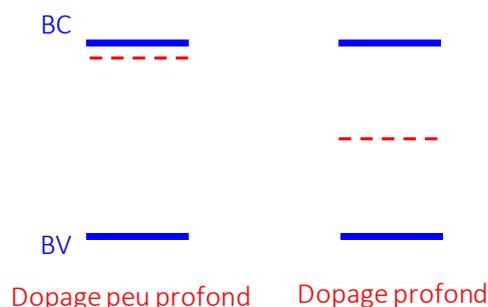


Figure I-13 : Représentation du dopage profond et peu profond dans la structure énergétique du TiO₂.

fonction du type de dopage créé, peu profond ou profond. Le dopage est également fréquent avec des éléments non métalliques. De nombreuses études portent notamment sur le dopage du TiO_2 par l'azote, un dopage facilité par les tailles similaires des atomes O et N [108–110]. Le dopage peut également être intrinsèque par modification de la stœchiométrie engendrant la création de lacunes d'oxygène responsables de la création de niveaux discrets sous la bande de valence. Cela est possible par voie hydrothermale suivie d'un traitement thermique comme démontré par Liu *et al.* qui ont préparé des nanofils de TiO_{2-x} [111]. Un recuit sous H_2 est une autre alternative pour induire la création de lacunes d'oxygène [112].

I.2.3.3 L'ajout d'un SC de type p

Enfin, les SC de type p utilisés comme cocatalyseurs représentent également une voie d'amélioration des propriétés du photocatalyseur. Ils forment avec le TiO_2 , SC de type n, une hétérojonction p-n, qui pourrait faciliter la séparation et la durée de vie des excitons, comme cela sera explicité dans la section suivante. Cette solution est d'autant plus avantageuse lorsque l'on choisit un SC de type p qui absorbe dans le visible, afin d'élargir la gamme spectrale d'absorption du photocatalyseur. Plusieurs SC de type p ont été utilisés dans la littérature comme cocatalyseur du TiO_2 pour former des hétérojonctions p-n, parmi lesquels le NiO [113–115], le ZnO [116,117], le MoS_2 [118], le Cu_2O [119–121], le CuCrO_2 [122], le BiOI [123,124] et enfin le Co_3O_4 . Le Co_3O_4 a été choisi pour ses propriétés optoélectroniques intrinsèques qui sont détaillées dans la section I.3 de ce chapitre, et pour l'aspect novateur que représente l'utilisation de cet oxyde récemment exploré dans la littérature comme tel [33,34,125–127].

I.2.4 Hétérojonction p-n $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$

Dans une hétérojonction p-n, la mise en contact des deux SC modifie la structure de bandes de chacun par l'alignement des niveaux de Fermi des deux SC [128]. La Figure I-14 montre une représentation schématique du cas de $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$, dans le cas de l'anatase. Les potentiels des BV et BC de l'anatase et du Co_3O_4 sont déterminés d'après la littérature [24,129]. La jonction a pour conséquence de remonter la BV et la BC du Co_3O_4 , et de descendre légèrement la BV et la BC du TiO_2 , avec une circulation des électrons de la BC du Co_3O_4 vers la BC du TiO_2 , et

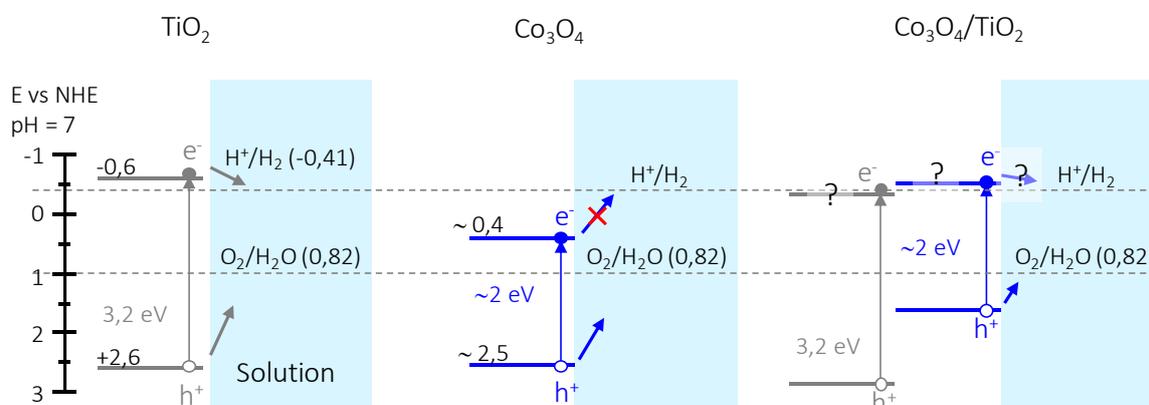


Figure I-14 : Représentation schématique des structures de bandes de l'anatase et du Co_3O_4 , isolés et dans l'hétérojonction.

inversement des trous de la BV du TiO_2 vers la BV du Co_3O_4 [36,130–132]. Dans le cas de la photolyse de l'eau, le potentiel de la BV du Co_3O_4 doit être au-dessous du couple $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ (ou de l'agent sacrificiel), et le potentiel de la BC du TiO_2 doit être au-dessous du couple H^+/H_2 . Le champ électrique généré par le déplacement des charges crée une barrière de potentiel qui a pour effet de retarder la recombinaison des charges et de favoriser les réactions d'oxydo-réduction [34,113]. Comme décrit ci-après, les résultats expérimentaux sont variés, probablement à cause de la position effective de la BC du TiO_2 dans l'hétérojonction.

Les paragraphes suivants décrivent la dissociation photocatalytique de l'eau par les hétérojonctions $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ anatase. A noter que des travaux montrent également une amélioration des propriétés photocatalytiques du TiO_2 rutile par l'ajout de Co_3O_4 [133].

Liu *et al* ont observé une amélioration de la production d' H_2 en greffant des nanoparticules de Co_3O_4 à des fibres de TiO_2 anatase. Ils attribuent cette amélioration au réalignement favorable de la structure de bande causée par la création de l'hétérojonction [126]. De plus, Wang *et al.* ont synthétisé des nanocomposites $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ (anatase), en faisant varier la proportion du précurseur de Co, dans la synthèse sol-gel [33]. Ils ont montré qu'ajouter de l'oxyde de cobalt au TiO_2 anatase peut multiplier par plus de 20 la production d' H_2 sous illumination UV et en présence de méthanol. Cette augmentation dépend fortement de la proportion de précurseur de cobalt dans la synthèse, une quantité trop importante faisant chuter la production d' H_2 .

En revanche, d'après Lang *et al.*, l'ajout du Co_3O_4 annihile l'activité du TiO_2 . Ce résultat serait dû au fait que le potentiel de la BC du TiO_2 ne serait plus assez négatif après l'ajout du Co_3O_4 et l'alignement consécutif des niveaux de Fermi [36].

Enfin, Zhang *et al.* ont également produit des nanoparticules composites p-n $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$, mais leurs performances photocatalytiques en matière de génération d' H_2 à partir de l'eau ne sont pas comparées à la production du TiO_2 seul, ce qui ne permet pas de mettre en évidence l'apport de l'hétérojonction [127].

Les travaux récents sur l'ajout de Co_3O_4 au TiO_2 montrent donc des résultats contradictoires sur la production d' H_2 par dissociation photocatalytique de l'eau. Cette thèse propose d'investiguer ce moyen de production d' H_2 vert par la création de matériaux bicouches en utilisant la méthode de dépôt MOCVD, non explorée dans ce domaine, et en tâchant d'expliquer les raisons physicochimiques des résultats obtenus, qu'ils soient positifs ou négatifs, en relation avec les résultats de la littérature.

I.3 Le Co_3O_4

Le Co_3O_4 présente l'avantage d'un coût relativement faible et le Co est une ressource relativement abondante [134], par rapport à d'autres éléments. Cette section présente les caractéristiques structurales et optiques du Co_3O_4 , puis différentes morphologies de films que l'on peut obtenir, suivies des propriétés électriques et enfin des propriétés photocatalytiques.

I.3.1 Structure cristalline

Le Co_3O_4 cristallise dans un système de spinelle. Dans cette structure de type AB_2O_4 , les atomes d'oxygène forment un réseau cubique face centré, et les atomes de cobalt qui présentent deux états d'oxydation, Co^{2+} et Co^{3+} occupent respectivement la moitié des sites tétraédriques et la moitié des sites octaédriques, comme présentés dans la Figure I-15 [135]. Le paramètre de maille du Co_3O_4 est de 8,084 Å [136].

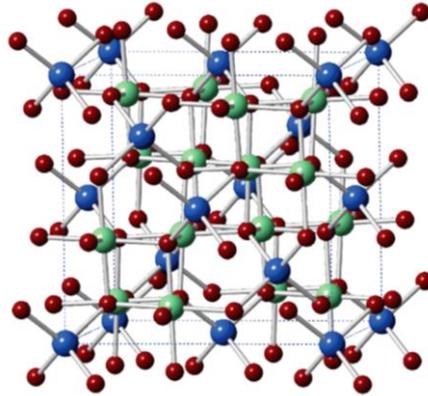


Figure I-15 : a) Maille de la spinelle Co_3O_4 , atomes d'O en rouge, Co^{2+} en bleu et Co^{3+} en vert [135].

I.3.2 Propriétés optiques

De la structure cristalline du Co_3O_4 résulte un ensemble de transitions électroniques possibles, à différentes énergies, qui se traduisent par différentes absorptions optiques. Le Tableau 2 montre les valeurs des transitions selon Qiao *et al.* [137]. Les valeurs correspondent aux sommets des pics issus de la déconvolution du spectre d'absorbance. Dans ce même tableau sont répertoriées les orbitales impliquées pour chaque transition. La Figure I-16a [135] reprend ces transitions, les numéros correspondant aux numéros des pics du Tableau 2. La Figure I-16b montre une représentation schématique des orbitales 3d du Co^{2+} et du Co^{3+} , dont la configuration dépend du site cristalllographique (tétraédrique ou octaédrique) [138]. Cette

Tableau 2 : Transition optiques du Co_3O_4 , déterminées d'après la déconvolution du spectre du coefficient d'absorbance [137].

Peak	Energy (eV)	Transitions	Intensity (arb. units)	Type
1	0.83	$\text{Co(II)} 3d e_g \downarrow \rightarrow \text{Co(II)} 3d t_{2g} \downarrow$	1	d-d (direct)
2	0.95	$\text{Co(II)} 3d e_g \downarrow \rightarrow \text{Co(III)} 3d e_g \downarrow$	0.73	d-d
3	1.04	$\text{Co(II)} 3d t_{2g} \uparrow \rightarrow \text{Co(III)} 3d e_g \uparrow$	0.33	d-d
4	1.64	$\text{Co(III)} 3d t_{2g} \downarrow \rightarrow \text{Co(II)} 3d t_{2g} \downarrow$	6.86	d-d
5	1.84	$\text{Co(III)} 3d t_{2g} \rightarrow \text{Co(III)} 3d e_g$	6.92	d-d
6	2.62	$\text{O } 2p(\uparrow) \downarrow \rightarrow \text{Co(II)} 3d t_{2g} \downarrow$	63.8	p-d
7	3.66	$\text{O } 2p(\uparrow) \rightarrow \text{Co(III)} 3d e_g$	73.3	p-d
8	4.69	$\text{O } 2p(\uparrow) \downarrow \rightarrow \text{Co(II)} 3d t_{2g} \downarrow$	51.7	p-d
9	5.8	$\text{O } 2p(\uparrow) \rightarrow \text{Co(III)} 3d e_g$	192	p-d

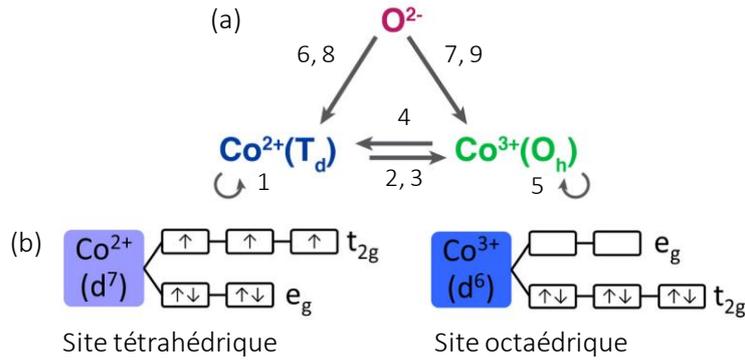


Figure I-16 : a) Différentes transitions électroniques dans le Co_3O_4 , reproduit d'après [135]. b) Structures électroniques du Co^{2+} et du Co^{3+} [138].

représentation permet d'illustrer les transferts électroniques des orbitales d'un même élément Co (transitions 1 et 5).

D'autres travaux donnent des valeurs de transitions similaires à celles de Qiao *et al.* [135,138,139]. Cependant, il n'y a pas de consensus concernant l'identification correspondant au band-gap. Selon certains auteurs, le band-gap correspond à la première transition visible sur le spectre, *i.e.* celle d'environ 0,8 eV [137,138]. Pour d'autres, cette dernière ne serait pas une transition électronique, et le band-gap aurait en réalité une énergie d'environ 1,6 eV [140–143]. Enfin, pour Thota *et al.*, la transition dont le seuil d'absorption est d'environ 2 eV pourrait être également un band-gap [139]. C'est cette dernière transition qui, d'après la littérature, permettrait la dissociation photocatalytique de l'eau par l'hétérojonction $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$, comme montré sur la Figure I-14 [144,145].

I.3.3 Morphologie

Les films de Co_3O_4 peuvent présenter différentes morphologies et structures. Deux exemples sont présentés ici. La Figure I-17 montre deux types de morphologie, obtenue par Burriel *et al.*, par PIMOCVD [146].

La Figure I-17a,b montre le film obtenu à 400 °C, qui présente une morphologie colonnaire. En augmentant la température de dépôt à 500 °C, la Figure I-17c,d, la morphologie est plus dense et la taille des grains augmente.

Ainsi, pour ce matériau en couche mince, la morphologie peut être dense ou nanostructurée, de différentes façons. Comme précédemment pour le cas du TiO_2 , la morphologie impacte la

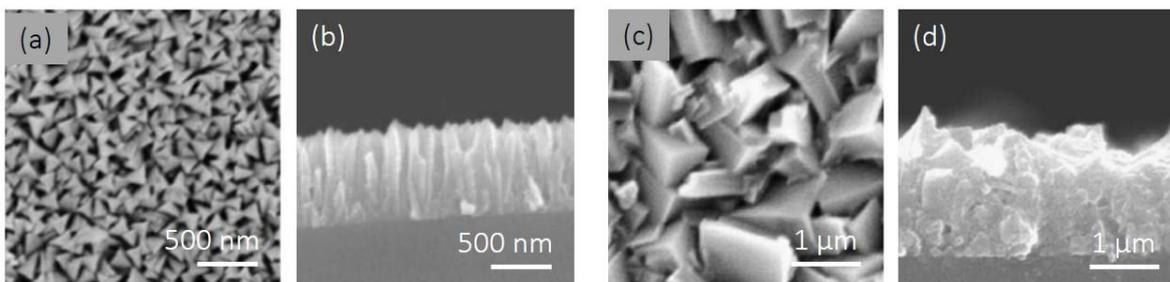


Figure I-17 : Différentes morphologies de films déposés par PIMOCVD a) Colonnaire, b) dense. Reproduit d'après Burriel *et al.* [146].

surface spécifique, donc la densité de sites réactionnels pour les réactions d’oxydo-réduction. Elle impacte également les propriétés électriques.

I.3.4 Propriétés électriques des films de Co_3O_4

Le Co_3O_4 est un SC de type p, ce qui s’explique par une sur-stœchiométrie d’oxygène [147–149]. Ses porteurs de charge majoritaires sont des trous qui se traduisent par des absences d’électrons dans la BV. Le Tableau 3 présente différentes valeurs de résistivité de films de Co_3O_4 de la littérature. Ce tableau montre que la résistivité dépend de la méthode de dépôt. Les films déposés par pyrolyse d’aérosol présentent les résistivités les plus élevées, variant entre 1×10^2 et $1 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ [148,150]. La technique MOCVD permettrait d’obtenir des films plus conducteurs, comme le montrent les travaux de Cheng *et al.* avec une valeur d’environ $14 \Omega \cdot \text{cm}$ [147]. Enfin, les valeurs de résistivité les plus faibles, entre $5,3$ et $0,1 \Omega \cdot \text{cm}$, sont obtenues par ALD (atomic layer deposition) [151,152]. Concernant les films déposés par pyrolyse d’aérosol par Yadav *et al.*, avec l’augmentation de la température de dépôt, la résistivité diminue dans un premier temps (entre 300 et $350 \text{ }^\circ\text{C}$), alors que le film semble plus poreux, puis augmente (entre

Tableau 3 : Valeurs de résistivité de différents films de la littérature.

Méthode de dépôt	Résistivité $\Omega \cdot \text{cm}$	Référence
ALD	0,13 à 4,48	[152]
ALD	0,55 à 5,3	[151]
MOCVD	~ 14	[147]
Pyrolyse d’aérosol	$2,08 \times 10^3$ et 2×10^5	[150]
Pyrolyse d’aérosol	~ 1×10^3	[148]

350 et $400 \text{ }^\circ\text{C}$). La valeur de la transition optique d’environ 2 eV suit aussi cette tendance, à savoir une diminution suivie d’une augmentation avec l’augmentation de la température. Les deux phénomènes pourraient donc être liés. La résistivité des films de Co_3O_4 dépendrait donc de la microstructure et de la sur-stœchiométrie en O, qui fait varier le band-gap. Les films de Cheng *et al.* [147] présentent des concentrations de porteurs de charges de $2,5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ environ et une mobilité comprise entre $0,02$ et $0,45 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

I.3.5 Co_3O_4 et photolyse de l’eau

Dans la photolyse de l’eau, le Co_3O_4 seul est étudié pour sa capacité à oxyder l’eau [153–156]. Cette activité est nommée OER, pour oxygen evolution reaction. Cependant, Barreca *et al.* montrent une production d’ H_2 par la photolyse de l’eau, en présence d’éthanol [143] ou de méthanol [157]. En réalité, l’ H_2 produit dans ces conditions serait issu de la décomposition de l’agent sacrificiel uniquement, étant donné que la BC du Co_3O_4 est située « en-dessous » du potentiel, comme montré sur la Figure I-14 [129].

I.4 La MOCVD

Les dépôts élaborés par MOCVD présentent l'avantage d'être conformes au substrat (*i.e.* le dépôt épouse bien le substrat) tout en étant élaborés avec des durées technologiquement compatibles (dans le cas où l'on cible une épaisseur micronique). Cela permet d'avoir une hétérojonction où la seconde couche, le Co_3O_4 , épousera la morphologie de la première couche. De plus, cette méthode permettrait d'obtenir des films de Co_3O_4 peu résistifs [147]. Par ailleurs, nous avons vu qu'il est possible d'obtenir par cette méthode des films de TiO_2 et de Co_3O_4 avec un panel de morphologies très large, permettant de varier la quantité de surface spécifique. Enfin, c'est une technique qui ne nécessite pas de recuit ultérieur, ce qui présente des avantages économiques et énergétiques. Cependant, cette technique présente des rendements de dépôt modestes, nécessite des équipements de vide et de métrologie onéreux et, surtout, elle est subordonnée à la maîtrise des réactions chimiques qui conditionnent le dépôt. L'investigation d'un procédé MOCVD par le génie des procédés serait une démarche nécessaire pour son transfert industriel, mais dans le cadre de la présente étude, notre approche du procédé MOCVD vise uniquement à obtenir des films avec des caractéristiques homogènes sur une surface de quelques cm^2 et à caractériser leurs propriétés fondamentales. Le procédé MOCVD se déroule selon les étapes décrites dans la Figure I-18 [50]. Le précurseur est passé à l'état gazeux et transporté dans le réacteur par le gaz vecteur. Un flux additionnel de gaz peut arriver ensuite afin d'augmenter le débit total, il s'agit du gaz de dilution. Le gaz chargé en précurseur arrive ensuite dans le réacteur, et migre, à travers la couche de diffusion (qui est la zone au-dessus de la surface chauffée, plus concentrée en précurseur gazeux), vers la surface chauffée, sur laquelle il s'adsorbe. Grâce à l'énergie thermique, le métal et/ou le métal et l'oxygène se dissocient des ligands, ils diffusent à la surface du substrat, jusqu'à trouver une position stable en fonction de l'énergie qui lui/leur est fournie (température du dépôt). Les ligands et les molécules de précurseur qui n'ont pas réagi sont désorbés de la surface, et sont évacués du réacteur grâce à la pompe. Des réactions parasites de décomposition du précurseur dans la phase gazeuse peuvent avoir lieu à haute température [158]. La description du processus par étapes successives est simplifiée, plusieurs phénomènes pouvant avoir lieu simultanément. S'ils ne sont que

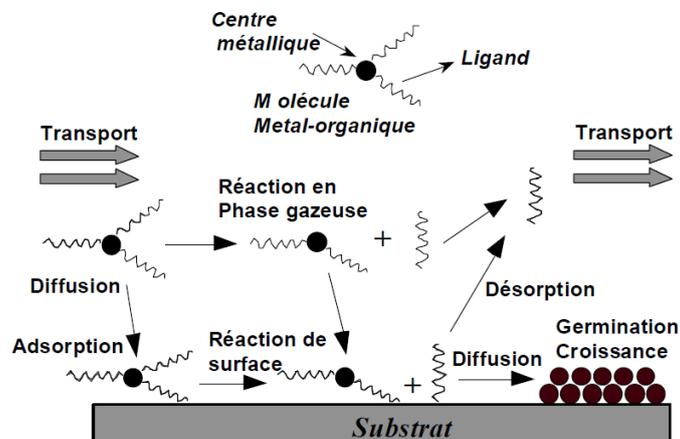


Figure I-18 : Représentation schématique des étapes du dépôt MOCVD [50].

partiellement maîtrisés, le film obtenu peut avoir des caractéristiques non souhaitées, telles que l'incorporation de ligands, conduisant à sa contamination [159].

On distingue en général trois régimes qui contrôlent le procédé MOCVD en fonction de la température de dépôt. Le premier est le régime cinétique ou réactionnel [160]. Dans ce cas, la quantité de précurseur proche de la surface de réaction est saturée, en attente de la réaction. Ce régime apparaît à basse température de dépôt. En augmentant la température, on fournit au système davantage d'énergie qui facilite la réaction de dépôt, et on finit par atteindre le second régime qui est le régime diffusionnel, dans lequel le précurseur est consommé plus vite qu'il n'est acheminé vers la surface [160]. Enfin, à des températures élevées, la décomposition du précurseur peut avoir lieu dans des conditions non contrôlées, par exemple en phase gazeuse. Ce dernier régime est matérialisé par une diminution de la vitesse de dépôt [158].

I.4.1 Dépôt de TiO₂ par MOCVD

I.4.1.1 Précurseur

Le dépôt par MOCVD de films de TiO₂ a été largement étudié [161–166]. On trouve notamment parmi les précurseurs les plus utilisés les β-dikétonates et les alcoxydes [162,167,168]. Parmi eux, le tétraisopropoxyde de titane (TTIP), dont la structure est présentée dans la Figure I-19,

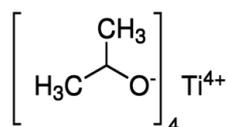


Figure I-19 : Tétraisopropoxyde de titane.

est le plus utilisé [163,169–173].

Le TTIP est un composé liquide à T et P ambiante et il est incolore. Il est peu coûteux. Il peut provoquer une irritation des yeux, et il est inflammable, ce qui représente des risques limités pour l'opérateur et l'environnement. Le Tableau 4 récapitule certaines des caractéristiques de ce précurseur. Le TTIP est sensible à l'eau, et par conséquent, à l'air (à cause de l'eau qu'il contient), mais pas à la lumière. Une fois protégé de l'air, il est stable, un bulleur est donc suffisant comme voie d'apport de matière. Le procédé de dépôt ne nécessite pas de source extérieure d'O₂ pour obtenir des films de TiO₂ [50]. Pour toutes ces raisons, et en tenant compte des objectifs de ce travail, nous avons sélectionné le TTIP pour les dépôts de films de TiO₂. La morphologie des films de TiO₂ dépend en partie du précurseur. En fonction de ses ligands, l'affinité qu'il a avec la surface est différente, et changerait la distance parcourue avant l'étape de germination/croissance [162,174].

Tableau 4 : Caractéristiques du TTIP (issues de la fiche de données de sécurité Sigma-Aldrich).

Masse molaire	284,22 g/mol
Température de fusion	14 °C
Température d'ébullition	232 °C
Densité	0,96 à 20 °C

I.4.1.2 Apport de matière

L'augmentation de la température du précurseur a pour conséquence l'augmentation de sa tension de vapeur et par conséquent, l'augmentation de la quantité de matière transportée dans la zone de dépôt. Duminica a représenté le logarithme de la tension de vapeur du TTIP (P , en Torr) en fonction de l'inverse de T (en K), permettant d'obtenir l'équation 11 [50]:

$$\log(P) = 9,465 - \frac{3222}{T} \quad (11)$$

La Figure I-20 présente l'évolution de la morphologie des films de TiO_2 en fonction de la fraction molaire de TTIP à pression atmosphérique, rapportée par Duminica [50]. Il a montré qu'en augmentant l'apport de TTIP, les microstructures évoluent de colonnaires à granulaires.

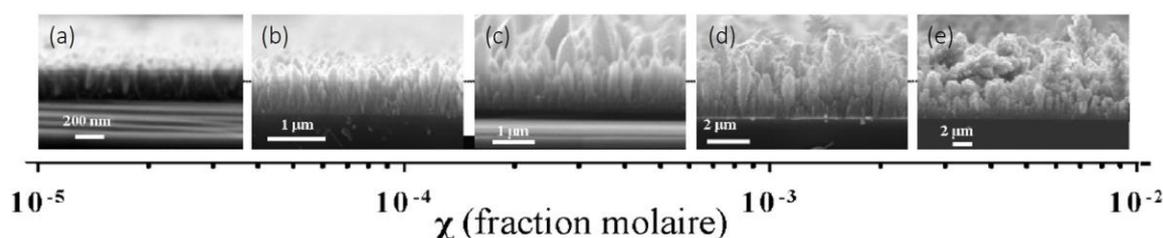


Figure I-20 : Evolution de la morphologie en fonction de la fraction molaire de TTIP. Reproduit d'après Duminica [50].

I.4.1.3 Température de dépôt

La température de dépôt influence aussi la morphologie, comme cela est montré par les films de Khalifa [163]. En explorant une gamme de températures de dépôt allant de 250 à 450 °C, à 15 Torr, en chauffant le TTIP à 80 °C, il a montré une évolution de la morphologie de dense à colonnaire. Duminica a montré que cette évolution continue aux températures plus élevées, et montre des hauteurs de colonnes très variables, certaines dépassant largement les autres [50].

La température a également une incidence sur la nature de la phase allotropique du TiO_2 déposé. La température de transition de l'anatase au rutile varie en fonction des travaux. Khalifa *et al.* obtiennent, entre 250 et 450 °C compris, des films d'anatase sans trace de rutile [163,175]. Tu *et al.* obtiennent des films qui ne sont composés uniquement d'anatase jusqu'à 450 °C [176]. Lee *et al.* obtiennent un mélange anatase/rutile à partir de 500 °C [177], alors que Nam *et al.* obtiennent les premières traces de rutile à partir de 600 °C [169].

I.4.2 Dépôt de Co_3O_4 par MOCVD

I.4.2.1 Précurseur

La littérature concernant les dépôts MOCVD de films de Co_3O_4 est moins abondante que celle des dépôts MOCVD du TiO_2 . Des précurseurs à base d'halogène (I ou F) ont été utilisés en CVD ou ALD [178,179]. Cependant, les produits de décomposition de cette catégorie de précurseurs sont très corrosifs. Le précurseur idéal serait sans danger pour l'opérateur,

malheureusement, dans le cas du cobalt, il n'existe que des composés cancérigènes, mutagènes, et/ou reprotoxiques.

Le $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, précurseur organo-métallique, a été utilisé dans la littérature pour déposer des films de CoO , sans ajout d' O_2 [180], et de mélanges $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoO}$ en ajoutant une source d' O_2 [181], le tout à très basse Td (190 °C maximum). Tsikoukitoudi *et al.* ont obtenu des films de Co_3O_4 pur avec ce précurseur à basse Td (140 °C) [182]. Cependant, ce précurseur présente l'inconvénient d'une faible stabilité, ce qui entraînerait des problèmes de stockage [183]. A cause de cette instabilité, les dépôts réalisés à partir de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ au sein du laboratoire lors de précédents travaux ont causé le bouchage du système de gazéification à de multiples reprises.

Le $\text{CoCp}(\text{CO})_2$ (où Cp est le pentaméthylcyclopentadiényle) également été utilisé pour le dépôt de films de Co_3O_4 [184], mais il serait lui aussi difficilement utilisable en raison de son instabilité [183]. Le $\text{Co}(\text{CO})_3(\text{NO})$ a été utilisé pour le dépôt de films de Co et de CoO , en présence d' H_2 [183], et pour le dépôt de films d'oxynitride de Co, sous gaz neutre [185]. L'utilisation de ce précurseur pourrait donc incorporer de l'azote dans la structure.

Parmi les autres précurseurs utilisés, on trouve l'acétylacétonate de cobalt, $\text{Co}(\text{acac})_2$ (où acac est l'acétylacétonate), dont la mise en œuvre avec de l' O_2 conduit à des dépôts de Co_3O_4 entre 230 et 600 °C [186–188]. Le $\text{Co}(\text{acac})_3$ aussi a été utilisé pour le dépôt de couches de CoO et Co_3O_4 [189]. Le $\text{Co}(\text{tmhd})_2$ (où tmhd est le 2,2,6,6-tétraméthyl-3,5-heptanedionate, aussi abrégé en « dmp ») a également permis le dépôt de couches d'oxyde de Co. Barison *et al.* obtiennent des films dont la composition varie en fonction de Td , de CoO (350 °C) à Co_3O_4 (450 °C) en passant par un mélange des deux phases (400 °C) [190]. Burriel *et al.* obtiennent quant à eux des films de Co_3O_4 sur toute la gamme de Td de 360 à 540 °C [191]. Le $\text{Co}(\text{tmhd})_3$, qui a une structure chimique proche, n'a pas été utilisé en MOCVD pour le dépôt de films d'oxyde de cobalt à notre connaissance. La seule utilisation rapportée dans la littérature concerne le dopage au Co de films de TiO_2 [192].

Les précurseurs $\text{Co}(\text{acac})_2$, $\text{Co}(\text{acac})_3$, $\text{Co}(\text{tmhd})_2$ et $\text{Co}(\text{tmhd})_3$ sont donc les quatre candidats potentiels. La Figure I-21 montre la structure des deux précurseurs à 3 ligands où, pour $\text{Co}(\text{acac})_3$, $\text{R}=\text{CH}_3$ et pour $\text{Co}(\text{tmhd})_3$, $\text{R}=\text{C}(\text{CH}_3)_3$ [193]. Notre choix s'est d'abord porté sur le $\text{Co}(\text{tmhd})_2$. Cependant, sa faible solubilité nous a dirigés vers le $\text{Co}(\text{tmhd})_3$, dont la stabilité en solution est plus importante. Cela s'explique par le fait que la sphère de coordination de ce dernier est complète [178].

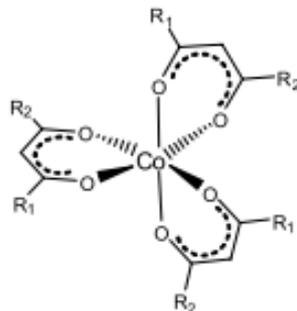


Figure I-21 : Structure de base commune au $\text{Co}(\text{tmhd})_3$ et $\text{Co}(\text{acac})_3$, pour $\text{Co}(\text{acac})_3$, $\text{R}=\text{CH}_3$, pour $\text{Co}(\text{tmhd})_3$, $\text{R}=\text{C}(\text{CH}_3)_3$ [193].

I.4.2.2 Apport de matière : DLI (direct liquid injection)

Burriel *et al.* et Pasko *et al.* ont utilisé pour le dépôt de films de Co_3O_4 la méthode pulsed injection MOCVD (PIMOCVD), une méthode qui permet notamment de palier à la faible tension de vapeur des complexes béta-dikétonates [186,191]. Ce système prend en charge la gazéification d'un précurseur liquide ou d'un précurseur solide en solution, grâce à un système d'injecteur(s) dans une enceinte chauffée. Par conséquent, le précurseur peut être moins volatile et/ou stable qu'avec d'autres méthodes de gazéification, comme le bullage [194]. Dans le cas particulier de la PIMOCVD, la fréquence des injections est réglée de telle sorte que la chambre de dépôt se vide entre chacune d'entre elles [186,191]. Dans ce projet, nous utiliserons un flux quasi-continu grâce au système DLI : direct liquid injection, rendue possible par une fréquence plus élevée que pour la PI. Une description du processus est donnée dans le chapitre 2.

I.4.2.3 Température de dépôt et apport d' O_2

La phase cristalline de la couche d'oxyde de cobalt peut dépendre de la température de dépôt. Parmi les exemples de la littérature cités dans la section I.4.2.1, différentes Td ont été explorées. Entre les différentes études, la Td à partir de laquelle les échantillons sont uniquement composés de Co_3O_4 , sans CoO , varie. Ainsi, d'une part, Tian *et al.* obtiennent du Co_3O_4 à 230 °C, tandis que Pasko *et al.* et Burriel *et al.* obtiennent du Co_3O_4 pur à partir de 350 °C. D'autre part, Barison *et al.* obtiennent un mélange des phases Co_3O_4 et CoO à 400 °C. Cette différence pourrait être due aux différences de pression partielle d'oxygène, puisque dans le CoO , le Co est moins oxydé que dans le Co_3O_4 .

La Td affecte également la morphologie, comme cela est montré dans la section I.3.3.

I.5 Conclusions

Devant la demande croissante d' H_2 , il apparaît essentiel de développer la production d' H_2 vert. La dissociation photocatalytique de l'eau est l'une des solutions utilisant l'énergie solaire. Cette technique utilise un SC qui absorbe le rayonnement lumineux et génère les paires électron-trou nécessaires aux réactions d'oxydo-réduction. Le TiO_2 anatase est un SC de type n reconnu dans le domaine. Il montre généralement de meilleures performances que le rutile, en raison de sa structure de bandes et de la plus grande mobilité de ses charges. Cependant, l'anatase présente l'inconvénient d'un band-gap de 3,2 eV, qui correspond à une absorption d'une partie du rayonnement solaire dans l'UV. De plus, ses propriétés photocatalytiques pourraient être améliorées par l'ajout d'un SC de type p, créant ainsi une jonction p-n qui faciliterait la séparation des charges et retarderait leur recombinaison. La littérature, qui est récente, fait état de peu de travaux sur l'hétérojonction p-n $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ pour la dissociation photocatalytique de l'eau, et les résultats sont contradictoires. Cela motive une étude poussée de ce type d'hétérojonction, à travers ses propriétés microstructurales, électriques, optiques et enfin photocatalytiques. En effet, cette propriété fonctionnelle dépend des trois premières.

Nous avons décidé de nous orienter vers l'élaboration de films, pour pouvoir les étudier dans la production par dissociation photocatalytique et électro-photocatalytique de l'eau (tests

préliminaires). L'hétérojonction est formée par une architecture bicouche, par dépôt MOCVD, une technique qui a été choisie notamment en raison de la conformité et de la grande diversité de morphologies que cette méthode permet. De plus, les films de Co_3O_4 déposés par MOCVD ont l'avantage d'être parmi les plus conducteurs.

Afin de mieux comprendre l'hétérojonction, les couches sont étudiées séparément (TiO_2 dans le chapitre 3 et Co_3O_4 dans le chapitre 4), et en bicouches (chapitre 5). Avant cela, le chapitre 2 est consacré au matériel et aux méthodes qui ont permis les dépôts MOCVD du TiO_2 , du Co_3O_4 et des hétérojonctions, ainsi qu'à toutes les techniques de caractérisation microstructurale, optique, électrique, photocatalytique et électro-photocatalytique.

II. Chapitre 2 : Matériel et méthodes expérimentales

Dans ce chapitre, le dispositif expérimental employé pour déposer les films de TiO_2 et de Co_3O_4 est d'abord décrit. Les spécificités liées au dépôt de chaque oxyde sont également présentées. La deuxième partie de ce chapitre est consacrée aux techniques de caractérisation qui ont servi à établir les liens entre structure et propriétés de chacune des couches et des hétérojonctions : spectroscopies, microscopies, mesures électriques et enfin activités photocatalytiques.

II.1 Dépôts MOCVD

Le principe de la technique MOCVD par activation thermique est la décomposition chimique d'un précurseur métal-organique gazeux sur une surface chauffée, à une pression contrôlée. La Figure II-1 représente les différentes zones du réacteur MOCVD. Les zones 1a et 1b permettent de vaporiser respectivement la solution contenant le précurseur de Co par l'utilisation d'un injecteur liquide-gaz (Vapbox®) et le précurseur liquide de Ti ; elles alimentent la chambre de dépôt dans laquelle se trouve le porte-échantillon chauffant (zone 2) et dont la pression est contrôlée par les éléments de la zone 3. Cette zone permet également l'évacuation des gaz chargés en sous-produits de la réaction et en espèces qui n'ont pas réagi. L'ensemble est alimenté par des flux de gaz qui sont contrôlés en amont, avec une métrologie regroupée en zone 4.

Dans un premier temps, sont décrites les différentes zones du bâti qui sont communes aux dépôts de TiO_2 et de Co_3O_4 . Les zones spécifiques de vaporisation 1a et 1b sont décrites par la suite.

II.1.1 Zones communes aux dépôts des deux oxydes

Les zones 2 et 4 de la Figure II-1 sont utilisées de la même façon pour le dépôt de chaque oxyde. Dans les deux cas, N_2 est utilisé comme gaz vecteur pour transporter les précurseurs à l'état gazeux vers la zone de dépôt. Dans le cas présent, les détails de la vaporisation sont spécifiques

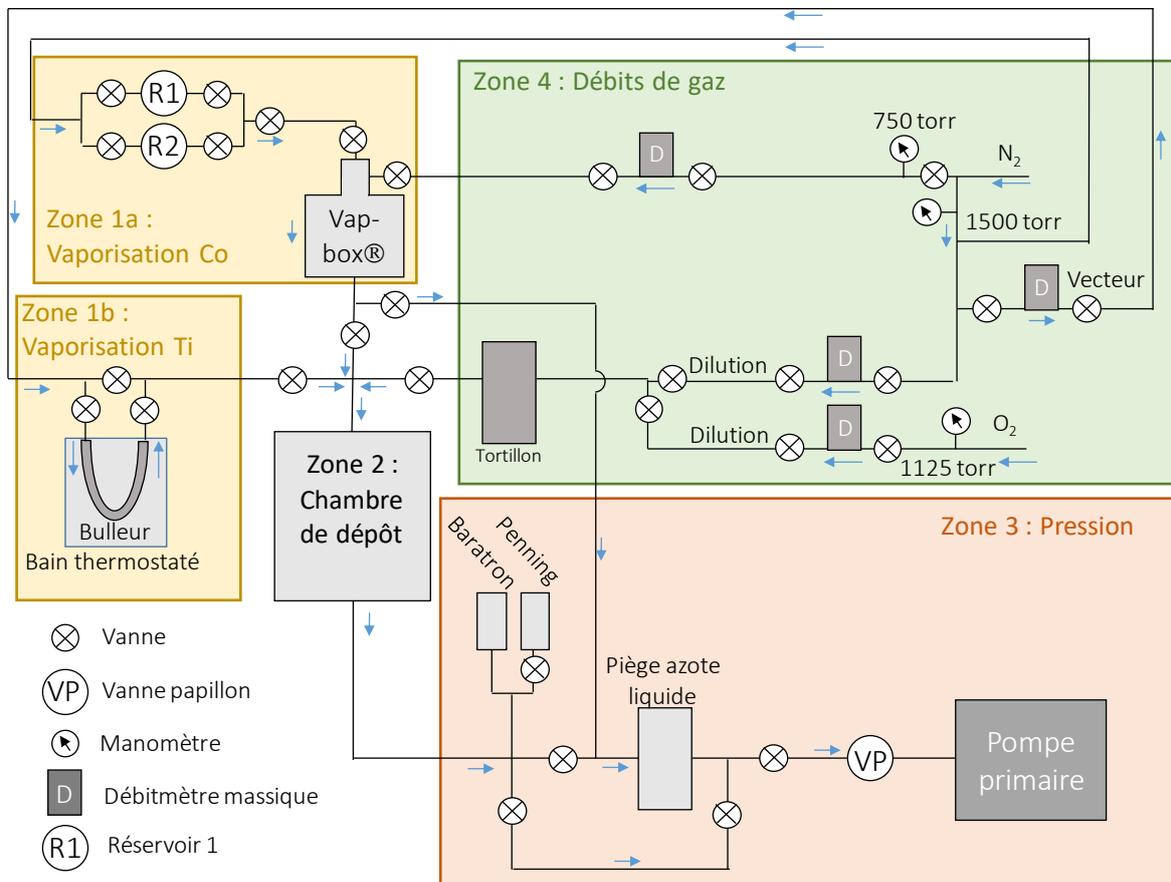


Figure II-1 : Représentation schématique du bâti MOCVD.

à chaque oxyde, et sont décrits par la suite. Une fois ce mélange gazeux établi, le gaz de dilution est là pour augmenter le flux total et apporter dans le cas des dépôts Co_3O_4 une source d'oxygène en supplément.

II.1.1.1 La gestion des gaz

La gestion des gaz correspond à la zone 4 de la Figure II-1. La pression des gaz, qui alimentent les différentes zones du réacteur via différentes lignes, est contrôlée par plusieurs manomètres. Leurs débits sont ensuite régulés par des contrôleurs massiques (Brooks). La pression et le débit de chaque ligne sont définis pour les deux types de dépôts et seront détaillés plus loin. Ces débitmètres massiques ont été initialement étalonnés. Les lignes de gaz contenant les précurseurs qui alimentent le réacteur sont maintenues chacune à une température spécifique afin d'éviter la condensation du précurseur sur les parois. Pour cette même raison, une partie de la ligne de gaz de dilution, en aval du contrôleur de débit correspondant, réalisée en cuivre (bonne conductivité thermique et facilité de mise en œuvre) d'une longueur totale de 7 m est repliée en tortillon et placée dans une gaine chauffante reliée à un contrôleur de température PID (proportionnel, intégral, dérivé) équipé d'un thermocouple de contrôle. Cette partie de la ligne est également chauffée à une température spécifique au dépôt. Les autres lignes sont entourées de cordons chauffants, également connectés à des contrôleurs de température.

Les gaz N_2 et O_2 sont fournis par Messer et sont respectivement purs à 99,9999 et 99,999 %.

II.1.1.2 La chambre de dépôt

Le réacteur vertical à parois froides en acier (zone 2 de la Figure II-1) est équipé de trois hublots qui permettent un suivi visuel pendant les dépôts : un hublot frontal, qui est monté sur charnière, et constitue la voie de chargement et déchargement des échantillons, et deux hublots latéraux qui sont représentés en vert et bleu sur la Figure II-2a. Sur cette même figure, on peut voir l'intérieur de la chambre de dépôt à travers le hublot frontal. Elle contient une douchette et un suscepteur (porte-échantillon chauffant) qui sont visibles dans les deux photographies les montrant en vue de dessous (Figure II-2b) et vue de dessus (Figure II-2c). Les gaz chargés en précurseur arrivent par la douchette de 60 mm de diamètre. Cette douchette est équipée d'une grille de 1 mm d'épaisseur, dont les 1450 trous ont un diamètre de 0,76 mm. Elle est placée en

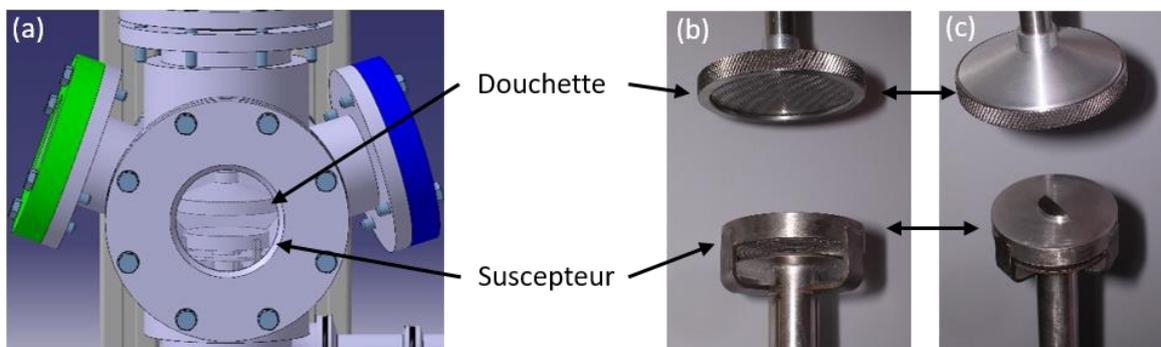


Figure II-2 : a) Représentation de la chambre de dépôt vue de l'extérieur. b-c) Douchette et suscepteur, en vue de b) dessous, c) dessus.

vis-à-vis du porte-échantillon et permet de mieux répartir le flux gazeux sur toute sa surface. Au début de la thèse, la grille de la douchette est remplacée pour une grille neuve.

Le porte-échantillon chauffant est en acier, une résistance électrique et un thermocouple sont intégrés dans sa structure. Ce suscepteur est connecté à un contrôleur de température PID qui permet de réaliser des dépôts jusqu'à 800 °C. Sa surface a été préalablement nettoyée et polie afin de la lisser et d'éliminer les résidus des dépôts réalisés dans le cadre de projets précédents. Il a été montré qu'à une température de 151 °C, la répartition à la surface du suscepteur est homogène [195]. La Figure II-3a montre le profil de température de la douchette et du suscepteur quand la surface de ce dernier est à 151 °C. Cette figure montre qu'à cette température le transfert thermique est limité, et la douchette située 15 cm au-dessus du suscepteur est chauffée à une centaine de degrés. Cependant, dans nos travaux, la température des dépôts varie de 325 °C à 500 °C. De plus, à haute température de dépôt (T_d), nous avons montré que la zone chaude au-dessus de la surface du suscepteur s'étend pour atteindre la douchette. La distance entre la douchette et le suscepteur a donc été augmentée à 30 mm, afin de limiter les dépôts parasites dans la douchette qui diminuent le rendement du procédé. Des

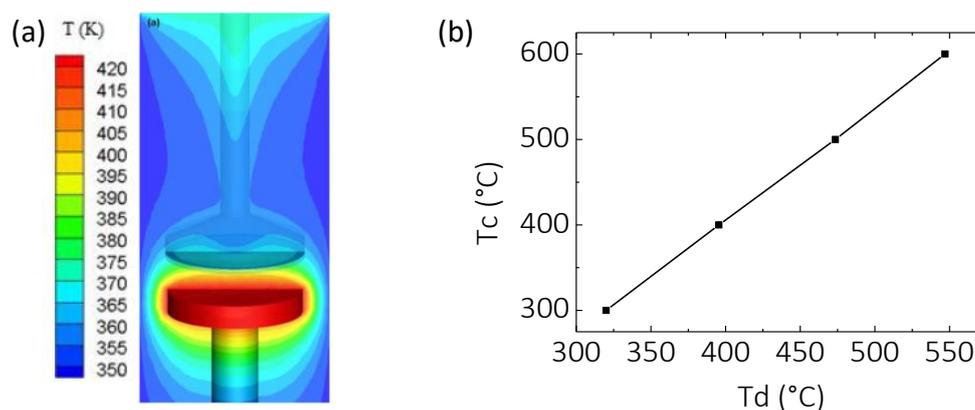


Figure II-3 : a) Profil des températures du réacteur pour une température de 151 °C [195]. b) Calibration de la température dans le réacteur en surface du substrat.

mesures sont réalisées à l'aide d'un pyromètre Williamson Pro 92-20 pour vérifier la température réelle en surface d'un substrat de silicium posé sur le porte échantillon, dans des conditions de pression et de température proches des conditions de dépôt. Dans la gamme de température considérée, le comportement est linéaire, comme indiqué sur la Figure II-3b, et a permis d'établir la relation 12 qui sert à fixer la température de consigne T_C en fonction de la température de dépôt T_d voulue :

$$T_C = T_d \times 1,32 - 121,74 \quad (12)$$

II.1.1.3 La pression dans le réacteur

En sortie du réacteur sont placées deux jauges (zone 3 de la Figure II-1) : une Penning, dont la gamme de mesure s'étend de la pression atmosphérique à 10^{-8} Torr, et une jauge Baratron, qui est efficace de la pression atmosphérique jusqu'à environ 0,1 Torr. La première jauge permet de mesurer les basses pressions et de calibrer la seconde, en fixant son zéro. La jauge Baratron est connectée à une vanne papillon, située entre le réacteur et la pompe, qui permet de réguler

la pression de consigne par son diamètre d'ouverture ajustable, en fonction des débits de gaz. Une pompe primaire (pompe sèche à spirales) permet d'atteindre une pression minimum de l'ensemble du bâti MOCVD de 1.10^{-2} Torr. Entre le réacteur et la pompe, un piège d'azote liquide recueille la condensation du précurseur gazeux qui n'a pas réagi ainsi que les sous-produits de la réaction, afin ne pas endommager la pompe.

II.1.2 Dépôts des films de TiO_2

II.1.2.1 Vaporisation du précurseur TTIP

La vaporisation du TTIP correspond à la zone 1b de la Figure II-1. Le TTIP (99,999% Sigma-Aldrich) est un précurseur liquide et stable lorsqu'il est protégé de l'humidité. L'utilisation d'un bulleur est donc l'option choisie pour le faire passer de l'état liquide à l'état gazeux. Le bulleur de verre a été conçu spécialement pour la thèse d'Aviziotis [195] par la société Avitec®. Il est représenté sur la Figure II-4 avec son bypass (circuit de contournement). Il est en deux parties, connectées entre elles par un tube en PTFE, ce qui lui permet de s'adapter sans tension au bypass. Pour la connexion au bypass, l'entrée et la sortie du bulleur sont équipées de portées de joints d'acier. Un bouchon latéral sur la partie principale du bulleur permet l'injection rapide du TTIP tout en gardant le bulleur monté sur le bâti et en maintenant un flux d' N_2 , ce qui permet de limiter son contact avec l'humidité de l'air. Une fois en place, le TTIP peut être utilisé pour plusieurs dépôts consécutifs.

Sur la Figure II-4, la circulation du gaz vecteur est indiquée par les flèches. Quand le bypass est ouvert (Figure II-4a), le gaz ne traverse pas le bulleur. Quand le bypass est fermé et que les vannes d'entrée (VE) et de sortie (VS) sont ouvertes (Figure II-4b), le gaz vecteur N_2 arrive dans le bulleur par le tube qui plonge dans le précurseur TTIP liquide, qu'il traverse et dont il se charge en molécules gazeuses. Ensuite, le gaz de dilution N_2 permet d'augmenter le débit

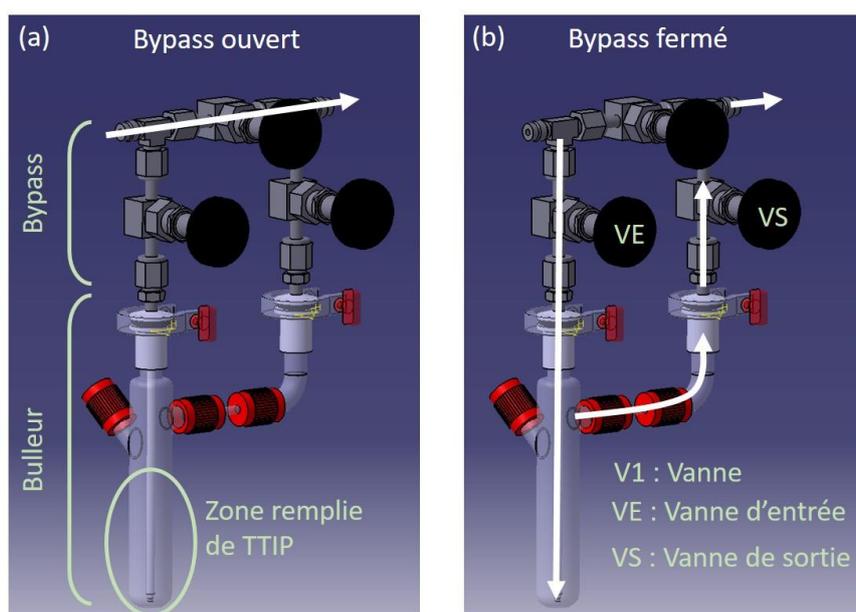


Figure II-4: Représentation du bulleur et de son bypass, avec la circulation du gaz quand : a) le bypass est ouvert b) le bypass est fermé et les vannes d'entrée et de sortie sont ouvertes.

global. Pendant les dépôts, le bulleur est placé dans un bain d'eau thermostatée à 20,5 °C. Dans ces conditions, le débit maximal du précurseur dans la zone de dépôt peut être estimé à partir de la formule empirique (13) [196], en supposant que le N₂ est saturé en vapeurs de TTIP à la sortie du bulleur et que la conductance des lignes qui relient ce dernier avec la chambre de dépôt est infinie :

$$Q_{\text{précurseur}} = Q_{N_2, \text{vecteur}} \frac{P_{\text{sat}}(T_{\text{précurseur}})}{P_{\text{réacteur}} - P_{\text{sat}}(T_{\text{précurseur}})} \quad (13)$$

où $Q_{\text{précurseur}}$ est le débit de précurseur TTIP, $Q_{N_2, \text{vecteur}}$ est le débit de gaz vecteur, $P_{\text{réacteur}}$ est la pression du réacteur, et $P_{\text{sat}}(T_{\text{précurseur}})$ est la pression de vapeur saturante du précurseur à la température à laquelle il est maintenu dans le bulleur : $T_{\text{précurseur}}$. La valeur de $P_{\text{sat}}(T_{\text{précurseur}})$ à 20,5 °C est évaluée à 0,031 Torr [50]. Le débit de précurseur $Q_{\text{précurseur}}$ est donc égal à 0,15 sccm au maximum, dans ces conditions de travail.

II.1.2.2 Pression et débit de gaz

La gestion des débits de gaz correspond à la zone 4 de la Figure II-1. En amont de la ligne de N₂, le manomètre contrôle la pression à 1,5 bar. Cette ligne est ensuite divisée en deux pour fournir le gaz vecteur et le gaz de dilution. La pression et les flux de gaz ont été optimisés afin d'obtenir la plus grande homogénéité sur la surface du suscepteur en termes d'épaisseur de film. La pression dans le réacteur (zone 3 de la Figure II-1) pour les dépôts de TiO₂ est donc diminuée à 1 Torr, qui est la valeur la plus basse de pression qu'il est possible de contrôler grâce à la vanne papillon tout en maintenant un flux de gaz. A cette valeur de pression, un faible débit de gaz vecteur permet un bullage suffisant de TTIP, le débit de gaz vecteur est de 4,7 sccm. Afin de limiter la dissymétrie de flux entre le gaz vecteur chargé en précurseur, qui arrive par la gauche au-dessus du réacteur, et le gaz de dilution qui arrive par la droite, le débit de ce dernier est fixé à 52,4 sccm, pour un débit total de 57,1 sccm. Les lignes de gaz sont chauffées à environ 65 °C.

II.1.2.3 Protocole de dépôt des films de TiO₂

Concernant les substrats de silice fondue ou de Si, le fournisseur (Neyco) garantit une propreté qui ne nécessite pas de nettoyage préalable autre que l'exposition des substrats à un flux d'Ar pour enlever les éventuelles poussières. Cependant, dans certains cas, les substrats de silice fondue sont découpés avec une scie diamantée, opération qui nécessite le nettoyage ultérieur des coupons. Ceux-ci sont nettoyés 5 min sous ultrasons, séquentiellement à l'acétone puis à l'éthanol puis à l'eau distillée. Ensuite, ils sont placés à l'étuve à 60 °C au moins 4 h.

Après l'insertion des substrats dans la chambre de dépôt, trois cycles de purge sont réalisés. Dès le premier cycle, les lignes sont chauffées sous vide dynamique à environ 65 °C et le suscepteur à la T_d , afin de favoriser la désorption des molécules des parois du réacteur. Toutes les étapes du dépôt sont décrites en détails en annexe 1.1. Après le dépôt, les échantillons sont sortis du réacteur quand la température est en-dessous de 80 °C.

Les dépôts de TiO_2 sont réalisés à 6 *Td*. La durée est adaptée pour obtenir des films d'épaisseur similaire. Le Tableau 5 récapitule ces informations.

Tableau 5 : Récapitulatif des dépôts de TiO_2 .

<i>Td</i> °C	Durée min
325	156
350	54
375	26
400	30
450	27
500	35

II.1.3 Dépôts de Co_3O_4

II.1.3.1 Vaporisation du précurseur $\text{Co}(\text{tmhd})_3$

Le tris(2,2,6,6-tetraméthyl-3,5-heptanedionato) cobalt(III) ou $\text{Co}(\text{tmhd})_3$ (99,8%, Strem Chemicals) est vaporisé par DLI (zone 1a de la Figure II-1). En amont de la Vapbox 500® (Kemstream), le précurseur est mis en solution dans du toluène anhydre dans un réservoir (R1 sur la Figure II-1), qui est un schlenk de verre dans lequel plonge une tige reliée à la suite du circuit. Le réservoir est placé sous une pression de 1500 Torr, tandis que plus loin dans le circuit, la pression du gaz vecteur est de 750 Torr, au moyen de deux manomètres différents. Grâce à cette différence de pression de 750 Torr, la solution est poussée dans la ligne jusqu'à la Vapbox®. La Figure II-5 représente schématiquement le trajet de la solution de précurseur et sa vaporisation. La solution passe d'abord par l'injecteur liquide, qui la pulvérise en fines gouttelettes vers la chambre de mélange, où arrive également le gaz de mélange (ou gaz vecteur) N_2 . Cet aérosol liquide passe ensuite par l'injecteur de mélange, et arrive dans une enceinte chauffée à 200 °C, ce qui permet de faire passer les fines gouttelettes de l'état liquide à l'état gazeux.

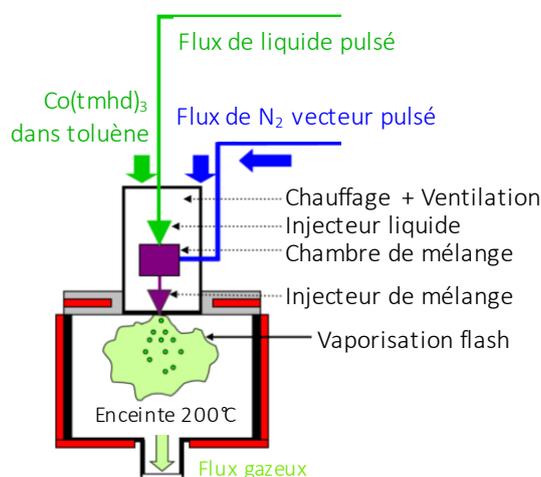


Figure II-5 : Schéma représentatif de la Vapbox 500® Kemstream.

Le temps d'ouverture et la fréquence d'ouverture de chaque injecteur sont contrôlés séparément. Ils sont de 2,3s et de 5 Hz pour l'injecteur liquide, ce qui donne un débit massique de 0,4 g/min (dans le cas d'un différentiel de pression de 750 Torr et pour ce bâti). L'injecteur de mélange fonctionne à la même fréquence avec un débit de N₂ de 200 sccm et d'O₂ de 199.1 sccm

II.1.3.2 Pression et débit de gaz

Les dépôts de Co₃O₄ nécessitent des débits de gaz plus importants que dans le cas du TiO₂. En effet, il faut faciliter l'avancée de l'aérosol liquide dans la chambre de mélange et plus généralement dans la Vapbox®, afin de limiter le temps de résidence et donc limiter les bouchages et autres encrassements. Les débits de N₂ vecteur et d'O₂ de dilution sont donc fixés chacun à 200 sccm, pour un total réel de 399,1 sccm. Avec ces conditions de débit, la pression minimum est de l'ordre de quelques Torr avec la vanne papillon totalement ouverte. Pour cette raison, la pression pour les dépôts de Co₃O₄ est donc fixée à 10 Torr, afin de pouvoir la contrôler correctement. Les lignes de gaz sont chauffées à 200 °C, excepté pour le tortillon sur la ligne de dilution dont la thermorégulation ne permet pas de dépasser 150 °C.

II.1.3.3 Protocole de dépôt des films de Co₃O₄

Pour les dépôts de Co₃O₄, la solution de Co(tmhd)₃ dans le toluène est introduite dans le réservoir 1 (zone 1a de la Figure II-1). Le nettoyage et l'insertion des substrats dans la chambre de dépôt, ainsi que les cycles de purge sont réalisés de la même façon que pour les dépôts de TiO₂. Le protocole de dépôt est détaillé dans l'annexe 1.2. Les échantillons sont sortis du réacteur quand sa température est inférieure à 80 °C.

Deux *Td* sont principalement utilisées, 400 °C et 500 °C. Deux concentrations de la solution de précurseur sont testées, 0,02 M et 0,005 M, avec des durées différentes de dépôt dans l'objectif de déposer des films très fins (quelques dizaines de nanomètres) de manière contrôlée. Ces données sont rassemblées dans le Tableau 6.

Tableau 6 : Récapitulatif des dépôts de Co₃O₄

<i>Td</i>	Concentration de la solution de précurseur	Débit de précurseur	Durée
°C	mol/L	mol/min	min
400	0,02	$9,2 \cdot 10^{-6}$	30
400	0,005	$2,3 \cdot 10^{-6}$	20
400	0,005	$2,3 \cdot 10^{-6}$	10
500	0,02	$9,2 \cdot 10^{-6}$	60
500	0,005	$2,3 \cdot 10^{-6}$	20
500	0,005	$2,3 \cdot 10^{-6}$	10

II.1.4 Dépôts de $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$

Pour l'élaboration des hétérojonctions, la couche de TiO_2 est déposée dans un premier temps, puis les échantillons sont sortis du réacteur et mis à l'air pendant quelques jours afin de les caractériser. Pour le dépôt de la deuxième couche, le protocole est identique aux monocouches de Co_3O_4 .

II.1.5 Les substrats

Trois types de substrats sont utilisés en fonction des analyses effectuées :

- Substrats de silice fondue 25×25 mm et 10×10 mm (Neyco) qui sont dédiés à la spectroscopie UV-vis-NIR en transmission, aux mesures des propriétés électriques latérales et aux tests de photogénération d' H_2 .
- Wafers 2 pouces monocristallins de silicium (100) dopés à l'arsenic, type n, résistivité 0,001-0,005 $\Omega \cdot \text{cm}$, ~ 300 μm d'épaisseur, polis une face (Neyco), qui sont spécifiquement dédiés aux mesures de propriétés électriques transverses (*i.e.* dans la direction normale au substrat).
- Wafers 2 pouces monocristallins de silicium (100) dopés au phosphore, type n, résistivité 1-20 $\Omega \cdot \text{cm}$, ~ 300 μm d'épaisseur, polis une face (Neyco), qui sont utilisés pour les autres caractérisations.

Les dimensions des substrats dépendent des caractérisations souhaitées et de la place disponible sur le porte-échantillon.

II.2 Techniques de caractérisations des échantillons

II.2.1 Techniques de mesures spectroscopiques et DRX

La spectroscopie fonctionne sur le principe de l'interaction entre un faisceau lumineux incident et la matière. Les mesures spectroscopiques sont pour la plupart non destructives. Elles ne nécessitent aucune préparation.

II.2.1.1 Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

Les mesures de spectroscopie IRTF ont été réalisées en transmission, ce qui signifie que l'on mesure l'intensité infrarouge qui a traversé l'échantillon en fonction de la longueur d'onde. Dans la gamme d'énergie de l'infrarouge, l'absorption du faisceau par la matière se fait par résonance avec les vibrations des liaisons atomiques dans le matériau. Chaque liaison peut être imaginée comme un ressort (modèle de l'oscillateur harmonique), avec sa propre force de rappel, ce qui permet de les discriminer. La spectroscopie IRTF est une analyse qui peut être appliquée aussi bien aux matériaux amorphes qu'aux cristaux. Dans un solide, ces vibrations sont associés à un quantum d'énergie appelé phonon. Il y a deux types de phonons, les phonons acoustiques et les phonons optiques.

Ces derniers présentent un mode transverse (TO), et un mode longitudinal (LO), il en est de même pour les modes acoustiques mais qui sont absents des observations IRTF dans les deux oxydes. Les modes TO sont détectés par les mesures en transmission en incidence normale. Berreman a démontré en 1963 que les modes LO inactifs en transmission en incidence normale peuvent être également révélés par spectroscopie IR en transmission dans les films minces, dès lors que le faisceau incident est oblique à l'échantillon [197]. La Figure II-6 schématise ce phénomène : le champ électrique (E sur le schéma) ne peut interagir avec la LO que dans le cas b. Ces valeurs des bandes de vibration peuvent varier sensiblement selon les matériaux et leur mise en forme. Le Tableau 7 liste les positions des bandes de l'anatase et le rutile selon



Figure II-6 : Représentation schématique de la réponse des modes de vibrations LO et TO en fonction de l'angle du faisceau incident [199].

Tableau 7 : Bandes de vibration IR du TiO₂ anatase et rutile.

	LO ₃ cm ⁻¹	LO ₂ cm ⁻¹	TO ₃ cm ⁻¹	TO ₂ cm ⁻¹	TO ₁ cm ⁻¹	Référence
Anatase	838		445			[225]
	876	755	435	367	262	[223]
Rutile	800		493			[225]

Tableau 8 : Bandes de vibration IR du Co₃O₄.

LO ₄ cm ⁻¹	TO ₄ cm ⁻¹	LO ₃ cm ⁻¹	TO ₃ cm ⁻¹	TO ₂ cm ⁻¹	TO ₁ cm ⁻¹	Référence
	664		571			[272]
682		602				[199]
				390	217	[253]

différentes références. Tous les modes actifs en IR sont inactifs en Raman de par la centrosymétrie de la maille.

C'est également le cas pour le Co₃O₄, dont les valeurs des bandes de vibration sont listées dans le Tableau 8. Par ailleurs, Tang *et al.* attribuent une très large bande de faible intensité centrée à 507 cm⁻¹ à l'oxyde CoO [198]. C'est également le cas de Li *et al.* [199]. Une présence de carbone peut se manifester par des pics fins entre 1400 et 2900 cm⁻¹ (stretching des C-H) [200,201].

Les mesures ont été réalisées sur les films déposés sur Si dopé P. Elles ont été obtenues pour le domaine spectral du moyen IR (4000 et 400 cm⁻¹) par un spectromètre Frontier (Perkin Elmer)

avec 4 accumulations ; celles réalisées entre 700 et 200 cm^{-1} FAR-IR par un Nicolet iS50 (ThermoFischer Scientific) sont obtenues avec 128 accumulations ; la résolution est de 4 cm^{-1} pour les deux appareils. La contribution du substrat est soustraite ainsi que la ligne de base qui contient des artéfacts liés aux interférences optiques créés par les couches d'épaisseurs nanométriques.

Pour faire varier l'angle d'incidence du faisceau et sonder les LO, un porte-échantillon spécial a été réalisé. Il est monté sur un système pivotant équipé d'un goniomètre pour mesurer l'angle d'incidence. L'intensité maximale des modes LO tout en gardant un bruit de fond minimal a été obtenue avec un angle de 70° pour le TiO_2 et un angle de 60° pour le Co_3O_4 . Pour les films $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$, c'est donc l'angle de 60° qui a été choisi.

II.2.1.2 Spectroscopie Raman

Dans cette technique, un faisceau laser illumine l'échantillon en incidence normale. Dans l'interaction lumière/matière, une partie des photons est diffusée par l'échantillon. La spectroscopie Raman utilise les photons dont la diffusion est inélastique, c'est-à-dire dont l'énergie est différente de l'énergie du faisceau incident. Ce changement d'énergie, ou déplacement Raman, est caractéristique d'une vibration donnée pour un matériau. Cette technique est plus efficace dans l'identification des phases cristallines, mais elle est aussi sensible, dans une moindre mesure, aux liaisons dans les matériaux amorphes.

Le Tableau 9 récapitule les différents modes de vibration actif en Raman pour l'anatase, le rutile et le Co_3O_4 .

La spectroscopie Raman permet de discriminer les phases anatase et rutile. En revanche, concernant les oxydes de Co, le CoO n'est pas détectable par cette technique [199].

Les analyses ont été réalisées sur un microscope confocal Labram HR 800 Yvon Jobin (Horiba), avec un laser émettant une longueur d'onde de 532 nm. Ce sont les raies anti-stokes qui ont été exploitées. Le nombre d'accumulations et le temps d'acquisition sont adaptés à la réponse du matériau. Pour le Co_3O_4 qui absorbe la lumière visible, la puissance du faisceau est diminuée par rapport aux mesures sur TiO_2 afin de limiter l'impact thermique. Le réseau de 1800 traits est utilisé pour optimiser la résolution spectrale ($0,35 \text{ cm}^{-1}$). Avec l'objectif utilisé (x100), la résolution latérale est de $0,8 \mu\text{m}$.

Tableau 9 : Modes de vibration de l'anatase, du rutile et du Co_3O_4 .

Phase	Modes de vibration (cm^{-1})					Référence
Anatase	$E_g 1$	$E_g 2$	$B_{1g} 1$	A_{1g}	$B_{1g} 2$	[227]
	144	197	399	513	519 639	
Rutile	SOE	E_g	A_{1g}			[233]
	246	431	603			
Co_3O_4	$F_{2g} 1$	E_g	$F_{2g} 2$	$F_{2g} 3$	A_{1g}	[264]
	194,4	482,4	521,6	618,4	691,0	

Les échantillons déposés sur silice fondue ont été privilégiés pour cette analyse, afin de s'affranchir de la contribution très importante du Si cristallin (520 cm^{-1}), mais certaines mesures ont été faites sur des films déposés sur Si dopé P.

II.2.1.3 Spectroscopie UV-Visible-NIR

La gamme spectrale de cette mesure, 200-2500 nm, permet d'observer les absorptions lumineuses par les vibrations des liaisons atomiques dans l'IR (comme avec le IRTF) et les transitions électroniques dans les domaines du visible, de l'UV et du proche IR. Les mesures ont été faites en transmission et en réflexion.

Les mesures en transmission permettent d'obtenir les spectres d'absorbance (ou de transmittance, en fonction de la représentation). Pour un semi-conducteur, son premier seuil d'absorption optique, c'est-à-dire celui de plus basse énergie, correspond à la transition électronique la plus basse entre la bande de valence et la bande de conduction. Cette transition correspond au band-gap. Pour déterminer cette valeur, dans un premier temps, le coefficient d'absorption α , en cm^{-1} , a été déterminé par la relation (14) à partir des spectres de transmission :

$$\alpha = -\log \frac{T}{100} * \frac{1}{e} \quad (14)$$

où T est le pourcentage d'intensité lumineuse transmise et e est l'épaisseur de la couche en cm. La contribution de la réflexion a été négligée pour la détermination du band-gap. Ensuite, le traitement de Tauc est réalisé, qui consiste en la représentation de $(\alpha h\nu)^n$ en fonction de l'énergie $E = h\nu$ des photons en eV, selon la relation de Planck-Einstein où h est la constante de Planck et ν la fréquence des photons. Pour les semi-conducteurs à band-gaps directs, le coefficient n à appliquer est de 2 et pour les band-gaps indirects il est de $\frac{1}{2}$ [202].

La valeur de band-gap de l'anatase est d'environ 3,2 eV. Pour le Co_3O_4 , plusieurs transitions successives existent, dont les valeurs sont théoriquement de 0,83, 0,95, 1,04, 1,64, 1,84, 2,62, 3,66 et 4,69 eV pour la gamme 170-2500 nm [137].

Les mesures en réflexion permettent d'obtenir les spectres de réflexion diffuse, liée à la diffusion, et les spectres de réflexion totale qui est la somme de la réflexion spéculaire et de la réflexion diffuse. Les mesures ont été réalisées avec un spectrophotomètre Agilent-Cary 5000, en transmission et en réflexion totale et diffuse. Pour ces dernières, une sphère d'intégration a été utilisée. Le pas de la mesure est de 1 nm, le temps d'acquisition est de 0,1 s/nm. Les mesures ont été réalisées sur les échantillons déposés sur silice fondue.

II.2.1.4 Ellipsométrie spectroscopique (ES)

II.2.1.4.1 ES à pression atmosphérique

Cette technique de spectroscopie optique est basée sur la mesure de l'intensité d'une onde lumineuse transmise ou réfléchie en fonction de la polarisation de l'onde incidente. La Figure II-7 montre le principe de la mesure dans le mode réflexion. Dans ce mode, la technique permet de mesurer le rapport $\tilde{\rho}$ des coefficients complexes de réflexion de Fresnel perpendiculaire \tilde{r}_s et parallèle \tilde{r}_p de l'échantillon [203], exprimé dans la relation 15 :

$$\tilde{\rho} = \frac{\tilde{r}_s}{\tilde{r}_p} = \left| \frac{\tilde{r}_s}{\tilde{r}_p} \right| e^{i(\delta_s - \delta_p)} \quad (15)$$

Ce rapport peut s'écrire sous la forme 16 suivante :

$$\tilde{\rho} = \tan(\Psi) e^{i\Delta} \quad (16)$$

où Ψ et Δ sont des angles ellipsométriques qui traduisent respectivement le changement d'intensité et de phase induits par la réflexion de l'échantillon en fonction de la longueur d'onde. La mesure de Ψ et Δ est ensuite comparée à un modèle qui permet de simuler la réflexion optique de l'échantillon. Ce modèle est basé sur une architecture comprenant le substrat et les différents matériaux en couches minces qui le constituent. L'indice complexe optique de chaque matériau $\tilde{n} = n - ik$, où n est l'indice de réfraction et k le coefficient d'extinction, ainsi que leurs épaisseurs respectives permettent de calculer les coefficients de Fresnel de chacune des couches et *in fine* de modéliser la réponse optique de l'échantillon généralement décrite en fonction de Ψ et Δ . Selon les matériaux et selon leur complexité, la variation de \tilde{n} en fonction de la longueur d'onde peut-être décrite soit par une référence, ou suivre une loi de dispersion chromatique dépendant de paramètres physiques variables qui est utilisée dans la littérature pour décrire spécifiquement le matériau. Dans le cas de matériaux composites des lois de mélanges sont utilisées suivant l'approximation des milieux effectifs (EMA) pour décrire leurs propriétés optiques. Par exemple, la rugosité de surface d'un échantillon, considérée comme une fine couche de surface, et une couche poreuse peuvent être modélisées de la même façon par une couche de mélange vide-matériaux en fonction de la fraction volumique de vide le composant. L'ajustement de la mesure par le modèle est ensuite

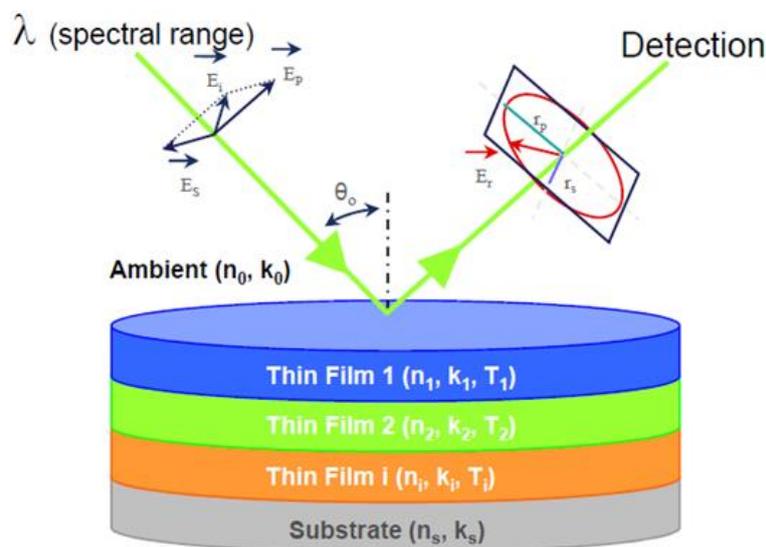


Figure II-7 : Représentation de la mesure d'ellipsométrie en réflexion.

réalisé suivant des algorithmes d'optimisation en fonction des paramètres cités ci-dessus pour chacune des couches, à savoir : le nombre de couches, leurs indices complexes \tilde{n} (si modélisés par les paramètres d'une loi de dispersion), leurs épaisseurs, et leurs compositions (fractions volumiques, si nécessaire). Ces paramètres, dont le nombre peut varier considérablement en fonction de la complexité de l'échantillon, sont les résultats expérimentaux de la technique. Contre intuitivement, cette technique donne des résultats dont la précision augmente quand l'épaisseur des couches diminue.

Les propriétés optiques \tilde{n} du TiO_2 ont été modélisées par une loi de dispersion de Cody-Lorentz [204]. Celle-ci permet de décrire les propriétés optiques près du seuil d'absorption notamment par une valeur du band-gap E_g , une absorption optique au-dessus du band-gap par un oscillateur de Lorentz, et en dessous du band-gap les Urbach tail par une fonction exponentielle. La déconvolution de la valeur de \tilde{n} à 633 nm des couches de TiO_2 par un modèle de mélange de Lorentz-Lorenz vide-anatase, en prenant comme indice complexe de référence du TiO_2 les résultats de Ratzsch *et al.* [205], permet d'évaluer la porosité totale des échantillons. La valeur de la fraction volumique de vide reste indicative puisqu'il a été impossible de décrire par ce modèle de mélange les propriétés optiques des couches de TiO_2 de manière satisfaisante sur tout le domaine spectral. La réflexion optique des couches minces de Co_3O_4 a été modélisée par une loi de mélange de Bruggeman vide- Co_3O_4 en prenant comme indice complexe de référence du Co_3O_4 les résultats de Kormondy *et al.* [206].

Les mesures ellipsométriques sont réalisées en réflexion dans l'air, avec un ellipsomètre Semilab SE-2000 dans le domaine spectral allant de 170 à 1650 nm. La taille moyenne de la sonde qui varie avec l'angle de réflexion est de 0,4 mm. L'angle d'incidence et l'angle du détecteur qui est identique en réflexion optique sont ajustables entre 0 et 80°.

II.2.1.4.2 ES à pression partielle d'éthanol

Des mesures de porosimétrie ellipsométrique PE ont également été réalisées par le Dr Vincent Rouessac à l'IEM à Montpellier, par suivi de l'adsorption d'éthanol. L'échantillon est placé dans une enceinte fermée permettant de contrôler la pression de vapeur environnante. Avant les mesures, la cellule contenant la couche est mise sous vide ($P \sim 50$ mTorr) puis le porte-échantillon est porté à 200 °C pendant 20 min, afin de vider les pores des contaminants physisorbés : principalement l'eau. De retour à 25 °C, la vapeur d'éthanol est introduite progressivement par paliers de pression. Une mesure spectroscopique des angles ellipsométriques est réalisée à la fin de chaque palier. Les mesures ont été réalisées sur les échantillons de TiO_2 déposé sur wafer de silicium en utilisant le modèle de Cody-Lorentz. La déconvolution des valeurs de \tilde{n} à 633 nm des couches de TiO_2 par un modèle de mélange de Lorentz-Lorenz éthanol- TiO_2 permet d'évaluer les fractions volumiques d'éthanol adsorbée (remplissage de la porosité ouverte par l'éthanol pour des tailles de pores ne dépassant pas 20 nm) en fonction de la pression partielle d'éthanol pour les différentes couches.

L'ellipsomètre spectroscopique porosimétrique est un Semilab GES5E (250-1000 nm).

II.2.1.5 Spectroscopie photoélectronique X (XPS)

La composition des films est analysée par XPS. Dans cette technique, un faisceau de rayons X est envoyé sur l'échantillon, ce qui provoque l'éjection d'électrons de cœur des éléments chimiques en présence. L'énergie cinétique E_c de ces électrons est égale à :

$$E_c = h\nu - El - W \quad (17)$$

Où $h\nu$ est l'énergie des photons incidents, W est le travail de sortie des électrons, ce qui permet donc de remonter à El , l'énergie de liaison des électrons éjectés qui est caractéristique des atomes sondés. Il est donc possible d'identifier les éléments chimiques qui composent les films par cette technique. El est également fonction de l'état d'oxydation des atomes.

Il s'agit d'une mesure d'extrême surface, dont la profondeur de sonde est inférieure à 10 nm (taille de faisceau de 400 μm de diamètre). Cette mesure est donc très sensible aux espèces gazeuses adsorbées en surface. L'échantillon est préalablement dégazé, cependant il reste toujours une contribution de ces molécules généralement organiques, qui se traduit par une présence de carbone en surface. Le Tableau 10 récapitule les positions des principaux pics du TiO_2 et du Co_3O_4 . Il est possible d'analyser la composition des films selon la profondeur. Pour ce faire, des étapes successives d'abrasion par un faisceau d'argon ionisé (Ar^+) sont effectuées, entre lesquelles on réalise les spectres XPS. Cependant, ce faisceau modifie la stœchiométrie du matériau par un effet réducteur [207].

Les mesures sont réalisées sur un spectromètre K-alpha (ThermoScientific), avec une source monochromatique Al K_α ($h\nu = 1486,6$ eV). Le spectre général est obtenu avec un pas est de 1eV et avec une énergie de passage de 160 eV ; les niveaux de cœur sont sondés avec un pas de 0,1 eV avec une énergie de passage de 30 eV. L'abrasion des films (profils en profondeur) est réalisée avec une énergie du faisceau d'ions Ar^+ de 2 keV. Le logiciel Thermo Advantage est utilisé pour traiter les données. Les spectres sont calibrés par rapport à l'énergie de liaison du pic C 1s du carbone à $284,6 \pm 0,1$ eV.

II.2.1.6 Diffraction des rayons X (DRX)

II.2.1.6.1 Détermination des phases cristallines

Tableau 10 : Principaux pics XPS du TiO_2 et du Co_3O_4 .

Elément	Contribution	Position (eV)	Référence
Ti 2p	3/2	464,4	[235]
	1/2	458,7	
Co_3O_4 2p	3/2	780,4	[254]
	1/2	795,6	
O 1s	De structure	529,9	[235,254]
C 1s	C-H et C-C	284,6	[273]
	C-O	286,6	[236]
	O-C=O	529,9	

La DRX est la technique la plus adaptée pour la détermination des phases cristallines. Cette mesure non destructive détecte les domaines de cohérence cristalline qui dépassent une taille de quelques nm³. La technique est basée sur l'interaction entre un faisceau de rayons X et la structure cristalline des matériaux. Le faisceau arrive sur l'échantillon avec un angle θ par rapport au plan cristallin. Quand la loi de Bragg est vérifiée (relation 18), les interférences sont constructives, et les rayons X sont diffractés ;

$$2 d \sin \theta = n \lambda \quad (18)$$

où d est la distance interréticulaire, n est un entier et λ est la longueur d'onde du faisceau X utilisé.

Deux modes de mesure ont été utilisés, le mode θ - θ (TT) et le mode rasant. Ces deux modes sont représentés Figure II-8. Dans le mode θ - θ (TT), Figure II-8a, la source RX et le détecteur évoluent au cours de la mesure, de façon symétrique, de sorte que la bissectrice entre eux reste fixe. Dans le mode rasant (Figure II-8b) l'angle ω du faisceau incident est gardé constant et en incidence rasante, et c'est le détecteur uniquement qui se déplace pour collecter les photons diffractés. Cette fois, l'angle entre la bissectrice et l'échantillon varie, ce qui permet de recueillir les photons diffractés pour une plus grande variété de plans cristallins. Ce mode permet également d'augmenter la proportion de matière en couche mince sondée par rapport au substrat.

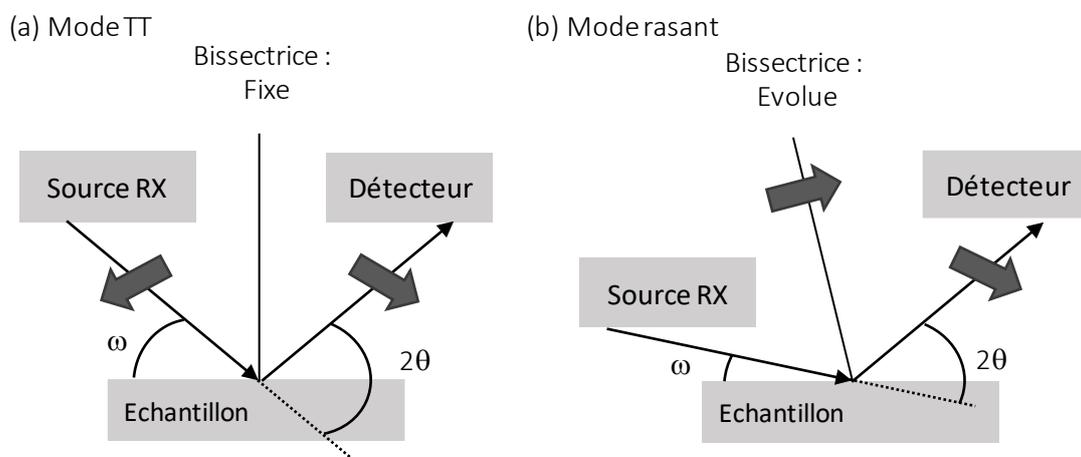


Figure II-8 : Deux modes de mesures DRX : a) TT, b) rasant.

Les fiches suivantes de référence JCPDS (fiches du Joint Committee on Powder Diffraction Standards, présentées en annexe 2) de diffractogrammes RX de poudres sont utilisées pour l'identification des phases :

Anatase : 99-100-9704

Rutile : 99-100-4703

Co₃O₄ : 00-009-0418

CoO : 00-009-0402

Les tailles de cristallites sont calculées d'après la formule de Scherrer (19) :

$$T = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (19)$$

où T est la taille des cristallites, λ est la longueur d'onde du faisceau X, β est la largeur à mi-hauteur du pic du diffractogramme étudié et θ est l'angle de Bragg du pic concerné [208]. Le pic (101) à 25,4° a été utilisé. Pour le Co_3O_4 , les pics (202) à 31,3° et (311) à 36,88° ont été utilisés.

Les mesures en mode TT ont été réalisées sur un diffractomètre RX D8 (Bruker) équipé d'une anode $\text{Cu K}\alpha$, $\lambda_{\text{K}\alpha\text{Cu}} = 0,154$ nm. Les mesures ont été réalisées avec un offset de -3°, qui correspond à un décalage de -3° de la bissectrice entre le faisceau incident et le détecteur par rapport à l'échantillon afin d'éteindre le signal provenant du substrat Si, le cas échéant. En effet, ce substrat est monocristallin et ses plans (100) sont parfaitement parallèles à sa surface. Si la bissectrice est normale à la surface, la réponse du substrat est donc très intense. De plus, les mesures ont été réalisées avec un pas de 0,03° et un temps d'acquisition de 4s.

Les mesures en mode rasant ont été réalisées sur un diffractomètre RX D8 GIXRD ((Bruker) équipé d'une anode $\text{Cu K}\alpha$, $\lambda_{\text{K}\alpha\text{Cu}} = 0,154$ nm. Dans ce mode, une valeur de 2° pour ω permet d'éteindre la réponse du Si, le cas échéant. Ces mesures ont été effectuées avec un pas de 0,02° et le temps d'acquisition est de 2s.

Dans tous les cas, un traitement de la ligne de base est d'abord réalisé, tandis que la normalisation des diffractogrammes n'est pas systématique.

II.2.1.6.2 Mesure des contraintes résiduelles

La DRX en mode rasant a également été utilisée par le Dr. Nathalie Prud'homme à l'ICMMO, Paris-Sud, Orsay, afin de quantifier les contraintes résiduelles et en déduire les contraintes de croissance de certains échantillons de TiO_2 .

La méthode $\sin^2\psi$ a été utilisée afin de déterminer les déformations dans les couches de TiO_2 . Cette méthode est décrite précisément dans deux thèses soutenues à l'ICMMO [209,210]. Elle repose sur la détermination de l'état de contrainte dans le matériau par la mesure des distances inter-réticulaires, utilisées comme jauge de déformation. Elle est basée sur la mesure du déplacement des raies de diffraction du rayonnement X par une famille de plans $\{hkl\}$ étudiée en fonction de l'orientation de ces plans par rapport à la surface de l'échantillon. Dans le cas d'un matériau élastique linéaire isotrope, on peut supposer que l'état de contraintes est équi-biaxial (les seules contraintes qui sont non nulles s'exercent dans le plan de la couche et elles sont égales). On peut exprimer la valeur moyenne sur le volume de diffraction de la variation relative de distance entre les plans par la relation 20 suivante :

$$\varepsilon_{hkl} = \frac{1}{2} S_{2\{hkl\}} \sigma_{res} \sin^2\psi + 2S_{1\{hkl\}} \sigma \quad (20)$$

avec σ_{res} la contrainte résiduelle à l'échelle macroscopique, ψ l'angle entre la normale au plan de diffraction (hkl) des grains en condition de Bragg, et la normale au plan de la couche. $S_{1\{hkl\}}$

et $S_{2\{hkl\}}$ sont les constantes radiocristallographiques de la famille de plans $\{hkl\}$. Pour la famille des plans $\{200\}$, par exemple, elles valent : $S_1\{hkl\} = -2,05 \text{ TPa}^{-1}$ et $\frac{1}{2}S_2\{hkl\} = 7,17 \text{ TPa}^{-1}$ [211].

Ainsi, connaissant les constantes radiocristallographiques, la pente de la régression $\varepsilon_{hkl} - \sin^2\psi$ permet d'obtenir la contrainte résiduelle σ_{res} .

Ces mesures non destructives ont été réalisées sur les échantillons déposés sur substrat de silice fondue avec un goniomètre 4-cercles Panalytical X'Pert équipé d'une anode Cu $K\alpha$ ($\lambda_{K\alpha Cu} = 0,154 \text{ nm}$) avec des fentes Soller et un détecteur à enregistrement rapide X'celerator. Une tension de 40 kV et une intensité de 40 mA ont été utilisées.

Onze angles ψ , compris entre -60° et 60° , ont été utilisés dans une seule direction ($\phi=0^\circ$) pour l'analyse des contraintes résiduelles dans les films minces de TiO_2 . Pour les films déposés entre 325 et 450°C , la famille de plans $\{020\}$ ($2\theta=48,08^\circ$) est analysée de $45,7^\circ$ à $51,2^\circ$. Pour le film déposé à 500°C , c'est la famille de plans $\{121\}$ qui est analysée de $51,2^\circ$ à $58,5^\circ$. Le pas est de $0,066^\circ$ et le temps d'acquisition varie de 2000 à 2700 s en fonction des échantillons. La pénétration des RX est estimée à 100 nm pour le TiO_2 dense

Les contraintes résiduelles sont égales aux contraintes de croissance, σ_g , additionnées aux contraintes d'origine thermique, σ_{th} , qui se développent lors du refroidissement après dépôt du film, selon l'équation 10 :

$$\sigma_{res} = \sigma_g + \sigma_{th} \quad (10)$$

La contribution des contraintes thermoélastiques, attendue dans le cas isotrope pour la couche et le substrat, est calculée à partir de l'équation 21 :

$$\sigma_{th} = \frac{E_{ox}}{1-\nu_{ox}} (\alpha_s - \alpha_{ox}) \Delta T \quad (21)$$

E_{ox} , ν_{ox} et α_{ox} représentent le module d'Young, le coefficient de Poisson et le coefficient de dilatation thermique de l'oxyde déposé ; α_s est le coefficient de dilatation thermique du substrat et ΔT est la variation de température.

Les contraintes thermoélastiques dans cette étude sont comprises entre 798 et 1256 MPa suivant les conditions opératoires.

II.2.2 Techniques de microscopie

II.2.2.1 Microscopie électronique à balayage à émission de champ (MEB-FEG)

La microscopie électronique à balayage est une technique basée sur l'interaction entre un faisceau d'électron et la surface de l'échantillon. Dans cette technique, un faisceau d'électron balaie la surface de l'échantillon. Les électrons peuvent céder une partie de leur énergie cinétique aux électrons du matériau, qui sont alors éjectés : il s'agit des électrons secondaires. Ces électrons proviennent des couches superficielles du matériau (10 nm de profondeur maximale), et vont permettre de traduire la morphologie en niveaux de gris. En effet, une zone plane reçoit plus d'électrons par unité de surface qu'une surface inclinée, ce qui se traduit par des pixels de gris plus clairs pour les zones moins pentues. De plus, les creux profonds de faibles diamètres représentent des pièges à électrons, et apparaissent donc plus sombres.

La production du faisceau d'électrons se fait au sommet du microscope. Dans un MEB-FEG, la production se fait par effet tunnel, entre la cathode, qui est un monocristal orienté et taillé en pointe très fine, et l'anode. La dispersion en énergie des électrons est plus faible que dans un microscope à filament, ce qui permet d'obtenir une sonde plus fine et donc une meilleure résolution. Les électrons du faisceau sont d'abord accélérés par une deuxième électrode vers le bas, puis ils traversent le condenseur, un diaphragme et enfin l'objectif avant d'arriver en surface de l'échantillon. Le condenseur et l'objectif sont constitués de lentilles électromagnétiques convergentes. Les électrons secondaires éjectés de l'échantillon, qui sont de plus faible énergie, sont déviés (grâce à une différence de potentiel) vers le détecteur placé latéralement.

Cette analyse est destructive pour les échantillons non conducteurs qui nécessitent une préparation. Les échantillons déposés sur Si dopé P sont clivés grâce à une pointe diamant. Les échantillons sur substrat de silice fondue sont découpés à la scie diamantée. Les coupons sont ensuite collés au porte-échantillon avec de la laque d'argent, puis sont métallisés au Pt pour assurer une conduction électrique vers le porte échantillon qui récolte les électrons. Les analyses ont été réalisées avec une tension d'accélération de 10 kV, et un courant de sonde entre 8 et 11 nA. La plupart des analyses ont été réalisées sur un MEB-FEG JSM-6700F (Jeol), et d'autres, sur un JSM-7800F (Jeol)

Des analyses de la composition par EDX (Energy dispersive X-ray) ont également été réalisées sur le JSM-7800F (Jeol). Cette technique utilise le faisceau d'électrons incidents du MEB, qui provoque l'éjection d'électrons de cœur qui sont remplacés par des électrons de niveaux supérieurs. Ce dernier phénomène génère des rayons X dont l'énergie est caractéristique de l'élément chimique concerné. L'étude a été faite en suivant les raies $K\alpha$ du Ti (4,508 keV) et $K\alpha$ du Co (6,924 keV).

II.2.2.2 Traitement d'image

Pour certains échantillons, un traitement des images MEB-FEG a été réalisé ultérieurement grâce au logiciel nanoTOPO_SEMTM, fourni pour la société Nanometrisis. Pour chaque

échantillon, en moyenne 7 clichés de différentes zones sont réalisés avec la même échelle. Ces images alimentent le logiciel, qui commence par sélectionner une zone de $2,4 \times 2,4 \mu\text{m}$, dont il optimise le contraste. Ensuite, il établit la fonction de corrélation, qui évalue la similarité des niveaux de gris entre les pixels, en fonction de la distance qui les sépare, ce qui permet de remonter à la distance de corrélation, qui caractérise donc la distance sur laquelle les niveaux de gris sont similaires, à corrélérer avec la taille des grains.

Le logiciel fournit également les valeurs de coefficient d'acuité et de coefficient d'asymétrie de l'histogramme des niveaux de gris. Une valeur de coefficient d'acuité de 3 correspond à la forme d'une gaussienne, tandis que des valeurs supérieures ou inférieures à 3 caractérisent respectivement des formes plus pointues ou plus plates. Quand la forme de l'histogramme est plus pointue qu'une gaussienne, la proportion des pixels de gris moyen est importante, témoignant d'une topographie relativement plate. A l'inverse, un histogramme plus plat qu'une gaussienne présente une proportion plus importante des pixels les plus clairs et les plus foncés, et peut être associée à une morphologie plus accidentée. Le coefficient d'asymétrie quantifie la symétrie de l'histogramme. Pour un coefficient d'asymétrie inférieur à zéro, la majorité des pixels est plus sombre que le gris moyen, ce qui peut être corrélé à la porosité entre des grains par exemple, tandis que pour une valeur positive, la majorité des pixels sont plus clairs que le gris moyen.

Enfin, le logiciel établit la transformée de Fourier de l'histogramme. Le maximum de la fonction correspond à la fréquence de répétition du motif principal ou fréquence spatiale. Celui-ci peut être composé d'un seul grain s'ils sont tous identiques, ou de plusieurs grains dans le cas contraire. L'intégrale de la transformée de Fourier correspond au coefficient de pente des grains.

II.2.2.3 Diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD)

Les mesures cristallographiques par diffraction des électrons rétrodiffusés (Electron Backscattered Diffraction ou EBSD) sont réalisées dans un MEB-FEG. Le principe de la technique consiste à analyser les électrons rétrodiffusés résultant de l'interaction entre le faisceau électronique incident et la surface de l'échantillon incliné de 70° afin de maximiser le coefficient de rétrodiffusion. La Figure II-9a montre une représentation schématique de ce dispositif [212]. Pour un plan (hkl) donné, lorsque les électrons rétrodiffusés sont en conditions de Bragg, les interférences constructives produisent deux cônes de diffraction, dont l'intersection avec l'écran phosphorescent de la caméra EBSD forme deux cônes que l'on approxime à des lignes appelées lignes de Kikuchi. L'ensemble des lignes de Kikuchi forme un diagramme de diffraction. A partir d'un tel diagramme, des logiciels permettent d'indexer de façon automatique la phase et l'orientation du grain situé sous le faisceau. Par balayage du faisceau électronique, on peut ainsi reconstituer des cartographies de phase et l'orientation globale (texture) de l'échantillon. L'acquisition et le traitement de ces données ont été réalisés à l'aide d'une caméra EBSD Oxford Instrument NordlysNano et du logiciel AZtec. Les données ont ensuite été traitées par le logiciel HKL Channel5 (Tango et Mambo). Les figures de pôle et

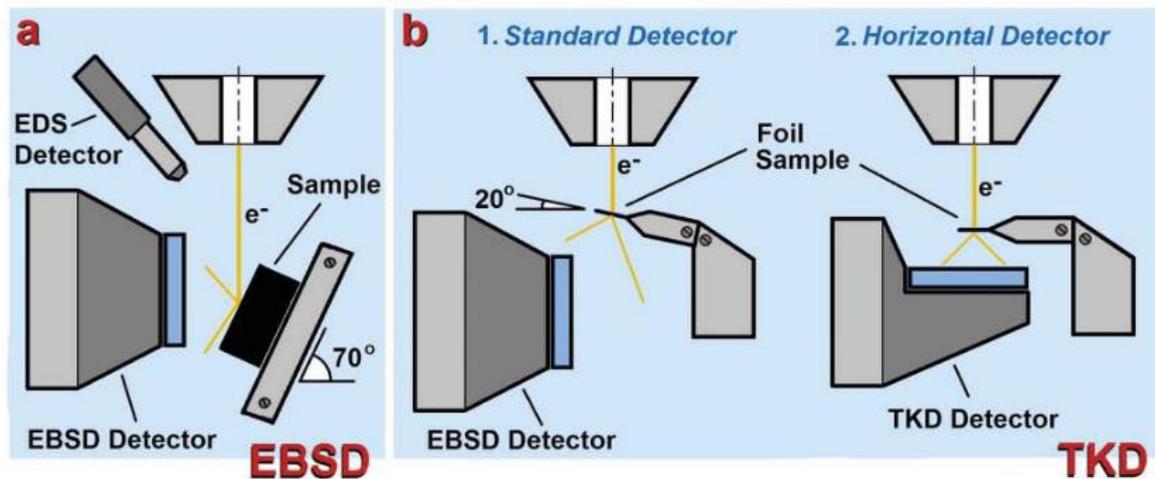


Figure II-9 : Illustration du dispositif en mode a) EBSD (balayage), b) TKD (transmission) [212].

les figures de pôle inverses des différentes familles de direction, témoignent de la texture cristallographique de l'échantillon.

Les mesures ont été réalisées sur un microscope électronique à balayage MEB FEG JEOL (JSM-7100 TTLS LV) sur les échantillons de TiO_2 déposés sur substrat de Si dopé P, à une tension d'accélération de 20 kV et une distance de travail de 15 mm. La conduction et la fixation des échantillons ont été assurées en réalisant un dépôt de carbone. Pour chacun, la surface sondée est de $38 \mu\text{m}^2$, avec un pas d'échantillonnage de $0.5 \mu\text{m}$, supérieur à la taille des grains pour assurer le caractère statistique de la mesure (chaque grain n'est sondé qu'une fois au maximum).

L'anatase cristallise dans le réseau quadratique ($a = b \neq c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$). Dans ce réseau, une direction donnée ne correspond à la normale au plan de mêmes indices que pour $(hk0)$ et \langle quadratique. La normale au plan (111) correspond à la direction [661]. La Figure II-10b regroupe les différents couples direction/plan qui sont mentionnés dans l'étude EBSD de l'anatase (chapitre 3), pour le rapport c/a spécifique à cette phase cristalline. Les

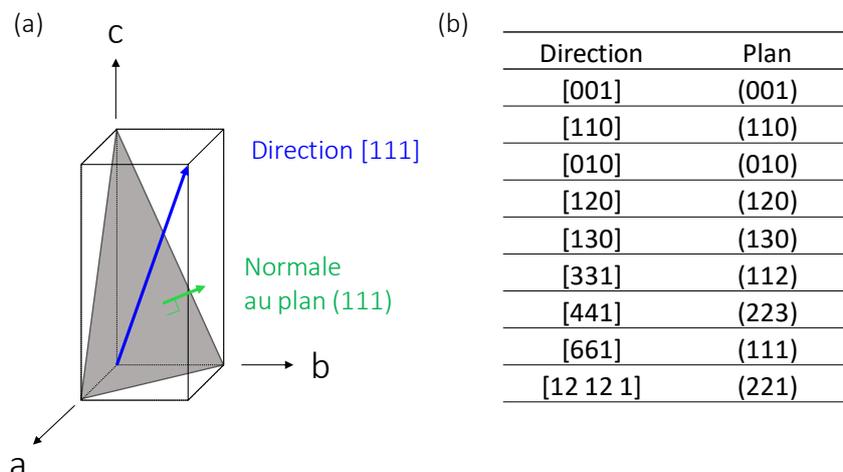


Figure II-10 : a) Illustration de la différence entre direction et normale au plan dans le réseau quadratique pour les indices différents de $(hk0)$ et $(00l)$. b) Tableau récapitulatif des correspondances directions/plan pour la maille de l'anatase.

correspondances ont été déterminées en comparant les figures de pôle inverses de la maille anatase indexées en directions et en plan, d'après le logiciel CaRIne®.

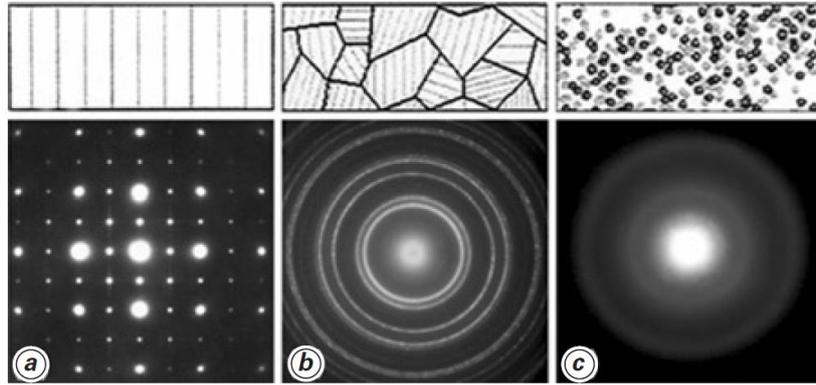
Des mesures d'EBSD en transmission : T-EBSD ou TKD (Transmission Kikuchi Diffraction) ont également été réalisées sur le microscope électronique à balayage, sur des lames de section transverse de certains échantillons de TiO₂. En conditions TKD, l'échantillon est incliné de 20° dans la direction opposée à la caméra EBSD afin que les électrons rétrodiffusés puissent être récoltés en dessous de l'échantillon, comme illustré sur la Figure II-9b [212]. L'avantage de la technique est que la résolution latérale est inférieure à celle obtenue par analyse EBSD classique (10 nm en TKD contre 25-30 nm en EBSD). Ces mesures ont été réalisées à 30 kV, une distance de travail de 10 mm et un pas d'échantillonnage de 10 nm.

Les lames de section transverse des échantillons (déposés sur Si dopé P) ont été préparées par découpe ionique sur un MEB Helios Nanolab600i Dual Beam (FEI). Au préalable, une couche de carbone d'environ 200 nm est déposée, suivi d'une couche de platine de 3 µm, le carbone servant à protéger l'échantillon de l'implantation de Pt dans sa structure. L'épaisseur de la lame est de l'ordre de 50-100 nm.

II.2.2.4 Microscopie électronique en transmission (MET)

La formation d'une image MET (réseau direct) ou d'un diagramme de diffraction (réseau réciproque) se fait selon les étapes suivantes. Le faisceau électronique est généré et accéléré en direction de l'échantillon. Une partie des électrons traverse l'échantillon (électrons transmis). Certains de ces électrons sont diffusés, ou diffractés si le matériau présente une périodicité. Un système de lentilles électromagnétiques positionnées après l'échantillon permet de passer de l'échelle nanométrique à une échelle lisible par l'œil humain. Il y a deux modes de fonctionnement du microscope. Dans le mode image, comme dans un microscope optique, on projette l'image obtenue dans le plan image de la lentille objectif dans le détecteur. Dans le mode diffraction, c'est le cliché de diffraction qui est obtenu dans le plan focal (arrière) de la lentille objectif, qui est projeté dans le détecteur.

Pour un matériau monocristallin, le diagramme de diffraction (réseau réciproque) est composé de points diffractés liés à la maille (réseau direct) (Figure II-11a). Pour un matériau polycristallin, les points diffractés forment des cercles, dont le rayon dépend de la distance interréticulaire (Figure II-11b). Enfin, pour un matériau amorphe, il n'y a pas de point mais des cercles diffus (Figure II-11c). En champ clair, seuls les électrons du faisceau transmis non déviés sont pris en compte ; les électrons diffusés et diffractés sont bloqués. Les niveaux de gris de l'image formée dans ce cas correspondent donc à différentes quantités d'électrons détectés. Les zones plus sombres correspondent aux zones plus épaisses et/ou aux zones dont les éléments chimiques sont plus lourds et/ou aux zones cristallines. En champ sombre, seuls les électrons transmis et diffractés participent à la construction de l'image. Dans ces dernières, les zones les plus claires sont les plus épaisses et/ou les plus cristallines, à l'inverse des images en champ clair.



- (a) monocristal
- (b) polycristal à grains très fins (≈ 10 nm)
- (c) matériau amorphe

Figure II-11 : Diagramme de diffraction (Techniques de l'Ingénieur M4134, 2008)

Les cartographies d'éléments chimiques, en mode EDX (ou EDXS : energy dispersive X-ray spectroscopy) sont réalisées à partir des photons X issus de l'interaction du faisceau d'électron avec l'échantillon.

Dans le mode haute résolution (HRMET), les images sont obtenues avec la sélection du faisceau transmis non dévié et certains électrons diffractés. Dans ce mode, quand la qualité est suffisante, l'orientation de la maille est déterminée grâce au diagramme de diffraction. Les logiciels Digital Micrograph® (Gatan) et CaRIne® ont été utilisés pour cette tâche.

Les analyses ont été faites sur un JEM 2100F (JEOL) dont la tension d'accélération est de 200 kV. Ce microscope est équipé d'une pointe FEG de type Schottky. Les analyses ont été réalisées sur les lames découpées par découpe ionique, selon le protocole décrit dans la section II.2.2.3.

II.2.2.5 Microscopie à résolution atomique (ARM)

Ce microscope électronique en transmission avec résolution atomique est équipé d'un correcteur d'aberration sphérique qui élimine les aberrations générées par les lentilles électromagnétiques du microscope, réduisant la taille du faisceau par rapport à un microscope électronique classique. Les analyses ont été réalisées en mode balayage en transmission (STEM). Dans ce mode, le faisceau, très fin, se déplace point par point pour cartographier l'échantillon.

Ces analyses ont été réalisées sur un JEM-ARM200F, équipé d'une source à émission de champ type froide, avec une tension d'accélération de 200 kV et un courant de sonde d'environ 160 pA. Les analyses ont été réalisées sur des lames découpées par découpe ionique, selon le même protocole que celui décrit dans la section II.2.2.3.

II.2.2.6 Microsonde de Castaing ou EPMA (Electron Probe Microanalyser)

Ces analyses ont été réalisées des échantillons de Co_3O_4 . La microsonde de Castaing permet de quantifier les éléments chimiques à l'aide de photons X issus de l'interaction entre le faisceau

électronique et l'échantillon. Le logiciel LayerQuant est utilisé pour établir un modèle multicouches C/CoOx/Si afin d'interpréter les résultats (le carbone résulte de contaminations ou d'éventuels résidus de synthèse). La stœchiométrie x , l'épaisseur et la densité sont les paramètres du modèle d'ajustement du spectre des rayons X.

Les analyses sont réalisées sur une microsonde électronique CAMECA SXFive FE, avec une tension d'accélération de 10 kV et un courant de sonde de 10 nA. Le logiciel utilisé pour établir le modèle est LayerQuant.

II.2.2.7 Microscopie à force atomique (AFM)

Des mesures d'AFM ont été réalisées par le Dr Christina Villeneuve au Laplace, Toulouse. Les mesures de topographie ont été réalisées soit en mode tapping soit en mode Peak Force Quantitative NanoMechanical (PF-QNM). L'avantage de ce dernier mode est de permettre de cartographier la déformation sous contrainte, en même temps que la topographie [213].

Les mesures ont été réalisées grâce à un AFM Multimode 8 (Bruker), avec une pointe en silicium TespaV2 (Bruker), dont le rayon de courbure est d'environ 10 nm. Pour les mesures en mode PF-QNM la pointe AFM a été calibrée de façon à réaliser des mesures quantitatives et une force de contact d'environ 65 nN.

II.2.3 Mesures de propriétés électriques/électroniques

II.2.3.1 Mesures de propriétés électriques à l'échelle macroscopique

II.2.3.1.1 Mesures de résistivité

Les mesures de résistivité macroscopique ont été réalisées par le Dr Nathalie Prud'homme à l'ICMMO, Paris-Sud, Orsay, selon deux configurations. Dans la première configuration, en géométrie Van der Pauw [214], la mesure est latérale. 4 électrodes sont déposées aux 4 coins de la surface de l'échantillon et la mesure est effectuée plusieurs fois, en variant le couple de contact utilisé. La Figure II-12 montre un échantillon, avec les 4 électrodes. Cette configuration permet de s'affranchir de la résistance des contacts. Pour les films de TiO₂ et les films de Co₃O₄, deux types de contacts ont été utilisés :

- contacts réalisés à l'aide d'une laque de platine sur lesquels a été ajoutée de la laque d'argent,
- contacts à l'aide de ressorts en Cu/Be recouverts Au.

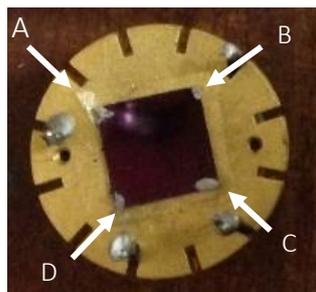


Figure II-12 : Echantillon avec les 4 électrodes aux 4 coins.

La source de courant est générée par un appareil Keithley 6220, avec des courants allant de 1 nA à 1 μ A et tensions limite de 1V à 5V. Les mesures sont réalisées sur les échantillons déposés sur silice fondu.

La deuxième configuration mesure le courant en fonction de la tension dans la direction normale à l'échantillon. A partir de ces données, la résistance est calculée. Dans cette configuration, en deux contacts, la résistance mesurée comporte aussi la résistance de contact. Deux électrodes sont appliquées à l'échantillon : une en contact avec le film et une en contact avec le substrat, Si dopé As (peu résistif). Les contacts sont réalisés à l'aide d'une laque de Pt recouverte par une laque d'argent.

Dans les deux configurations, les mesures de résistivité ont été réalisées grâce à un dispositif développé à l'ICMMO comportant un cryostat Janis refroidi par circulation d'hélium (Sumitomo SSH) dans une gamme de température allant de 10 K à 400 K. Les mesures électriques ont été effectuées grâce à des interfaces PXI (National Instruments PXI 1033) et GPIB pilotés par Labview. L'interface PXI contrôle deux multimètres Agilent M9183A, un multimètre NI 4071, un système de relais Pickering Instruments et une source de tension NI 4110. L'interface GPIB contrôle une source de courant Keithley 6220, un nanovoltmètre Keithley 2182A et un contrôleur de température Lakeshore 335.

II.2.3.1.2 Mesures d'effet Hall

Ces mesures ont également été réalisées par le Dr Nathalie Prud'homme à l'ICMMO, Paris-Sud, Orsay. Elles consistent à mesurer la variation du champ magnétique sous un courant (mesure de la tension Hall). Cela permet de remonter à la concentration des porteurs de charge, d'une part, et à leur nature, d'autre part, en supposant un seul type de porteurs. Si la conductivité est connue, on peut alors remonter à la mobilité, grâce à la relation 9 :

$$\sigma = n e \mu \quad (9)$$

Où σ est la conductivité ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), n est la densité des porteurs de charge (cm^{-3}), e la charge de l'électron ($1,6 \cdot 10^{-9}$ C) et μ la mobilité de l'électron ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$).

La concentration de porteurs a été mesurée par un montage Hall développé à l'ICMMO [215], représenté Figure II-13, utilisé dans notre cas uniquement à température ambiante.

Les contacts sont en Cu/Be. Le courant injecté est de l'ordre de 10^{-8} A. Les mesures sont effectuées dans un champ magnétique DC ou AC, avec une source de courant AC et DC, Keithley 6221 et un nanovoltmètre Keithley 2182 ou avec un amplificateur synchrone MFLI de chez Zurich Instruments.

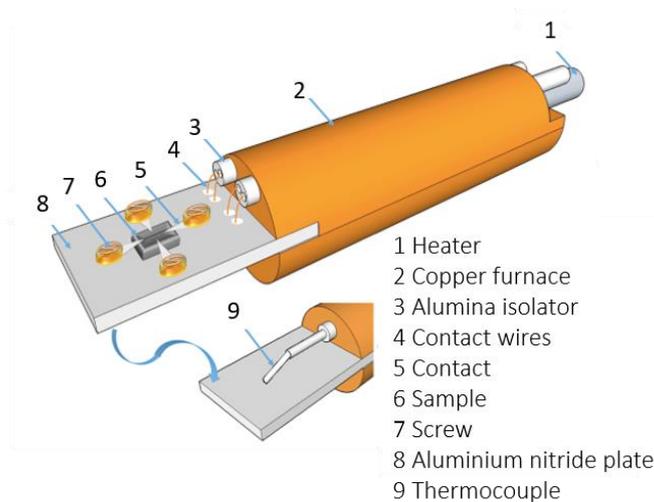


Figure II-13 : Illustration de la configuration utilisée pour les mesures d'effet Hall [215].

II.2.3.1.3 Mesures du coefficient Seebeck

Les mesures Seebeck ont été réalisées par le Dr Inthuga Sinnarasa, dans l'équipe OVM du Cirimat. Le principe de cette mesure repose sur le déplacement des charges sous l'effet de la température. Comme représenté sur la Figure II-14 [216], deux zones de l'échantillon sont chauffées à deux températures différentes (Heater 1 et Heater 2) et la différence de potentiel ΔV induite par la différence de température ΔT entre ces deux zones est mesurée. Dans le cas d'un semi-conducteur, ΔV est proportionnel à ΔT . Le coefficient de Seebeck S , est calculé d'après l'équation (22) [216] :

$$S = -\frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (22)$$

S est négatif pour un semi-conducteur de type n, et positif pour un semi-conducteur de type p.

Les températures des deux zones sont des facteurs cruciaux à contrôler. Pour ce faire, un spot de carbone (Figure II-14) est ajouté sur chacune des deux zones par pulvérisation d'une solution colloïdale à travers un masque. Cela permet de mesurer leur température par la caméra. Par

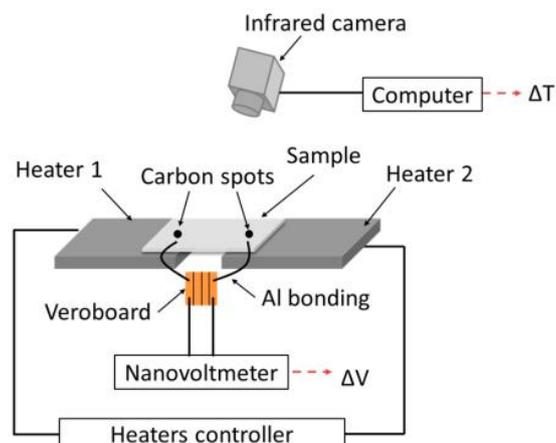


Figure II-14 Dispositif expérimental de la mesure du coefficient Seebeck [216].

ailleurs, pour faciliter les contacts électriques, deux disques d'Al d'environ 4 mm de diamètre ont préalablement été déposés par évaporation (PVD) de chaque côté de l'échantillon (25×25 mm). Sur ces disques, les fils de contact Al sont soudés (Al bonding sur la Figure II-14) et connectés à un nanovoltmètre PM2525 pour mesurer ΔV . La nature ohmique des contacts a été préalablement vérifiée (linéarité de la représentation du courant en fonction de la tension). Ces mesures ont été réalisées sur un échantillon de TiO₂ déposé sur substrat isolant de silice fondue.

II.2.3.1.4 Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

Les mesures de SIE ont été réalisées par le Dr Amr Nada, en contrat post-doctoral à l'IEM, Montpellier, afin de mesurer la résistance au transfert de charge, qui dépend de la résistance du matériau, du substrat et des réactions à l'interface électrode/électrolyte. Pour réaliser ces mesures, un dispositif à trois électrodes est utilisé. L'échantillon analysé constitue la photo-anode (électrode de travail), la cathode est en carbone vitreux commercial (contre-électrode), et l'électrode de référence est une électrode commerciale Ag/AgCl (3 M KCL) de chez SI Analytics (0,197 V vs RHE). Les trois électrodes sont immergées dans l'électrolyte, qui est une solution d'H₂SO₄ à 0,5 M (100%, Merck) dans de l'eau MilliQ ultrapure (18 M Ω , Millipore). Les extrémités de l'électrode de travail (échantillon) et de la contre-électrode sont chacune étroitement entourées par un fil d'or (Good fellow \geq 99.9%, Sigma Aldrich) qui les relie au circuit et qui n'est pas immergé dans la solution, afin d'éviter l'interférence de leur réponse. Avant chaque mesure, l'électrolyte est dégazé en faisant buller de l'Ar pendant 40 min. La cellule est recouverte de papier aluminium pour concentrer la lumière et l'isoler de la lumière de la pièce. Les expériences sont conduites dans le noir (échantillons de TiO₂, chapitre 2), ou sous illumination (échantillons de Co₃O₄/TiO₂, chapitre 5). Dans ce dernier cas, la source lumineuse est une lampe UV émettant entre 355 et 365 nm (75 W, Eurosolar).

Les mesures de SIE sont conduites avec un potentiostat de type Solartron SI 1260, entre 0,02 Hz et 10⁵ Hz, avec une moyenne de 0V et une amplitude AC de 10 mV). Les logiciels ZPlot, ZView et EC-lab sont utilisés pour l'acquisition et le traitement des données. Les mesures sont réalisées sur les échantillons sur substrat Si dopé As (faiblement résistif).

II.2.3.2 Mesures nanométriques : Conductive AFM (C-AFM)

Le Dr Christina Villeneuve a également utilisé l'AFM en mode Conductive (C-AFM). Dans ce mode, la pointe AFM conductrice est placée en contact avec l'échantillon et une différence de potentiel est appliquée entre la pointe conductrice et le support. Le courant traversant l'échantillon est alors collecté par la pointe. Cette analyse permet d'obtenir deux types d'informations. Premièrement, des cartographies de courant, qui permettent de localiser les zones conductrices. Deuxièmement, elle permet de mesurer les courbes de courant en fonction de la tension en un point donné de l'échantillon. La tension appliquée peut être négative ou positive. Pour un semi-conducteur de type n, le courant circule mieux sous tension négative, et inversement pour un semi-conducteur de type p. Cependant, ce n'est pas la seule cause influençant le passage des électrons sous une tension positive ou négative : la position des niveaux d'énergie de la structure de bande du semi-conducteur par rapport au niveau de Fermi

du métal de la pointe joue un rôle prépondérant. La polarisation sous laquelle le courant circule globalement le mieux ne révèle donc pas forcément la nature des porteurs de charge majoritaires, n ou p.

Pour les mesures C-AFM, la pointe est en Si revêtu de siliciure de platine (SCM-PtSi, Bruker). La résolution est au mieux de 4 nm en latéral et au mieux de 100 fA. La force appliquée pendant la mesure est de 27 nN pour le TiO₂ et de 100 nN pour le Co₃O₄.

Les mesures sont réalisées sur les échantillons déposés sur Si dopé As, conducteur. Elles ne nécessitent pas de préparation, si ce n'est que l'échantillon ne doit pas dépasser 1 cm² pour correspondre au dispositif. Pendant l'analyse, la salle est faiblement éclairée, ce qui permet d'écarter l'influence des charges photogénérées dans la conduction des matériaux.

II.2.4 Mesures photocatalytiques et électro-photocatalytique

II.2.4.1 Photogénération d'H₂

Les mesures de production d'H₂ par dissociation photocatalytique de l'eau ont été réalisées par le Dr. Jérémy Cure au LAAS-CNRS, Toulouse. L'échantillon est immergé dans le fond d'un réacteur en quartz, dans un mélange aqueux eau:éthanol 50:50 en volume, l'éthanol jouant le rôle d'agent sacrificiel décrit dans le chapitre 1. Avant la réalisation des expériences de photocatalyse, un flux d'argon circule pendant 1h30 dans le réacteur afin de chasser le N₂ et l'O₂ présents dans la solution et dans la phase gaz du réacteur. Le réacteur est ensuite placé sous une pression d'Ar de 900 Torr, *i.e.* au-dessus de la pression atmosphérique, afin de pouvoir prélever le gaz et l'injecter dans la GC couplée au réacteur pour l'analyser. Le réacteur est illuminé latéralement par une lampe Xe (300 W, domaine spectral 200 à 1100 nm). Dans le chromatographe, les prélèvements de gaz (quelques µL) sont conduits par un gaz vecteur d'Ar puis séparés par deux colonnes : une colonne PlotQ (30 m) et une colonne PE-molisieve (30 m), et analysés par un détecteur de conductivité thermique. Les injections sont effectuées automatiquement toutes les 6h pendant 66h.

Les analyses sont réalisées sur les films minces déposés sur des substrats de SiO₂ de dimensions : 10×10 mm, sauf dans le cas des hétérojonctions à couche épaisse de Co₃O₄ sur TiO₂ dense, où des substrats de Si dopé P de la même taille environ sont utilisés. Une mesure de ce type de substrat seul montre une production nulle. Un traitement plasma d'O₂ (400 W, 5 min) est préalablement réalisé sur certains échantillons :

- Co400E et Co500E (chapitre 4),
- Certaines hétérojonctions, (chapitre 5, mais aucun résultat consécutif à ce traitement n'est présenté pour ces échantillons),
- Co400E/Ti325 et Co500E/Ti325 (chapitre 5).

II.2.4.2 Test de photodégradation d'acide stéarique

Ces analyses ont été réalisées par Emmanouil Soulos, alors stagiaire à l'IEM, Montpellier. Le test est issu du test Pilkington [217]. Il consiste à suivre la photodégradation d'acide stéarique déposé en surface des échantillons sous illumination. Une solution d'acide stéarique à $8,8 \cdot 10^{-3}$ M dans le méthanol est utilisée, dans laquelle les échantillons sont immergés pendant environ 5 min. Puis les échantillons sont retirés de la solution et séchés à l'air libre pendant environ 30 s, et analysés par IRTF une première fois. Ensuite, ils sont exposés à un rayonnement UV (75 W, 355-365 nm), pendant plusieurs périodes successives entre lesquelles une nouvelle mesure de spectroscopie IRTF est systématiquement réalisée. Le taux de dégradation de l'acide stéarique est déterminé d'après l'aire sous ses pics C-H ($2800 \text{ cm}^{-1} - 3000 \text{ cm}^{-1}$) qui diminue progressivement au cours du temps d'illumination. Il n'est pas possible d'illuminer l'échantillon dans le spectromètre IRTF directement, l'échantillon est donc déplacé à chaque fois, ce qui peut perturber la mesure. Les mesures ont été réalisées sur un spectromètre Nicolet nexus 710 en mode transmission, sur les films de TiO_2 déposés sur substrat de Si dopé P.

II.2.4.3 Voltamétrie cyclique

Les tests de voltamétrie cyclique ont été réalisés dans la cellule à trois électrodes utilisée pour les mesures de SIE, décrite dans la partie II.2.3.1.4. Les mesures de voltamétrie cyclique permettent de mesurer le courant circulant dans le circuit en fonction du potentiel appliqué. Ces mesures ont été réalisées en alternant les moments d'illumination UV et d'obscurité, tous les 0,2 V. L'illumination génère des paires électron-trou qui augmentent l'intensité de courant mesurée. Cette analyse est donc une mesure globale de la réponse de l'échantillon en termes d'absorption lumineuse, de transport des charges et de réaction d'oxydo-réduction à l'interface électrode/électrolyte.

La source lumineuse est une lampe UV émettant entre 355 et 365 nm (75 W, Eurosolar), et le potentiostat est le même que décrit dans la partie II.2.3.1.4, les logiciels d'acquisition et de traitement des données sont CorrWare et CorrView, respectivement.

II.3 Conclusion

Les films de TiO_2 et de Co_3O_4 sont déposés par MOCVD dans des conditions différentes. Les premiers sont déposés à 1 Torr, entre 325 °C et 500 °C, avec un flux total gazeux de 57,1 sccm. Le moyen de vaporisation du précurseur TTIP liquide est le bullage. Les films de Co_3O_4 sont déposés à 10 Torr, à 400 °C et 500 °C, avec un flux total gazeux de 400 sccm. Le moyen de vaporiser le précurseur $\text{Co}(\text{tmhd})_3$, préalablement mis en solution dans du toluène, est un injecteur liquide-gaz. Pour les hétérojonctions, les monocouches sont déposées en deux temps, avec une exposition à l'air entre les deux.

Différentes analyses sont utilisées afin de caractériser les films. Les techniques de spectroscopie IRTF et Raman ainsi que la DRX permettent d'identifier les phases cristallines en présence. La dernière est surtout utile avec les phases cristallines, tandis que les deux premières permettent aussi d'identifier les phases amorphes. Ces trois techniques sont non destructives et sont

utilisées en priorité. La morphologie des films est révélée par MEB-FEG. Ces analyses sont complétées par les mesures d'ellipsométrie, mesure optique non destructive pour déterminer l'épaisseur mais également la porosité des échantillons. Pour certains films de TiO_2 et pour l'une des hétérojonctions, une lame est réalisée par découpe ionique pour une étude MET et HRMET. Une analyse ARM est également réalisée sur une lame d'une hétérojonction. De plus, des mesures AFM voire PFQNM viennent compléter les informations de rugosité des films, et permettent de comparer, à l'échelle nanométrique, la déformation des films de TiO_2 sous une contrainte donnée. Par ailleurs, une étude des contraintes mécaniques résiduelle et de croissance de ces derniers est effectuée. Enfin, une étude de la texture par EBSD et TKD est réalisée en complément pour ces films de TiO_2 .

L'analyse des éléments chimiques composant les films est faite par XPS, en surface et en profondeur. Pour les films de Co_3O_4 , par une analyse par microsonde de Castaing, pour évaluer la stœchiométrie des films.

Les propriétés électriques sont évaluées, à l'échelle macroscopique, par des mesures de résistivité latérale et d'effet Hall pour les films de Co_3O_4 et de TiO_2 . Pour ces derniers, des analyses de résistance transverse et des mesures de SIE sont également réalisées. Ces deux techniques sont aussi employées dans la caractérisation de certaines hétérojonctions. De plus, les propriétés électriques sont analysées à l'échelle nanométrique par C-AFM.

Enfin, les propriétés photocatalytiques sont évaluées par photogénération d' H_2 sous illumination UV-vis, en prenant garde de n'utiliser que des coupons n'ayant pas été exposés à des techniques de caractérisation destructives ou endommageantes. Des mesures complémentaires, sont réalisées sur les films de TiO_2 : test Pilkington et mesures de voltamétrie cyclique. Ces dernières sont également réalisées sur certaines hétérojonctions. Pour les hétérojonctions, ces résultats, ainsi que les résultats de SIE sont en cours de compréhension, et sont donc rassemblés en annexe uniquement.

III. Chapitre 3 : Films de TiO₂

Ce premier chapitre de résultats concerne les monocouches de TiO₂. La première section de ce chapitre décrit les conditions d'élaboration des films, puis les analyses qui permettent de les caractériser sont détaillées en fonction de la température de déposition (T_d) dans la suite. Les films sont décrits notamment en termes de phase cristallines, de pureté et de band-gap optique. Ensuite, les résultats d'un ensemble de techniques de microscopie sont exposés pour révéler leur morphologie, mais également leur texture et de plus amples informations cristallographiques. Les propriétés électriques sont sondées aux échelles macro et nanométrique. Enfin, les résultats photocatalytiques et électro-photocatalytiques sont présentés.

III.1 Dépôt MOCVD des films de TiO₂

Les principaux films de TiO₂ présentés dans ce chapitre ont été déposés par MOCVD à une pression régulée à 1 Torr, à partir de TTIP maintenu à une température $T_{précurseur}$ de 20,5 °C. La vapeur de TTIP qui se crée à cette température est transportée vers la zone de dépôt par bullage de 4,7 sccm de N₂. Cette phase gazeuse est complétée par un flux de 52,4 sccm de N₂, gaz de dilution. Dans ces conditions, le débit maximal du précurseur dans la zone de dépôt peut être estimé à 0,15 sccm, à partir de la formule empirique (13) qui figure dans la section II.1.2.1 [196].

Le domaine de température de dépôt qui a été étudié est restreint entre 325 °C et 500 °C afin d'obtenir uniquement la phase anatase. Elles sont de 325, 350, 375, 400, 450 et 500 °C, et seront systématiquement représentées dans ce chapitre par les couleurs suivantes : bleu foncé, bleu clair, vert, jaune, orange et rouge, respectivement.

La Figure III-1 montre une représentation de type Arrhenius de la vitesse de dépôt (V_d) des couches TiO₂. V_d est calculée en fonction des épaisseurs des films, estimées par ellipsométrie (voir section III.2.1.6). Entre 325 et 375 °C, V_d augmente linéairement en fonction de l'inverse de T_d . Dans cette gamme de T_d relativement faible, l'étape limitante est la réaction de dépôt, activée thermiquement [160]. C'est le régime chimique, dans lequel l'apport de TTIP est supérieur à la quantité consommée dans la réaction de dépôt. Dans cette gamme de T_d , V_d suit une loi d'Arrhenius (équation 23) :

$$V_d = A. \exp\left(-\frac{E_a}{RT_d}\right) \quad (23)$$

où A est le coefficient pré-exponentiel, E_a est l'énergie d'activation apparente de la réaction globale de dépôt de TiO₂, R est la constante des gaz parfaits et est égale à 8,314 J.mol⁻¹.K⁻¹ et T_d est la température en K. La valeur d' E_a , calculée à partir du coefficient directeur de la droite des basses T_d de la Figure III-1 est égale à 107 kJ.mol⁻¹. Cette valeur est classique pour des dépôts de TiO₂ à partir de TTIP, qui peuvent présenter des E_a variant entre 20 et 155 kJ.mol⁻¹ en fonction du réacteur et des paramètres de dépôt [50,162,218–220].

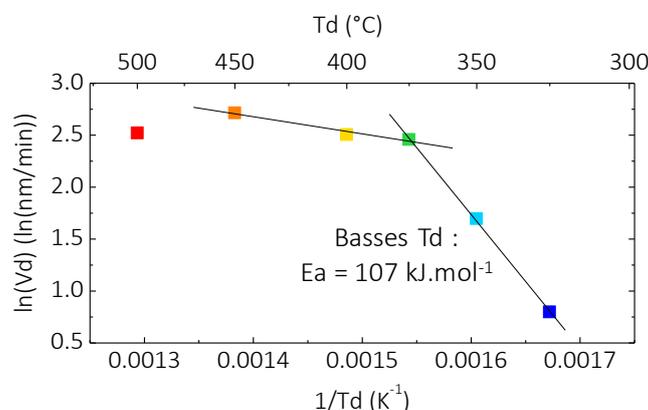


Figure III-1 : Représentation de type Arrhénius de la vitesse de dépôt des films de TiO₂ sur substrat Si dopé P.

A partir de 375 °C, le coefficient directeur de la droite diminue fortement. Vd est beaucoup moins influencée par l'augmentation de Td . Dans cette gamme de Td , la vitesse de dépôt n'est plus limitée par la vitesse de réaction, rapide, grâce à l'énergie thermique fournie, mais par la diffusion de précurseur jusqu'à la surface réactive. C'est le régime diffusionnel. Cependant, la Figure III-1 montre que Vd (calculée d'après les épaisseurs des films) augmente encore entre 375 °C et 450 °C. Cela peut s'expliquer par l'augmentation de la porosité des films avec l'augmentation de Td qui sera détaillée dans la suite de ce chapitre. En effet, les films poreux sont constitués de moins de matière que des films denses, leur épaisseur globale augmente donc plus vite. De plus, la diffusion du précurseur gazeux peut être assistée thermiquement, ce qui contribuerait à la légère augmentation de Vd avec Td dans cette gamme de température.

Enfin, différents dépôts ont été réalisés à 500 °C en augmentant la distance entre la douchette et le suscepteur. Ils ont permis de mettre en évidence l'influence de cette distance sur la vitesse de dépôt à cette Td . Augmenter cette distance modifie le flux et les concentrations locales, mais le phénomène le plus important est la diminution de la température de la douchette quand elle est éloignée du porte-échantillon chauffant. Augmenter la distance permet donc de limiter le dépôt dans la douchette, qui consomme le précurseur et appauvrit la phase gazeuse qui arrive sur le substrat, mais pas forcément de l'empêcher complètement. Pour cette raison, la Vd à 500 °C, même si le dépôt est réalisé avec la même distance (3 cm) entre la douchette et le suscepteur que pour les autres Td , n'est pas prise en compte dans la Figure III-1. Il est possible que ce phénomène subsiste dans les dépôts dont la Td est inférieure à 500 °C, mais dont l'influence diminue avec la diminution de Td , ce qui expliquerait le fait que Vd est supérieure à 450 °C par rapport à 500 °C.

La durée des dépôts a été adaptée afin d'obtenir des couches de TiO_2 de même épaisseur (environ 360 nm) quelle que soit Td et $Vd(Td)$. Le Tableau 11 répertorie ces durées pour les six principaux échantillons présentés dans ce chapitre, déposés entre 325 et 500 °C. Les valeurs des épaisseurs, évaluées par ellipsométrie, seront discutées plus loin dans ce chapitre.

Plusieurs échantillons ont été élaborés pour chaque jeu de conditions de dépôt, montrant une bonne reproductibilité, ce qui a permis de procéder à certaines analyses sur différents échantillons de chaque lot. Pour des raisons de disponibilité, certaines analyses sont réalisées sur des échantillons similaires aux échantillons principaux. A chaque fois, cela est précisé.

Tableau 11 : Récapitulatif des échantillons principaux de TiO_2 déposés à différentes Td , en adaptant la durée du dépôt.

Echantillon	Td °C	Durée min
Ti325	325	156
Ti350	350	54
Ti375	375	26
Ti400	400	30
Ti450	450	27
Ti500	500	35

III.2 Caractérisation des films de TiO₂

Pour chaque échantillon ou fraction d'échantillon, la succession des caractérisations a systématiquement été choisie en prenant soin que seule la dernière analyse soit destructive ou potentiellement destructive.

III.2.1 Spectroscopie et DRX

III.2.1.1 Spectroscopie IRTF

La Figure III-2 montre les spectres IRTF mesurés en transmission des échantillons de TiO₂ déposés aux différentes Td , après normalisation par l'épaisseur. La Figure III-2a montre la gamme spectrale étendue entre 4000 et 400 cm⁻¹. Deux bandes élargies et de faible intensité sont visibles, centrées autour de 3300 et 1400 cm⁻¹. La première est attribuée à la vibration d'élongation de l'eau non-dissociée [221,222] ; elle est plus intense pour les échantillons déposés à haute Td . La seconde n'est présente qu'à basse Td et n'est pas expliquée. Elle ne peut être attribuée ni à l'eau ni au carbone, qui apparaîtraient certes dans cette zone, mais sous la forme de pics fins [200,201].

La Figure III-2b montre un agrandissement de la zone 700-400 cm⁻¹. La vibration TO₃ du TiO₂ anatase est visible sur cette figure vers 440 cm⁻¹ [223]. Avec l'augmentation de Td , l'intensité de cette bande diminue, ce qui est attribué à la diminution de la quantité de matière traversée

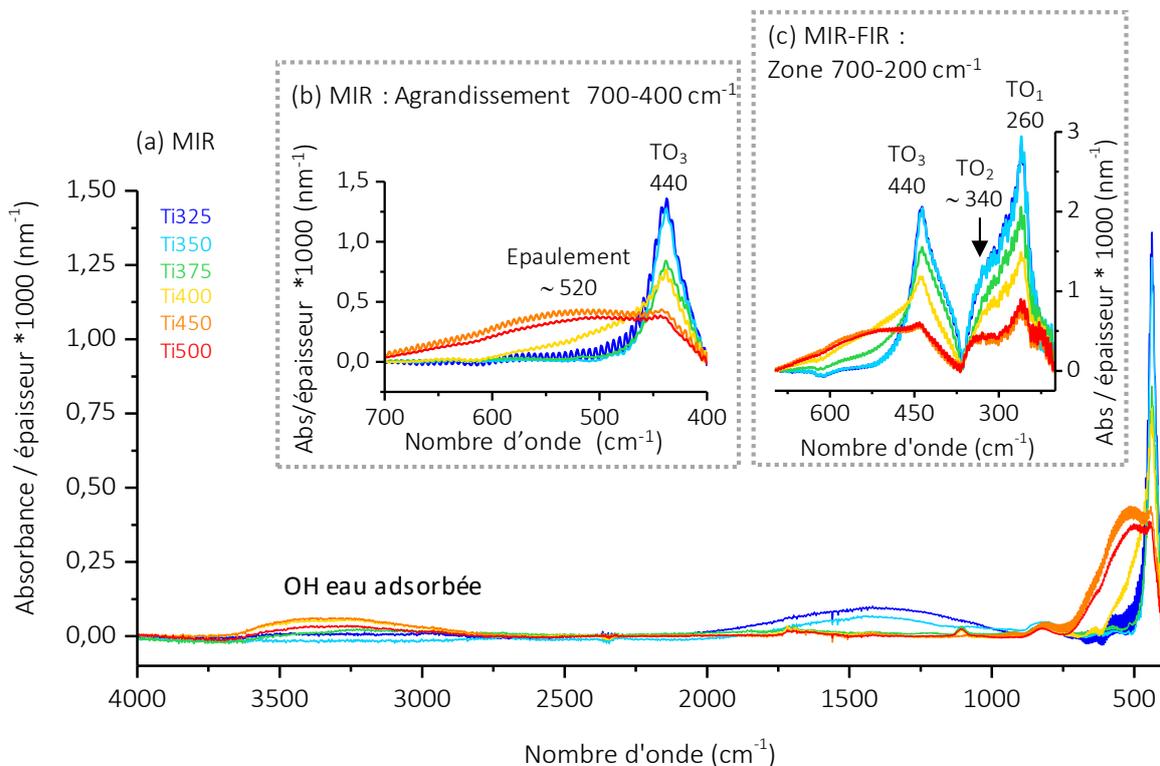


Figure III-2 : Spectres IRTF des échantillons déposés aux 6 Td sur substrat de Si dopé P, réalisés en incidence normale. a) Spectre IRTF-MIR. b) Agrandissement IRTF-MIR de la zone 700-400 cm⁻¹. c) Spectres FTIR-MIR-FIR réalisés sur un autre appareil que les spectres a) et b).

Tous les spectres sont normalisés par l'épaisseur des films.

par le faisceau. Etant donné que les courbes sont normalisées par l'épaisseur des films, cette baisse d'intensité est attribuée à l'augmentation de la porosité. De plus, un épaulement apparaît à partir de 400 °C vers 520 cm^{-1} . Il correspond à l'apparition progressive de vide entre les cristallites d'après Ocaña *et al.* [224], ce qui traduit encore une fois l'augmentation de la porosité. La Figure III-2c montre les spectres FIR entre 700 et 200 cm^{-1} (ces mesures ont été réalisées avec un autre appareil, c'est la raison pour laquelle elles n'apparaissent pas dans la continuité des mesures précédentes).

On retrouve dans cette figure la vibration TO_3 de l'anatase vers 440 cm^{-1} et l'épaulement vers 520 cm^{-1} , qui augmente avec l'augmentation de Td . De plus, cette figure montre un pic vers 260 cm^{-1} et un épaulement vers 340 cm^{-1} , qui correspondent respectivement à la vibration TO_1 et la vibration TO_2 de l'anatase [223]. Avec l'augmentation de Td , l'intensité de ces deux pics diminue, ce qui est attribué ici encore à l'augmentation de la porosité, et le rapport d'intensité TO_2/TO_1 augmente. Le pic IRTF du rutile le plus intense qui se situe vers 493 cm^{-1} et correspond à une vibration TO [225] n'est visible sur aucun des spectres. Cependant, au-dessus de 400 °C, il n'est pas impossible que ce pic du rutile soit dissimulé par le large épaulement vers 520 cm^{-1} sachant que la phase rutile est thermodynamiquement plus stable à haute température que l'anatase. Quoi qu'il en soit, aucune autre phase que l'anatase n'a pu être détectée par cette technique.

La Figure III-3 montre les spectres réalisés en incidence oblique (70° entre le faisceau et la normale à l'échantillon). Comme pour les spectres réalisés en incidence normale (Figure III-2), cette figure montre le pic TO_3 de l'anatase vers 440 cm^{-1} , la diminution de son intensité avec Td et l'apparition de l'épaulement vers 520 cm^{-1} . De plus, cette figure montre l'apparition d'un pic vers 855 cm^{-1} et d'un épaulement vers 750 cm^{-1} , qui sont attribués respectivement aux modes LO_3 et LO_2 de l'anatase [223,225]. Avec l'augmentation de Td , Le pic LO_3 diminue en intensité, moins fortement cependant que le pic de la TO_3 , ce qui induit une augmentation du ratio d'intensité LO_3/TO_3 . D'après Pecharromán *et al.*, une augmentation de ce ratio peut être due à l'apparition d'une texture, où l'axe c de la maille anatase est parallèle au substrat [226]. Leurs travaux montrent qu'un changement de texture pourrait également être la cause du changement de ratio TO_2/TO_1 observé Figure III-2c. De la même façon que pour la vibration TO , la vibration LO du rutile, située à 800 cm^{-1} n'est pas visible sur ces spectres [225].

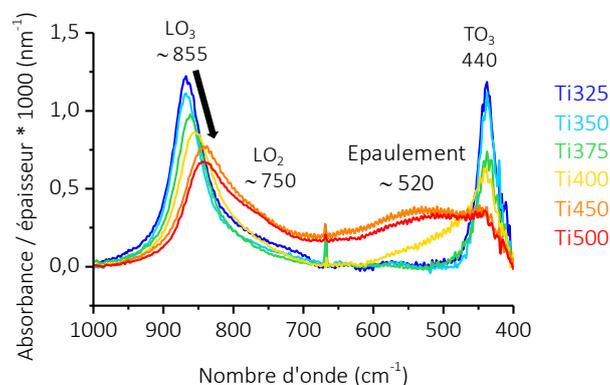


Figure III-3 : Spectres IRTF-MIR des échantillons déposés aux 6 Td sur substrats de Si dopé P, mesures réalisées en incidence oblique (angle de 70° entre le faisceau et la normale à

III.2.1.2 Spectroscopie Raman

La Figure III-4a montre le spectre Raman normalisé de Ti500. Les autres films déposés entre 325 °C et 450 °C présentent des spectres similaires à celui-ci. L'échantillon déposé sur substrat de silice fondue est choisi car sa réponse en spectroscopie Raman est plus faible que celle du silicium.

La Figure III-4a montre un pic principal E_g1 à 141 cm^{-1} , et d'autres pics d'intensité plus faible, à 194 cm^{-1} , 395 cm^{-1} , 515 cm^{-1} et 636 cm^{-1} . Ces positions et leurs ratios d'intensités correspondent à la phase anatase selon Ohsaka *et al.*, mais un décalage systématique de 2 à 4 cm^{-1} vers les plus bas nombres d'onde est observé par rapport aux positions observé dans le massif : $144\text{ (}E_g1\text{)}$, $197\text{ (}E_g2\text{)}$, $399\text{ (}B_{1g}\text{)}$, $513\text{ (}A_{1g}\text{)}$, $519\text{ (}B_{1g}2\text{)}$ et $639\text{ cm}^{-1}\text{ (}E_g3\text{)}$ [227]. Sur la Figure III-4a, les pics A_{1g} et $B_{1g}2$ sont peut-être confondus. La Figure III-4b montre l'évolution de la position et de la largeur à mi-hauteur (LMH) du pic le plus intense E_g1 , en fonction de T_d . Avec l'augmentation de T_d , ce pic est décalé vers les plus hauts nombres d'onde et sa LMH diminue. Les différences sont faibles, mais les tendances sont quasiment monotones.

Plusieurs effets peuvent être à l'origine d'un décalage des pics : variation de la stœchiométrie [228,229], de l'état de contraintes [98,230], voire de la taille des cristallites [231]. De plus, ces différents effets peuvent coexister, ce qui rend difficile l'interprétation des faibles décalages observés. Ces différentes caractéristiques influencent également la largeur à mi-hauteur des pics, mais bien moins que la cristallinité [232].

Afin de vérifier l'absence de la phase rutile, les échantillons ont été analysés avec des durées plus importantes, sans qu'aucun des pics principaux du rutile n'apparaisse, leur position étant bien distincte de celle des pics de l'anatase (246 , 431 et 603 cm^{-1} [233]).

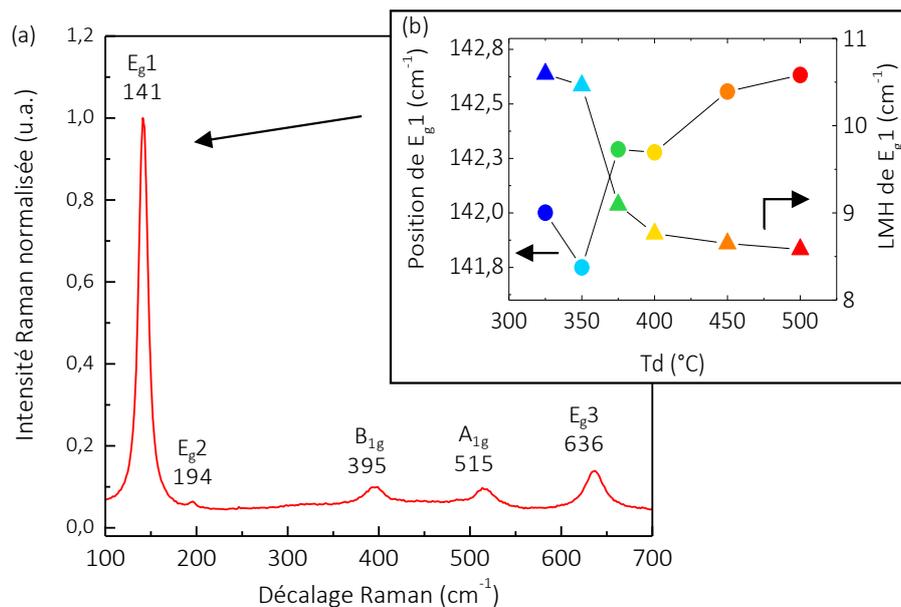


Figure III-4 : a) Spectre Raman (normalisé par le pic le plus intense) de Ti500 sur substrat de silice fondue. b) Evolution de la position et de la largeur à mi-hauteur du pic E_g1 des films déposés à différentes T_d .

III.2.1.3 XPS

La Figure III-5a montre les spectres XPS généraux de la surface de Ti325, Ti375 et Ti450, *i.e.* déposés à une *Td* basse, une *Td* intermédiaire et une *Td* haute. La Figure III-5b montre le spectre d'un film déposé dans les mêmes conditions que Ti325, nommé Ti325-bis, après 240s d'abrasion par le faisceau Ar⁺.

La Figure III-5a montre une grande similarité dans les spectres de Ti450, Ti375 et Ti325. Tous les pics ont été identifiés comme appartenant au Ti, à l'O et au C ce qui montre la présence de carbone en surface pour les trois échantillons. Aucun autre élément chimique n'est détecté dans cette analyse de surface (environ 10 nm de profondeur de sonde), dans la limite de détection de la technique, à savoir environ 1 % at.

Afin de déterminer si la présence de C est une pollution de surface ou de structure, une analyse de la profondeur est réalisée sur un échantillon basse *Td*, similaire à Ti325 (nommé Ti325-bis). Le choix de cet échantillon pour le suivi de la teneur en C dans la profondeur est justifié par le fait que, d'après les analyses IRTF ainsi que d'autres analyses présentées plus loin, les échantillons de TiO₂ déposés aux *Td* les plus basses sont les plus denses. Le suivi du taux de C en fonction du temps d'abrasion ne serait pas forcément révélateur pour un échantillon poreux. En effet, si du C était décelé dans la profondeur, il ne serait pas possible de savoir s'il proviendrait des surfaces des pores profonds, ou bien de la structure du matériau. Le spectre général de la Figure III-5b (après 240 s d'abrasion) ne montre plus de pic de C. Le C décelé avant abrasion est donc dû à une pollution de surface, qui peut provenir de l'adsorption de

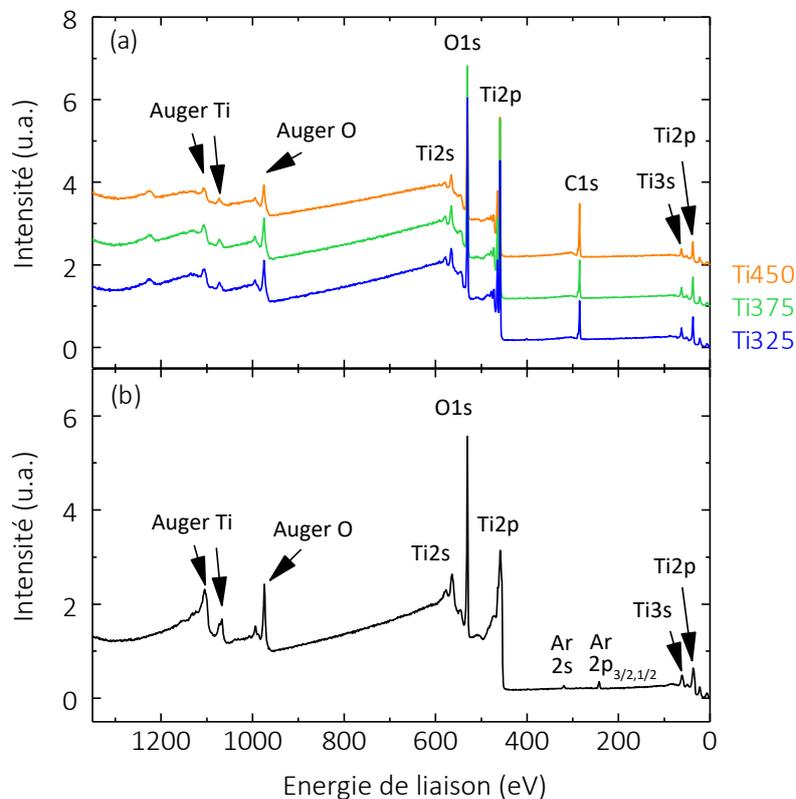


Figure III-5 : Spectres XPS généraux. a) Spectres de surface de Ti325, Ti375 et Ti450. b) Spectre de Ti325-bis après 240s d'abrasion par le faisceau Ar⁺.

résidus organiques pendant le dépôt et/ou de molécules ambiantes pendant l'exposition à l'air après l'extraction de l'échantillon du réacteur. Le seul élément chimique supplémentaire visible sur le spectre de la Figure III-5b est l'Ar, qui provient du faisceau d'abrasion, ce qui démontre la pureté du film en profondeur. Après abrasion, les pics Ti 2p_{1/2} et 2p_{3/2} sont élargis vers les plus basse énergies de liaison, d'une façon qui correspond à la présence de multiples degrés d'oxydation : les pics Ti³⁺ et Ti²⁺ sont situés à 456,6 eV et 454,4 eV respectivement pour le pic 2p_{3/2}, et 461,8 eV et 460,0 eV respectivement pour le pic 2p_{1/2} [234]. Le changement des pics de Ti 2p est attribué à l'effet réducteur du faisceau abrasif.

La Figure III-6 montre l'évolution de la proportion atomique des éléments Ti, O et C, en fonction du temps d'abrasion dans le film Ti325-bis. Les pourcentages sont déterminés d'après les spectres réalisés entre chaque étape d'abrasion sous faisceau d'Ar⁺.

Cette figure montre que le taux de C de Ti325-bis chute très rapidement après le début de l'abrasion. La 4^e mesure, après 240 s d'abrasion montre un taux de carbone quasiment nul, de l'ordre de grandeur de la limite de détection. La présence de C est donc attribuée entièrement à

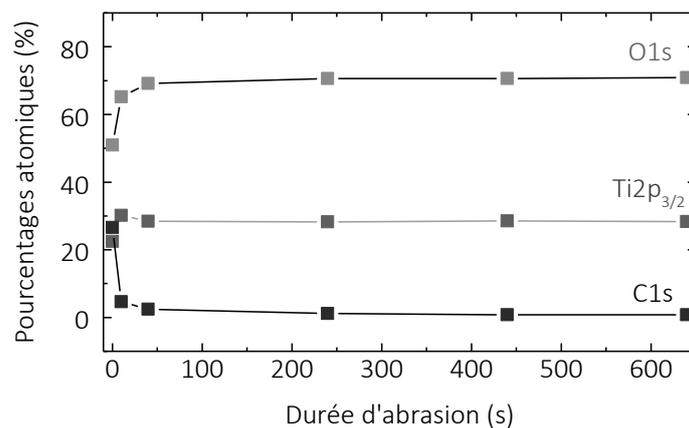


Figure III-6 : Proportion de C, Ti et O dans le film Ti325-bis en fonction de la durée d'abrasion.

une pollution de surface. Le faisceau abrasif élimine ces molécules adsorbées mais impacte également la stœchiométrie du matériau. Il n'est donc pas possible d'utiliser ces spectres pour déterminer les stœchiométries Ti/O.

La Figure III-7 montre les spectres haute résolution de surface, des mêmes échantillons que la Figure III-5a, *i.e.* Ti325, Ti375 et Ti450. La Figure III-7a montre les spectres Ti 2p de Ti325, Ti375 et Ti450. La position des pics 2p_{1/2} et 2p_{3/2} du Ti varie très peu d'un échantillon à un autre, ce qui indique que dans le volume sondé (profondeur de 10 nm environ), l'état d'oxydation du titane des trois échantillons est similaire. La Figure III-7c-e montre les spectres des pics O1s déconvolués en fonction de deux contributions. Le pic principal situé à 529,8 eV correspond à la liaison OTi [235], tandis que l'épaule situé vers 531,5 eV peut correspondre à des lacunes d'oxygène [229], mais également à de l'O lié à du C (OC) [236], et aux OH chimisorbés [236] ou physisorbés [235]. La Figure III-7f-h montre les pics déconvolués

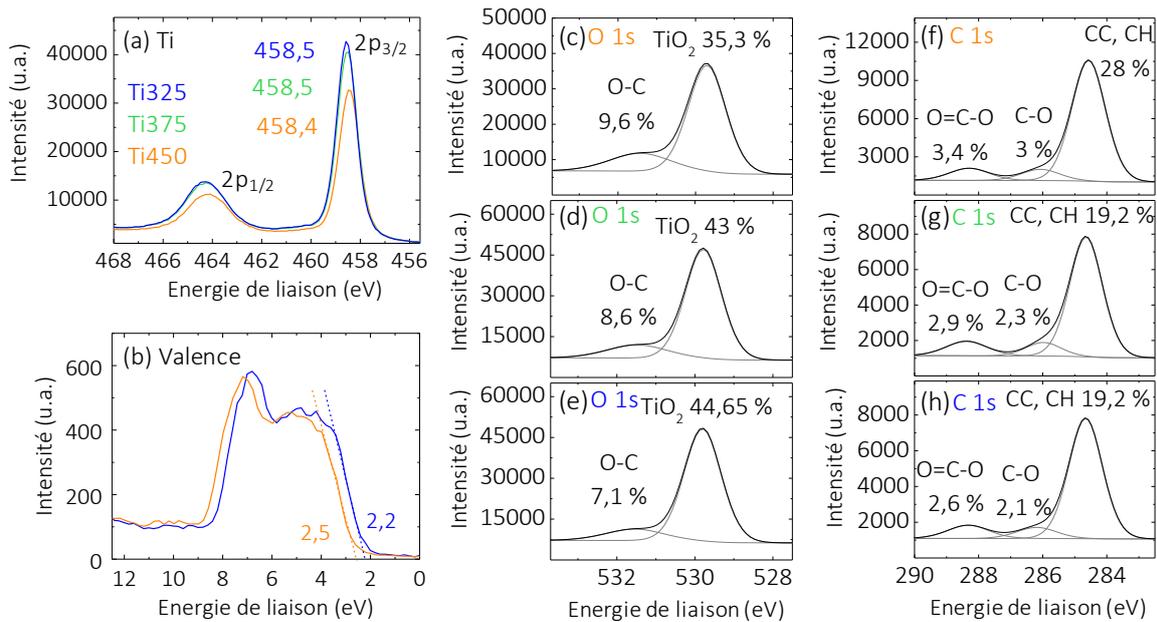


Figure III-7 : Spectres XPS haute résolution de Ti325, Ti375 et Ti450. a) Ti 2p_{3/2}. b) Valence. c-e) O1s. f-h) C1s.

du C1s, avec les C liés à de l'O (O=C-O à 288,3 eV et CO à 286,1 eV) et les C liés à du C ou du H (284,6 eV) [236]. Les proportions atomiques OC (Figure III-7c-e) peuvent être mises en regard des proportions atomiques CO (Figure III-7f-h). Pour chaque échantillon, la différence des taux entre les signaux OC et CO est faible et peut s'expliquer par la présence très probable des OH, et éventuellement par la présence de lacunes d'O. Cette analyse ne permet donc pas de savoir si ces dernières sont présentes ou non. Par ailleurs, les proportions de OC et de CO augmentent avec *Td*, ce qui est attribué à l'augmentation de la porosité montrée par la spectroscopie IRTF et donc de la quantité de surface.

Dans le TiO₂ stœchiométrique, le rapport atomique O/Ti est de 2. Pour les trois films Ti325, Ti375 et Ti450, le rapport O/Ti est de 1,8 en ne considérant pour l'O que le pic situé à 529,8 eV. Cependant, ce calcul surestime la proportion de Ti, car pour les Ti-OH, la partie OH n'est pas prise en compte. En prenant en compte tout l'O (y compris les OH et les OC), il est de 2,1, 2,2 et 2,3 pour Ti325, Ti375 et Ti450, respectivement. Etant donné qu'il est impossible de connaître la nature des éléments comportant du carbone associé à l'oxygène, il est donc impossible de déterminer la stœchiométrie de l'oxyde en surface.

Dans l'analyse en profondeur, le faisceau abrasif élimine ces molécules adsorbées mais impacte également la stœchiométrie du matériau en réduisant le TiO₂. Il n'est donc pas possible d'utiliser ces proportions apparentes pour déterminer la stœchiométrie.

La Figure III-7b montre la densité électronique de la bande de valence de Ti325-bis et de Ti450. Les deux spectres sont très similaires entre eux et correspondent à la littérature [237–239]. Avec la méthode de la tangente, l'intersection avec l'axe des abscisses est à 2,2 et 2,5 eV pour Ti325 et Ti450, respectivement.

III.2.1.4 DRX

La Figure III-8 montre les diffractogrammes RX des différents échantillons de TiO_2 ainsi qu'une référence de l'anatase poudre (JCPDS 99-100-9704), représentée au premier plan. La Figure III-8b est un agrandissement de la zone du pic (220). Cette figure montre que tous les échantillons présentent uniquement des pics de la phase anatase, dont les plus visibles sont les (101), (112), (020), (121), (024), (220), (125) et (031) situés à 25,4, 38,5, 48,1, 55,1, 62,7, 70,3, 75, et 76°, respectivement. Ceci est en parfait accord avec les analyses IRTF et Raman. Les intensités relatives des pics des différents échantillons ne correspondent pas à celles de la référence poudre (JCPDS 99-100-9704) et certains pics ne sont pas visibles du tout, par exemple (013), (004) et (015), situés d'après la référence à 36,9, 37,7 et 53,8°, respectivement. Cela signifie que les films sont texturés. De plus, les rapports d'intensité varient avec l'augmentation de T_d . Entre 325 et 400 °C, le pic (101) est très intense par rapport aux autres, le (020) étant le second pic le plus intense. A partir de 450 °C, l'intensité des pics (101) et (020) diminue fortement, pendant que l'intensité des pics (112) et (220) augmente légèrement. La Figure III-8b montre un agrandissement sur lequel l'évolution du pic (220) est mise en exergue. Ces différences d'intensité relative des pics entre les échantillons révèlent un changement de texture, qui est analysé et présenté plus loin (section III.2.2.2.).

Khalifa a observé une évolution similaire pour des échantillons d'anatase déposés par MOCVD à différentes T_d , qui montrent la même diminution de l'intensité du pic (101) au profit du (112) [175]. Il attribue ce changement à une variation du rapport c/a en prémices du changement de phase anatase/rutile qui est attendu à plus haute température. Il est également possible que ce changement soit dû au changement de texture. Enfin, les variations de porosité, qui font varier

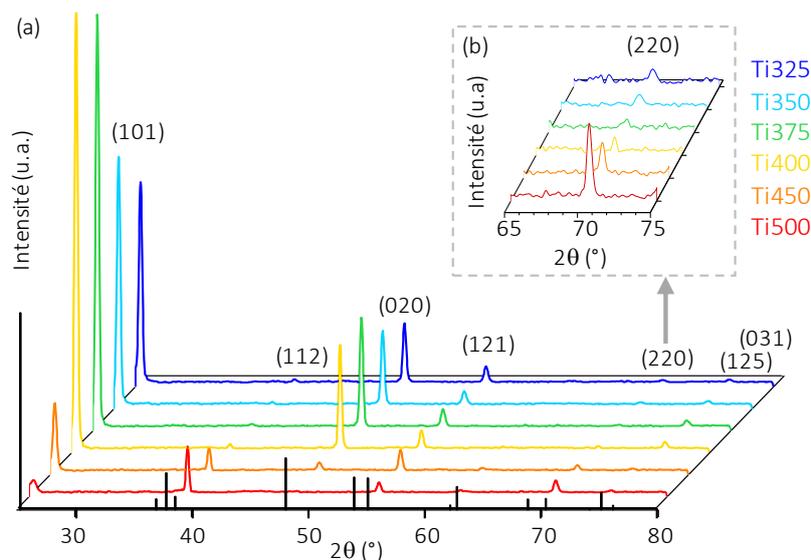


Figure III-8 : a) Diffractogrammes RX réalisés en mode theta-theta des échantillons déposés aux différentes T_d . b) Agrandissement de la zone du pic (220).

Les spectres ne sont pas normalisés. . Le diagramme en bâtons en bas de la figure correspond à la référence JCPDS 99-100-9704 (poudre) de l'anatase.

la quantité de matière sondée, pourraient être à l'origine d'une diminution de l'intensité globale des pics.

La Figure III-9 montre l'évaluation de la taille des cristallites par la méthode de Scherrer, à partir du pic (101). Etant donné que les films sont texturés alors que la méthode de Scherrer est appropriée aux matériaux isotropes, et que l'intensité du pic (101) de Ti500 est très faible, ces valeurs sont présentées à titre comparatif. Toutefois, cette figure montre une légère diminution de la taille des cristallites avec l'augmentation de T_d . D'après les résultats d'EBSD présentés plus loin, cette tendance est correcte mais largement sous-évaluée. Pour les raisons citées précédemment, les valeurs de la Figure III-9 ne sont pas représentatives.

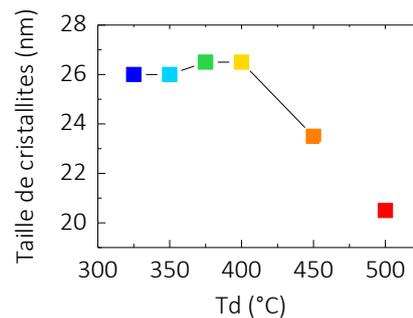


Figure III-9 : Evaluation de la taille des cristallites par la méthode de Scherrer à partir du pic (101).

La Figure III-10 montre l'évaluation des contraintes résiduelles déterminées par DRX en incidence rasante pour Ti325, Ti375, Ti400, et Ti450. La mesure a été réalisée sur le plan (020), qui diffracte à $48,1^\circ$. Ce pic est intense et net pour les échantillons déposés jusqu'à 400°C , T_d au-dessus de laquelle l'intensité de l'ensemble des pics diminue fortement, ce qui peut expliquer la barre d'erreur importante pour Ti450. Pour Ti500, l'intensité du pic (020) est si faible que la mesure a été réalisée sur le pic (121) à $55,1^\circ$. Les valeurs de contraintes résiduelles sont négatives pour tous les échantillons mesurés et leur valeur absolue augmente avec l'augmentation de T_d , ce qui traduit le fait que les contraintes sont de plus en plus compressives, à mesure que la porosité augmente.

La Figure III-10 montre également les contraintes de croissance, qui ont été déterminées après avoir soustrait les contraintes thermiques des contraintes résiduelles. Tout comme les contraintes résiduelles, les contraintes de croissance sont toutes négatives et le sont de plus en

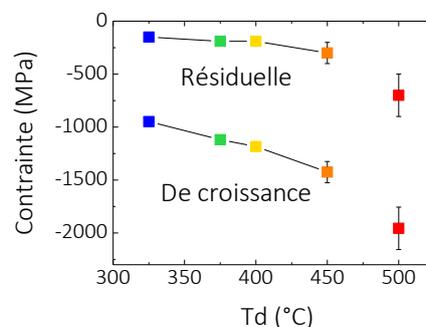


Figure III-10 : Contraintes résiduelles et de croissance des échantillons déposés aux différentes T_d . Entre 325 et 450°C les mesures portent sur le pic (020). Pour Ti500, les mesures ont été réalisées sur le pic (121).

plus, ce qui montre ici aussi l'augmentation des contraintes en compression. Alors que l'écart n'était que de 150 MPa entre 325 et 450 °C pour les contraintes résiduelles, il est de 477 MPa pour les contraintes de croissance, ce qui s'explique par le fait que les contraintes thermiques sont plus fortes à plus haute température. L'écart de contrainte en compression entre les films déposés à haute T_d et ceux déposés à basse T_d est plus élevé à l'origine, à la fin du dépôt, et diminue avec la redescente en température des échantillons dans le réacteur.

III.2.1.5 Spectroscopie UV-vis-NIR

La Figure III-11 montre des photographies des films de TiO₂ déposés sur substrat de silice fondue. Cette figure montre que l'aspect visuel des films varie en fonction de T_d : de 325 à 375 °C les échantillons sont peu colorés et mat, alors qu'entre 400 et 500 °C, ils deviennent

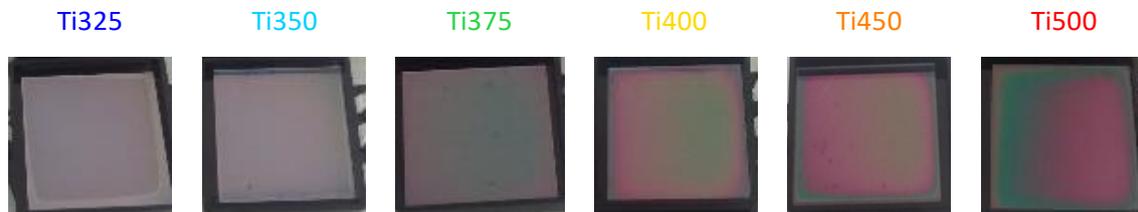


Figure III-11 : Photographies des films de TiO₂ sur substrat de SiO₂ fondue en fonction de T_d .

plus colorés et réfléchissants.

La Figure III-12 montre l'ensemble des résultats de spectroscopie UV-vis-NIR. La Figure III-12a montre les spectres de réflexion totale. Plus T_d est basse, plus la réflexion est importante. De plus, ces spectres montrent des franges d'interférence pour les échantillons déposés à haute T_d . Elles sont classiques pour les échantillons dont l'épaisseur est de l'ordre de quelques centaines de nm, et disparaissent progressivement avec la diminution de T_d , ce qui est en accord avec la disparition des couleurs visible dans la Figure III-11. La Figure III-12b montre les mesures de réflexion diffuse des échantillons. Ils montrent la même tendance que les spectres de réflexion totale, à savoir une augmentation de l'intensité avec la diminution de T_d . Cela montre que la réflexion est majoritairement due à un phénomène de diffusion, plus important à basse T_d , en accord avec l'aspect mat de ces échantillons. Cela indique que les échantillons déposés à 450 et 500 °C présentent des structures de taille inférieure à la longueur d'onde et que la proportion des structures les plus grandes, dont la taille s'approche de la longueur d'onde, augmente avec la diminution de T_d . Or, plus la diffusion augmente, plus la quantité de lumière disponible pour l'absorption diminue. Basé sur ce seul phénomène, les spectres de transmission devraient donc être plus intense à basse T_d . La Figure III-12c montre les spectres de transmission en fonction de T_d . L'intensité lumineuse transmise augmente avec l'augmentation de T_d . Le phénomène de diffusion n'est donc pas le seul à déterminer l'intensité transmise. La diminution de la quantité de matière traversée, et donc l'augmentation de la porosité impacte énormément l'intensité du flux lumineux transmis. La Figure III-12d montre la représentation

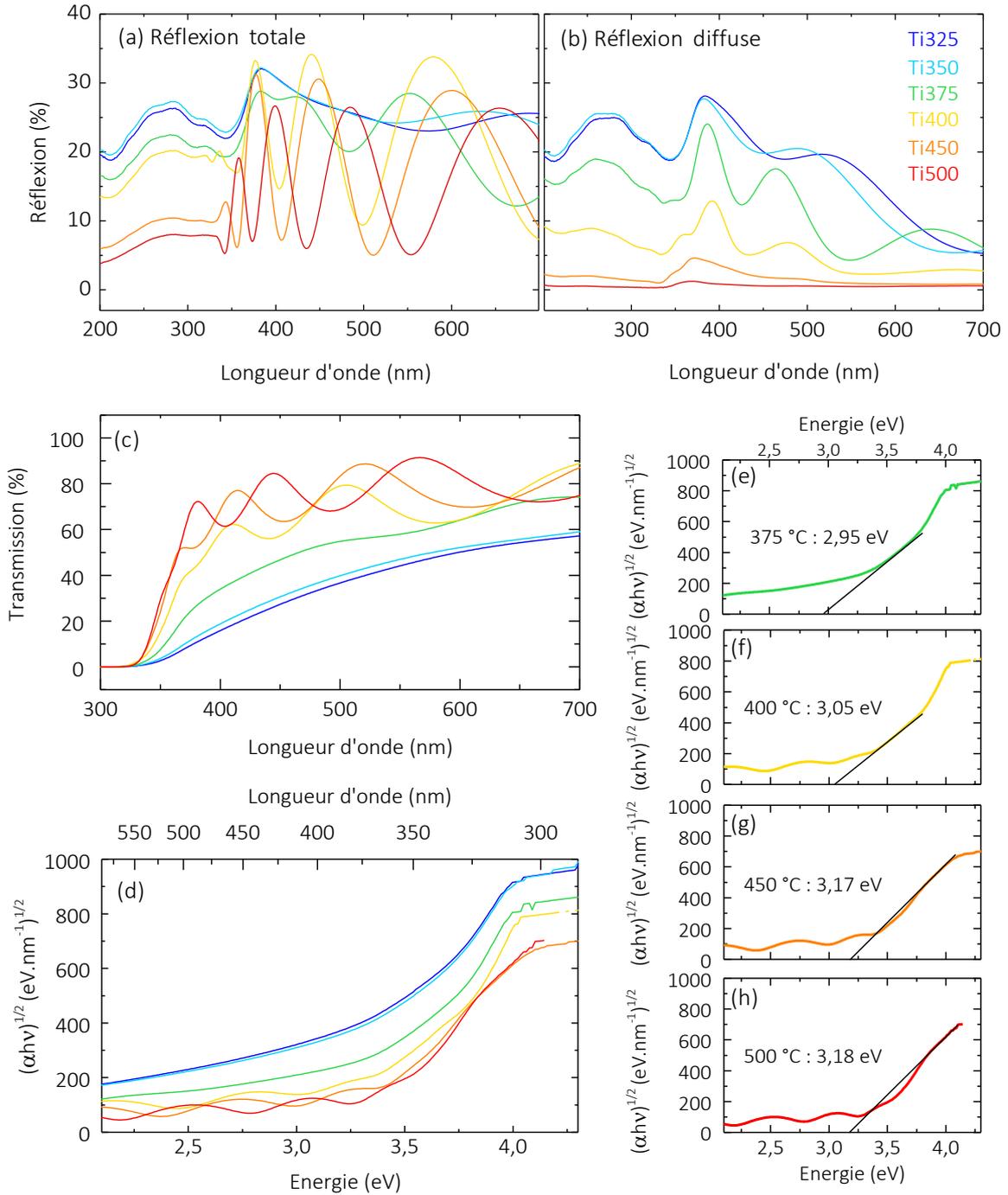


Figure III-12 : Résultats des mesures de spectroscopie UV-vis-NIR. a-b) Spectre de réflexion totale et diffuse. c) Spectres de transmission totale des échantillons de TiO₂ déposés à différentes *Td* en fonction de la longueur d'onde. d) Représentation de Tauc pour semi-conducteur indirect du coefficient d'absorbance α en fonction de l'énergie et de la longueur d'onde. e-h) Représentations individuelles de Tauc des échantillons déposés entre 375 et 500°C.

de Tauc du coefficient d'absorption pour les semi-conducteurs indirects [202]. Ce traitement permet une représentation faisant apparaître une partie linéaire dont l'intersection de la tangente avec l'axe des abscisses indique le seuil optique d'absorption, qui correspond à l'énergie du band-gap. Pour les deux échantillons de basse *Td*, après ce traitement, les courbes ne présentent pas de partie linéaire, ce qui s'explique par la diffusion qui empêche toute détermination du

band-gap de ces échantillons par cette méthode. Pour les échantillons haute Td , la Figure III-12e-h montre les traitements de T_{auc} avec les parties linéaires et leur tangente, affichant des band-gaps de 2,95, 3,05, 3,17 et 3,18 eV pour Ti375, Ti400, Ti450 et Ti500, respectivement. Ces valeurs sont proches de la valeur de 3,2 eV, communément admise pour l'anatase [67], et diminue avec la diminution de Td .

La diminution du seuil optique d'absorption déterminée par cette méthode pourrait soit être due à un artefact lié à la diffusion et/ou aux franges d'interférences, soit être expliquée par un dopage intrinsèque du matériau qui diminuerait le band gap. La possible diminution du band-gap avec la diminution de Td pourrait être expliquée par une augmentation des lacunes d'oxygène dans le matériau, dopage intrinsèque qui créerait des niveaux discrets sous la bande de conduction, rendant possibles des transitions de plus basse énergie [240,241]. Cependant, les analyses XPS (section III.2.1.3) ont montré que les bandes de valence de Ti325 et Ti450 sont très similaires et n'ont pas permis de détecter la présence de lacunes d'oxygène.

III.2.1.6 Ellipsométrie spectroscopique

Comme décrit dans le chapitre 2, section II.2.1.4, chaque film est modélisé par deux couches, une couche principale surmontée d'une couche superficielle qui traduit une zone de plus forte rugosité. Cette architecture est rappelée sur la Figure III-13.

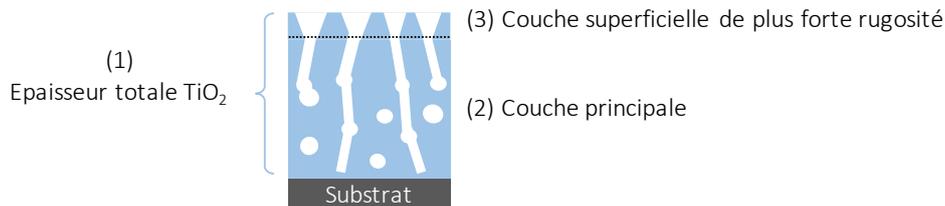


Figure III-13 : Schéma de l'architecture utilisée pour modéliser les spectres d'ellipsométrie. Cette figure montre également une représentation de ce que peut être la porosité ouverte et la porosité fermée.

Le Tableau 12 récapitule pour chaque échantillon les épaisseurs totales et de chaque couche du modèle. Ce tableau montre que les épaisseurs totales des différents films sont du même ordre de grandeur (360 nm en moyenne). Les épaisseurs de la couche superficielle de plus forte rugosité sont similaires (37 nm en moyenne). Le pourcentage de cette couche par rapport à la totalité de l'épaisseur est légèrement plus important à basse Td (13%) qu'à haute Td (11%).

Tableau 12 : Données relative aux épaisseurs des différents films de TiO₂, issues de la modélisation des spectres ellipsométriques, d'après le modèle en deux couches

Td	(1) Epaisseur totale	(2) Epaisseur couche principale	(3) Epaisseur couche superficielle	Epaisseur couche superficielle / couche totale
°C	nm	nm	nm	%
325	347	307	40	13
350	295	260	35	13
375	304	276	28	10
400	368	332	36	11
450	408	367	41	11
500	436	393	42	11

La Figure III-14a montre l'évaluation du volume poreux par deux méthodes d'ellipsométrie. Les mesures d'ellipsométrie spectroscopique (ES) sont faites dans l'air et les valeurs de fraction volumique de vide sont déterminées dans la couche principale par le modèle EMA à partir de l'indice de réfraction, comme décrit dans le chapitre 2, section II.2.1.4. Plus la réflexion est intense (comme sur la Figure III-12a), plus l'indice augmente, et plus la porosité est faible. Ce sont des mesures indicatives et globales de la porosité ouverte et fermée de la couche principale. Les analyses de porosimétrie ellipsométrique (PE) sont réalisées par le Dr Vincent Rouessac à l'IEM, Montpellier. Pour celles-ci, l'échantillon est placé dans une enceinte fermée, et la mesure est réalisée pendant l'adsorption d'éthanol dans les mésopores ouverts d'une taille inférieure à 20 nm. La Figure III-14a montre, d'après les deux méthodes, la porosité augmente avec l'augmentation de T_d , ce qui est cohérent avec les résultats de IRTF. Cependant, les valeurs obtenues par ES sont significativement plus élevées que celles obtenues par PE. Pour les trois échantillons des plus basses T_d , la PE ne détecte aucune mésoporosité ouverte, tandis que la porosité totale détectée par ES reste faible, correspondant à des valeurs de fraction volumique de vide inférieures à 5%. Ceci s'explique par le fait que la PE ne sonde que les mésopores ouverts de moins de 20 nm.

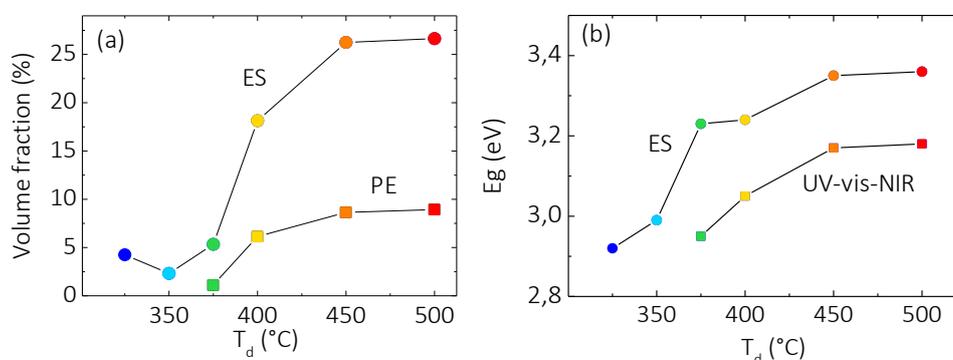


Figure III-14 : a) Evaluation de la porosité par ellipsométrie classique, à l'air (E) et par porosimétrie ellipsométrique (PE) par adsorption d'éthanol. b) Evaluation du band-gap optique par ellipsométrie, en regard des valeurs déterminées par traitement de Tauc des spectres UV-Vis-NIR.

La Figure III-14b montre les valeurs de band-gap optique issues de la modélisation utilisant le formalisme de Cody-Lorentz d'après les mesures d'ES, ainsi que les valeurs obtenues par spectroscopie UV-vis-NIR, déjà présentées Figure III-12. Il est rappelé que pour ces dernières, un phénomène de diffusion empêche toute détermination du band-gap de Ti325 et Ti350. En revanche, les mesures d'ES permettent d'évaluer les valeurs de band-gap des échantillons sur toute la gamme de T_d . Toutefois, on ne peut pas rejeter le fait que la diffusion optique des échantillons perturbe également l'évaluation du band-gap par ES des films déposés à basse T_d . Les valeurs obtenues pour les deux basses T_d sont cependant cohérentes avec la tendance générale de la diminution du band-gap accompagnant la diminution de T_d , qui pourrait être expliquée par une quantité plus importante de lacunes d'oxygène à basse T_d , même si cette dernière n'a pas été confirmée par XPS.

Conclusions partielles : spectroscopie et DRX

Les films minces de TiO₂ déposés entre 325 et 500 °C ne présentent que des caractéristiques provenant de l'anatase, d'après les mesures de spectroscopie IRTF et Raman et de DRX. En dehors de l'extrême surface, la pureté des films est mise en évidence par XPS. Avec l'augmentation de T_d , une augmentation significative de la porosité est révélée par les analyses IRTF, UV-vis-NIR et ellipsométriques (ES et PE). De plus, les films semblent être soumis à une contrainte en compression, qui augmente avec T_d . Enfin, le band-gap optique des films est proche 3,2 eV, valeur référence pour l'anatase, et diminuerait avec T_d , comme semblent le montrer l'UV-vis-NIR et l'ellipsométrie. Ces résultats sont cependant discutables. Une diminution du band-gap avec T_d pourrait être due à une éventuelle augmentation des lacunes d'oxygène, ce qui n'est cependant pas confirmé par les analyses XPS. Enfin, les films déposés aux plus basses T_d diffusent une partie de la lumière.

III.2.2 Microscopie

III.2.2.1 MEB-FEG

La Figure III-15 montre les clichés de MEB-FEG des différents échantillons. La colonne de gauche (Figure III-15a-f) montre les images de surface (grandissement $\times 30000$ sur le cliché originel). Pour chaque échantillon, un total d'environ 7 clichés répartis sur une surface d'environ 70 mm² ont été réalisés pour le traitement d'images. Tous les clichés révèlent l'homogénéité morphologique de chaque échantillon dans la surface sondée. Les clichés de la colonne du milieu (Figure III-15g-l) montrent également les morphologies de surface, à plus fort grandissement cette fois ($\times 100000$ sur le cliché originel). La colonne de droite (Figure III-15m-r), regroupe les clichés des sections transverses à la même échelle que la colonne centrale. Les clichés de surface et de section transverse des couches Ti325 (Figure III-15q, r) et Ti350 (Figure III-15n, o), révèlent des morphologies similaires, constituées de gros grains connectés les uns aux autres en une structure dense. La morphologie évolue à partir de 375 °C, où le cliché de surface (Figure III-15k) montre une subdivision des grains, qui restent denses, ce qui est visible sur la section transverse (Figure III-15l).

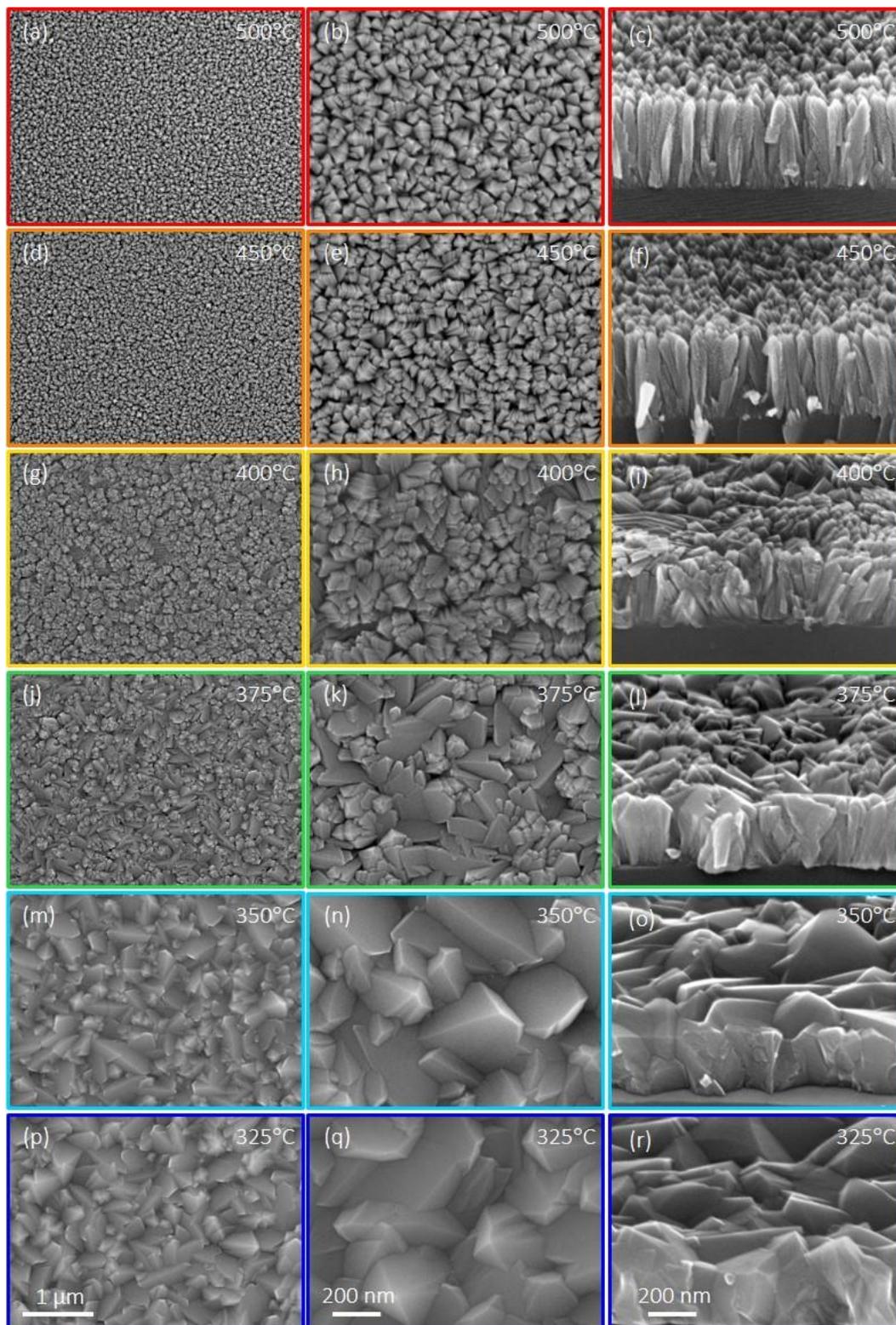


Figure III-15 : Clichés MEB-FEG des échantillons déposés aux différentes Td. a-f) Clichés de surface, grandissement $\times 30000$ sur le cliché original. g-l) Clichés de surface, grandissement $\times 100000$ sur le cliché original. m-r) Clichés de section transverse tiltés de 25° , grandissement $\times 100000$ sur le cliché original.

Les échelles des images, indiquées en bas de la figure, sont identiques par colonne.

La transition de la morphologie se poursuit à 400 °C. Le cliché de surface (Figure III-15h) montre une nouvelle diminution de la taille des grains, vers une structure colonnaire, désordonnée d'après la section transverse (Figure III-15i). Enfin, les couches Ti450 et Ti500 sont organisées en structures colonnaires régulières, et chaque colonne présente elle-même une nanostructuration, semblable à un nano-arbre. La largeur des colonnes varie entre 50 et 100 nm d'après les clichés de surface (Figure III-15b,e) et de section transverse (Figure III-15c,f). La Figure III-16 présente un cliché à plus fort grandissement d'un échantillon similaire à Ti500, qui montre bien les détails de chaque colonne. On peut y observer les ramifications des nano-colonnes ou nano-arbres.

Ces changements morphologiques induisent une forte augmentation de la porosité avec l'augmentation de Td . Cette porosité apparaît d'abord entre les grains, à partir de 375 °C, puis également au sein de chaque colonne de la structure colonnaire désordonnée à 400 °C. L'augmentation de la porosité avec Td est donc en accord avec les résultats de spectroscopies

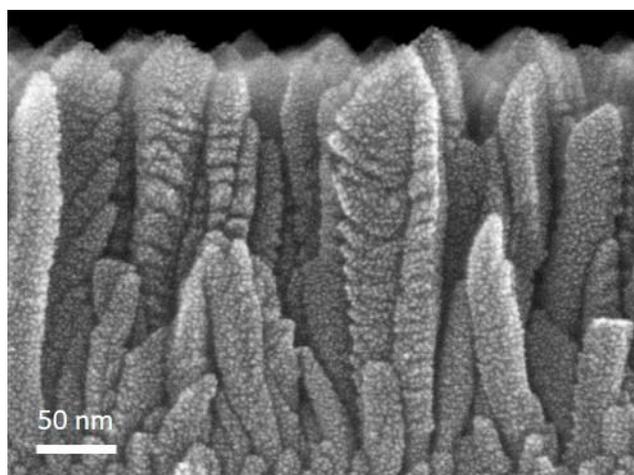


Figure III-16 : Cliché MEB-FEG, d'une section transverse de l'échantillon Ti500-bis, déposé dans les mêmes conditions que Ti500. Les grains les plus petits sur les colonnes sont le résultat de la métallisation par dépôt de Pt préalable à la réalisation du cliché. Grandissement $\times 30000$ sur le cliché originel.

IRTF, UV-vis-NIR et ellipsométriques. Cette nanostructuration permet d'augmenter la surface spécifique, ce qui peut être un avantage pour les propriétés photocatalytiques du TiO_2 [242].

Un tel changement de morphologie peut être expliqué selon Taylor *et al.* par le nombre de sites sur lesquels les molécules adsorbées de précurseur diffusent avant de réagir [162]. A basse Td , jusqu'à 375 °C dans le cas présent, la croissance est limitée par la vitesse de réaction, ce qui laisse la possibilité pour les espèces chimiques de se déplacer sur une grande distance de diffusion en surface avant de réagir. A haute Td , la réaction est thermiquement favorisée, ce qui diminue la distance de diffusion en surface. Par conséquent et selon Khalifa, à haute Td , la densité de nucléation est augmentée, ce qui diminue la taille des grains et induit une croissance colonnaire [163].

Les images de surface ont été analysées par traitement d'image avec le logiciel nanoTOPO_SEMTM (Figure III-17 et Figure III-18).

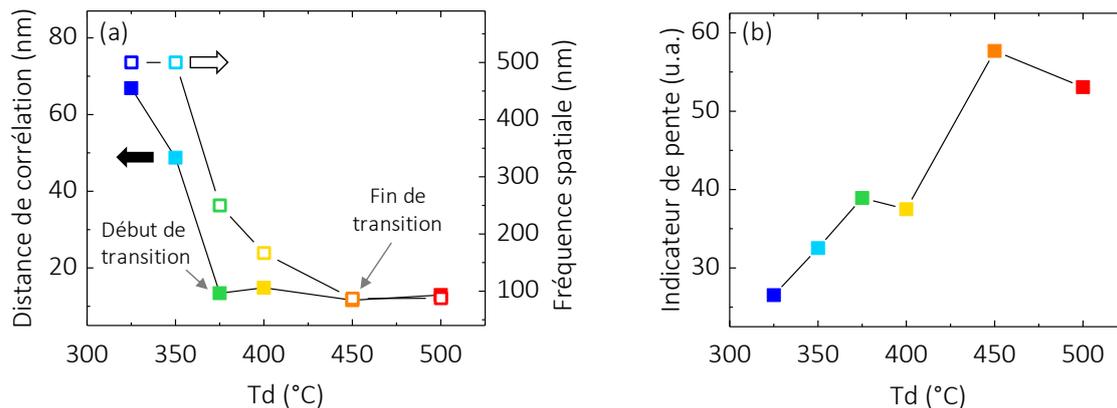


Figure III-17 : Résultats du traitement d'image par le logiciel nanoTOPO_SEM™. a) Distance de corrélation et fréquence spatiale, en lien avec la taille des grains. b) Indicateur de pente

La Figure III-17a montre l'évolution de la distance de corrélation en fonction de T_d . Cet indicateur évalue la distance moyenne où les niveaux de gris sont similaires ; son évolution est donc liée à celle de la taille des grains. Nous observons une diminution de la distance de corrélation avec l'augmentation de T_d . Elle est de 67 nm pour l'échantillon dense à gros grains déposé à 325 °C, et diminue fortement pour atteindre 13 nm à 375 °C, T_d à partir de laquelle la valeur ne change plus. La distance de corrélation est donc différente entre les deux échantillons les plus denses, alors que leur morphologie semble similaire ; de plus, elle atteint la valeur minimale dès 375 °C. A partir de cette T_d la distance de corrélation est stable, alors que l'évolution de la morphologie continue visiblement au-delà, avec l'augmentation de T_d . Ce comportement peut s'expliquer par le fait que cette analyse est sensible aux distances les plus petites des mêmes niveaux de gris de l'échantillon, donc aux grains les plus petits, qui apparaissent tôt dans la transition.

La même Figure III-17a montre l'évolution en fonction de T_d du 2^e indicateur lié à la taille des grains : la fréquence spatiale, qui correspond au motif de répétition topographique. Tout comme la distance de corrélation, la taille du motif de répétition diminue globalement avec T_d . Ti325 et Ti350 présentent la même valeur de fréquence spatiale, 500 nm, ce qui représente la dimension d'un groupe de plusieurs grains de différentes tailles, qui est donc le motif de répétition de ces échantillons déposés à basse T_d . Ti450 et Ti500 présentent également une même valeur de 88 nm, ce qui correspond cette fois à la distance moyenne de sommet à sommet de colonne. Les échantillons à morphologie intermédiaire présentent des valeurs de fréquence spatiale intermédiaire. Contrairement à la distance de corrélation, la diminution de la fréquence spatiale ne commence qu'à partir de 375 °C et continue jusqu'à 450 °C. Cet indicateur est davantage sensible aux motifs les plus larges, qui correspondent ici aux gros grains mais aussi aux paquets de colonnes de Ti400. Il permet donc ici d'évaluer la température à partir de laquelle il n'y a plus de gros motifs, ce qui correspond ici à la structure colonnaire bien organisée de Ti450, et donc la fin de la transition morphologique.

La Figure III-17b montre l'évolution de l'indicateur de pente, et donc de l'inclinaison des surfaces des grains en fonction de T_d . L'indicateur de pente augmente globalement avec T_d , ce résultat étant conforme avec l'évolution de la morphologie avec T_d , vers une structure

colonnaire. Deux points ne suivent cependant pas la tendance globale : Ti400 est légèrement moins pentu que Ti375, de même qu'à Ti500 par rapport à Ti450.

La Figure III-18 montre l'évolution des coefficients d'acuité et d'asymétrie de l'histogramme des niveaux de gris des clichés MEB-FEG. Ces deux indicateurs peuvent être mis en lien avec la porosité des films.

Le coefficient d'acuité des trois échantillons élaborés aux plus basses T_d est supérieur à 3, ce qui peut être lié à la plus grande contribution des pixels de gris médian de ces échantillons à grains moins pentus. Le coefficient d'acuité des trois échantillons des plus hautes T_d est inférieur à 3, ce qui peut être interprété comme la plus grande contribution des pixels les plus clairs et les plus sombres, respectivement sommets et creux de ces échantillons à la topographie escarpée. D'après ce coefficient, il n'y a pas de distinction entre les deux échantillons des plus hautes T_d et entre les deux échantillons des plus basses T_d .

La Figure III-18 montre aussi le coefficient d'asymétrie de l'histogramme des niveaux de gris

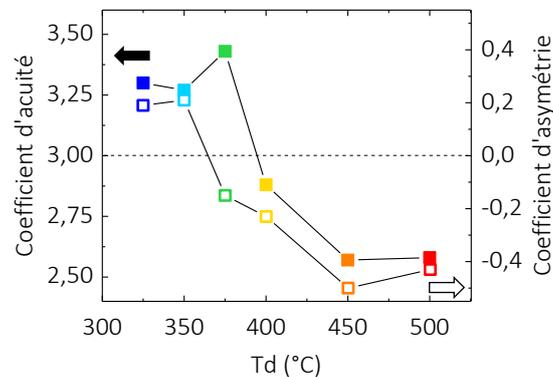


Figure III-18 : Résultats du traitement d'image par le logiciel nanoTOPO_SEM™ : coefficient d'acuité et coefficient d'asymétrie de l'histogramme d'occurrence des niveaux de gris des clichés MEB-FEG.

des clichés MEB-FEG, qui diminue également avec l'augmentation de T_d . Les 2 échantillons des plus basses températures présentent des valeurs positives, révélant que la majorité des pixels ont un niveau de gris plus clair que le gris médian. Les 4 autres échantillons présentent des valeurs négatives, ce qui indique que la majorité des pixels ont un niveau de gris plus sombre que le gris médian, ce qui peut être attribué à la porosité dont la première apparition est issue de la subdivision des grains à 375 °C.

Ce qui apparaît comme une transition claire d'après les clichés se révèle donc plus complexe. Le traitement d'image suggère que les échantillons qui semblent identiques d'après une observation visuelle des images MEB-FEG pourraient en réalité présenter des différences. Pour les deux T_d les plus basses, la distance de corrélation et l'indicateur de pente montrent respectivement une diminution de la taille des grains les plus petits et une augmentation globale de la pente des grains. De plus, les grains de Ti450 seraient plus pentus que ceux de Ti500.

III.2.2.2 EBSD et TKD

Les analyses EBSD ont été réalisées sur les surfaces des échantillons, avec des cartographies de $38 \mu\text{m}^2$. La Figure III-19 montre les figures de pôle EBSD de Ti500, Ti400 et Ti325, qui présentent une morphologie colonnaire, intermédiaire et dense, respectivement. Les figures de pôle sont toutes présentées dans le plan de l'échantillon, et déclinées dans les trois familles de plans élémentaires de la maille quadratique : $\{100\}$, $\{110\}$ et $\{001\}$. Chaque point correspond à une cristallite et montre, pour chacune des trois familles de plans, l'angle entre la normale au(x) plan(s) de chacune des trois familles et la normale au substrat : 0° au centre, 90° à l'extérieur. Plus une zone est dense en point, plus la densité de MUD est élevée (rouge au maximum).

Cette figure montre que Ti500 présente les figures de pôle les plus nettes, et que sa valeur maximale de MUD est la plus intense (~ 8 , en rouge) des trois échantillons, ce qui révèle qu'il s'agit de l'échantillon le plus texturé des trois. La figure de pôle de la famille de plans $\{110\}$ présente un rond central de forte densité (en rouge), qui indique que ces plans sont parallèles au substrat. $\langle 110 \rangle$ est donc une direction de croissance de Ti500, ce qui est cohérent avec les diffractogrammes RX, Figure III-8, qui montrent que l'intensité du pic (220) augmente avec l'augmentation de Td . Pour la famille de plans $\{110\}$, un cercle est visible sur le pourtour, faisant un angle de *c.a.* 90° avec le rond central. Il appartient à la même composante de texture, de même que le cercle de $\{100\}$ et le cercle externe de $\{001\}$. Cependant, deux cercles supplémentaires sont visibles, l'un autour du disque central de $\{110\}$, et l'autre en plus du cercle externe de $\{001\}$. Ces contributions correspondent à une autre composante de texture.

Ti400 présente les figures de pôle avec les plus faibles valeurs de MUD, et les points ne sont pas répartis précisément. Cet échantillon est donc celui dont la texture est la plus faible. La normale de la famille de plans $\{110\}$ est orientée un peu différemment de celle de Ti500. Cet échantillon intermédiaire semble donc présenter une texture de transition.

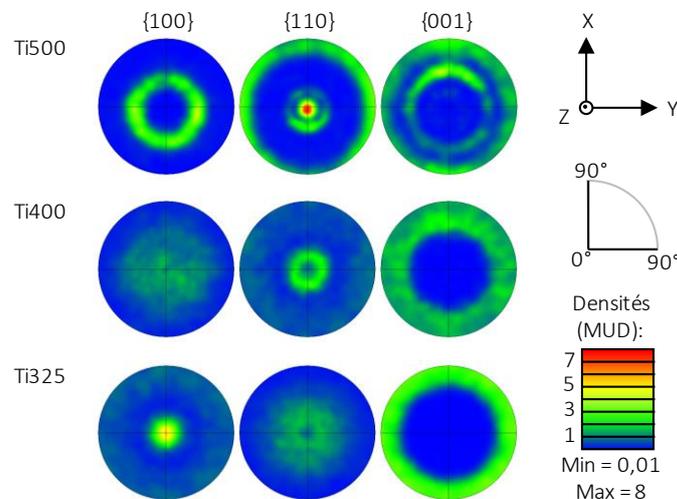


Figure III-19 : Figures de pôle EBSD de Ti500, Ti400 et Ti325, présentées dans le plan des échantillons.

Enfin, pour Ti325, c'est la famille de plans $\{100\}$ qui est parallèle au substrat, ce qui est révélé par le cercle central, en accord avec le cercle sur le pourtour de $\{001\}$. $\langle 100 \rangle$ est donc une direction de croissance de Ti325. Ceci est, ici aussi, en accord avec la DRX, montrant que l'intensité du pic (020) (équivalent au plan (100) dans le système quadratique) est plus importante à basse Td . Cependant, concernant $\{100\}$, un cercle de densité comparable à celle du cercle central devrait être présent à 90° , c'est-à-dire sur le pourtour de la figure.

Afin de mettre en évidence l'existence des autres composantes de texture des échantillons, la Figure III-20 montre les figures de pôle inverses de Ti500, Ti400 et Ti325 dans la direction normale au substrat. Sur ces figures, chaque point correspond à la direction de croissance d'une cristallite, les couleurs dépendent des directions, comme sur la légende en haut à droite.

La Figure III-20a montre la figure de pôle inverse de Ti500. Les points de cette figure sont majoritairement répartis sur l'axe entre 001 et 110. Sur cet axe, deux zones de plus fortes

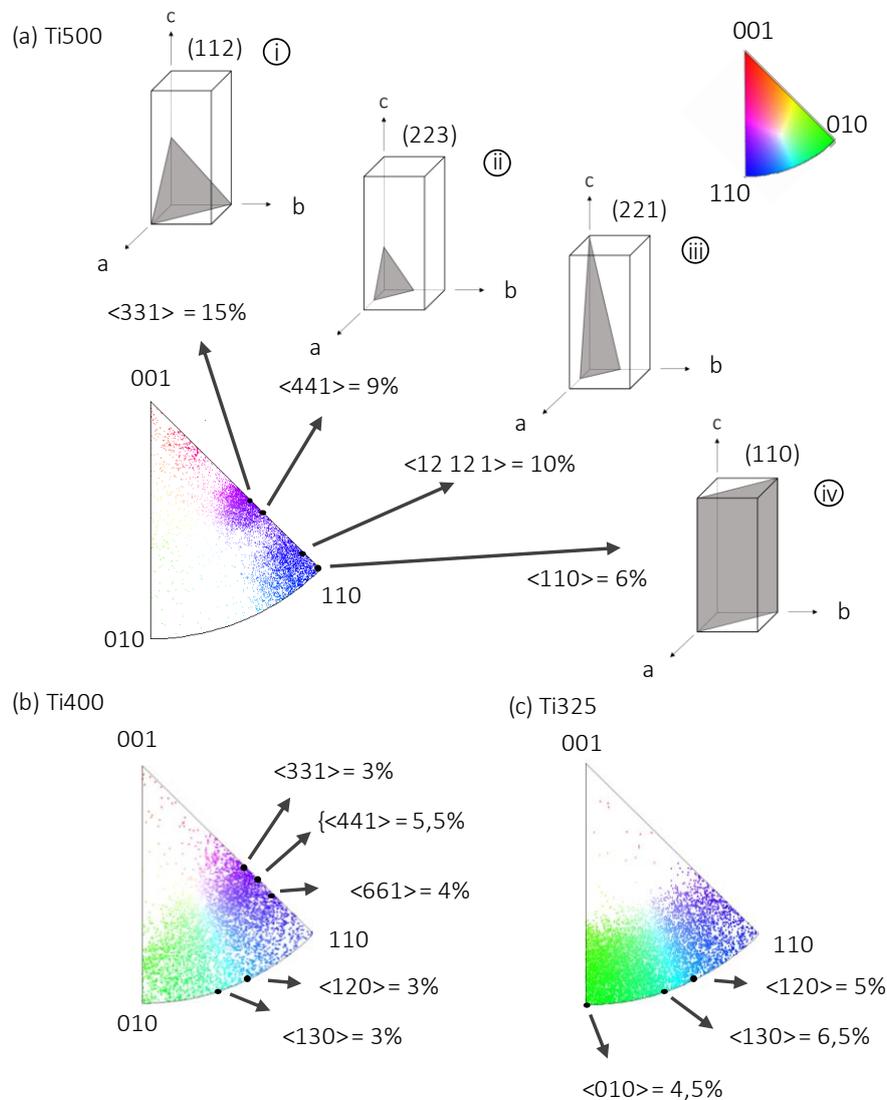


Figure III-20 : Figures de pôle inverses des films de TiO_2 dans la direction normale au substrat. a) Ti500, b) Ti400, c) Ti325.

Des exemples de plans correspondant aux directions de croissance de Ti500 sont représentés dans les mailles i à iv.

concentrations apparaissent, en violet et en bleu. Afin de connaître les directions principales, chacune a été isolée, en prenant en compte une marge de 5° autour de l'emplacement exact. Les principales directions de croissance sont indiquées sur la figure. $\langle 331 \rangle$ est la direction de croissance du plus grand nombre de cristallites (15%), suivi de $\langle 12\ 12\ 1 \rangle$ et $\langle 441 \rangle$ (toutes deux autour de 10%). Les cristallites dont la direction de croissance est la $\langle 110 \rangle$, direction révélée par la figure de pôle de la Figure III-19, sont finalement moins nombreuses (6%). D'autres directions de croissance sont visibles autour des directions principales, ce qui explique pourquoi le total des pourcentages n'est pas égal à 100%. Sur la figure, des plans appartenant aux familles correspondant à ces directions de croissance sont représentés (i à iv) et montrent l'évolution progressive de leur inclinaison. La direction de croissance $\langle 110 \rangle$ correspond à l'orientation parallèle de l'axe c par rapport au substrat, qui induit selon Pecharromán *et al.* l'augmentation du rapport LO_3/TO_3 observée dans les spectres IRTF (section III.2.1.1) [226].

La Figure III-20b montre la figure de pôle inverse de Ti400. Les points sont répartis sur une large partie de la figure, ce qui montre une orientation plutôt aléatoire des cristallites et donc une texture faible. Les différentes directions isolées une par une montrent des pourcentages similaires entre eux et ne dépassant pas 5,5%, ils sont donc plus faibles que pour Ti500.

La Figure III-20c montre la figure de pôle inverse de Ti325. Les points sont plutôt répartis vers l'axe entre 010 et 110, ce qui confirme le caractère transitionnel de Ti400. Néanmoins, les directions sondées présentent des valeurs de pourcentage faibles et comparables à celles de Ti400. La plus forte valeur est celle de $\langle 130 \rangle$ (6,5%).

Les échantillons Ti500 et Ti325 ont également été analysés en TKD. Cette fois, les mesures sont réalisées sur les lames découpées par FIB, ce qui donne accès à la section transverse, mais diminue la zone sondée : entre 150 et 200 grains pour le TKD contre plus de 4000 pour l'EBSD. La Figure III-21 montre les figures de pôle issues de ces analyses, dans le plan du substrat, ainsi que les cartographies de directions de croissance. Les valeurs maximales de MUD ne sont pas comparables entre Ti500 et Ti325 en raison de la faible quantité de points des analyses.

La Figure III-21a montre la figure de pôle de Ti500. $\{100\}$ montre un cercle situé à *c.a.* 45°, $\{110\}$ montre une tâche centrale large et un cercle en pourtour, et $\{001\}$ montre un disque large, situé plutôt sur le pourtour. La figure est donc similaire à celle obtenue par EBSD, Figure III-19, mais moins précise, ce qui s'explique par le plus faible nombre de points.

La Figure III-21b montre la figure de pôle de Ti325. Cette fois, la comparaison avec la figure de pôle obtenue par EBSD est plus difficile, mais quelques similarités sont quand même présentes. $\{100\}$ présente une plus forte concentration de points au centre, comparable au disque central de la Figure III-19. Les points de $\{110\}$ sont plutôt répartis sur un centre très large et ceux de $\{001\}$ plutôt sur le pourtour.

La Figure III-21c montre la cartographie de Ti500. Cette figure montre de nombreux grains de couleurs allant du bleu au rose, et qui correspondent donc aux directions identifiées par EBSD sur la Figure III-20a, notamment $\langle 331 \rangle$, $\langle 441 \rangle$, $\langle 12\ 12\ 1 \rangle$ et $\langle 110 \rangle$. Il y a plus de grains violets et roses ($\langle 331 \rangle$, $\langle 441 \rangle$) que de grains bleus ($\langle 12\ 12\ 1 \rangle$ et $\langle 110 \rangle$), en accord avec les pourcentages déterminés par EBSD. Par ailleurs, la cartographie comparée au cliché MEB-FEG

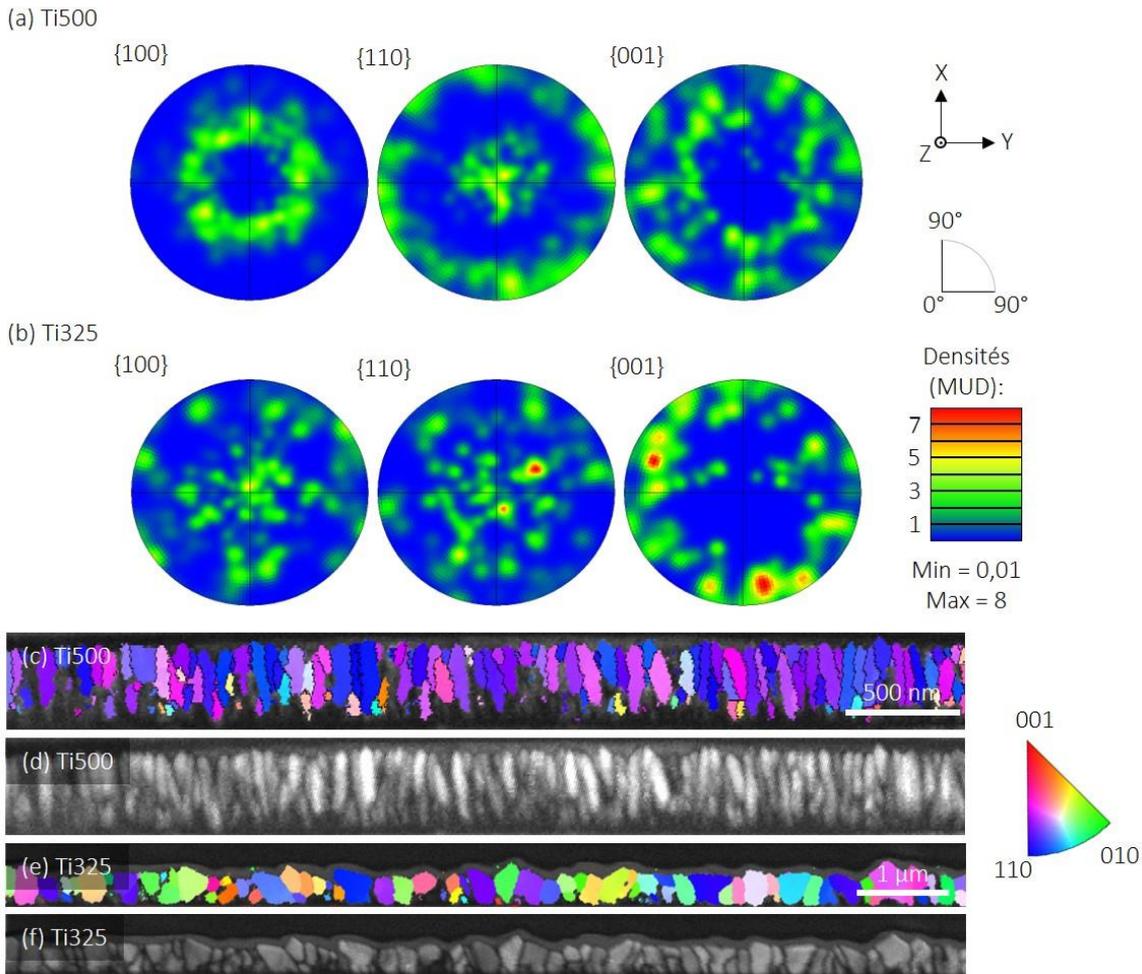


Figure III-21 : Résultats des mesures de TKD. a-b) Figures de pole. c,e) Cartographies TKD selon la direction normale au substrat. d,f) Clichés MEB-FEG des mêmes zones.

correspondant (Figure III-21d) montre que chaque colonne correspond à un grain. L'écart d'orientation de la maille au sein d'un grain est de $2,7^\circ$ seulement. Les colonnes seraient donc des monocristaux.

La Figure III-21e montre la cartographie de Ti325. Cette figure montre une grande variété dans la couleur et donc dans les directions de croissance des grains. La couleur rouge ($\langle 001 \rangle$) n'est pas présente, ce qui est également le cas dans les résultats d'EBSD, Figure III-20c. C'est la seule indication d'une possible texture sur cette cartographie TKD. Par rapport à l'EBSD qui montre une texture plus marquée, l'analyse par TKD est réalisée sur une zone beaucoup plus petite, avec donc moins de grains et des résultats moins statistiques, ce qui peut expliquer que cette dernière montre une texture plus faible. La cartographie montre un découpage des grains relativement fidèle aux images MEB-FEG (Figure III-21f), et une très faible désorientation de la maille au sein des grains, de $1,9^\circ$ au maximum.

III.2.2.3 MET, HRMET

Les échantillons Ti325 et Ti500, élaborés aux deux T_d extrêmes de la gamme de T_d , ont été analysés par MET. La Figure III-22 montre la coupe transverse de Ti325 obtenue par découpe

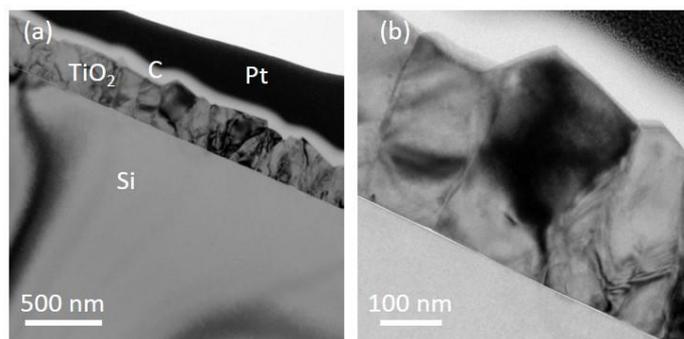


Figure III-22 : Images MET de Ti325.

FIB, à différentes échelles. Les différentes couches de la lame FIB sont visibles sur le cliché de la Figure III-22a. On observe du bas vers le haut le substrat de Si, la couche de TiO_2 , la couche de C et finalement la couche de Pt, ces deux dernières ayant servi à la préparation de la lame. Les différences de niveaux de gris du TiO_2 peuvent être dues à des différences d'épaisseur ou d'orientation des plans cristallins par rapport au faisceau électronique. Sur les deux clichés de la Figure III-22, la structure dense à gros grains observée en coupe transverse MEB (Figure III-15) est bien visible.

La Figure III-23 montre la coupe transverse de Ti500 obtenue par découpe FIB, à différentes échelles.

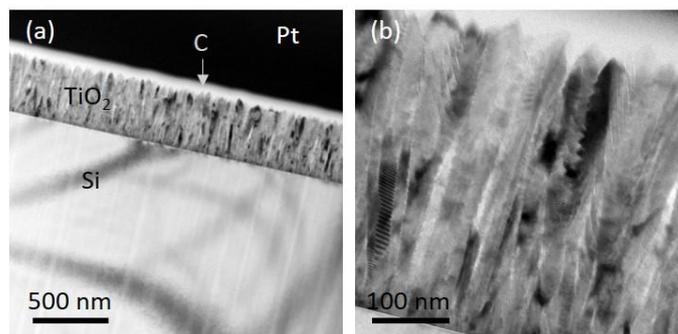


Figure III-23 : Images MET de Ti500.

La Figure III-23a montre les différentes couches Si, TiO_2 , C et Pt, comme pour Ti325. Cette figure montre la même régularité des colonnes que dans les clichés MEB-FEG des coupes transverses (Figure III-15c). Les différentes couches Si, TiO_2 , C et Pt sont légendées. La Figure III-23b montre Ti500 avec la même échelle que Ti325 sur la Figure III-22b, mettant en avant la très nette diminution de la taille des grains entre les deux Td , et l'augmentation de la porosité, visible entre les colonnes. La Figure III-24 montre deux colonnes de Ti500, qui présentent différentes morphologies. Sur la Figure III-24a, des détails au sein de la colonne entourés sont visibles, qui semblent lui donner une forme d'arbre dont les branches seraient orientées vers le bas, tel un sapin. La Figure III-24b montre une autre colonne, dont les branches sont orientées vers le haut, tel un cyprès. Les clichés MEG-FEG (Figure III-15c et Figure III-16) montrent également ce type de morphologies.

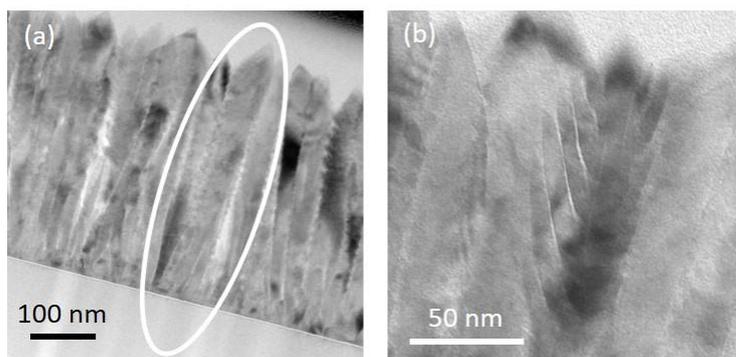


Figure III-24 : Images MET de Ti500. Colonnes de TiO_2 en forme de conifère dont les branches sont orientées a) vers le bas, b) vers le haut.

La Figure III-25 montre les images HRMET de Ti500 d'une colonne à morphologie de sapin (branches vers le bas, Figure III-25a) et d'une colonne à morphologie de cyprès (branches vers le haut, Figure III-25b). Les plans cristallins sont identifiés et représentés en-dessous (i à iv); l'orientation des mailles est fidèle à celle des cristallites des images. La qualité des images

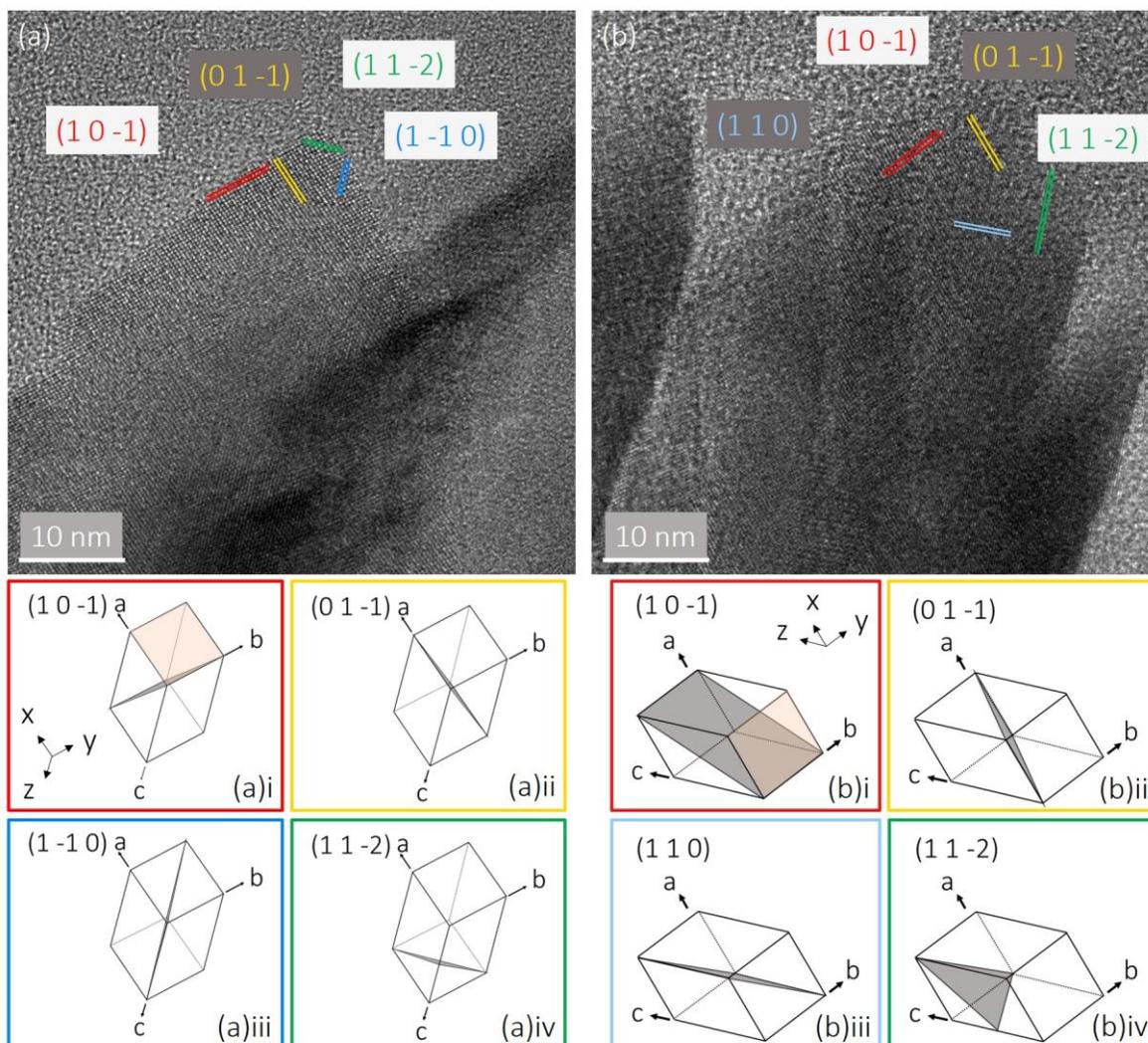


Figure III-25 : Images HRMET a) d'une colonne à morphologie de sapin, b) d'une colonne à morphologie de cyprès. Pour les deux, les plans cristallins identifiés sur les images sont représentés en dessous (i à v), dans la maille de l'anatase orientée correctement.

HRMET doit être très élevée pour pouvoir indexer 4 plans comme sur cette figure. Au moins 3 plans sont nécessaires pour pouvoir déterminer l'orientation de la maille.

Cette figure montre que l'orientation de la maille d'anatase change entre les deux colonnes. Par rapport à l'axe de celles-ci, la face carrée avant descend et la face carrée arrière remonte. La face avant carrée est colorée en orange sur la Figure III-25a-i et la Figure III-25b-i pour souligner ce changement. De plus, la face carrée arrière se décale vers la gauche par rapport à la face carrée avant. Bien que les plans (1 0 -1) et (0 1 -1) semblent être identiques sur les deux images, leur position change, comme le montrent les mailles représentées en-dessous.

La Figure III-25a montre que pour la colonne à morphologie de sapin, le plan (1 1 -2) est parallèle au substrat, et que sa normale, une direction de la famille <331>, est donc la direction de croissance. La Figure III-25b montre que pour la colonne à morphologie de cyprès, c'est le plan (110) qui est parallèle au substrat, ce qui correspond à une direction de croissance de la famille <110>. D'après les résultats d'EBSD, montrés Figure III-20a, les directions de croissance principales de Ti500 sont <331>, <441>, <12 12 1> et <110>, dans cet l'ordre, sur l'axe de la figure de pole inverse. Les deux colonnes de la Figure III-25 ont donc des directions de croissance situées aux deux extrémités de cette liste des directions de croissance principales des cristallites de Ti500. Les autres directions de croissance déterminées par EBSD pourraient correspondre aux colonnes dont l'orientation des branches est intermédiaire. Pour aller plus loin, il faudrait analyser un plus grand nombre de colonnes par HRMET, afin d'obtenir des données statistiques, comme pour les mesures EBSD.

Enfin, la Figure III-25a montre que les plans (1 0 -1) et (0 1 -1) sont exposés en surface pour la colonne à morphologie de sapin, et la Figure III-25b montre qu'en plus de ces deux derniers, le plan (1 1 -2) est également exposé dans le cas de la colonne à morphologie de cyprès. Pour la colonne à morphologie de sapin, d'autres images ont montré que les plans (1 0 -1) et (0 1 -1) peuvent être également exposés sur les côtés de la colonne.

La Figure III-26 montre des images HRMET de Ti325, dont certains plans de surface sont identifiés. Cette figure montre que les plans (1 -1 2), (0 -1 3), Figure III-26a, et (-1 0 1), Figure III-26b, font partie des surfaces exposées de Ti325.

Pour Ti325 comme pour Ti500, ces résultats ne sont pas exhaustifs et il y a très certainement d'autres plans cristallins en surface de l'un comme de l'autre. Pour les deux échantillons, la coexistence de plans des familles {112} et {011} est révélée. Il est possible cependant que la plus grande variété morphologique existant dans l'échantillon colonnaire par rapport à l'échantillon dense confère au premier une plus grande diversité de plans cristallins exposés, mais cela reste à démontrer par davantage d'analyses HRMET. La combinaison de plans (112), (011) a été décrite par Matsumara *et al.* [94] comme étant bénéfique dans les réactions photocatalytiques, du fait du caractère oxydant du premier et réducteur du second. Dans le cas de Ti325 et Ti500, il est donc possible que cette synergie existe.

Enfin, les analyses MET ont été utilisées afin de déterminer si Ti325 et Ti500 sont entièrement cristallins. La Figure III-27 montre les résultats MET de Ti325.

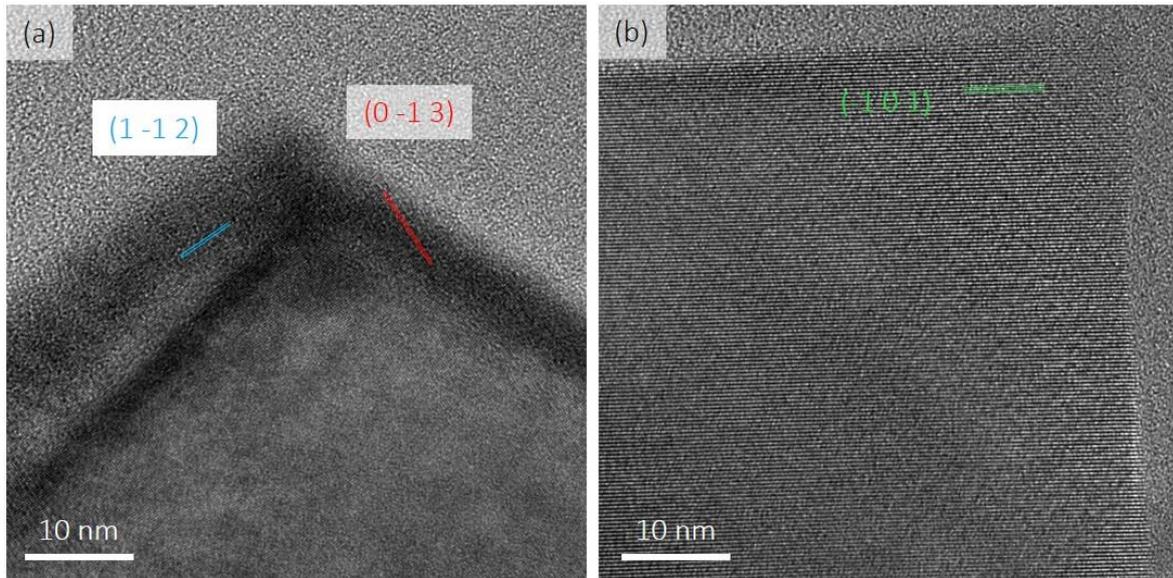


Figure III-26 : Images HRMET de Ti325, dont certains plans de surface sont identifiés.

La Figure III-27a montre une image MET de Ti325, et les transformées de Fourier des zones encerclées sur cette figure sont présentées sur les Figure III-27b-c. Ces deux figures montrent les points de diffraction de l'anatase et l'absence de halo (caractéristique d'un matériau amorphe), qui confirment la cristallinité de l'échantillon dans son entièreté.

La Figure III-28 montre les résultats MET et HRMET de Ti500. La Figure III-28a montre un cliché de Ti500. Pour le réaliser, le cliché de diffraction de cette zone a été divisé en six zones afin de contourner la brillance du faisceau non diffracté au centre. A chacune des six zones correspond une image en champ sombre, dont la superposition est la Figure III-28a. Sur cette même figure, une partie sombre (dans le carré noir) a été analysée en HRMET, et le résultat est

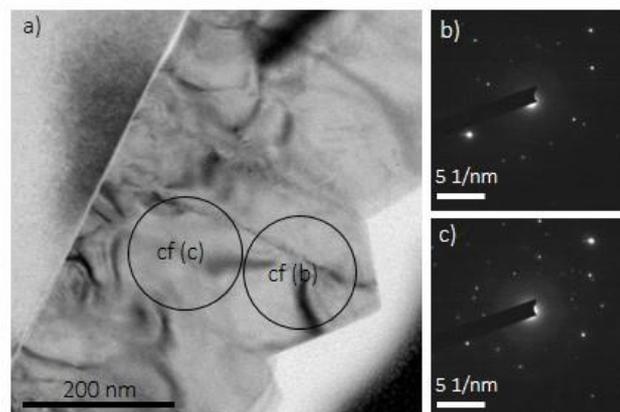


Figure III-27 : a) Image MET de Ti325. b-c) Transformées de Fourier des zones encerclées sur l'image a).

représenté dans la Figure III-28b. L'insert en bas à droite montre la transformée de Fourier de la zone comprise dans le carré blanc, avec les points de diffraction qui correspondent à l'anatase. Sur le cliché de diffraction, le halo blanc et diffus est visible au centre. Il est attribué à la présence du carbone amorphe qui a été déposé sur le TiO₂ pour la préparation de la lame par découpe FIB. La proportion de carbone, qui s'étend également dans la profondeur de l'image,

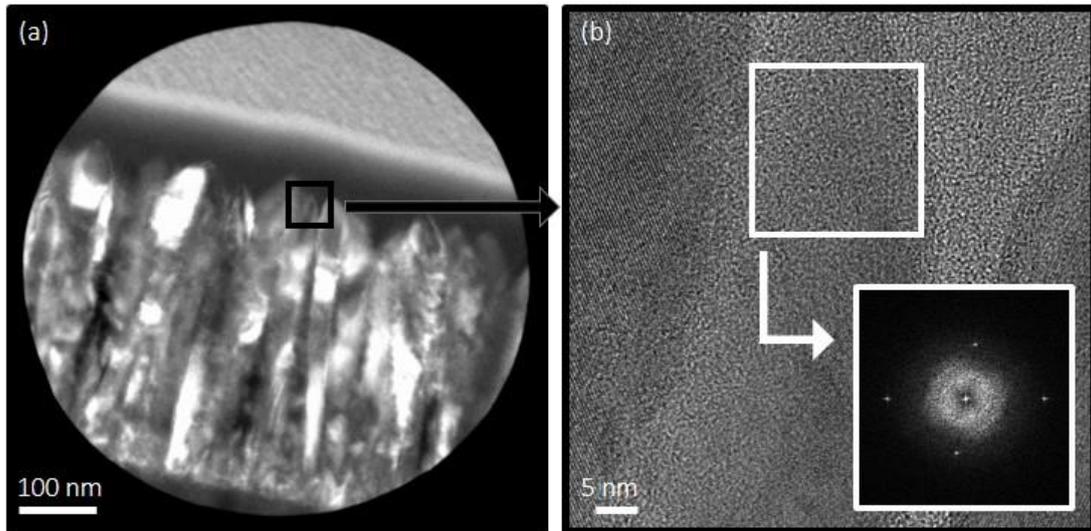


Figure III-28 : a) Image MET de Ti500 reconstituée à partir de la superposition des 6 images relatives aux 6 zones du cliché de diffraction. b) Image HRMET correspondant à la zone dans le petit carré noir de (a). Le cliché de diffraction correspond à la zone dans le carré blanc.

est très importante par rapport à la faible quantité de TiO_2 que constitue cette fine colonne, ce qui explique l'importance du halo.

III.2.2.4 AFM, PFQNM

La Figure III-29 montre les résultats d'AFM. Ces analyses ont été réalisées par le Dr Christina Villeneuve au laboratoire LAPLACE, Toulouse. Les cartographies topographiques, Figure III-29a-f, montrent une diminution progressive de la taille des grains avec l'augmentation de T_d . Les cartographies de Ti325 et Ti350 montrent de larges grains réguliers ; les cartographies de Ti375 et Ti400 montrent une diversité dans la taille des grains ; enfin, les cartographies de Ti450 et Ti500 montrent des petits grains de taille similaire. Ces résultats sont en accord avec les clichés MEB-FEG de surface (Figure III-15). La Figure III-29g-l montre les cartographies de déformation PFQNM, qui correspondent aux mêmes zones que les cartographies topographiques (sauf la Figure III-29h). Pour Ti325 (Figure III-29g), la cartographie montre une répartition géométrique des déformations conforme à la topographie correspondante, ce qui suggère que la déformation dépend des faces cristallines qui présenteraient des différences de module d'Young [243]. Pour Ti350 (Figure III-29h), la cartographie semble elle aussi facettée. Pour les quatre autres échantillons, les cartographies de déformation sont plus homogènes. Les points blancs visibles sur la cartographie de Ti500 sont des artefacts.

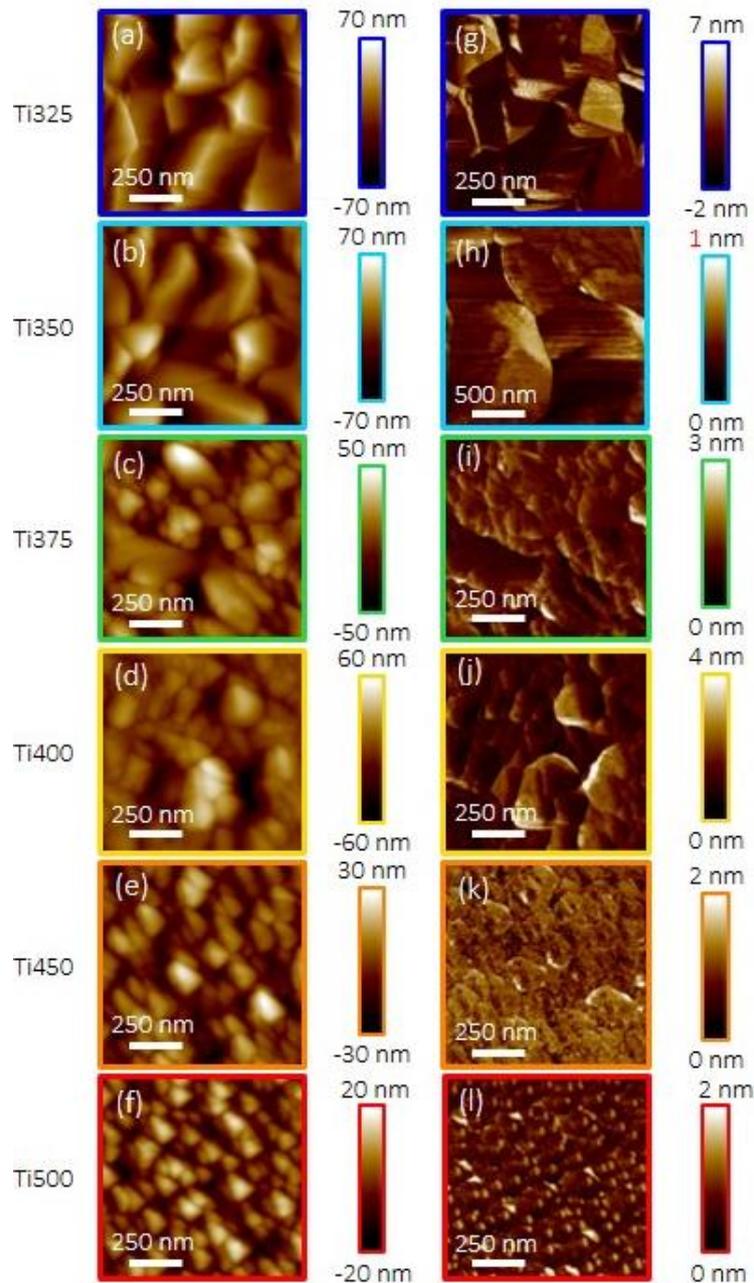


Figure III-29 : a-f) Cartographies de topographie AFM. g-l) Cartographies de déformation sous contrainte PFKNM.

La Figure III-30a montre les diagrammes d'occurrence de déformation des 6 *Td*. A 325 °C, 5 différentes valeurs de déformation sont répertoriées (flèches), qui pourraient donc être liées aux différentes faces exposées. Dès 350 °C, la diversité des réponses mécaniques diminue, malgré une cartographie similaire à Ti325. Aux plus hautes *Td*, les réponses sont relativement homogènes, ce qui est en accord avec les cartographies respectives. De plus, la fréquence maximum à ces *Td* correspond à des déformations plus importantes. Ces deux derniers effets sont attribués à la dimension des colonnes, trop fines par rapport à la sonde pour être évaluées de manière suffisamment résolue. Par conséquent, chaque point de mesure serait en réalité le résultat de la résistance d'un groupe de colonnes et non d'une seule colonne, ce qui expliquerait l'homogénéité, les colonnes étant probablement plus déformables que les gros grains denses.

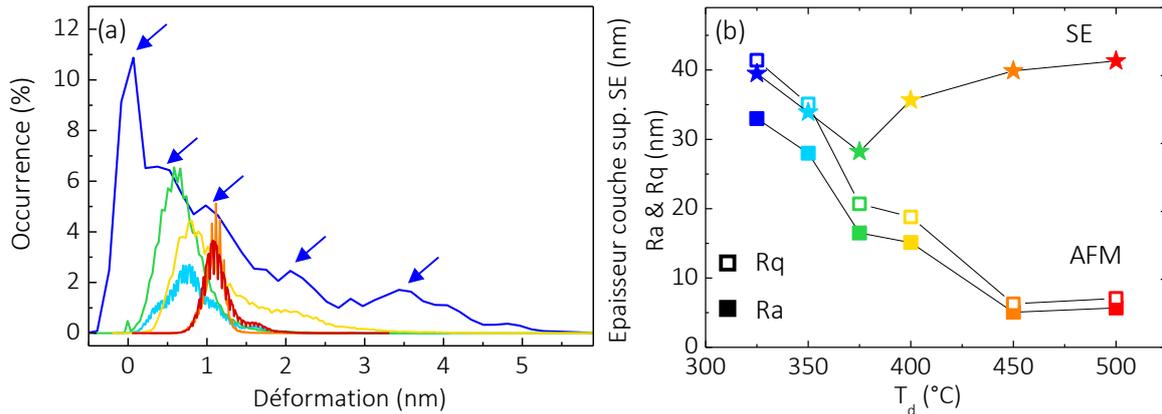


Figure III-30 a) Diagrammes d'occurrence de déformation des échantillons de TiO₂ déposés aux différentes T_d. b) Evolution de la rugosité des échantillons en fonction de T_d d'après les mesures AFM, en regard des valeurs d'épaisseur de la couche de rugosité modélisée d'après les mesures d'ellipsométrie.

La Figure III-30b montre les valeurs de rugosité moyennes Ra et Rq déterminées par AFM pour les 6 T_d. Ces courbes, cohérentes entre elles, montrent la diminution de la rugosité des échantillons avec l'augmentation de T_d. La même figure rappelle également les valeurs des épaisseurs de la couche de rugosité déterminées par ES. Dans un premier temps, entre 325 et 375 °C, les deux techniques montrent la même tendance, *i.e.* la diminution de la rugosité avec T_d, avec des valeurs proches, d'environ 35 nm pour Ti325 et qui diminuent jusqu'à environ 20 nm pour Ti375. Au-delà de 375 °C, les résultats des deux techniques divergent, puisque les valeurs déterminées par ES augmentent. Ceci peut s'expliquer par la différence de principe physique entre les deux mesures. La mesure AFM, mécanique, est tributaire du rayon de courbure de la pointe. Aussi, les interstices trop étroits lui sont inaccessibles. En revanche, la sonde optique de l'ellipsométrie n'a pas les mêmes contraintes d'encombrement. L'augmentation de la couche de rugosité est donc attribuée à l'apparition de la structure colonnaire.

Conclusions partielles : microscopie

A basse T_d, les échantillons sont denses et organisés en gros grains solidaires. A haute T_d, les couches présentent une structure en colonnes régulières, en forme d'arbres, dont les branches peuvent être plus ou moins orientées vers le haut (cyprès) ou vers le bas (sapin). Aux T_d intermédiaires, une morphologie de transition est observée. L'évolution de la morphologie est révélée par les analyses MEB-FEG, MET, HRMET et AFM. Cette évolution implique une forte augmentation de la porosité, comme le montrent les analyses de spectroscopie IRTF, UV-vis-NIR et ellipsométrie. Le PFQNM montre une augmentation et une harmonisation des déformations avec l'augmentation de T_d. La première est attribuée à la plus grande déformabilité des colonnes par rapport aux structures denses, et la seconde est attribuée à l'échelle des colonnes, qui moyenneraient la réponse mécanique sur un groupe de colonnes pour chaque point de mesure. Les analyses EBSD montrent un changement de la texture cristalline avec l'augmentation de T_d. A la T_d intermédiaire de 400 °C, l'échantillon présente une texture de transition. A 500 °C, plusieurs directions de croissance sont identifiées, que l'on retrouve

dans les analyses HRTEM. A 325 °C, l'échantillon, moins texturé, présente d'autres directions de croissance. Pour ces deux échantillons, la coexistence de plans des familles {112} et {011} est mise en évidence ; ils pourraient agir en synergie dans les réactions d'oxydo-réduction.

III.2.3 Propriétés électriques

III.2.3.1 Echelle macroscopique

III.2.3.1.1 Résistivité

Les mesures de résistivité en géométrie Van der Pauw (4 points, mesures latérales) ont été réalisées sur toute la série des échantillons par le Dr. Nathalie Prud'homme au laboratoire ICMMO, Paris-Sud, Orsay. Des valeurs de résistivité ont été obtenues pour les échantillons Ti325, Ti350 et Ti375, qui présentent les morphologies les plus denses. Pour Ti400, Ti450 et Ti500, aucun courant n'a été détecté avec le dispositif utilisé (valeur limite de détection 10^{-10} A). La Figure III-31 montre les courbes de courant mesuré en fonction de la tension imposée ($I(V)$) de Ti325, entre différents couples de contacts, comme explicité sur le schéma. La mesure 4 points permet de s'affranchir des contributions des jonctions (résistance des contacts) et donc d'obtenir des valeurs de résistivité.

La Figure III-31a montre qu'il n'y a pas de comportement linéaire dans la représentation $I(V)$, ce qui révèle une jonction entre TiO_2 et les contacts (par exemple de type diode de Schottky) et que l'intensité du courant mesuré correspond à la réponse du TiO_2 mais également des contacts (jonction contacts/couche TiO_2). Cependant, l'écart à la linéarité des courbes $I(V)$ est assez faible. Pour Ti350 et Ti375 les courbes (non présentées) sont linéaires et quasiment linéaires, respectivement, les contacts sont donc ohmiques. Il est donc possible de comparer les valeurs de résistivité de Ti325, Ti350 et Ti375 obtenues par ces mesures. La Figure III-31b montre la linéarité de la représentation de $\ln(\rho)$ en fonction de $1/T$, ce qui confirme le comportement de semi-conducteur de Ti325 [244].

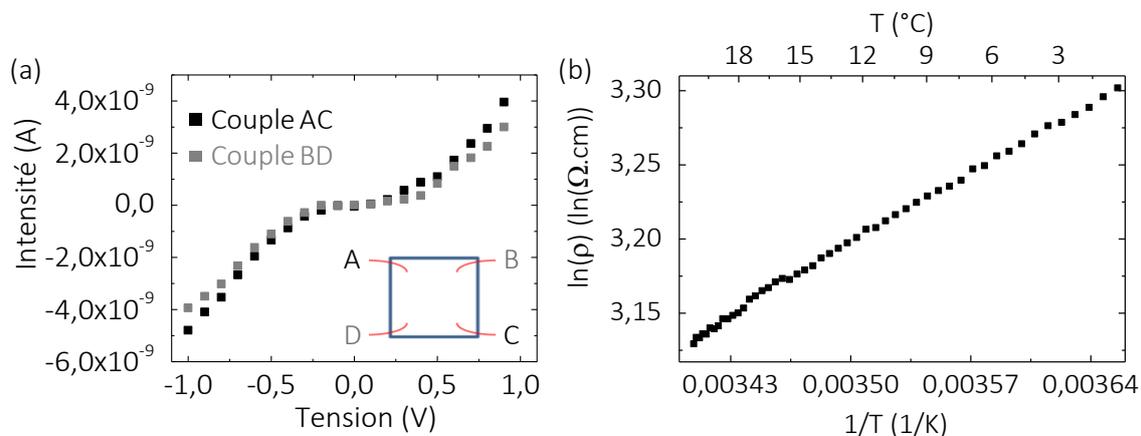


Figure III-31 : Courbes de courant en fonction de la tension de mesure de Ti325, entre les deux couples de contacts AC et BD correspondant au schéma. b) Représentation de $\ln(\rho)$ de Ti325 en fonction de $1/T$.

Dans les deux cas les mesures ont été réalisées sur substrat isolant de silice fondue.

Le Tableau 13 montre les valeurs de résistivité des trois films déposés à basse T_d , ainsi que la nature des contacts utilisés pour la mesure. Les valeurs de résistivité sont comprises entre $0.1 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ et $110 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$. Ces valeurs se situent dans la moyenne des valeurs de résistivité de la littérature pour le TiO_2 , sachant que la fourchette est très large, allant de $10 \Omega \cdot \text{cm}$ à $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ [67,77,80,81]. Avec l'augmentation de T_d , les valeurs de résistivité augmentent et deviennent si élevées à partir de $400 \text{ }^\circ\text{C}$ que, comme cela a déjà été mentionné, elles ne sont plus mesurables avec le dispositif utilisé.

Des mesures complémentaires de courant dans la direction normale aux échantillons (2 points dans la direction normale à l'échantillon (direction transverse), *i.e.* un sur le film et un sur la face arrière du substrat conducteur ont également été réalisées sur Ti325 et Ti400. Les représentations $I(V)$ (en annexe 3) ne sont ni linéaires ni symétriques, ce qui témoigne de la présence de jonction(s). La situation est cette fois plus complexe, puisque ces mesures 2-points ne permettent pas de s'affranchir des résistances des contacts, dont il existe, de surcroît, 3 types : TiO_2/Pt , TiO_2/Si et Si/Pt . Les mesures permettent donc de déterminer uniquement une résistance globale, qui prend en compte la présence de ces jonctions. D'après ces mesures réalisées dans la direction transverse, la résistance du Ti325 est de 97Ω . La résistance de Ti400

Tableau 13 : Résistivité des 3 échantillons des plus basses T_d obtenue par la mesure 4 points en géométrie Van der Pauw (mesures latérales) ; la nature des contacts est indiquée.

T_d °C	Nature des 4 contacts	Résistivité $\Omega \cdot \text{cm}$
325	Laque Ag / laque Pt	130 ± 4
350	4 Ressorts Cu/Be recouverts Au	210 ± 100
375	4 Ressorts Cu/Be recouverts Au	110×10^3

est de 825Ω , alors qu'elle n'était pas mesurable latéralement. A plus basse T_d , la résistance est donc plus faible, comme pour les mesures latérales, ce qui est cohérent avec les mesures 4-points latérales.

L'augmentation de la résistivité (mesure 4 points) avec l'augmentation de T_d peut être attribuée à trois effets probablement cumulés. Premièrement, l'apparition de la structure colonnaire et l'augmentation de la porosité enlève autant de chemins de conduction. La Figure III-32a montre une représentation schématique d'un échantillon dense sous tension en mesure latérale, les contacts sont symbolisés en jaune.

Etant donnée la résistivité importante du matériau, la profondeur de pénétration du champ électrique est faible, ce sont donc les chemins de conduction les plus proches de la surface qui sont empruntés préférentiellement. La Figure III-32b montre la même représentation avec un échantillon colonnaire et les intervalles entre les colonnes qui empêchent la circulation des charges près de la surface. La zone de la naissance de colonnes, près du substrat, pourrait être plus dense d'après les images MEB-SEM. Cependant, un passage des charges par cette zone

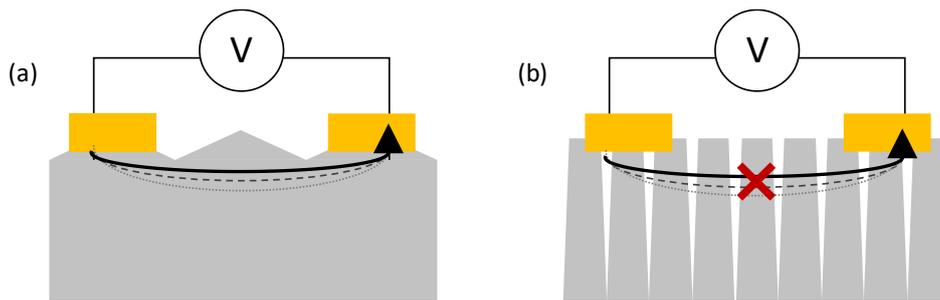


Figure III-32 : Représentation schématique de la conduction des charges dans les mesures latérales pour un film a) dense, b) colonnaire.

n'est favorisé ni par la complexité du chemin, ni par la résistance intrinsèque du matériau. En revanche, la mesure réalisée dans la direction transverse montre une valeur de résistance, ce qui montre qu'intrinsèquement, ce matériau n'est pas totalement isolant.

La texture cristalline peut également impacter les résultats de ces mesures. En effet, la profondeur de pénétration peut être influencée par la nature de la direction cristalline normale au substrat [77]. Les mesures EBSD et TKD ont montré une évolution de la texture. Il est donc possible que la profondeur de pénétration du champ électrique soit différente entre les deux échantillons. Pour ces mesures, la direction cristalline latérale ne semble pas être un facteur déterminant entre un échantillon basse Td et un échantillon haute Td , puisque les interstices entre les colonnes empêchent de toute façon la conduction latérale près de la surface.

Enfin, l'augmentation des lacunes d'oxygène avec la diminution de Td , hypothèse avancée pour expliquer la diminution du gap optique, pourrait également être responsable de l'augmentation de la conductivité.

III.2.3.1.2 Effet Hall

Les mesures d'effet Hall ont été réalisées par le Dr Nathalie Prud'homme au laboratoire ICMMO, Paris-Sud, Orsay. La concentration et la nature des porteurs de charge majoritaires de Ti325 et Ti400 a pu être déterminée par ces mesures, alors qu'aucun courant latéral n'a pu être mesuré pour Ti400. Cela s'explique par le fait que la mesure Hall a été faite en courant alternatif, contrairement à la résistivité qui est mesurée en courant continu. Or, les barrières de Schottky permettent le passage de courant alternatif.

D'après ces mesures, Ti325 et Ti400 sont tous deux des semi-conducteurs de type n, ce qui est conforme à ce qui est décrit dans la littérature [71]. Il est raisonnable de supposer que les échantillons déposés entre ces deux Td et au-delà sont également des semi-conducteurs de type n. Pour Ti325, la concentration des porteurs de charges majoritaires (électrons) est comprise entre $0,7$ et $1,3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Pour Ti400, elle est de $2,9 \pm 0,2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Puisque la mesure de la résistivité de Ti325 a été possible, la mobilité de ses porteurs de charges a pu être calculée selon l'équation 9 (chapitre 1, section I.2.2.2) : elle est comprise entre 4 et $8 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Les concentrations de porteurs de charge sont donc du même ordre de grandeur pour Ti325 et Ti400, avec une valeur légèrement plus élevée pour Ti400. L'hypothèse selon laquelle la concentration des lacunes d'oxygène diminue avec l'augmentation de Td est donc réfutée par

les concentrations de porteurs de charge déterminées par effet Hall. Cela ne veut pas dire que le TiO₂ qui constitue les films ne contient pas de lacunes d'oxygène, mais simplement que leur concentration n'est pas plus importante à basse *Td*. La diminution éventuelle du seuil d'absorption optique avec la diminution de *Td* n'est donc pas expliquée.

La résistivité de Ti400 est trop importante pour pouvoir être mesurée en géométrie Van der Pauw. Puisque les concentrations de porteurs de charge sont du même ordre de grandeur entre Ti325 et Ti400 et que ce dernier est plus résistif, la mobilité des porteurs de Ti400 est nécessairement plus basse que celle de Ti325. Cette diminution peut s'expliquer, encore une fois, par l'évolution de la morphologie et peut-être également par l'évolution de la texture.

III.2.3.1.3 Effet Seebeck

Des mesures d'effet Seebeck ont été réalisées par le Dr Inthuga Sinnarasa au CIRIMAT, Toulouse, sur un échantillon similaire à Ti325 : Ti325-ter. La Figure III-33 montre les courbes de différence de tension en fonction de la différence de température pour différentes températures initiale : 40, 60 et 80 °C. Pour chaque température, les mesures sont linéaires, ce

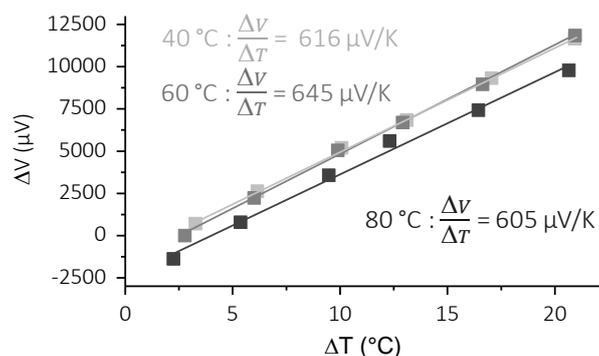


Figure III-33 : différence de potentiel en fonction de la différence de température des deux extrémités de Ti325-ter.

qui atteste de leur fiabilité, en plus des vérifications préliminaires qui sont décrites dans le chapitre 2, section II.2.3.1.3. De plus, les coefficients directeurs des 3 droites sont très proches, ce qui montre une similarité de comportement dans la gamme de température 40-80 °C.

Dans le cas d'un semi-conducteur, le coefficient de Seebeck *S*, est calculé d'après l'équation (22) [216] :

$$S = -\frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (22)$$

Pour Ti325-ter, il est donc égal en moyenne à -622 μV/K. Il est négatif, ce qui démontre de nouveau le caractère n de cet échantillon déposé à 325 °C, en accord avec la mesure d'effet Hall réalisée sur Ti325.

III.2.3.1.4 Spectroscopie d'impédance électrochimique

Les mesures de SIE ont été réalisées par le Dr Amr Nada à l'IEM, Montpellier. La Figure III-34 montre la représentation de Niquyst des données issues de ces mesures sur des échantillons

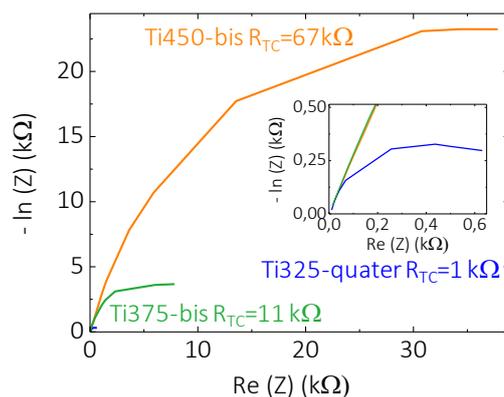


Figure III-34 : Spectres SIE des films déposés à 450 °C, 375 °C et 325 °C, similaires à Ti450, Ti375 et Ti325 ; les mesures sont réalisées dans l'obscurité. L'insert montre un agrandissement.

similaires à Ti450, Ti375 et Ti325, déposés sur substrat conducteur (Si dopé As). Les mesures sont réalisées dans l'obscurité. Les valeurs de résistance au transfert de charges (R_{TC}), déterminées d'après le diamètre des demi-cercles, sont indiquées sur la figure.

Cette figure montre que R_{TC} diminue avec la diminution de Td . La R_{TC} est une mesure globale, dépendant de la résistivité de l'échantillon (substrat compris) mais également de l'état de surface des films. Il n'est donc pas possible de comparer les valeurs avec les résistances ou résistivités présentées dans la section III.2.3.1.1. La diminution de R_{TC} avec Td peut cependant être attribuée en partie à la diminution de la résistivité des films, en accord avec ces résultats.

III.2.3.2 Echelle nanométrique : C-AFM

Les mesures de C-AFM ont été réalisées par le Dr Christina Villeneuve, au LAPLACE, Toulouse, avec des tensions négatives et des tensions positives. Seuls les résultats obtenus sous tension négative sont présentés ici, puisque ce sont ceux qui sont les plus significatifs (voir chapitre 2, section II.2.3.2). Les topographies et les cartographies de courant des différents échantillons sont comparées dans la Figure III-35.

La colonne de gauche de la Figure III-35 montre les cartographies topographiques, qui sont en accord avec les clichés MEB-FEG (Figure III-15). Les cartographies de courant des mêmes zones sont montrées dans la colonne de droite. Les zones non conductrices sont claires et les zones les plus conductrices sont les zones les plus foncées. On peut constater que pour les échantillons colonnaires (Ti450 et Ti500) le courant est très faible. Concernant les échantillons déposés à plus basse Td , deux constatations peuvent être faites. Premièrement, les zones conductrices correspondent à des facettes des grains et non au grain lui-même, ce qui pourrait être expliqué par une éventuelle localisation de lacunes d'oxygène près de la surface ou par la présence de carbone en surface. Deuxièmement, tous les échantillons entre 325 et 400 °C présentent des zones de conduction différentes sauf Ti350. Ce comportement peut paraître étonnant puisque ce dernier est très proche de Ti325 en termes de morphologie, de microstructure et de band-gap.

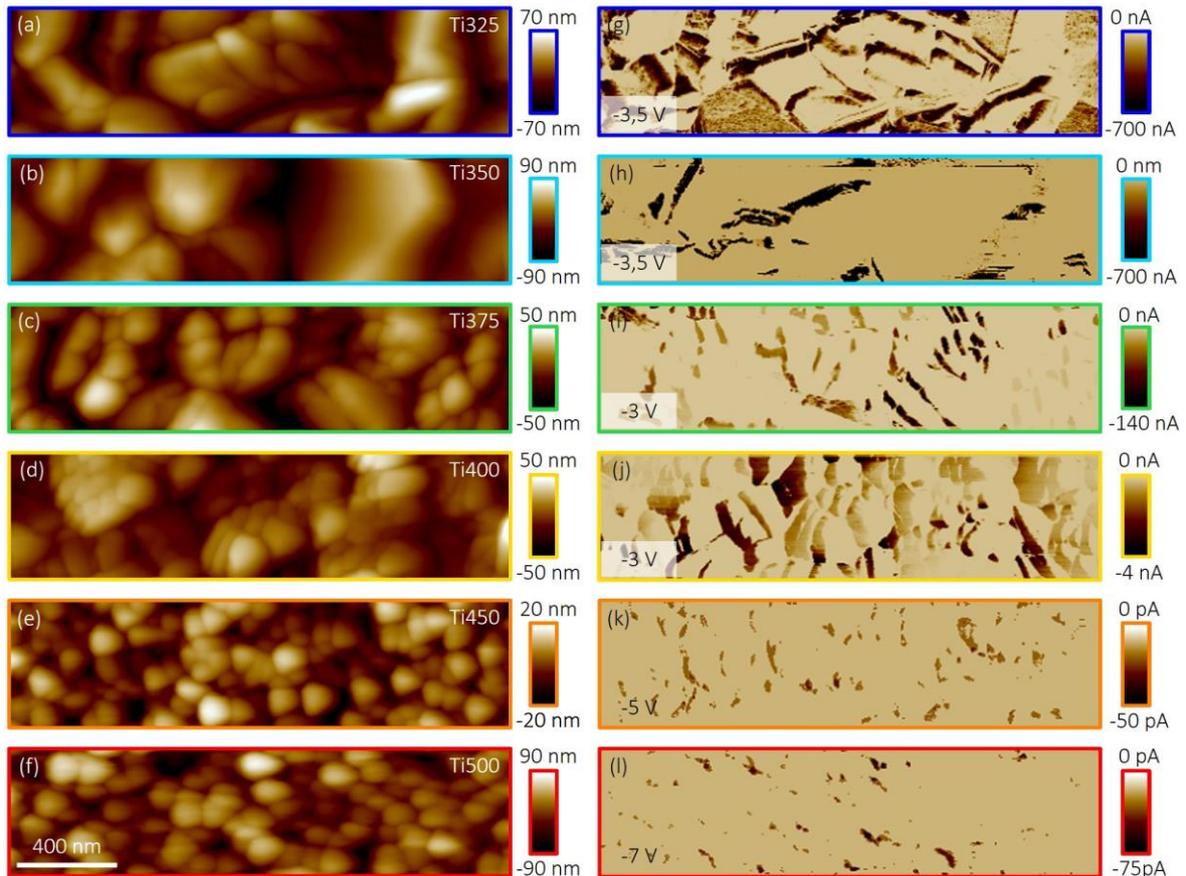


Figure III-35 : a-f) Cartographies topographiques des échantillons déposés de 325 à 500 °C sur substrat Si dopé As. g-l) Cartographies de courant des mêmes échantillons sur les mêmes zones.

Toutefois, au-delà de ces constatations, l'interprétation possible des résultats n'est pas directe. En effet, il faut prendre en compte différents paramètres tels que le pourcentage de surface conductrice et l'amplitude du courant traversant chaque grain. Par exemple, Ti375 présente un courant maximum important avec peu de surface conductrice alors que Ti400 présente un courant maximum plus modeste avec une surface de conduction importante.

Pour essayer d'interpréter au mieux ces résultats nous allons par la suite nous intéresser à trois aspects : le comportement conducteur des différents grains, le pourcentage de surface conductrice et le courant moyen sur l'ensemble de la surface sondée.

Pour étudier le comportement conducteur des différents grains nous allons nous appuyer sur deux caractéristiques qui sont le diagramme d'occurrence (*i.e.* répartition statistique des valeurs de courant pour une tension donnée) et les caractéristiques courant-tension pour les différentes zones de conduction. Les résultats obtenus pour Ti325, Ti375 et Ti400 sont représentés sur la Figure III-36.

Concernant Ti325, le diagramme d'occurrence (Figure III-36d) montre la présence de 2 zones de conduction différentes : une zone faiblement conductrice (zone 1) dont la dispersion est importante et une zone fortement conductrice (zone 2) dont la dispersion est faible. La localisation de ces différentes zones est représentée par une flèche sur la Figure III-37a. Pour

chacune de ces zones, les caractéristiques courant-tension obtenues (Figure III-37g) sont quasi-linéaires-

Concernant Ti375, le diagramme d'occurrence (Figure III-36e) montre la présence de 3 zones de conduction différentes : une zone très faiblement conductrice (zone 1) dont la dispersion est faible et deux zones moyennement (zone 2) et fortement (zone 3) conductrices dont la dispersion est importante. La localisation de ces différentes zones est représentée par une flèche sur la Figure III-36b. Pour chacune de ces zones les caractéristiques courant-tension obtenues (Figure III-36h) sont non-linéaires.

Concernant Ti400, le diagramme d'occurrence (Figure III-36f) montre la présence de 2 zones de conduction différentes : faiblement (zone 1) et moyennement conductrice (zone 2), toutes deux présentant une dispersion étendue. La localisation de ces différentes zones est représentée par une flèche sur la Figure III-36c. Pour chacune de ces zones, les caractéristiques courant-tension obtenues sont non-linéaires.

De façon à prendre en compte l'inhomogénéité de la distribution de courant, les valeurs moyennes de courant sur la surface ont été extraites et répertoriées dans le Tableau 14, pour une tension de mesure de -3V. Les valeurs d'épaisseur obtenues par ES sont rappelées dans ce

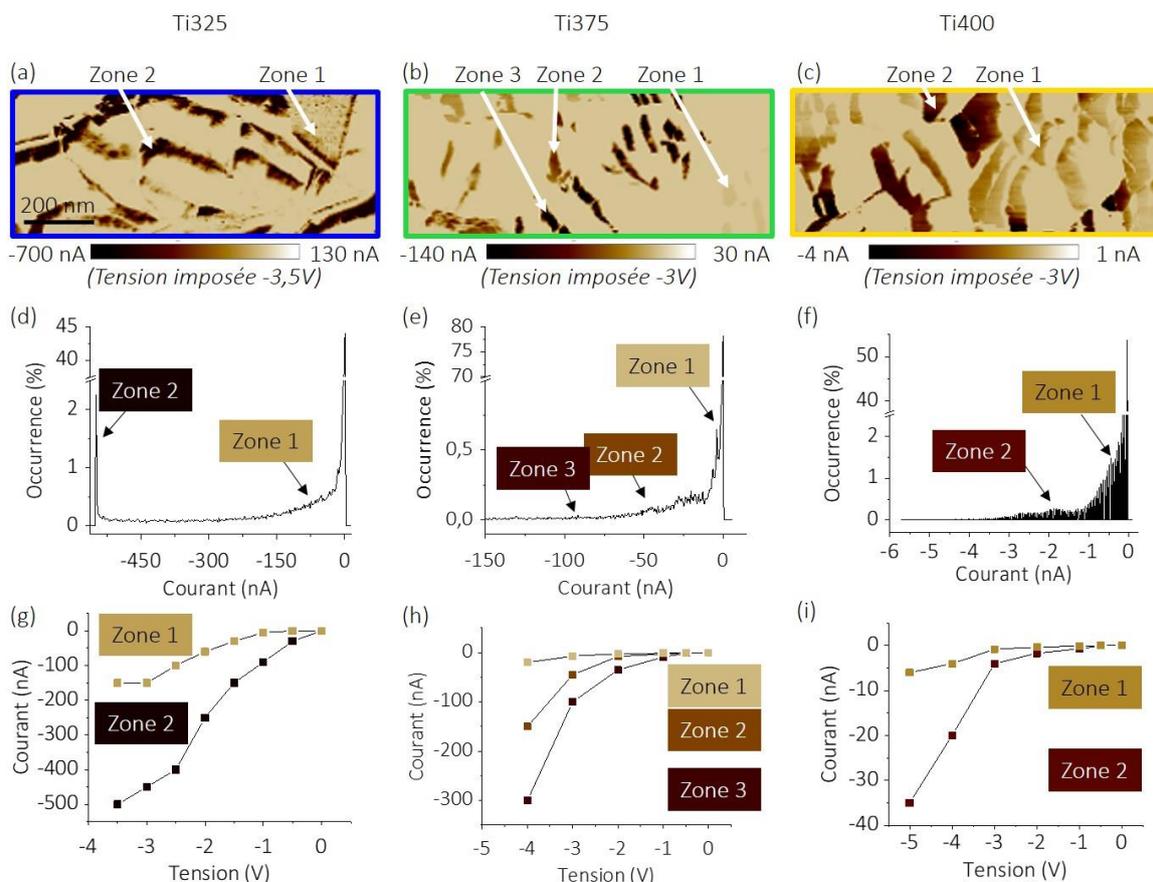


Figure III-36 : a-c) Cartographies de courant de Ti325, Ti375 et Ti400 ; les flèches indiquent les zones conductrices de différents courants. d-f) Diagrammes d'occurrence des mêmes échantillons, établis d'après les cartographies de courant. g-i) Représentations du courant en fonction de la tension pour chaque zone des 3 échantillons.

Tableau 14 : Comparaison des courants moyens sur une surface de $2\mu\text{m}\times 0,5\mu\text{m}^2$ pour une tension de -3V avec les épaisseurs déterminées par ellipsométrie.

Echantillon	Epaisseur ellipsométrie nm	Courant moyen à -3V nA
Ti325	347	-108
Ti350	295	-8,5
Ti375	304	-6
Ti400	368	-0,4
Ti450	408	~0
Ti500	436	~0

même tableau. Les épaisseurs des échantillons sont proches, ce qui permet en première approximation de comparer les courants moyens. Ti325 présente, de loin, la valeur de courant moyen la plus élevée. Avec l'augmentation de T_d , le courant moyen diminue fortement. L'écart est particulièrement marqué (environ 1 ordre de grandeur) entre Ti325 et Ti350 alors qu'ils présentent des morphologies similaires, ainsi qu'entre Ti375 et Ti400, *i.e.* les deux échantillons de transition. Les valeurs moyennes sont nulles pour les deux échantillons colonnaires des plus hautes T_d . A chaque diminution significative de courant moyen, soit l'épaisseur diminue aussi, entre Ti325 et Ti350, soit elle reste presque inchangée, entre Ti350 et Ti375, soit elle augmente peu en regard de la diminution de courant, entre Ti375 et Ti400. Ainsi, la diminution du courant moyen avec l'augmentation de T_d peut être interprétée comme une propriété intrinsèque et non comme une conséquence des variations d'épaisseur. Cette évolution est en accord avec celle observée par les mesures macroscopiques réalisées latéralement et verticalement et par les résultats de SIE.

En plus de présenter plusieurs types de zones conductrices, les échantillons n'ont pas tous la même proportion de surface conductrice. La Figure III-37 montre le nombre de types de zones conductrices et le pourcentage de surface conductrice en fonction de T_d . Cette figure montre que l'évolution de ces deux indicateurs est proche.

Les échantillons qui ne présentent qu'un seul type de zone conductrice ont également les pourcentages de surface conductrice les plus faibles ($\leq 10\%$ pour Ti350, Ti450 et Ti500). Ti325

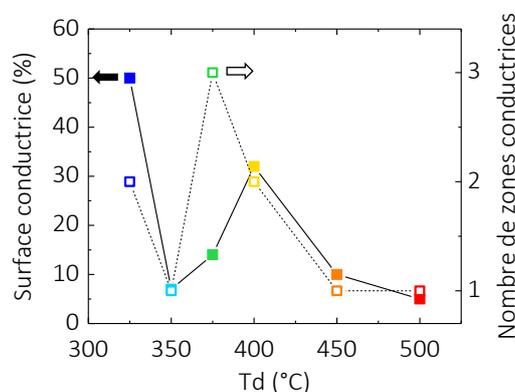


Figure III-37 : Pourcentage de surface conductrice et nombre de zones conductrices des échantillons de TiO_2 déposés aux différentes T_d sur substrat de Si dopé As.

et Ti375, en revanche, présentent tous les deux des pourcentages et nombres de zones conductrices parmi les plus élevés. Alors qu'il est très proche de Ti325 en termes de morphologie et de band-gap optique, Ti350 présente une proportion de zones conductrices beaucoup plus faible que Ti325. Pour cette raison et, même si son courant maximal est comparable à celui de Ti325, son courant moyen est beaucoup plus faible. Enfin, même si la surface conductrice de Ti400 est relativement importante, son courant maximal relativement faible induit un courant moyen relativement faible.

Ainsi, même si le courant moyen diminue de façon monotone avec l'augmentation de T_d , une étude plus poussée permet de montrer que la tendance est plus complexe, notamment en ce qui concerne Ti350 et Ti375. Le premier présente une proportion de surface conductrice étonnamment plus faible que ses deux voisins de T_d , ce qui résulte en un courant moyen relativement faible. Quant à Ti375, il représente également un accident dans la continuité.

Conclusions partielles : propriétés électriques.

Le Tableau 15 récapitule les données obtenues par les mesures des propriétés électriques.

Avec l'augmentation de T_d , les films présentent une diminution globale de leur capacité à transporter les charges, montrée par les mesures macroscopiques de résistivité (direction latérale) et de résistance (direction transverse), par les valeurs de R_{TC} déterminées d'après l'analyse SIE, et par les mesures de C-AFM à l'échelle nanométrique dans la direction transverse. Cette évolution peut être attribuée à l'évolution de la morphologie, de dense à colonnaire et poreuse. Les chemins de conduction sondés par les mesures de résistivité latérales sont fortement impactés par le vide entre les colonnes. Il pourrait en être de même pour les chemins de conduction verticaux sondés par C-AFM et par mesure de résistance transverse, puisque les images HRMET montrent que les colonnes présentent du vide dans leur structure ramifiée, mais cela pourrait aussi être une caractéristique intrinsèque du matériau. Par ailleurs, Ti400 présente une concentration plus importante de porteurs de charge que Ti325, ce qui invalide l'hypothèse d'une augmentation de la quantité de lacunes d'oxygène avec la diminution de T_d . La possible diminution du band-gap optique ne peut donc pas s'expliquer ainsi. Les cartographies de courant C-AFM montrent que les lacunes d'oxygène pourraient être localisées en particulier en surface.

Tableau 15 : Récapitulatif des propriétés électriques des films de TiO_2 .

Td °C	Résistivité $\Omega.cm$	Concentration de porteurs cm^{-3}	R_{TC} SEI Ω	Type	Courant moyen C-AFM (-3V) nA
325	1300 ± 4	$0,7-1,3.10^{18}$	1.10^3	n	-108
350	2100 ± 100	-	-	-	-8,5
375	110.10^3	-	11.10^3	-	-6
400	-	$2,9 \pm 0,2.10^{18}$	-	n	-0,4
450	-	-	67.10^3	-	0
500	-	-	-	-	0

III.2.4 Propriétés photocatalytiques et électro-photocatalytique

III.2.4.1 Tests photocatalytiques

III.2.4.1.1 Test de photodégradation Pilkington

La Figure III-38 montre les résultats des tests Pilkington, *i.e.* le suivi de photodégradation de l'acide stéarique sous irradiation UV par les films de TiO₂ déposés aux différentes *Td*. Les analyses ont été réalisées par Emmanouil Soulos, stagiaire à l'IEM Montpellier.

En première approche, les échantillons des 3 *Td* les plus hautes présentent des taux de photodégradation après 240 min plus importants que les 3 échantillons des plus basses *Td*. Les taux sont compris entre 80 et 100 % pour les premiers et entre 50 et 80 % pour les seconds. De plus, la vitesse est globalement plus élevée dans le premier groupe. Les taux de photodégradation de cet ensemble d'échantillons sont cohérents avec la littérature [245]. Ti500 est de loin le plus efficace, puisqu'après 50 min le taux de photodégradation atteint déjà près

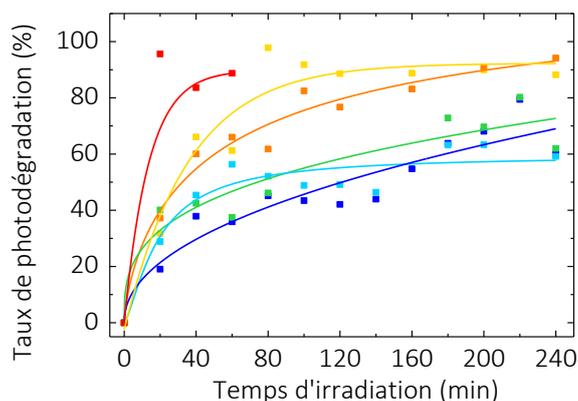


Figure III-38 : Evolution des taux de photodégradation de l'acide stéarique par les films de TiO₂ déposés sur substrat Si.

de 90%. Cependant, ce film de TiO₂ a été détérioré par cette réaction, contrairement aux autres films qui sont restés intacts.

Une analyse plus précise montre qu'au sein de chacun de ces deux groupes d'échantillons, la hiérarchie en *Td* n'est cependant pas stricte. Ainsi, la photodégradation est plus rapide avec Ti400 que dans le cas de Ti450 ; après 240 min, les deux échantillons présentant tout de même des taux similaires. Dans le groupe des 3 échantillons élaborés aux *Td* les plus basses, Ti350, dont la vitesse de photodégradation semble la plus importante au début, sature vers 120 min. Par contre, Ti325, moins rapide au début, atteint un taux de photodégradation plus important que Ti350 à 240 min. Ces écarts à la tendance générale peuvent être dus à la technique elle-même, qui demande une très grande rigueur dans l'exécution du protocole [246]. Toutefois, on peut raisonnablement penser qu'une tendance se dégage montrant l'augmentation de la photodégradation de l'acide stéarique avec l'augmentation de *Td*.

III.2.4.1.2 Test de photogénération d'H₂

Les mesures de photogénération d' H_2 ont été réalisées par le Dr Jérémie Cure au LAAS, Toulouse, sur des portions d'échantillons qui n'ont pas été soumis à d'autres analyses destructrices avant ce test. La Figure III-39 montre les productions cumulées d' H_2 en fonction du temps, avec une durée totale de mesure de 66 h. Les mesures ont été réalisées sur les échantillons de toute la gamme de T_d sauf 500 °C, non retenu en raison de la mauvaise tenue de ce film pendant l'analyse Pilkington.

Pour les 5 échantillons, la production cumulée est linéaire sur toute la durée de la mesure, ce qui montre une production constante pendant 66h, attestant de la stabilité des films dans ces conditions et pendant cette durée. Par ailleurs, la répétabilité des mesures a été validée après avoir obtenu les mêmes résultats pour trois mesures sur le même échantillon test.

L'échantillon déposé à 450 °C, colonnaire et poreux, présente les meilleurs résultats avec une production moyenne de $1,22 \text{ mmol.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$. La production de Ti400 est environ 2 fois plus faible, $0,52 \text{ mmol.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$. La production de Ti375 est encore plus basse, $0,18 \text{ mmol.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$, et enfin, les deux échantillons les plus denses présentent les productions quasiment nulles de $0,07 \text{ mmol.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$. La production diminue donc avec T_d , la production de Ti450, échantillon

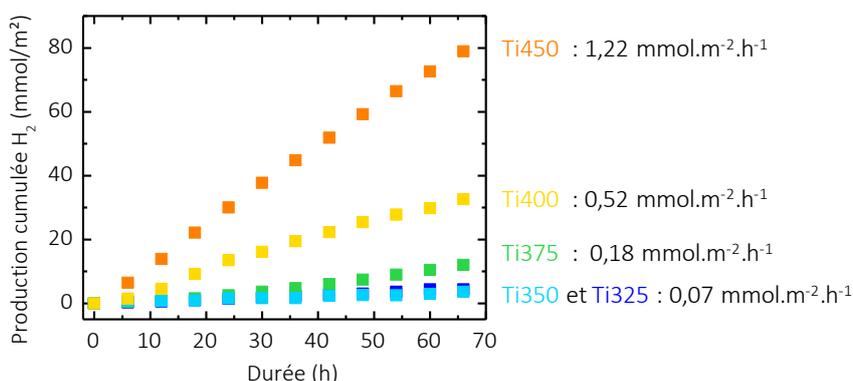


Figure III-39 Production cumulée d' H_2 photocatalysée par les films de TiO_2 déposés sur substrat de silice fondue. Les productions moyennes sont indiquées pour chaque échantillon.

colonnaire, étant plus de 17 fois supérieure à celle des deux échantillons les plus denses.

Il est difficile de comparer ces résultats avec la littérature, en raison de la diversité des protocoles utilisés, tant en terme de pression dans le réacteur photocatalytique, de proportion et de type d'agent sacrificiel, de normalisation et de source lumineuse [247]. Par ailleurs, notre dispositif ne permet pas de quantifier le flux lumineux, ce qui empêche de calculer le rendement de cette production.

III.2.4.2 Test électro-photocatalytique

Les tests électro-photocatalytiques ont été réalisés par le Dr Amr Nada à l'IEM, Montpellier. La Figure III-40 montre les résultats des mesures de voltamétrie linéaire d'échantillons similaires à Ti325, Ti375 et Ti450, sous illumination UV par intermittence.

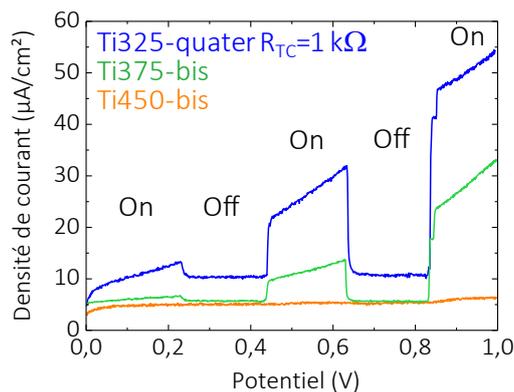


Figure III-40 Production cumulée d'H₂ de Ti325 (bleu foncé), Ti375 (vert) et Ti450 (orange). La lumière UV est alternativement allumée (On) et éteinte (Off).

Cette figure montre que plus Td est basse, plus la densité de courant et de photocourant est élevée. De plus, les mesures montrent clairement une capacité à générer des excitons sous rayonnement lumineux et à transférer ces charges qui augmente avec la diminution de Td . Ceci pourrait permettre une meilleure activité électro-photocatalytique. C'est donc la tendance inverse par rapport aux mesures photocatalytiques. Or, dans ces mesures, une tension est appliquée, et elle force le passage des électrons et assiste les réactions d'oxydo-réduction de surface. Ainsi, d'une part les réactions d'oxydo-réduction de surface sont assistées, et d'autre part la conductivité des films est un facteur crucial dans ces analyses, peut-être le plus important parmi toutes les propriétés qui sont étudiées dans ce chapitre. Ces mesures sont donc cohérentes avec les résultats des propriétés électriques, qui montrent que la résistivité des échantillons augmente avec Td . Mais il est difficile de les comparer avec les tests photocatalytiques au-delà de la constatation que ces mesures différentes nécessitent des catalyseurs différents.

Les deux tests photocatalytiques, test Pilkington et photogénération d'H₂, montrent donc de meilleurs résultats avec l'augmentation de Td . Dans le premier, la grande versatilité du protocole d'exécution pourrait expliquer l'absence de hiérarchie stricte, contrairement aux tests de photogénération d'H₂. Dans les deux cas, les propriétés photocatalytiques dépendent d'une combinaison complexe des différentes propriétés des échantillons. Parmi celles-ci, nous avons étudié les propriétés microstructurales, optiques, électroniques et électriques des échantillons, et leur évolution avec l'augmentation de Td n'est pas forcément constante, ni même parfaitement monotone dans certains, comme pour la porosité déterminée par ellipsométrie (Ti325 étant légèrement plus poreux que Ti350 par exemple). L'intérêt est donc surtout de comprendre la tendance générale de l'amélioration, en faisant le lien avec les propriétés que nous avons étudiées.

L'évolution de la morphologie constitue la cause la plus évidente de l'amélioration des propriétés photocatalytiques. L'apparition progressive de la structure colonnaire implique une importante augmentation de la porosité, d'abord entre les grains puis également dans les détails des colonnes comme montré sur les images MEB-FEG, MET et HRMET. Il en résulte une importante augmentation de la surface d'échange avec le milieu (acide stéarique ou mélange eau/éthanol en fonction de l'analyse). Il s'agit là d'un paramètre essentiel en catalyse

hétérogène. L'évolution de la porosité a également été mise en évidence par ellipsométrie, qui montre une augmentation de porosité plus faible entre Ti325 et Ti400 qu'entre Ti375 et Ti450. La différence de porosité entre Ti325 et Ti375 est évaluée à ~1 % par E (estimation de la porosité totale) et par PE (mésoporosité ouverte de moins de 20 nm), alors qu'entre Ti375 et Ti450, elle est évaluée à ~8 et ~21 % par les mêmes méthodes. Cela pourrait expliquer pourquoi l'écart de photogénération d'H₂ est plus important entre Ti450 et Ti375 qu'entre Ti375 et Ti325.

Concernant les plans cristallins en surface des films, la coexistence des plans (112) et (011) constitue une combinaison synergétique favorable aux réactions d'oxydo-réduction d'après Matsumara *et al.* [94]. La coexistence de plans des familles {112} et {011} en surface a été révélée pour les deux films étudiés par HRMET : Ti500 et Ti325. Avec les seuls résultats dont nous disposons, il ne s'agit donc pas d'un critère différenciant les échantillons déposés à haute et basse *Td*.

Les mesures de spectroscopie UV-vis-NIR ont montré que les films déposés à basse *Td* diffusent davantage la lumière. Cela s'explique par la taille de leur grains ou groupes de grains composant le motif de répétition. Cela diminue la quantité de lumière disponible pour l'absorption optique. Mais les petits grains qui composent les films déposés à haute *Td* peuvent également représenter un inconvénient dans l'absorption de la lumière, puisque ces films, poreux, sont constitués de moins de matière que les échantillons denses, à épaisseur équivalente, comme montré par les spectres UV-vis-NIR en transmission. Cela signifie que moins d'excitons peuvent être générés. De plus, leurs faibles propriétés de transport de charges, due à la faible mobilité des électrons d'après les mesures d'effet Hall, empêche les excitons qui ne sont pas générés près de la surface de la rejoindre. Seuls les excitons générés très près de la surface peuvent donc participer aux réactions d'oxydo-réduction. Cependant, les mesures d'effet Hall ont montré une plus grande densité de charge à haute *Td* qu'à basse *Td*.

Enfin, les mesures de spectroscopie UV-vis-NIR des échantillons ont également montré une possible augmentation de band-gap optique avec *Td*, ce qui pourrait constituer un inconvénient pour l'activité photocatalytique des échantillons déposés à haute *Td*, qui nécessitent des photons plus énergétiques pour générer les excitons. Cependant, cela pourrait également représenter un avantage, en conférant à ces derniers une force thermodynamique motrice, grâce à un écart plus important entre leur bande de conduction et le potentiel d'oxydo-réduction H⁺/H₂ [248].

Les facteurs favorisant les propriétés photocatalytiques des échantillons déposés à haute *Td* sont leur grande surface d'échange, le fait qu'ils ne diffusent pas la lumière, une plus grande densité de charge ainsi qu'une position potentiellement plus favorable de leur bande de conduction. Cet aspect sera illustré dans le chapitre 5, section V.3.3. Ces paramètres sont manifestement prépondérants par rapport aux facteurs qui sont préjudiciables à l'activité photocatalytique de ces échantillons. Ces derniers facteurs sont une plus faible quantité d'excitons en raison d'une plus faible quantité de matière et de la nécessité de photons plus énergétiques, excitons dont seuls ceux générés très près de la surface sont disponibles pour les réactions d'oxydo-réduction.

D'autres facteurs qui n'ont pas été abordés dans ce travail peuvent également influencer l'évolution des propriétés photocatalytiques, comme par exemple la tension de surface sous

illumination ou encore l'évolution de son potentiel. Il serait avantageux de pouvoir décorrélérer les effets pour les étudier séparément.

III.3 Conclusion

Tous les échantillons de TiO₂ déposés entre 325 et 500 °C par MOCVD ne présentent que la phase cristalline anatase. Cela est montré par spectroscopies IRTF et Raman, par DRX et confirmé par HRMET. En dehors d'une pollution de surface au C, attribuée à la présence de molécules ambiantes adsorbées et/ou à des résidus organiques produits pendant le dépôt, les films ne présentent pas d'autres éléments que le Ti et l'O, d'après les spectroscopies XPS et IRTF. L'augmentation de *Td* fait évoluer progressivement la morphologie de dense à gros grains à basse *Td* vers une structure en colonnes organisées de façon très régulière à haute *Td*, comme montré par MEB-FEG, MET, HRMET et AFM. Par conséquent, la porosité augmente. Elle se situe d'abord entre les grains uniquement. Puis, à 400 °C, *Td* à laquelle les colonnes sont présentes mais désorganisées, une porosité au sein de chaque grain apparaît. Cette évolution de la porosité est visible sur les images MEB-FEG et mise en évidence par le traitement d'image réalisé avec le logiciel nanoTOPO_SEMTM. De plus, elle est évaluée dans sa globalité par ellipsométrie (augmentation de plus de 20 %) et par porosimétrie ellipsométrique qui concerne les mésopores ouverts de moins de 20 nm (augmentation de 9 %). L'augmentation de la porosité permet d'augmenter la quantité de surface d'échange, ce qui représente un facteur important d'amélioration des propriétés photocatalytiques.

Les couches d'anatase ont des épaisseurs similaires d'environ 360 nm, l'augmentation de la porosité implique donc une diminution de la quantité de matière, ce qui est manifeste sur les spectres IRTF et UV-vis-NIR. Avec l'évolution de la morphologie vers le réseau de colonnes, la taille des grains diminue. A basse *Td*, les grains et groupes de grains atteignent une taille qui est de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde. C'est ce qui explique que ces échantillons diffusent davantage la lumière, comme montré par les spectres UV-vis-NIR et que par conséquent leur aspect visuel soit mat. Les mesures UV-vis-NIR ont également mis en évidence une diminution du seuil d'absorption optique avec la diminution de *Td* qui est confirmée par ES. Cependant, les mesures optiques sources de ces analyses sont perturbées, soit par la diffusion des échantillons denses à gros grains (ES et spectroscopie UV-vis-NIR) soit par les franges d'interférence (spectroscopie UV-vis-NIR), ce qui diminue leur fiabilité. Les mesures XPS n'ont pas montré de différence dans les spectres de valence entre basse et haute *Td*, ce qui suppose que s'il y a des changements de band gap entre les échantillons, ils se situent près de la bande de conduction. La diminution du band-gap peut constituer un avantage en photocatalyse, puisque cela diminue l'énergie des photons nécessaire à la création des excitons, mais cela pourrait également être moins favorable en terme de positionnement de la bande de conduction par rapport au potentiel d'oxydo-réduction du couple H⁺/H₂O. L'éventuelle diminution du band-gap n'est ni avérée ni explicable au vu des éléments dont nous disposons. En effet, les mesures d'effet Hall ont montré une concentration de porteurs de charge légèrement supérieure pour Ti400 par rapport à Ti325, ce qui suggère la présence de lacunes d'oxygène comme source de dopage intrinsèque. Cependant, la diminution de leur quantité avec

la diminution de Td n'est pas cohérente avec la diminution du seuil d'absorption optique observée. Les mesures d'effet Hall ont permis d'établir leur caractère semi-conducteurs de type n, que l'on peut extrapoler aux films déposés aux autres Td ; des mesures d'effet Seebeck ont confirmé ce caractère pour le TiO_2 déposé à 325 °C. Les meilleures propriétés de transport de charges ont été mises en évidence à l'échelle macroscopique par des mesures latérales de résistivité, par des mesures de résistance dans la direction normale aux films et par des mesures de SIE, mais également par des mesures de C-AFM à l'échelle nanométrique, dans la direction de croissance des films. Ces dernières montrent que les lacunes d'O pourraient être situées près de la surface des grains, mais aucun autre élément ne permet d'appuyer cette hypothèse. Dans toutes les analyses, que ce soit dans les mesures latérales ou dans la direction transverse, une forte diminution des propriétés de transport des charges est constatée avec l'augmentation de Td . Cela peut refléter l'impact de la morphologie colonnaire de ces échantillons sur les chemins de conduction, mais peut également être la conséquence du changement de texture observé par EBSD et TKD. Les échantillons déposés à 500 °C, 375 °C et 325 °C présentent chacun différentes directions de croissance, et la structure colonnaire est celle dont la texture est plus forte. Pour cet échantillon, l'analyse HRMET a mis en évidence deux colonnes à morphologie différente, dont les directions de croissance sont cohérentes avec ce qui a été déterminé par EBSD. Enfin, les plans externes de $Ti500$ et $Ti325$ mis en évidence par HRMET ne constituent pas un facteur impliquant une différence des propriétés photocatalytiques entre ces deux Td .

Avec l'augmentation de Td , ce sont donc les propriétés optiques, de photogénération de charge, de transport de charge et de surface d'échange des films de TiO_2 qui évoluent, le tout impactant les propriétés photocatalytiques. La porosité observée à haute Td est à priori le facteur prépondérant qui déterminent la supériorité de ses propriétés photocatalytiques du $Ti450$. D'autres facteurs sont potentiellement bénéfiques, comme le fait qu'il réfléchisse et diffuse moins la lumière et la position potentiellement favorable de sa bande de conduction. L'ensemble de ces facteurs domine les effets néfastes d'autres caractéristiques, parmi lesquelles les faibles propriétés de transport de charges, qui impliquent que seuls les excitons générés très près de la surface peuvent être utilisés dans les réactions de photocatalyse. L'augmentation de la conductivité des films avec la diminution de Td explique que les résultats électro-photocatalytiques s'améliorent avec la diminution de Td , à l'inverse de résultats photocatalytiques pour lesquels la conductivité est manifestement un facteur secondaire.

IV. Chapitre 4 : Films de Co_3O_4

Ce chapitre décrit les conditions d'élaboration et les caractéristiques morphologiques, structurales, optiques, électriques et photocatalytiques des films de Co_3O_4 déposés par DLI-MOCVD, en vue de la création des hétérojonctions $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$. Afin de comprendre ces hétérojonctions, une étude des films des monocouches de Co_3O_4 est menée pour vérifier que les propriétés optiques et électriques permettent la création d'hétérojonction p-n. Plusieurs couches minces de Co_3O_4 sont préparées, en faisant varier Td , et pour une même Td leur épaisseur. Différentes caractérisations sont menées afin de déterminer la phase cristalline, la pureté des films, la morphologie, les propriétés optiques, électriques, et enfin leur activité photocatalytique.

IV.1 Processus expérimental

Dans un premier temps, des films relativement épais ont été déposés (> 100 nm), afin de faciliter leur caractérisation. Puis, des films plus fins ont été déposés en vue de l'élaboration de l'hétérojonction. Cette démarche a deux objectifs, comme précisé dans le chapitre 1. Premièrement, diminuer l'épaisseur de la couche de Co_3O_4 permettrait de ne pas recouvrir entièrement le film de TiO_2 , afin que la solution pour la réaction de photolyse de l'eau puisse être en contact à la fois avec le TiO_2 , pour l'oxydation, et le Co_3O_4 , pour la réduction. Le deuxième objectif est de limiter la recombinaison des excitons dans le Co_3O_4 [144].

Ce chapitre se concentre donc sur l'étude des films de Co_3O_4 épais et fins, et sur l'évolution des caractéristiques de l'oxyde en diminuant l'épaisseur des films. Les épaisseurs sont déterminées par ellipsométrie et corroborées par MEB. Deux Td sont explorées, 400 et 500 °C, qui permettent de faire varier notamment la morphologie. Un film a été déposé à 360 °C, mais sa composition montrait la présence de CoO en plus du Co_3O_4 , d'où le choix de la Td minimale de 400 °C.

Le Tableau 16 récapitule les conditions de synthèse des échantillons de Co_3O_4 déposés par DLI-MOCVD, qui sont présentés dans ce chapitre, ainsi que leur épaisseur, déterminée par ellipsométrie sur les films déposés sur silice fondue. Pour les films relativement épais, la concentration du précurseur $\text{Co}(\text{tmhd})_3$ dans le toluène est de 0,02 M. Ces films épais déposés à 400 et 500 °C sont présentés avec les couleurs les plus vives, et leur dénomination se termine par la lettre E pour Epais. Les durées ont été adaptées afin d'obtenir des épaisseurs similaires supérieures à 100 nm dans les deux cas. Pour diminuer l'épaisseur des films, la concentration de la solution de précurseur a été diminuée à 0,005M. Avec cette concentration de précurseur, les films sont désignés comme étant fins (F) ou très fins (TF), quand la durée de dépôt est de 20 ou 10 min, respectivement. Ces échantillons sont présentés avec des couleurs pâles. Co500TF est en réalité presque aussi épais que Co400F, mais puisque les épaisseurs des films sont surtout comparées pour une même Td dans ce chapitre, par mesure de clarté ils sont tout de même désignés comme « fin » et « très fin », respectivement. De plus, par mesure de clarté,

Tableau 16 : Echantillons de Co_3O_4 de différentes épaisseurs et déposés à différentes Td . Les épaisseurs sont obtenues d'après les mesures d'ellipsométrie sur les films déposés sur silice fondue.

Dénomination E : Epais F : Fin TF : Très fin	Td °C	Concentration de la solution de précurseur M	Durée min	Epaisseur
Co400E	400	0,02	30	172 nm → Epais
Co400F	400	0,005	20	28 nm → Fin
Co400TF	400	0,005	10	14 nm → Très Fin
Co500E	500	0,02	60	128 nm → Epais
Co500F	500	0,005	20	37 nm → Fin
Co500TF	500	0,005	10	27 nm → Très Fin

les échantillons sont toujours décrits en termes de diminution de l'épaisseur, et non en terme de diminution de la concentration de la solution de précurseur.

Tous les films sont relativement homogènes en épaisseur et ne présentent pas de fissures.

IV.2 Caractérisation des films de Co_3O_4

IV.2.1 Phase cristalline et spectroscopie

IV.2.1.1 Spectroscopie IRTF

La Figure II-1 montre les spectres IRTF des échantillons épais Co400E et Co500E dans la région d'intérêt principale de l'oxyde de cobalt.

La Figure II-1a montre les spectres IRTF réalisés en incidence normale. Les deux pics visibles vers 658 et 558 cm^{-1} sont caractéristiques du Co_3O_4 [198,249], et correspondent respectivement aux vibrations transverses optiques TO_4 et TO_3 . Les spectres ne montrent pas de présence de CoO (absence de large bande vers 510 cm^{-1}) [198]. Les positions des vibrations TO_4 et TO_3 se situent plutôt parmi les valeurs les plus basses de la littérature [198,199,249–251]. Les pics de Co500E sont décalés de 2 cm^{-1} vers les plus bas nombres d'onde par rapport à ceux de Co400E, sachant que De plus, deux légers épaulements sont observés vers 670 et 580 cm^{-1} . Ils sont plus marqués pour Co400E. L'intensité des spectres est normalisée par rapport à l'épaisseur. Par conséquent, Co400E, qui présente une intensité moins importante est plus poreux que Co500E.

La Figure II-1b montre les spectres des mêmes échantillons (Co400E et Co500E) sur la même zone spectrale, cette fois en incidence oblique (angle de 60° entre le faisceau et la normale à l'échantillon). L'inclinaison de l'échantillon permet de faire apparaître les modes longitudinaux LO_4 et LO_3 du Co_3O_4 vers 688 et 605 cm^{-1} [199]. Cette fois, ce sont les bandes LO de Co400E qui sont très légèrement décalées de 1 cm^{-1} vers les plus bas nombres d'onde par rapport à Co500E. Par ailleurs, la position des TO_4 et TO_3 n'a pas changé par rapport aux spectres en incidence normale. Ainsi, l'écart d'énergie entre LO_4 et TO_4 est plus grand dans le cas de Co500E. De plus, les spectres sont normalisés par rapport au pic le plus intense. Cela montre,

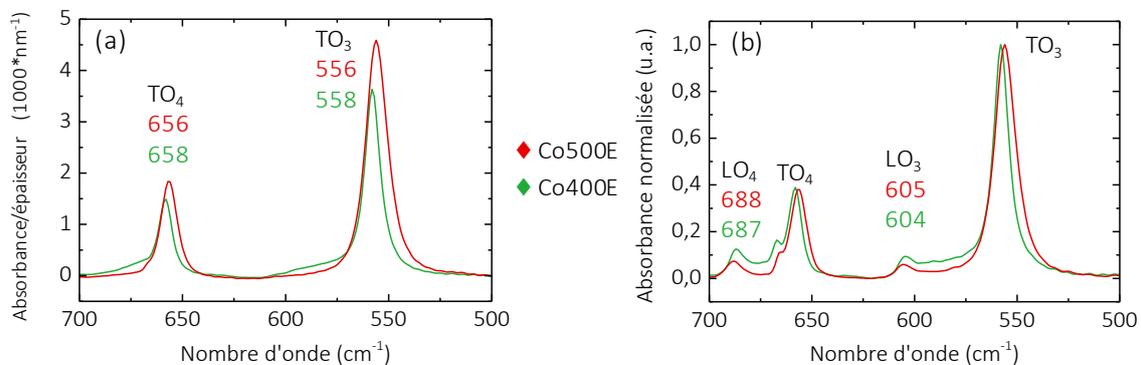


Figure IV-1 : Spectres IRTF dans le domaine MIR des films de Co_3O_4 épais (substrat Si) a) spectres réalisés en incidence normale, normalisés par l'épaisseur, b) spectres réalisés en incidence rasante, normalisés par rapport au pic le plus intense.

d'une part, que les rapports d'intensité TO_4/TO_3 sont les mêmes pour les deux échantillons. D'autre part, la figure montre que les rapports d'intensité LO_4/TO_4 et LO_3/TO_3 sont plus importants pour Co400E, ce qui pourrait être dû, comme pour TiO_2 , à un changement de texture [226], et/ou, comme pour TiO_2 et SiO_2 , à une augmentation de la porosité [252]. Enfin, un pic supplémentaire, non attribué, est visible à environ 666 cm^{-1} . Ce pic et l'épaule observé vers 670 cm^{-1} pourraient être chacun dus, comme pour le TiO_2 à la présence de vide entre les cristallites [224], et/ou un changement de texture [226].

La Figure IV-2 montre les spectres IRTF de Co400E et Co500E dans une gamme FIR. Les spectres d'origine sont très bruités, la zone est polluée par des franges d'interférence. Après les étapes classiques de soustraction de la contribution du substrat et de traitement de la ligne de base, un traitement supplémentaire de lissage est appliqué.

Deux nouveaux pics sont visibles vers 390 et 216 cm^{-1} . Ils correspondent aux vibrations TO_2 et TO_1 du Co_3O_4 [253]. Comme pour les vibrations TO_4 et TO_3 , les vibrations TO_2 et TO_1 de Co500E sont légèrement décalées vers les plus bas nombres d'onde par rapport à celles de

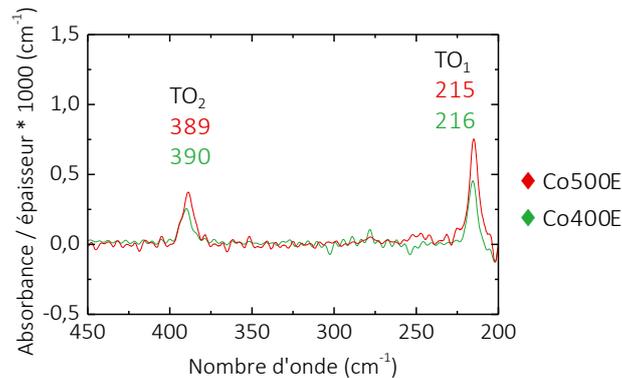


Figure IV-2 : Spectres IRTF dans le domaine MIR-FIR des films de Co_3O_4 épais (substrat Si) réalisés en incidence normale et normalisés par rapport au pic le plus intense.

Co400E. Les spectres montrent que, de même que les pics TO_4 et TO_3 de la Figure II-1a, les pics TO_2 et TO_1 de Co400E sont moins intenses que ceux de Co500E, ce qui montre à nouveau l'augmentation de la densité avec l'augmentation de Td . Une analyse de cette zone spectrale en incidence oblique a été réalisée et n'a pas révélé la présence de modes optiques longitudinaux.

La Figure IV-3 montre les spectres de deux échantillons déposés à 400 °C , fin et très fin, en incidence normale dans la gamme MIR $700\text{-}500\text{ cm}^{-1}$. Le plus intense des deux spectres présente une intensité maximale 6 fois plus faible que celle de Co400E. Le rapport signal/bruit en est d'autant diminué. Les deux spectres permettent cependant d'identifier la phase Co_3O_4 spinelle, puisqu'ils montrent un pic TO_3 relativement distinct à 555 cm^{-1} , légèrement plus bas en nombre d'onde que pour l'échantillon plus épais déposé à la même Td . Le pic TO_4 vers 656 cm^{-1} n'est visible que pour le spectre le plus intense. Il est à la même position que le pour le Co400E. Un pic de faible intensité est visible dans les deux spectres à 632 cm^{-1} , il est attribué au substrat de Si.

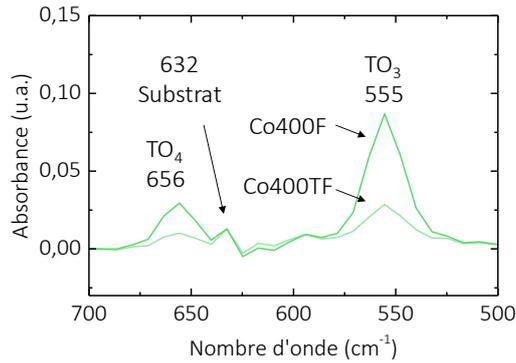


Figure IV-3 : Spectres IRTF dans le domaine MIR des films de Co_3O_4 déposés à 400°C , fin et très fin (substrat Si) réalisés en incidence normale.

IV.2.1.2 Spectroscopie Raman

La Figure IV-4 montre les spectres Raman normalisés des différents échantillons. Ces spectres sont réalisés à faible puissance de faisceau laser. La Figure IV-4a montre les spectres Raman des échantillons épais Co400E et Co500E sur silice fondue. Les pics caractéristiques du Co_3O_4 sont tous visibles et répertoriés sur la figure. Aucun pic supplémentaire n'est détecté. Un très léger décalage de certains pics est visible entre Co500E et Co400E, certains pics du premier étant 1 à 2 cm^{-1} plus bas en nombre d'onde que ceux du second. De plus, le pic le plus intense (692 cm^{-1}) est plus large à haute T_d , sa largeur à mi-hauteur étant de 4 cm^{-1} à 400°C et de $6,5\text{ cm}^{-1}$ à 500°C . La Figure IV-4b montre les spectres Raman des échantillons très fins Co400TF et Co500TF, qui présentent également tous les pics caractéristiques du Co_3O_4 et uniquement ceux-ci. Cette fois-ci, tous les pics sont à la même position et la largeur à mi-hauteur du pic le plus intense (692 cm^{-1}) est identique pour les deux échantillons, avec une valeur de $5,5\text{ cm}^{-1}$. En première approche, les variations de largeur de ce pic pourraient signifier un changement de cristallinité.

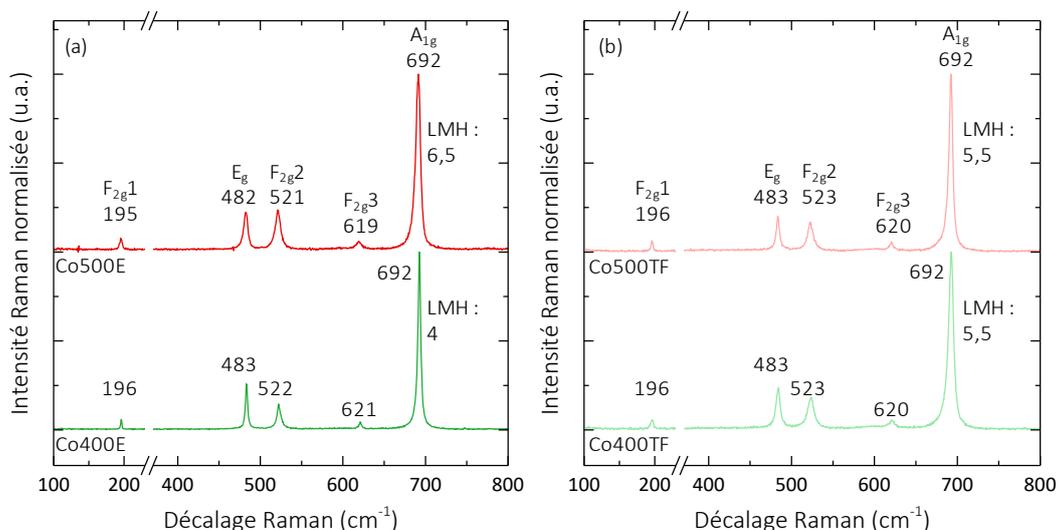


Figure IV-4 : Spectres Raman normalisés des échantillons de Co_3O_4 (substrat de silice fondue) a) épais b) fins.

La Figure IV-5 montre des spectres Raman additionnels de Co400TF et Co500TF. En haut sont présentés des spectres réalisés à pleine puissance de faisceau. En bas sont présentés des spectres réalisés à faible puissance de faisceau, au même endroit, après 10 min sans illumination. Cette figure montre que pour les deux échantillons, à pleine puissance de faisceau, les pics sont fortement décalés vers les bas nombres d'onde et sont élargis. Le pic principal des spectres, A_{1g} , est décalé de plus de 15 cm^{-1} , jusqu'à environ 675 cm^{-1} , tandis que sa LMH atteint environ 40 cm^{-1} et 32 cm^{-1} pour Co400TF et Co500TF, respectivement. De plus, l'intensité relative de ce pic diminue. Enfin, les pics sont asymétriques. Après 10 min sans illumination, une nouvelle mesure à faible puissance de laser génère des spectres identiques à ceux des mesures à faible puissance montrés Figure IV-4b, et montre donc un retour à la normale. Une seule différence est notable, il s'agit de la LMH du pic A_{1g} de Co400TF, dont la valeur est encore légèrement supérieure à celle à la LMH avant le spectre à pleine puissance. Ces changements sous faisceau sont attribués au fait que le Co_3O_4 absorbe notamment dans le visible. La longueur d'onde du faisceau pour la mesure de spectroscopie Raman est de 532 nm , ce qui correspond à $2,3\text{ eV}$, une énergie proche des $2,2\text{ eV}$ de l'absorption correspondant au transfert ligand-métal $\text{O}^+ \rightarrow$

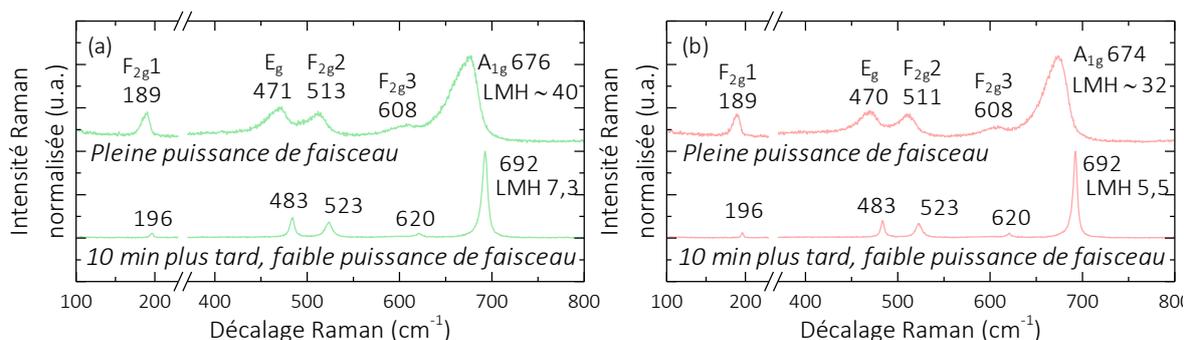


Figure IV-5 : Spectres Raman mesurés à pleine puissance de faisceau (en haut) et à faible puissance de faisceau, sur la même zone, après 10 min sans illumination (en bas). a) Co400TF, b) Co500TF.

Co^{2+} , et qui couvre également toutes les transitions de plus basse énergie entre orbitales 3d des mêmes Co et entre Co de différents degré d'oxydation, selon Qiao *et al.* [137]. Ces absorptions peuvent induire un échauffement local faisant vibrer les atomes autour de leur position cristalline, faisant ainsi varier les distances interatomiques, et modifiant donc la position et la largeur des pics.

Par conséquent, même si les spectres de la Figure IV-4 sont réalisés sous une faible puissance de faisceau, les petites différences observées peuvent être la conséquence de l'effet thermique issu de l'énergie du laser. Pour les échantillons épais, la spectroscopie IRTF a montré la plus grande densité de l'échantillon Co500E par rapport à Co400E, ce qui peut impliquer une absorption plus importante du laser Raman et pourrait donc expliquer l'élargissement du pic principal avec l'augmentation de T_d . En ce qui concerne les échantillons les plus fins, une éventuelle diminution de la différence de densité entre les deux T_d pourrait impliquer des absorptions équivalentes, ce qui pourrait expliquer des largeurs de pic Raman identiques.

IV.2.1.3 Spectroscopie XPS

La Figure IV-6 montre les spectres XPS généraux de la surface des échantillons épais de Co_3O_4 , Co500E et Co400E-bis, similaire à Co400E mais dont la durée de dépôt est de 60 min.

Cette figure montre que le carbone, dont le pic C 1s situé à 284,6 eV est encadré en pointillés, est le seul élément de pollution. Afin de déterminer si la pollution de C est uniquement localisée en surface ou également présente en profondeur, des étapes d'abrasion sous faisceau d' Ar^+ sont effectuées, entre lesquelles le film de Co_3O_4 est systématiquement analysé. Cette analyse est réalisée sur l'échantillon le plus dense uniquement, car, comme expliqué pour le TiO_2 , un échantillon poreux présente des surfaces même dans sa profondeur. Par conséquent, si l'analyse XPS dans la profondeur montre la présence de C, il ne serait pas possible de discriminer une pollution de surface d'une pollution de structure.

La Figure IV-7 montre l'évolution des pourcentages atomiques de C, Co, O, et Si (pour le substrat) en fonction de la durée cumulée d'abrasion. Les étapes successives d'abrasion ont été

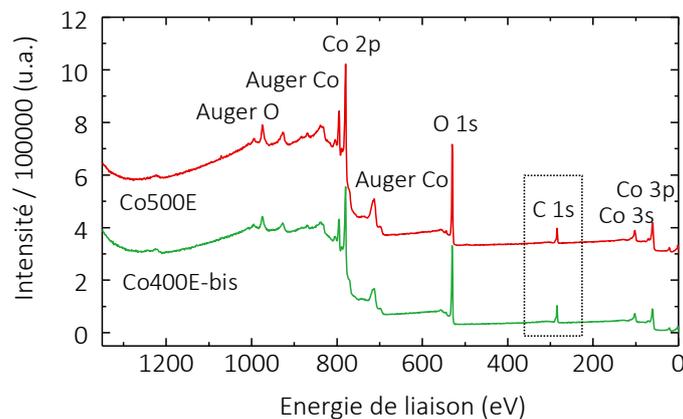


Figure IV-6 : Spectres XPS généraux de surface des films épais de Co_3O_4 .

poursuivies jusqu'à percevoir le signal du substrat. Par conséquent, connaissant l'épaisseur de l'échantillon, il est possible d'estimer la profondeur en fonction de la durée d'abrasion, en considérant une vitesse d'abrasion constante. Cette figure montre la diminution très rapide de

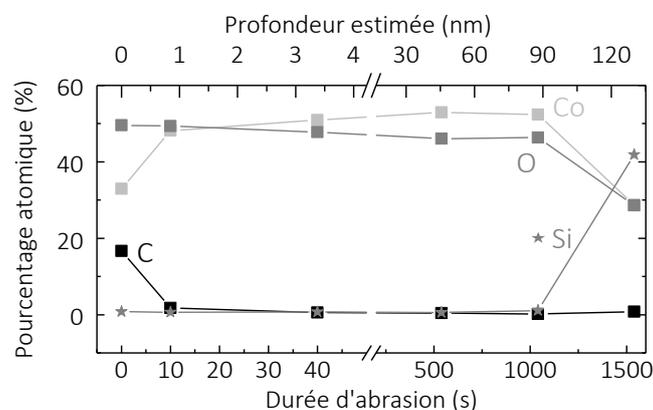


Figure IV-7 : Pourcentages atomiques de C, O, Co, Si en fonction de la durée d'abrasion et de la profondeur estimée de Co500E sur toute la profondeur du film.

la proportion de C avec le temps cumulé d'abrasion et donc la profondeur du film. Alors que la proportion de C est initialement de 17% at, elle chute à 2% dès 10 s d'abrasion, ce qui correspond à moins d'1 nm. Après 40 s d'abrasion, la proportion de C est inférieure à 1 % at, limite de détection de la mesure. Comme pour le TiO₂, il est possible d'attribuer le carbone à une pollution de surface. Cette pollution peut être le résultat d'adsorption de sous-produits de la réaction de dépôt, ou d'adsorption des molécules ambiantes une fois l'échantillon remis à l'air. Cette conclusion peut s'étendre à l'échantillon plus poreux et aux échantillons plus fins. La proportion de C avant abrasion est moins importante que pour l'échantillon de TiO₂ analysé en profondeur dans le chapitre 3 (section III.2.1.3.), qui était de 27%. Cela peut s'expliquer notamment par des différences de porosité et/ou d'affinité des surfaces pour les molécules ambiantes.

La Figure IV-8 montre le spectre XPS général de Co500E après 40 s d'abrasion. On observe, en plus de la totale disparition du C, qu'aucun autre élément de pollution n'est détecté, hormis le signal de l'Ar, vers 240 eV, qui provient du faisceau abrasif, ce qui montre la pureté du film

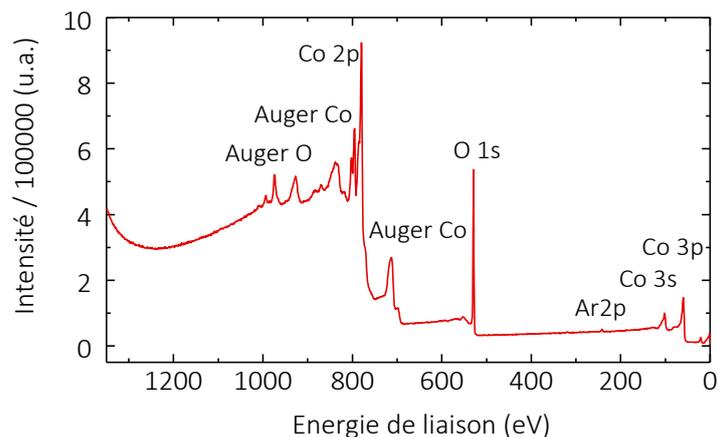


Figure IV-8 : Spectre XPS étendu de Co500E après 40 s d'abrasion sous faisceau d'Ar⁺.

dans sa profondeur. Le fait que le C soit uniquement une pollution de surface et qu'aucun autre élément de pollution ne soit détecté, en surface ou en profondeur, peut être étendu aux échantillons plus fins déposés à 500 °C. Il est probable que ces conclusions soient également valables pour les échantillons déposés à 400 °C

La Figure IV-9 montre les spectres haute résolution des surfaces de Co400E-bis et Co500E, pour les éléments O et Co. La Figure IV-9a montre les spectres O 1s. Le pic à 529,9 eV correspond au Co₃O₄ et l'épaule vers 531,5 eV correspond aux groupes OH adsorbés [254], aux groupes organiques adsorbés [236] et/ou aux hydroxydes, situés donc en surface [255,256]. Une contribution des molécules H₂O adsorbées est peut-être également présente à 533 eV [254]. Le pic à 531,5 eV est proportionnellement plus important pour Co400E-bis que pour Co500E, en raison de la plus forte porosité à cette *Td*, montrée par les analyses IRTF. La Figure IV-9b montre les spectres du Co 2p. Chaque pic Co 2p_{1/2} et Co 2p_{3/2} est constitué de la contribution du Co³⁺, plus intense et plus bas en énergie (partie pointue des pics), et du Co²⁺ [153,257,258]. C'est ce qui explique la forme caractéristique des pics de cet oxyde dans lequel ces deux états d'oxydation du Co sont présents. La stœchiométrie ne peut pas être déterminée

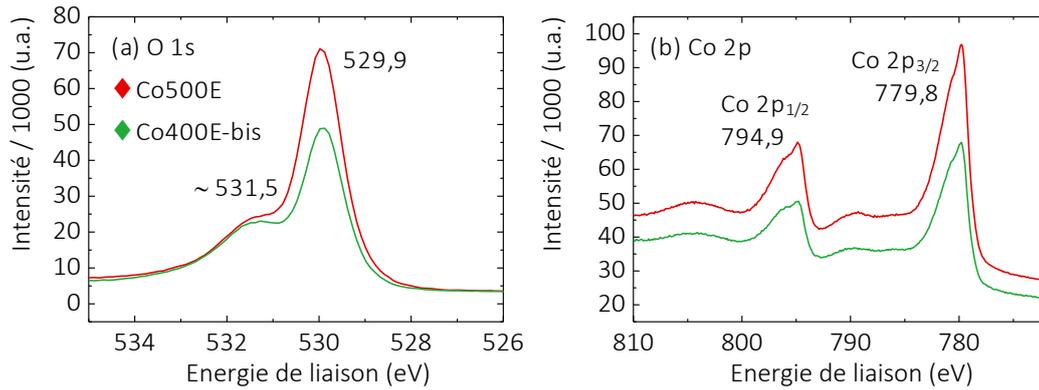


Figure IV-9 : Spectres haute résolution des surfaces de Co400E-bis et Co500E de a) O 1s, b) Co 2p.

d'après les proportions des éléments avant l'abrasion, en raison de la présence en surface des molécules adsorbées et de la présence éventuelle d'hydroxydes, ce qui fausse les rapports entre Co et O.

Après l'abrasion, c'est l'effet réducteur du faisceau qui empêche d'estimer la stœchiométrie. On peut noter qu'avant l'abrasion, le rapport O/Co est de 1,5 pour Co500E, contre 1,33 pour le Co_3O_4 stœchiométrique. L'excès d'O est attribué à la présence en surface des molécules adsorbées et à la présence éventuelle d'hydroxydes. Après abrasion, la proportion d'O (46% à 540 s) devient inférieure à celle de Co (53% à 540 s), ce qui est attribué à l'effet réducteur du faisceau.

La Figure IV-10 montre les spectres de surface haute résolution des bandes de valence des deux échantillons de Co_3O_4 épais. Les deux spectres sont très similaires et correspondent au spectre

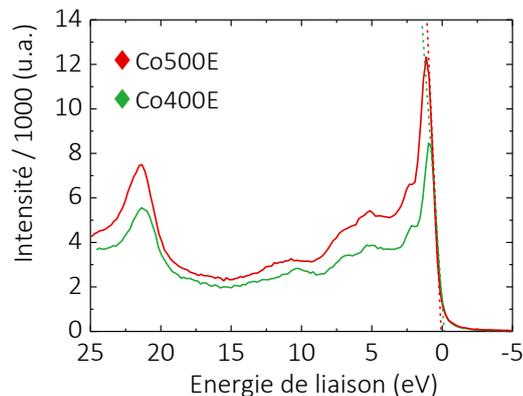


Figure IV-10 : Spectres haute résolution des bandes de valence de Co500E et Co400E (spectres de surface).

typique de la bande de valence du Co_3O_4 , avec un maximum en intensité à 1,1 et 1,0 eV pour Co500E et Co400E respectivement, identique ou quasiment à la valeur de 1,1 eV de Jugnet *et al.* [259]. En appliquant la méthode de l'extrapolation linéaire [144], la tangente coupe l'axe des abscisses à 0 eV pour les deux *Td*.

IV.2.1.4 DRX

La Figure III-31 montre les diffractogrammes RX des échantillons épais Co400E et Co500E. La large bande centrée autour de 68° correspond à la réponse du substrat de Si. Cette figure montre que la seule phase détectée est la spinelle Co_3O_4 , dont le diagramme de référence est présenté en bas de la figure. Les pics les plus intenses du CoO seraient théoriquement présents à 36.5 et 42.4° (d'après la référence JCPDS 00-009-0402), angles auxquels aucun pic n'est visible. Les diffractogrammes sont normalisés par rapport au pic de Co_3O_4 le plus intense, ce qui permet de comparer les intensités relatives. Co400E montre des rapports d'intensité de pics proches de ceux de la référence poudre, à l'exception du pic (202), ce qui semble indiquer une texture peu marquée. Pour Co500E en revanche, les rapports d'intensité diffèrent davantage de la référence, puisque le pic le plus intense n'est pas le (311) mais le (111). Co500E semble donc

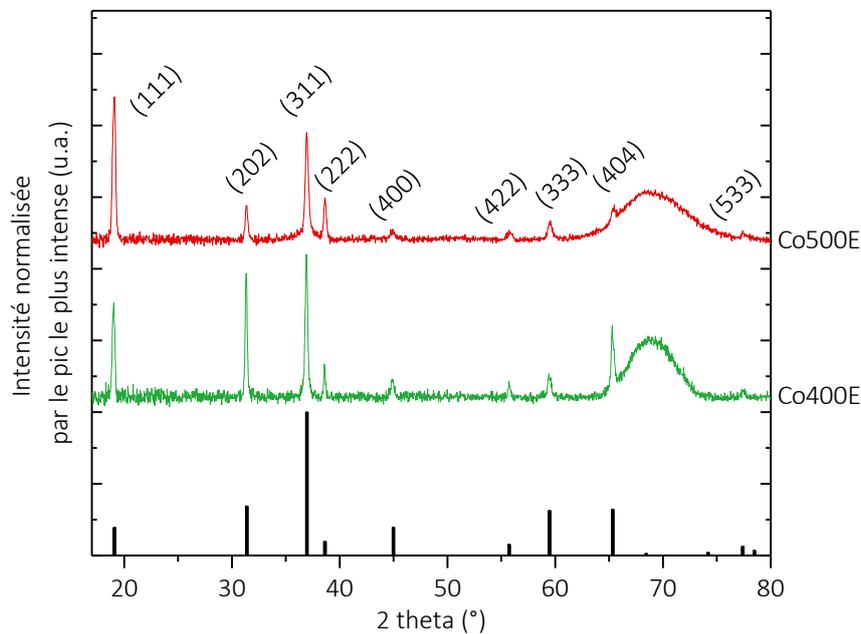


Figure IV-11 : Diffractogrammes DRX des échantillons de Co_3O_4 épais (substrat Si dopé P), réalisés en mode TT et normalisés par rapport au pic le plus intense.

Le diagramme en bâtons en bas de la figure correspond à la référence JCPDS 00-009-0418 (poudre) du Co_3O_4 .

plus texturé que Co400E. La taille moyenne des cristallites, évaluée par la méthode de Scherrer, est respectivement pour Co400E et Co500E de 41 et 33 nm d'après le pic (220) et de 35 et 28 nm d'après le pic (311). La variation des tailles en fonction du pic considéré montre qu'il ne s'agit que d'une approximation. Néanmoins, quel que soit le pic, le calcul suggère une diminution de la taille des cristallites avec l'augmentation de T_d . Rappelons cependant que cette méthode est adaptée aux échantillons sous forme de poudres. Elle est fondée sur la variation de la largeur à mi-hauteur des pics, qui est impactée par d'autres paramètres, tels que les contraintes mécaniques et la texture, et aucun traitement d'affinement Rietveld n'a été appliqué ici pour discriminer les différentes contributions.

La Figure IV-12 montre les diffractogrammes DRX des échantillons fins Co500F et Co400F, et très fins, Co500TF et Co400TF. Pour ces échantillons fins et très fins, la quantité de matière

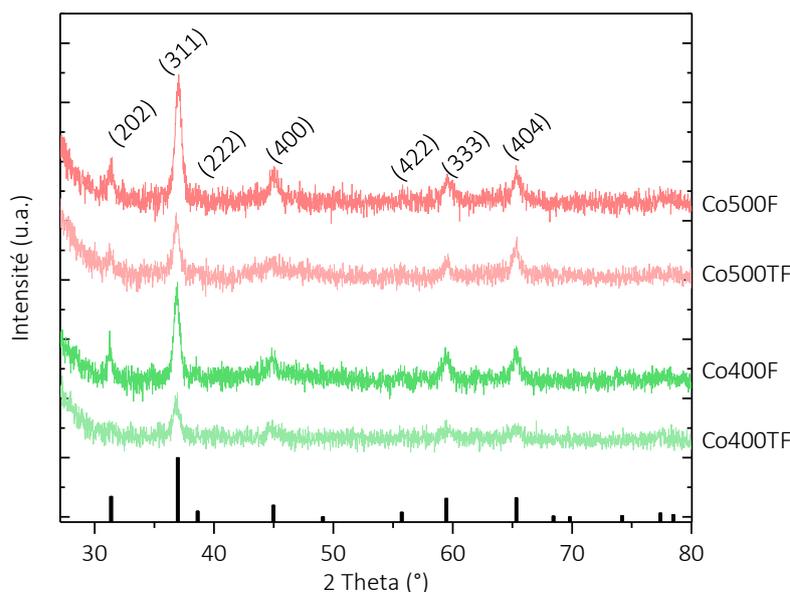


Figure IV-12 : Diffractogramme DRX des échantillons fins et très fins de Co_3O_4 déposés sur substrat SiO_2 , réalisés en mode rasant X° (pas de normalisation). Le diagramme en bâtons en bas de la figure à la référence JCPDS 00-009-0418 (poudre) du Co_3O_4 .

est moins importante, ce qui diminue le rapport signal/bruit par rapport aux échantillons épais. La différence d'intensité du signal est également assez marquée entre les échantillons fins et les échantillons très fins. C'est pour limiter cet effet que les analyses ont été réalisées en mode rasant, qui augmente le volume sondé de la couche mince. La réponse du substrat de silice est matérialisée par une bosse large centrée autour de 21° qui masque le pic (111) situé à 19° de ces échantillons au signal faible. Pour cette raison, les diffractogrammes sont présentés entre 27 et 80° uniquement. Comme pour les échantillons épais, seuls les pics de la phase cristalline Co_3O_4 sont visibles sur les 4 diffractogrammes de cette figure. Cependant, cette analyse présente ici ses limites en ce qui concerne la détection d'une phase CoO , étant donné la faiblesse du rapport signal/bruit, surtout pour les échantillons les plus fins. Par ailleurs, aucune différence significative de rapports d'intensité entre Co400F , Co500F et la référence poudre n'est visible dans la partie présentée. Cependant, il manque l'information relative au pic (111), caché dans le massif du SiO_2 . Pour les échantillons très fins, les rapports d'intensité des pics ne montrent pas de texture non plus, mais, encore une fois, ces observations sont tributaires de la faiblesse du rapport signal/bruit.

IV.2.1.5 Microsonde de Castaing

Des analyses par microsonde de Castaing ont été réalisées sur les deux échantillons épais. Dans le modèle utilisé pour le traitement des données, une fine couche de C recouvre l'oxyde de Co. L'épaisseur de cette couche est de $2,1$ et de $1,2$ nm pour les échantillons Co400E et Co500E , respectivement. Cette dernière valeur est en accord avec le profil en profondeur XPS de la Figure IV-7. Concernant les couches d'oxyde de cobalt, le modèle a permis d'évaluer le pourcentage atomique de Co à $42,3 \pm 1,2$ et $43,1 \pm 1,2$ pour Co400E et Co500E respectivement,

ce qui porte leur ration Co/O à $0,73 \pm 0,03$ et $0,76 \pm 0,3$. Les deux échantillons épais présentent donc des ratios qui sont très proches du ratio théorique du Co_3O_4 stœchiométrique (0,75).

Enfin, dans le modèle utilisé, il a fallu considérer des masses volumiques de $4,5$ et $4,6 \text{ g.cm}^{-3}$ pour Co400E et Co500E, inférieures à celle du Co_3O_4 massif, $6,11 \text{ g.cm}^{-3}$, pour obtenir une bonne adéquation entre le spectre simulé et la mesure, ce qui peut se justifier par la porosité des films. La différence de ces valeurs entre les deux films est faible, mais elle suit cependant la tendance montrée par les spectres IRTF.

IV.2.1.6 UV-Vis-NIR

La Figure IV-13 montre les coefficients d'absorption α des échantillons de Co_3O_4 résultant des mesures de spectroscopie UV-vis-NIR en transmission. α correspond à l'absorption normalisée par l'épaisseur de l'échantillon. La Figure IV-13a montre les spectres des échantillons épais Co500E et Co400E et la Figure IV-13b montre les spectres des échantillons fins Co400F et Co500F. Les 4 spectres présentent la même allure générale, faisant apparaître 6 transitions dans la gamme spectrale considérée. Les cinq valeurs fléchées correspondent aux sommets du spectre du Co_3O_4 et correspondent globalement aux valeurs rapportées dans la littérature [135,137,138]. La 5^{ème} transition est de plus faible intensité, d'où l'impossibilité ici d'évaluer la position de son intensité maximale. D'après la littérature elle se situe vers 3,6 eV [137]. Le résultat de la déconvolution du spectre est cependant encore plus complexe selon Qiao *et al.* [137]. L'auteur distingue trois contributions différentes dans le premier massif et une transition supplémentaire dont le maximum se situe à 1,8 eV, en plus de la bande vers 1,6 eV, ce qui

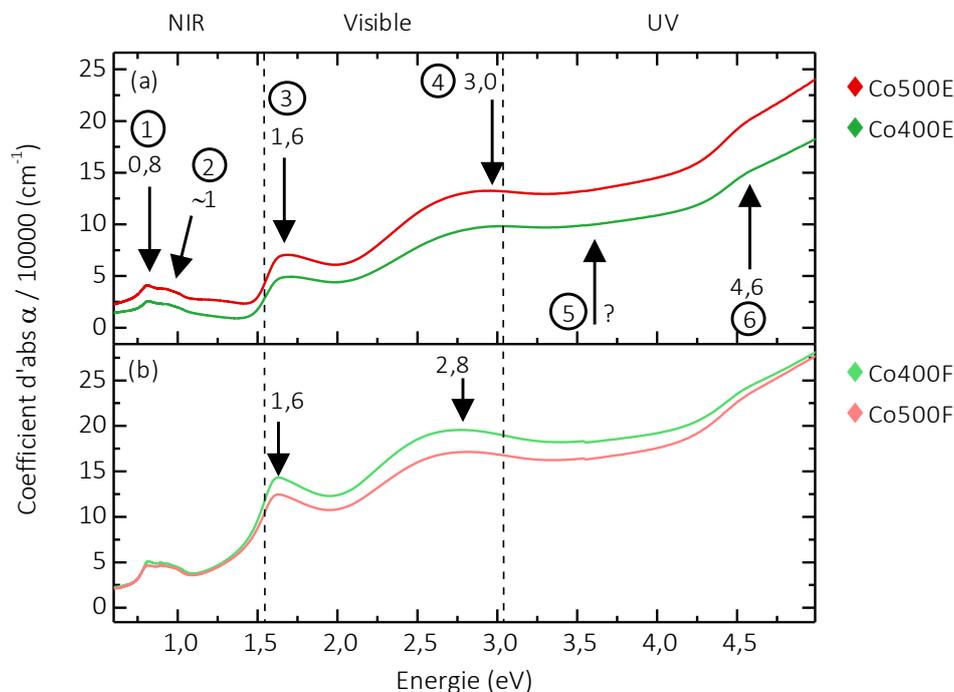


Figure IV-13 : Spectres des coefficients d'absorption α issus des mesures de spectroscopie UV-vis-NIR en transmission des échantillons de Co_3O_4 : a) épais, et b) fins.

élèverait à huit le nombre de transitions dans la gamme spectrale présentée ici. Le tableau récapitulant ces transitions est présenté dans la partie I.3.2. du chapitre 1.

Pour les échantillons épais, l'intensité de Co500E est plus importante que celle de Co400E, ce qui pourrait être dû à la plus grande porosité de Co400E, mais aussi aux effets de diffusion et de réflexion. Ceci est discuté par la suite dans l'analyse des spectres de réflexion. Pour les échantillons fins, c'est cette fois l'échantillon déposé à basse Td qui présente une intensité plus importante entre 1,5 et 4,5 eV. Les spectres des échantillons plus fins présentent des différences aux niveaux des 3^e et 4^e transitions, qui sont légèrement décalées vers les plus basses énergies.

La Figure IV-14 montre la représentation de T_{auc} directe de la 1^{ère} transition, qui correspond selon certains auteurs au band-gap direct du Co_3O_4 , c'est-à-dire à la première transition entre orbitales électroniques [137–139]. L'intersection de la tangente avec l'axe des abscisses indique la valeur du seuil de transition. Les pics situés vers 0,9 eV sont causés par le changement de détecteur pendant l'analyse. Les valeurs de seuil de cette transition sont d'environ 0,72 eV, et sont similaires entre les échantillons épais (Figure IV-14a) et fins (Figure IV-14b). Ces figures

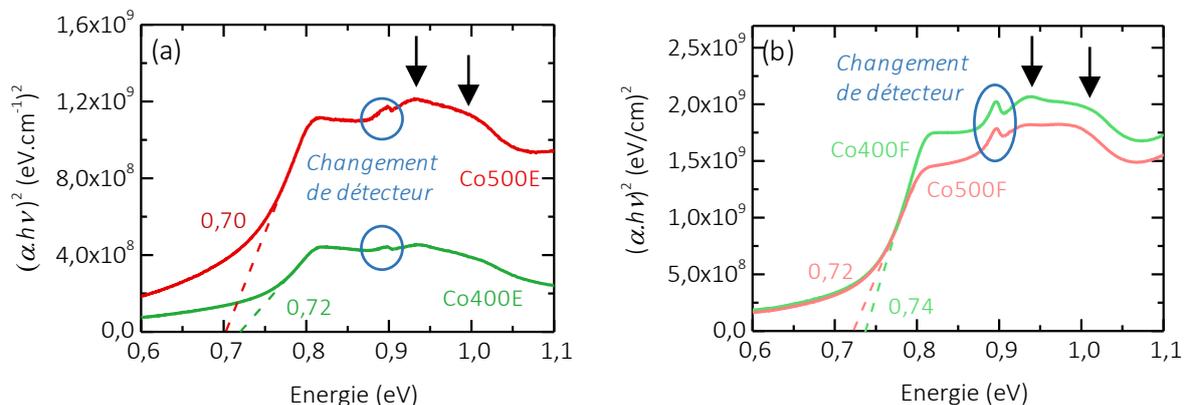


Figure IV-14 : Représentation de T_{auc} montrant le seuil d'absorption de la première transition. a) Échantillons épais, b) échantillons fins.

montrent également les contributions de deux autres transitions, indiquées par les flèches, qui ont été révélées par la déconvolution du premier massif par Qiao *et al.* [137].

Cependant, selon d'autres travaux, c'est la transition directe dont le seuil d'absorption est situé vers 1,6 eV qui correspond au band-gap du Co_3O_4 [140–143]. Par ailleurs, Thota *et al.* considèrent que la transition directe dont le seuil est situé vers 2,1 eV qui serait également un band-gap [139]. Le débat est donc loin d'être clos. La représentation de T_{auc} de ces deux transitions est montrée Figure IV-15.

La Figure IV-15a-b montre les valeurs de seuil de la 3^e transition des spectres de la Figure IV-13. Elles sont légèrement plus élevées dans le cas des échantillons épais, ce qui correspond à ce qui est observé sur les spectres des coefficients α de la Figure IV-13. La Figure IV-15c-d montre les valeurs de seuil de la 4^e transition des spectres de la Figure IV-13. Là encore, les valeurs sont plus élevées pour les échantillons épais, en accord avec les spectres de la Figure IV-13.

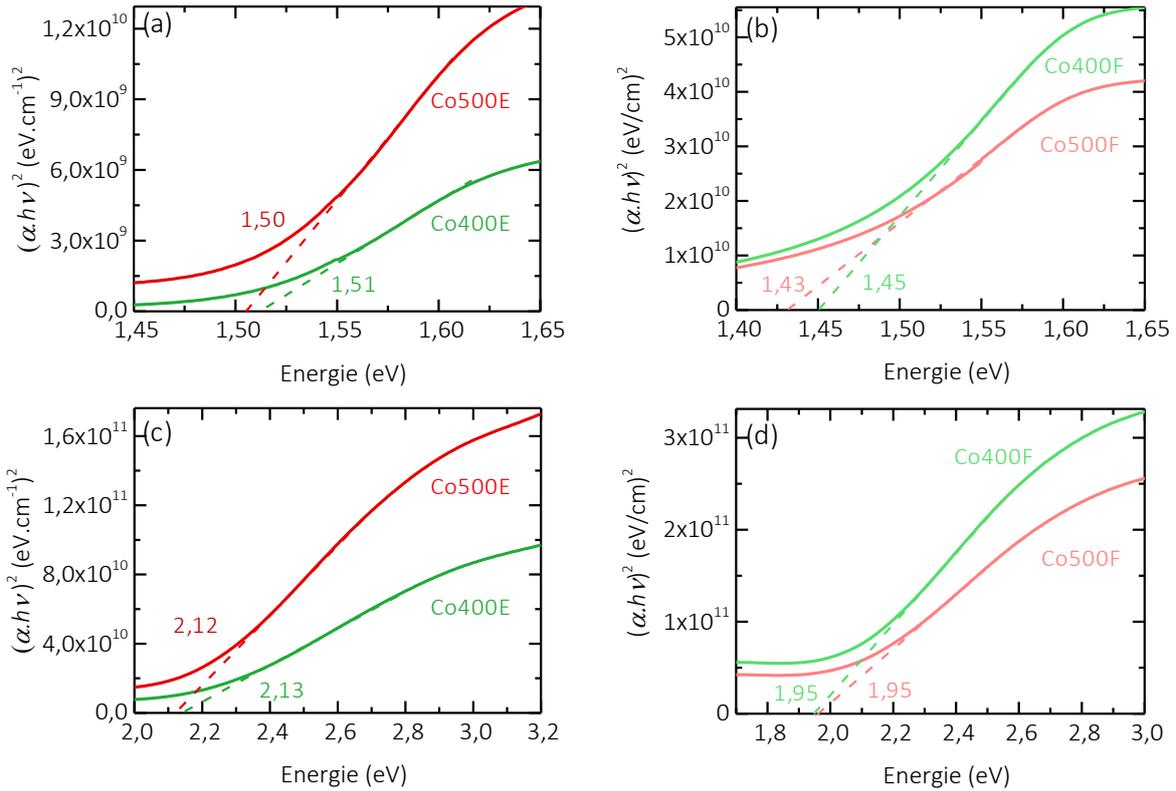


Figure IV-15 : Représentation de T_{auc} montrant le seuil d'absorption de a-b) la 3e transition, c-d) la 4e transition.

La colonne de gauche montre les échantillons épais et celle de droite les échantillons fins.

La Figure IV-16 montre les spectres de réflectance totale et diffuse ainsi que les spectres de transmission en fonction de la longueur d'onde, pour les échantillons de Co_3O_4 épais. Le pic apparaissant dans le cercle vers 2250 nm est une contribution du substrat de silice fondue. Cette figure montre que l'intensité transmise est plus importante pour Co400E que pour Co500E, ce qui correspond à ce qui a été montré précédemment avec l'absorbance, Figure IV-13. Cela peut

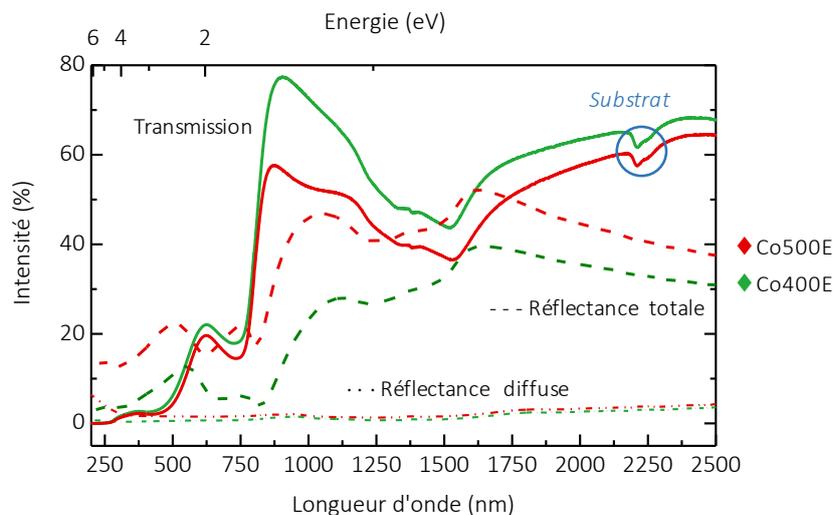


Figure IV-16 : Spectres de réflexion diffuse et totale, et de transmission des échantillons de Co_3O_4 épais.

s'expliquer par une différence de quantité de matière, et/ou par la réflectance plus importante de Co500E, montrée par cette figure. La variation de l'intensité de la transmission ne peut pas être due à la diffusion, puisque cette figure montre que la réflectance diffuse est quasiment nulle sur toute la gamme spectrale sondée, sauf au-dessous de 300 nm pour Co500E. Cette figure montre également que l'intensité de la réflectance totale de Co500E est plus importante que celle de Co400E. Cela pourrait s'expliquer par une augmentation importante de l'indice effectif de la couche, qui pourrait être dû à une différence de morphologie des films. Elle pourrait également expliquer l'augmentation de la réflectance diffuse en-dessous de 300 nm. Ces aspects seront développés dans la prochaine section et plus loin dans ce chapitre.

IV.2.1.7 Ellipsométrie

Les spectres ellipsométriques ont été exploités en utilisant une architecture multicouche. L'épaisseur et la porosité de chacune des couches d'un film de Co_3O_4 donné est déterminée grâce à une modélisation utilisant la loi de mélange de Bruggeman à deux composantes, vide et Co_3O_4 , en se basant sur les résultats de Kormondy *et al.* pour le dernier [138]. Le nombre N de couches est également optimisé. La Figure IV-17 montre le résultat des modélisations des mesures d'ellipsométrie des échantillons de Co_3O_4 déposés sur substrat de Si. Les architectures sont construites en deux ou trois couches avec différentes proportions de vide correspondant à la porosité de la couche donnée, indiquées sur la figure. Cette figure montre que les échantillons épais Co500E et Co400E présentent respectivement des épaisseurs totales de 130 et 145 nm. Pour Co500E, la structure est composée d'une première couche enterrée de 100 nm, très dense, qui constitue plus de 75% de l'épaisseur totale, et qui est surmontée d'une couche de 30 nm dont plus de la moitié du volume est constituée de vide. Co400E présente une structure en trois couches d'épaisseurs similaires : 51, 43 et 51 nm. La première en partant de la base du film, est quasiment aussi dense que la couche enterrée de Co500E, mais deux fois plus fine. Elle ne

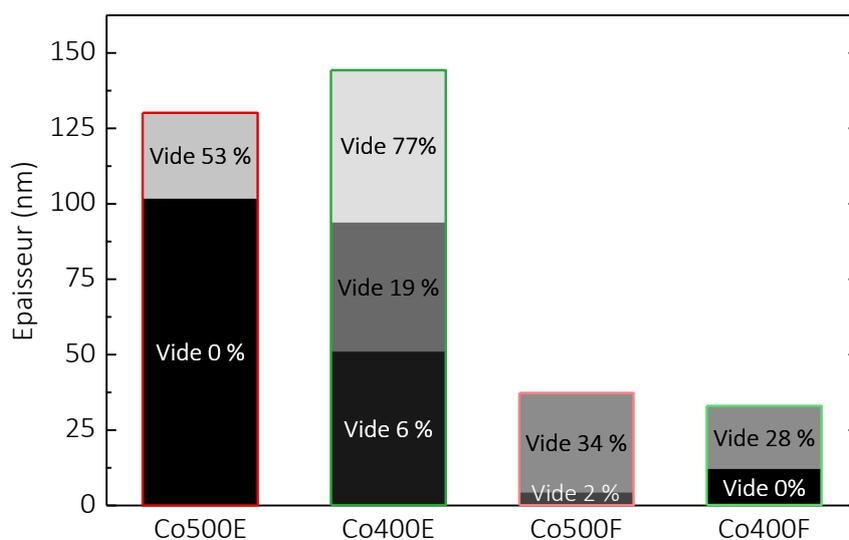


Figure IV-17 : Modèle multicouche établi d'après l'ajustement des mesures d'ellipsométrie des échantillons de Co_3O_4 épais et fins déposés sur substrat de Si.

représente que 35% de l'épaisseur totale. La couche suivante présente un taux de porosité plus élevé avec une fraction volumique de vide de 19%, mais nettement moins élevé que celui de la couche supérieure, qui est de 77%. La somme des épaisseurs des deux couches les plus profondes représente 65% de l'épaisseur totale. Les deux échantillons épais ont donc une structure où la couche de surface est très poreuse, qui s'apparente à une couche de rugosité. Elle est moins poreuse dans le cas de Co500F. De plus, l'évolution de la porosité en partant du bas est plus progressive pour Co400E.

L'épaisseur totale des échantillons fins Co500F et Co400F est respectivement de 37 et 33 nm. Pour Co500F, la couche dense enterrée est très fine, 5 nm, ce qui ne représente que 13% de l'épaisseur totale. La couche supérieure, qui s'apparente à la rugosité de l'échantillon, est épaisse en regard de l'épaisseur totale, et est moins poreuse que celle de son équivalent épais Co500E, 34% seulement. Les couches supérieures des deux échantillons déposés à 500 °C présentent des épaisseurs similaires, quelle que soit l'épaisseur totale. Contrairement à Co400E, Co400F présente une structure en deux couches seulement. La fraction volumique de vide de la couche enterrée est proche de celle de Co400E et représente 37% de l'épaisseur totale, une proportion qui est comparable aux 35% de la couche enterrée de Co400E. La couche supérieure de Co400F présente 28% de vide, soit presque trois fois moins que celle de Co400E, et comparable à celle de Co500F.

La Figure IV-18 montre l'architecture déterminée d'après les mesures d'ellipsométrie pour les échantillons épais, fins et très fins déposés sur substrat de SiO₂ fondue. L'épaisseur totale de Co500E déposé sur SiO₂ est de 128 nm, elle est quasiment identique à celle de Co500E déposé sur Si. Le détail de l'architecture de ces deux échantillons est également similaire, puisque l'échantillon déposé sur SiO₂ présente une couche enterrée très dense qui constitue 80 % de la totalité de l'épaisseur, surmontée d'une couche d'environ 30 nm constituée d'environ 50 % de vide.

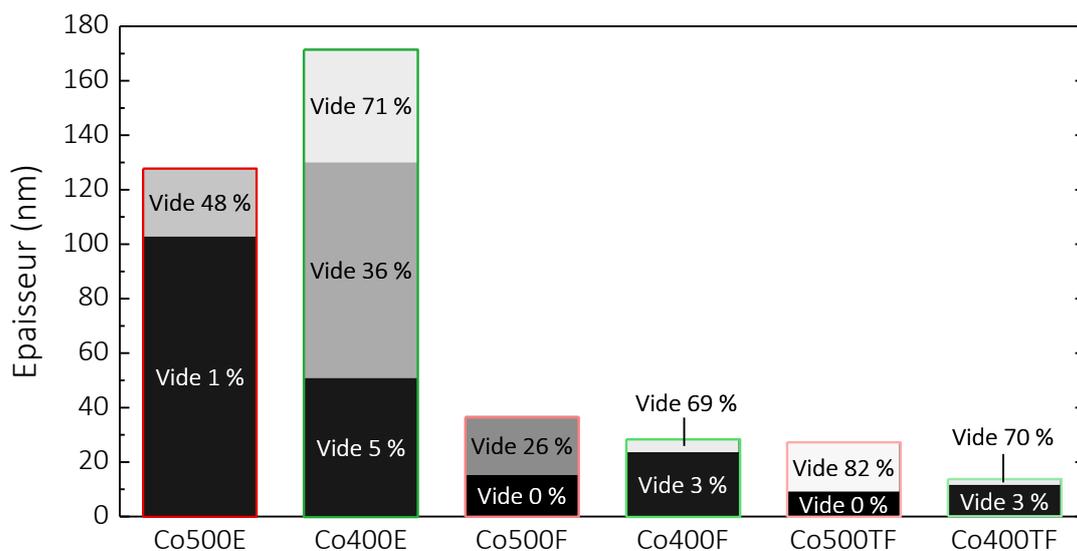


Figure IV-18 : Modèle multicouche établi d'après l'ajustement des mesures d'ellipsométrie des échantillons de Co₃O₄ déposés sur substrat de SiO₂ fondue.

L'épaisseur totale de Co400E est de 172 nm, elle est donc environ 19% supérieure à celle de Co400E déposé sur Si. Quel que soit le substrat, la couche la plus enterrée est de 50 nm environ et présente des taux très faibles de porosité ; cette couche est surmontée d'une couche plus poreuse. Sur SiO₂, cette couche est cependant quasiment deux fois plus épaisse que sur substrat de Si, et son taux de porosité est également plus élevé : 36 % vs 19 %. Les couches supérieures des deux échantillons sont à nouveau similaires en épaisseur et taux de porosité. En fonction du substrat, c'est donc la seconde couche qui diffère, le reste de l'architecture étant relativement similaire. Cependant, la très forte proportion de vide à la surface des échantillons déposés à 400 °C suggère qu'il s'agit de surfaces très rugueuses. Cela rend la détermination de l'épaisseur de cette couche superficielle plus complexe, du fait de l'absence d'interface nette couche/air.

Pour les échantillons fins, l'épaisseur de Co500F est identique quel que soit le substrat, alors que pour Co400F l'épaisseur est un peu plus faible sur SiO₂. L'évolution des épaisseurs des échantillons fins en fonction du substrat est donc identique à celle des échantillons épais. En ce qui concerne l'architecture, sur le substrat de SiO₂ les deux échantillons fins présentent des couches denses enterrées plus épaisses que celle de leur équivalent sur Si. Par conséquent, l'épaisseur de la couche supérieure poreuse est proportionnellement plus faible, surtout pour Co500F. La rugosité importante et progressive de Co400E explique pourquoi ce film réfléchit moins que Co500E, comme montré dans la Figure IV-16.

Enfin, la Figure IV-18 montre les architectures des échantillons très fins déposés sur SiO₂. La diminution de la durée de dépôt conduit à une épaisseur totale de 27 et 14 nm pour Co500TF et Co400TF. Les architectures sont relativement similaires à celles des échantillons fins Co500F et Co400F.

La comparaison globale de ces résultats montre des structures relativement cohérentes entre les différents substrats. Il est intéressant de noter qu'à 400 °C, l'épaisseur varie beaucoup plus en fonction des paramètres de dépôt qu'à 500 °C.

Pour les échantillons épais, le modèle utilisé montre que Co400E est le plus poreux, tandis que pour les échantillons très fins, c'est Co500TF qui semble le moins dense. Cette inversion de la tendance est cohérente avec les intensités des coefficients d'absorption des spectres UV-vis-NIR, Figure IV-13.

Conclusions partielles : Spectroscopie et DRX

Les films d'oxyde de cobalt semblent tous composés de spinelle Co₃O₄ uniquement, selon la DRX, les spectres IRTF et les spectres Raman, dans la limite de détection de chaque analyse. Un changement de texture entre les deux échantillons épais est révélé par DRX, tandis que les cristallites des échantillons fins et très fins ne semblent pas présenter d'orientation particulière.

Les spectres des coefficients d'absorption des échantillons épais et fins montrent six transitions entre 0,6 et 5 eV, parmi lesquelles se trouve le band-gap. L'intensité de ces spectres pourrait être impactée par la variation de porosité des films.

Les spectres IRTF semblent montrer une augmentation de la densité avec l'augmentation de Td en ce qui concerne les échantillons épais. Les échantillons fins suivraient la tendance inverse,

à savoir une diminution de la densité avec l'augmentation de T_d . Les modèles établis d'après les mesures d'ellipsométrie sont en accord avec ces deux observations. Enfin, la morphologie des films pourrait aussi expliquer les variations de réflectance diffuse et totale.

IV.2.2 Morphologie

IV.2.2.1 MEB-FEG

La Figure IV-19 montre les images MEB-FEG des échantillons de Co_3O_4 à plusieurs échelles et selon plusieurs vues. Les échantillons épais déposés à 400 et 500 °C présentent des morphologies très différentes. Co500E (Figure IV-19a-c) présente une structure organisée en grains larges et denses, de 170 nm environ, qui présentent de nombreux angles droits semblant pointer vers le haut. La Figure IV-19a, où le grandissement est le moins élevé, montre que la structure n'est pas homogène sur tout l'échantillon, quatre zones étant beaucoup moins concentrées en structures anguleuses et apparaissant plus foncées. De plus, les grains semblent être les parties émergées de pavés dans la grande longueur et dirigés aléatoirement à l'échelle de la Figure IV-19a. A 400 °C (Figure IV-19d-f), l'échantillon présente une structure colonnaire, comme le montre particulièrement la Figure IV-19f. Les grains sont nettement plus petits qu'à 500 °C, seulement 50 nm environ, et ne sont pas connectés, laissant place à une porosité inter-colonnaire. La structure est cette fois homogène à l'échelle de la Figure IV-19d.

Les morphologies de Co500E et Co400E sont en accord avec les résultats ellipsométriques, qui montrent une couche enterrée de forte densité surmontée d'une couche superficielle de forte rugosité, pour le premier, et un gradient de densité cohérent avec la structure colonnaire du second. Les analyses ellipsométriques montrent également la diminution de la porosité avec l'augmentation de T_d , tout comme les spectres d'absorbance IRTF, les résultats de microsonde de Castaing et potentiellement les spectres UV-vis-NIR. Enfin, l'intensité du spectre de réflectance diffuse (spectroscopie UV-vis-NIR) augmente en-dessous de 300 nm et uniquement dans le cas de Co500E. Ce phénomène de diffusion pourrait être dû à la taille des grains de ce film, qui sont du même ordre de grandeur que 300 nm.

Avec la diminution de l'épaisseur, pour les deux T_d , la taille des grains diminue. A 500 °C, les grains sont visiblement homogènes à l'échelle de la Figure IV-19g. Mais à plus grande échelle, Figure IV-19h, des grains plus petits sont visibles entre les grains principaux, dont l'extrémité émergée n'est plus anguleuse et semble même arrondie d'après la Figure IV-19j. A 400 °C, les grains sont encore plus petits, de même que les grains de Co400E sont plus petits que ceux de Co500E. Ces grains ne sont pas répartis uniformément, comme le montre la Figure IV-19j,k et certaines zones sont plus foncées que les autres. Le film est visiblement plus fin et moins poreux qu'à 500 °C, ce qui est cohérent avec les modèles d'ellipsométrie.

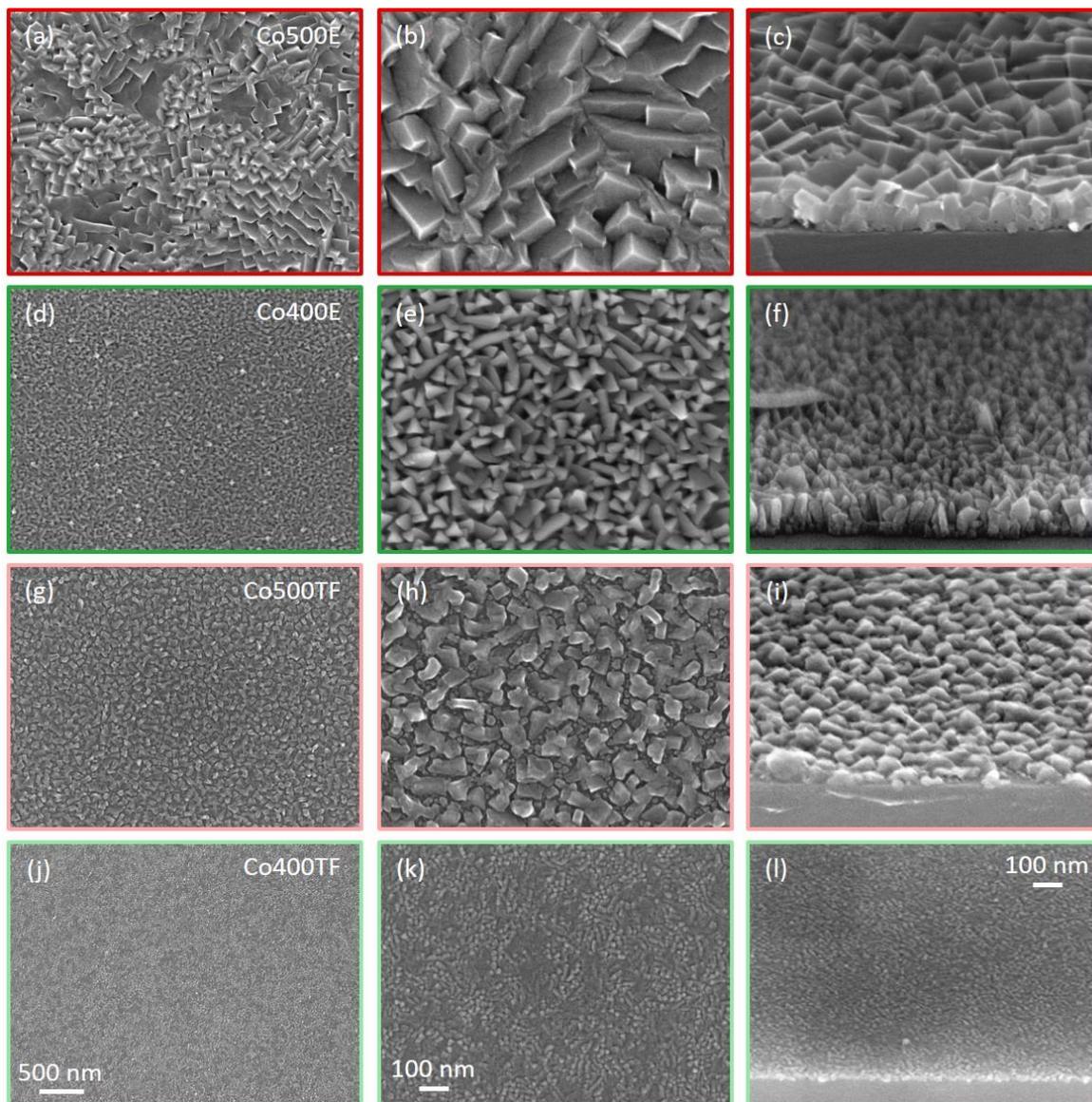


Figure IV-19 : Images MEB-FEG des échantillons de Co_3O_4 a-c) Echantillon épais Co500E, d-f) Echantillon épais Co400E, g-i) Echantillon très fin Co500TF, j-l) Echantillon très fin Co400TF. Première colonne : vue de surface, grandissement initial $\times 30000$; colonne centrale : vue de surface, grandissement initial $\times 30000$; colonne de droite : sections transverses inclinées de 25° , grandissement initial $\times 30000$.

Les résultats du traitement d'image réalisé avec le logiciel nanoTOPO_SEMTM sont présentés dans les Figure IV-20 à Figure IV-22. Les analyses ont été réalisées sur des clichés du même grandissement que ceux de la colonne de gauche de la Figure IV-19, après avoir harmonisé les niveaux de gris, c'est-à-dire en élargissant la gamme pour que le pixel le plus clair soit blanc et le pixel le plus foncé, noir. La Figure IV-20 montre les distances de corrélation et les périodicités spatiales des échantillons. Ces deux données peuvent être reliées à la taille des grains.

La distance de corrélation (à gauche) révèle les distances de même niveau de gris des images MEB-FEG. A épaisseur similaire, elle augmente avec Td , et à Td identique, elle augmente avec l'épaisseur. Cela correspond à ce qui a été observé sur les images MEB-FEG. Par ailleurs, la

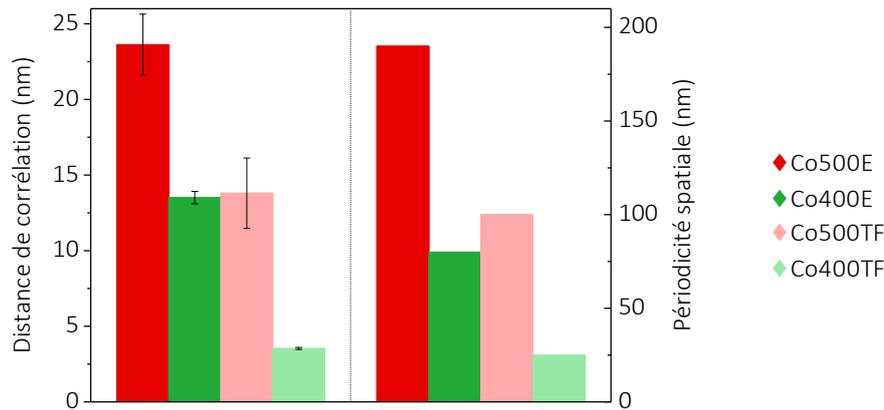


Figure IV-20 : Distance de corrélation (à gauche) et périodicité spatiale (à droite) des échantillons épais Co400E et Co500E et des échantillons très fins Co400TF et Co500TF, calculés par nanoTOPO_SEM™.

distance de corrélation de Co500TF est quasiment la même que celle de Co400E, alors que les grains de Co500F semblent un peu plus gros que ceux de Co400E, ce qui peut s'expliquer par le fait que la distance de corrélation est plus sensible aux grains les plus petits, qui sont donc manifestement de taille similaire pour ces deux échantillons. L'évolution de la périodicité spatiale (à droite) suit la même tendance que celle de la distance de corrélation, elle augmente avec Td et avec l'épaisseur. Cependant, les écarts sont plus marqués avec cet indicateur, qui correspond à la taille des grains ou groupes de grains constituant le motif qui se répète dans l'image. La taille du motif dépend de la taille des grains les plus gros et de la diversité de tailles des grains. Ainsi, entre Co400E et Co500TF, bien que les grains les plus petits soient de taille similaire, comme l'a montré la distance de corrélation, Co500TF par rapport à Co400E présente une plus grande diversité de taille de grains et/ou ses grains les plus gros le sont davantage que ceux de Co400TF. Le même raisonnement s'applique à Co500E qui présente, de loin, la plus grande périodicité spatiale. A l'inverse, les grains de Co400TF sont les plus petits et les plus similaires en taille des 4 échantillons.

La Figure IV-21 montre les variations de coefficients d'acuité et de coefficients d'asymétrie entre les différents échantillons, tous deux reliés à la porosité. Les coefficients d'acuité des deux

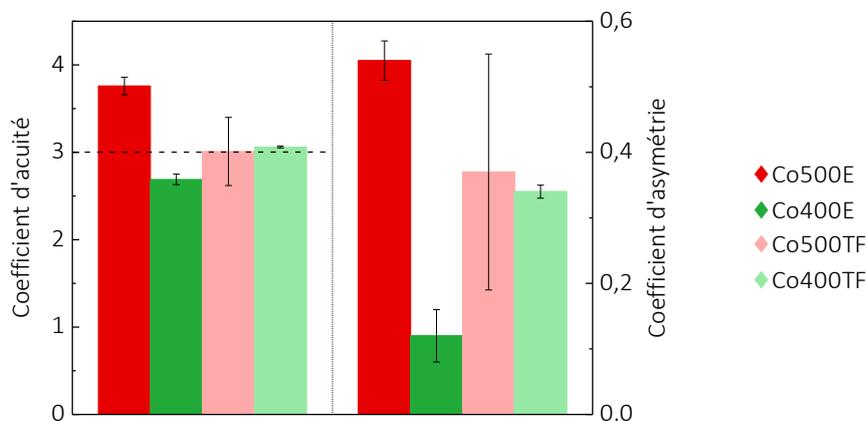


Figure IV-21 : Coefficient d'acuité (à gauche) et d'asymétrie (à droite) des échantillons épais Co400E et Co500E et des échantillons très fins Co400TF et Co500TF, calculés par nanoTOPO SEM™.

échantillons très fins sont très proches de trois, indiquant que l’histogramme des niveaux de gris de ces échantillons présente une répartition très proche d’une gaussienne. Avec l’augmentation de l’épaisseur, à basse Td ce coefficient devient < 3 , ce qui montre que l’histogramme est plus plat et donc que les pixels les plus clairs et les plus foncés ont une contribution relative plus importante. Cela correspond à l’augmentation de la rugosité, qui implique des zones plus profondes et plus foncées sur les images, et des sommets plus hauts (zones plus claires). En revanche, à haute Td , avec l’augmentation de l’épaisseur le coefficient d’acuité devient > 3 , ce qui traduit un histogramme plus pointu et donc une contribution plus importante des niveaux de gris moyen. D’après les images, cela pourrait être dû à la présence des larges structures de cet échantillon, qui offrent des surfaces peu inclinées, donc de niveaux de gris similaires. En effet, même si la rugosité augmente comme montré sur les images MEB-FEG de section transverse (Figure IV-19i vs c), l’espace entre les grains est assez large et accueille plus facilement les électrons pendant l’analyse MEB-FEG que l’échantillons colonnaires, Co400E par exemple. Pour le coefficient d’asymétrie, toutes les valeurs sont proches et > 0 , ce qui indique que la majorité des pixels est plus claire que les pixels médians, et que les variations entre les échantillons sont proches. La valeur la plus éloignée de zéro est celle de Co500E, ce qui s’explique, de la même façon que pour le coefficient d’acuité, par la présence de larges grains et l’absence d’interstices étroits entre les grains. Ensuite, les deux échantillons très fins présentent des valeurs plus proches de zéro et similaires entre elles, à relier avec la légère apparition de porosité entre les grains. Enfin, Co400E présente la valeur la plus proche de zéro, possiblement grâce à sa porosité inter-colonnaire.

Par ailleurs, les transformées de Fourier des histogrammes de niveaux de gris de Co500E et Co400TF présentent plusieurs maximums, c’est-à-dire plusieurs périodicités spatiales. Ces deux échantillons présentent une répartition et des orientations non homogènes des grains visibles sur les clichés MEB-FEG de faible résolution (Figure IV-19a et j).

La Figure IV-22a montre la transformée de Fourier de Co500E, avec les deux maximums pointés par les flèches. Les fréquences spatiales de 0,00167 et 0,00555 nm^{-1} correspondent à des périodicités spatiales de 600 et 180 nm, respectivement. La première distance correspond à

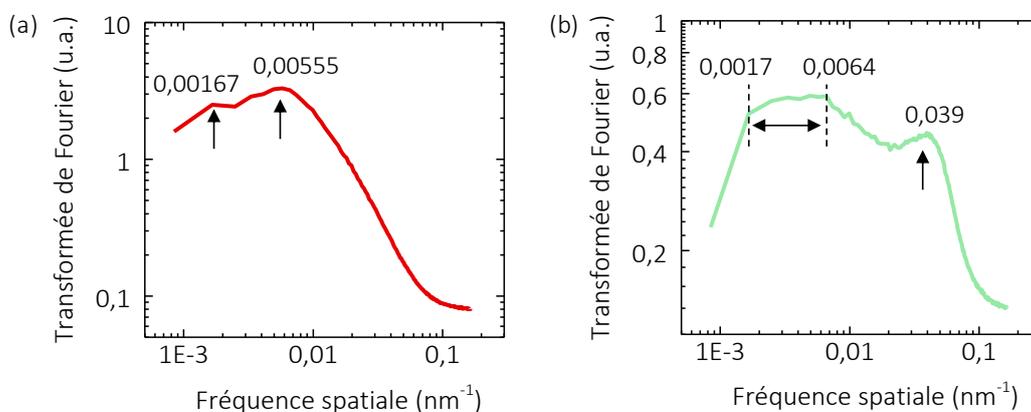


Figure IV-22 : Transformée de Fourier des niveaux de gris des images MEB-FEG d’après nanoTOPO_SEM™ : a) Co500E, b) Co400TF.

la taille moyenne des espaces ne présentant pas de sommets pointus et apparaissant plus sombres sur la cartographie MEB, Figure IV-19. La seconde distance, 180 nm, correspond à la périodicité dans les zones à forte densité de sommets ; c'est la valeur qui figure dans le comparatif entre les échantillons, Figure IV-20. Le même raisonnement s'applique à Co400F. En plus de la fréquence spatiale de $0,039 \text{ nm}^{-1}$, correspondant à une distance de 25 nm relative à la taille des grains, la transformée de Fourier met en évidence une deuxième zone de maximum, comprise entre $0,0017$ et $0,0064 \text{ nm}^{-1}$, soit 590 et 159 nm. Cette fourchette de distances correspond aux zones qui apparaissent plus foncées sur les images MEB-FEG de la Figure IV-19j, k.

IV.2.2.2 AFM

La Figure IV-23 montre les images AFM des échantillons de Co_3O_4 épais et fins, à différentes échelles. Les images AFM des échantillons épais déposés à 400 et 500 °C (Figure IV-23a-b et 24c-d) sont comparables aux images MEB-FEG de la Figure IV-19. Les tailles des grains sont similaires entre les images issues des deux techniques. De plus, pour Co500E, l'image à plus faible grandissement (Figure IV-23a) montre des zones plus foncées, sans grains visibles, correspondant à la répartition de grains montrée par les images MEB-FEG. D'après l'image à plus petite échelle, Figure IV-23b, les grains sont orientés vers la gauche, ce qui peut correspondre également aux clichés MEB-FEG. En revanche, la diversité d'orientation des grains n'est pas montrée par cette technique. Pour Co400E, Figure IV-23c-d la structure colonnaire est bien visible, en parfait accord avec les images MEB-FEG.

La Figure IV-23e-h montre les échantillons fins déposés à 500 °C et 400 °C. Les cartographies AFM (Figure IV-23e-f) montrent qu'à 500 °C la structure présente des grains en forme de pavés orientés aléatoirement. La structure de ce film fin présente des similarités avec celle de l'échantillon épais Co500E d'après les images MEB-FEG de ce dernier, mais les grains sont plus petits. En revanche, la morphologie du film fin Co500F, montrée par les cartographies AFM de la Figure IV-23e-f, est différente de celle du film très fin Co500TF, montrée par les images MEB-FEG de la Figure IV-19g-i. L'ellipsométrie a révélé que l'échantillon « très fin » déposé à 500 °C est quasiment aussi épais que l'échantillon « fin » mais plus poreux. La quantité de matière supplémentaire apportée pendant un temps de dépôt plus long aurait donc pour effet un changement de morphologie, qui évoluerait de celui montré par le MEB-FEG (très fin) à celui révélé par l'AFM, plus proche de la morphologie de l'échantillon épais.

Enfin, les cartographies AFM du film fin Co400F, Figure IV-23g-h, montrent une morphologie similaire à celle du film très fin Co400TF, d'après ses images MEB-FEG (Figure IV-19j-l). Les grains du film fin sont légèrement plus gros que ceux du film très fin. Les zones pauvres en grains sont visibles pour les deux épaisseurs et apparaissent plus foncées. A 400 °C, l'apport de matière entre Co400TF et Co400F augmenterait donc légèrement la taille des grains sans modifier leur géométrie.

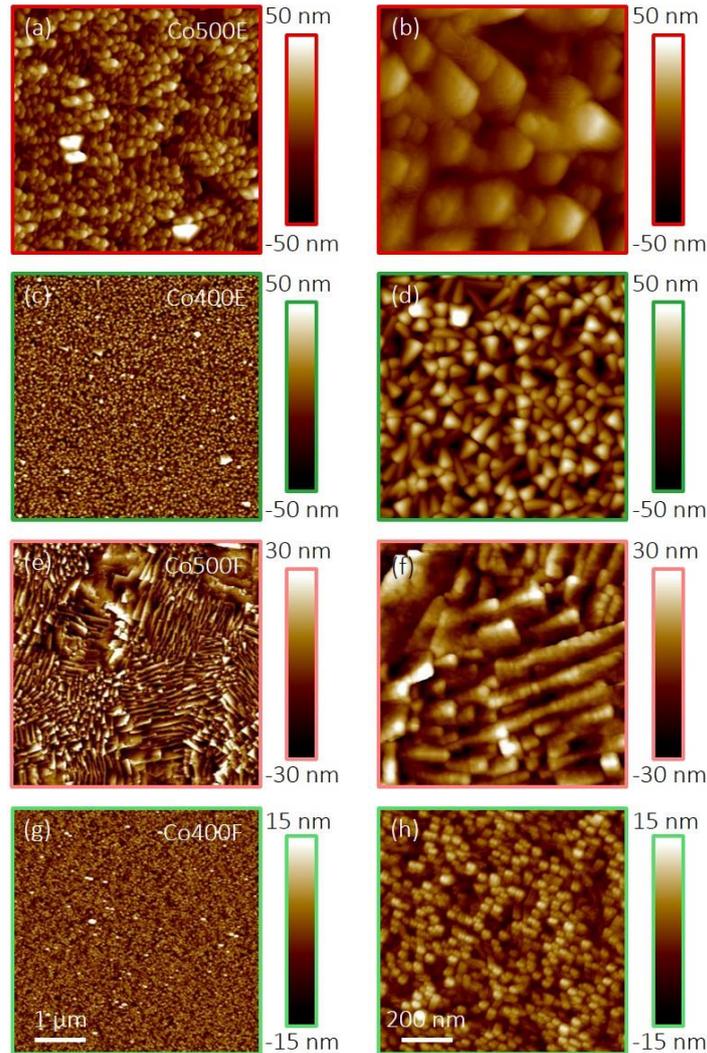


Figure IV-23 : Topographie AFM de la surface des échantillons de Co_3O_4 a-b) épais Co500E, c-d) épais Co400E, e-f) fin Co500F, g-h) fin Co400F. Chaque colonne présente des cartographies à la même échelle, $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ à gauche, $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ à droite.

La Figure IV-24 montre les rugosité R_a (écart moyen arithmétique) pour les 4 échantillons dont les cartographies de topographie sont présentées en Figure IV-23. Entre les deux échantillons épais, la rugosité de Co500E, avec ses larges grains denses, est plus faible que celle de l'échantillon colonnaire Co400E, qui présente la valeur la plus élevée des quatre échantillons. Avec la diminution de l'épaisseur, la rugosité de Co500F reste similaire à celle de son équivalent épais. Ce n'est pas le cas à $400 \text{ }^\circ\text{C}$, où la diminution de l'épaisseur s'accompagne d'une diminution importante de la rugosité. Enfin, entre les deux échantillons fins, c'est celui déposé à plus basse T_d qui présente la plus faible rugosité, ce qui est cohérent avec la plus forte densité que semblent lui attribuer les observations de la spectroscopie UV-vis-NIR, Figure IV-13b.

Ces résultats peuvent être comparés, pour les mêmes échantillons, aux épaisseurs des couches superficielles et plus poreuse du modèle d'ellipsométrie, Figure IV-17. Dans ces dernières, l'épaisseur de ces couches pour Co400E et Co400F sont respectivement les plus et moins importantes, tant en épaisseur qu'en pourcentage de vide. De plus, celles des échantillons

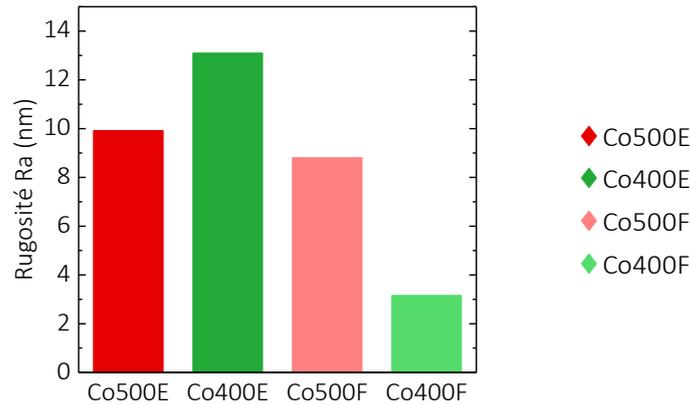


Figure IV-24 : Rugosité Ra des échantillons de Co_3O_4 , épais et fins, déterminée par AFM

déposés à 500 °C sont intermédiaires et sont plus similaires entre elles. Au-delà de ces observations comparatives, les valeurs d'épaisseur de la couche supérieure du modèle d'ellipsométrie sont nettement supérieures aux valeurs de rugosité déterminées par AFM, ce qui peut être imputé à la méthode d'analyse.

Conclusions partielles : morphologie

L'étude morphologique des échantillons épais par MEB-FEG a permis de confirmer la plus grande porosité de Co400E par rapport à Co500E, en montrant la structure colonnaire du premier et l'organisation en grains larges et denses du second. Les morphologies révélées expliquent la plus faible réflectivité de Co400E, d'une part, et la diffusion en-dessous de 300 nm de Co500E, d'autre part. Le traitement d'image par le logiciel nanoTOPO_SEMTM donne des résultats en accord avec cette évolution de la taille des grains.

Entre les échantillons très fins et les échantillons fins, l'augmentation du temps de dépôt à 500 °C semble densifier le film sans beaucoup augmenter l'épaisseur. La rugosité diminue donc. A 400 °C en revanche, l'augmentation de l'épaisseur est plus marquée quand le temps de dépôt augmente, et les grains grossissent sans que cela change leur géométrie.

IV.2.3 Propriétés électriques

IV.2.3.1 Echelle macroscopique

Les mesures des propriétés électriques à l'échelle macroscopique ont été réalisées par le Dr Nathalie Prud'homme, au laboratoire ICMMO, Paris-Sud, Orsay.

IV.2.3.1.1 Résistivité

La résistivité des échantillons de Co_3O_4 épais a pu être établie avec précision par des mesures en géométrie Van der Pauw avec des contacts ohmiques. La Figure IV-25 montre la représentation d'Arrhenius de la résistivité ρ des échantillons épais Co500E et Co400E en fonction de l'inverse de la température de mesure. Sur cette figure, les représentations ne sont pas linéaires, ce qui indique que l'activation de la conduction par l'énergie thermique ne se fait

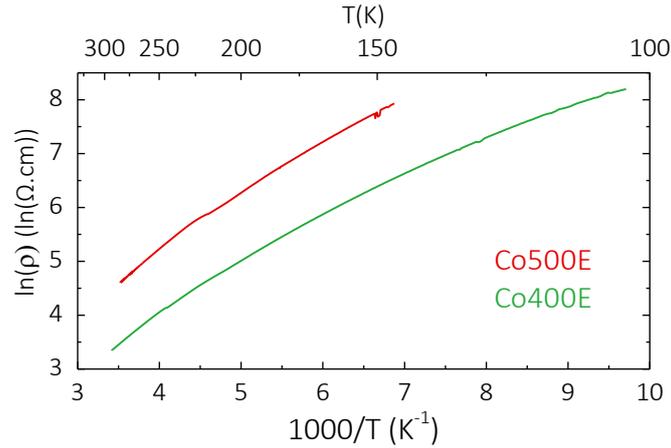


Figure IV-25 : Représentation de $\ln(\rho)$ en fonction de l'inverse de la température de mesure.

pas selon un mécanisme simple [244]. Toutefois, il s'agit ici clairement d'un comportement semi-conducteur [244].

Les résistivités à température ambiante sont :

- Co400E : $28,27 \pm 0,04 \text{ } \Omega.\text{cm}$,
- Co500E : $87,54 \pm 0,05 \text{ } \Omega.\text{cm}$.

Ces valeurs de résistivité sont cohérentes avec les valeurs de la littérature [147,151,152], exception faite des films élaborés par pyrolyse d'aérosol dont la résistivité est plus importante [148,150,260,261]. L'échantillon dense, Co500E, présente une résistivité supérieure à celle de l'échantillon colonnaire, Co400E, dans le cas de ces mesures de résistivité latérale. Klepper *et al.* ont montré que la résistivité de films de Co_3O_4 déposés par ALD était plus basse pour les échantillons présentant la plus forte rugosité, ce qu'ils associent à une plus grande quantité de joints de grains [152]. Ils en déduisent que la conduction se ferait préférentiellement par les joints de grains, ce qui expliquerait dans notre cas que la structure dense de Co500E, qui présenterait moins de joints de grains, soit plus résistive.

A contrario, selon les travaux de Cheng *et al.* sur les films de Co_3O_4 déposés par MOCVD [147], le mécanisme de conduction pourrait être décrit par le principe de saut à distance variable selon Mott [262], et qui s'exprime selon l'équation 23 :

$$\sigma = \sigma_0 e^{(-T_0/T)^{\frac{1}{n}}} \quad (23)$$

où σ est la conductivité, σ_0 est T_0 sont les paramètres de Mott, n est un entier compris entre 1 et 4 et dépend de la dimensionnalité de la conduction, de la structure de bande électronique près du niveau de Fermi et de l'interaction coulombienne entre les électrons [263]. L'équation 24 peut également s'écrire sous la forme :

$$\ln(\sigma) = \ln(\sigma_0) - \left(\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{1}{n}} \quad (24)$$

La Figure IV-26 montre les représentations de $\ln(\rho)$ en fonction de $T^{-1/n}$, avec $n=4$, indice avec lequel la courbe devient linéaire. Le fait d'obtenir une représentation linéaire avec $n=4$ suggère

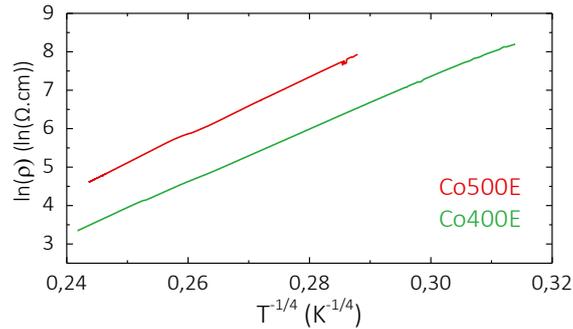


Figure IV-26 : Représentation de $\ln(\rho)$ en fonction de $T^{-1/4}$.

que la conduction des porteurs de charges suit un mécanisme de saut à distance variable dans les trois dimensions [263].

La résistivité des échantillons fins a également été mesurée. Le Tableau 17 récapitule pour l'ensemble des échantillons de Co_3O_4 déposés sur SiO_2 les valeurs de résistivité et leur marge

Tableau 17 : Valeurs de résistivité et leur marge d'erreur des échantillons de Co_3O_4 déposés sur SiO_2 , d'après les mesures 4-points en géométrie Van der Pauw (mesures latérales), ainsi que les épaisseurs des films.

Echantillon	Epaisseur des films	Résistivité	Erreur sur la résistivité
	nm	ohm.cm	ohm.cm
Co400E	172	28,27	0,04
Co400F	28	740	700
Co400TF	14	2100	2100
Co500E	128	87,54	0,05
Co500F	37	1400	900
Co500TF	27	560	600

d'erreur. Les épaisseurs des films déterminées par ellipsométrie sont rappelées.

Les mesures sur les échantillons fins (Co400F et Co500F) et très fins (Co400TF et Co500TF) montrent une très grande marge d'erreur, aussi importante que les valeurs de résistivité et beaucoup plus importante que pour les échantillons épais. Ces résultats semblent tout de même montrer l'augmentation de la résistivité entre les films épais et fins, pour les deux Td .

IV.2.3.1.2 Effet Hall

Le Tableau 18 répertorie pour les deux échantillons épais, Co400E et Co500E, les valeurs de résistivité (qui ont été présentées dans le paragraphe 2.3.1.1), ainsi que les valeurs des concentrations de porteurs de charge déterminées par effet Hall. La mobilité des porteurs de charge est calculée d'après leur concentration et la résistivité des films (d'après l'équation 9 qui figure dans le chapitre 2, section II.2.3.1.2). Ce tableau montre que l'augmentation de la résistivité avec l'augmentation de Td s'explique principalement par la diminution de la

Tableau 18 : Valeurs de résistivité (ρ), concentration ([porteurs]) et mobilité (μ) des porteurs de charges des échantillons épais déposés à 400 et 500 °C.

Echantillon	Co400E	Co500E
Epaisseur (nm)	130	140
ρ ($\Omega \cdot \text{cm}$)	$28,27 \pm 0,04$	$87,54 \pm 0,05$
[porteurs] (cm^{-3})	$(2 \pm 0,9) \cdot 10^{18}$	$(4,6 \pm 0,4) \cdot 10^{17}$
μ ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$)	0,16	0,11

concentration des porteurs de charges, qui passe de $2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ à 400 °C à $4,6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ à 500 °C, tandis que leur mobilité reste similaire, $0,16 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ à 400 °C contre $0,11 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ à 500 °C. Ces valeurs sont cohérentes avec les valeurs disponibles dans la littérature [147]. Ces mesures ont par ailleurs permis de confirmer le caractère semi-conducteur de type p de ces films de Co_3O_4 .

IV.2.3.2 Echelle nanométrique

Les mesures de C-AFM ont été réalisées par le Dr Christina Villeneuve au LAPLACE, Toulouse. Ces mesures sont réalisées dans la direction normale aux films : direction z. La Figure IV-27 montre les cartographies de topographie et de courant (colonne de gauche) réalisées en C-AFM, avec des tensions positives qui permettent d'obtenir les courants les plus significatifs pour le Co_3O_4 , en raison notamment de son caractère p démontré précédemment. Une explication de ce phénomène est présentée dans le chapitre 2, section II.2.3.2. Pour chaque échantillon, la cartographie de topographie est située au-dessus de celle de courant de la même zone, et les zones conductrices sont les plus claires. La colonne centrale montre les diagrammes d'occurrence, qui indiquent la fréquence des courants sur la cartographie. La colonne de droite montre les courbes de courant en fonction de la tension pour plusieurs points de la cartographie. La tension de mesure pour les cartographies et les diagrammes d'occurrence est de 5V, sauf pour Co500F qui présente des valeurs de courant plus basses, elle est alors de 8V.

Pour l'échantillon Co500E, la comparaison de la topographie, Figure IV-27a, et de la cartographie de courant, Figure IV-27b, montre que certains grains sont conducteurs et d'autres non. Le diagramme d'occurrence, Figure IV-27c, montre une distribution de courant large et continue, au-delà du pic des zones non conductrices à 0 nA, qui s'étend jusqu'à environ 200 nA pour une tension de 5V. La Figure IV-27d montre les courbes de courant en fonction de la tension. Les valeurs de courant sont quasiment linéaires et continues, d'un point de la cartographie à l'autre.

En ce qui concerne l'échantillon Co400E, la cartographie de courant (Figure IV-27f) est hétérogène et présente des zones qui sont clairement plus conductrices que les autres, en blanc (zone 2). Leur taille varie entre 60 et 200 nm, ce qui correspond à la superficie occupée par une à trois nanostructures colonnaires adjacentes. Le reste de la cartographie de courant est constitué de quelques zones peu conductrices de la dimension d'une colonne (zone 1), et d'un fond continu isolant, ce qui diffère donc sensiblement de la topographie (Figure IV-27e). Le diagramme d'occurrence (Figure IV-27g) montre que la zone 1 ne s'étend que de 10 à 20 nA environ, tandis que la zone 2 varie entre 50 et 200 nA environ. Les courbes de courant en

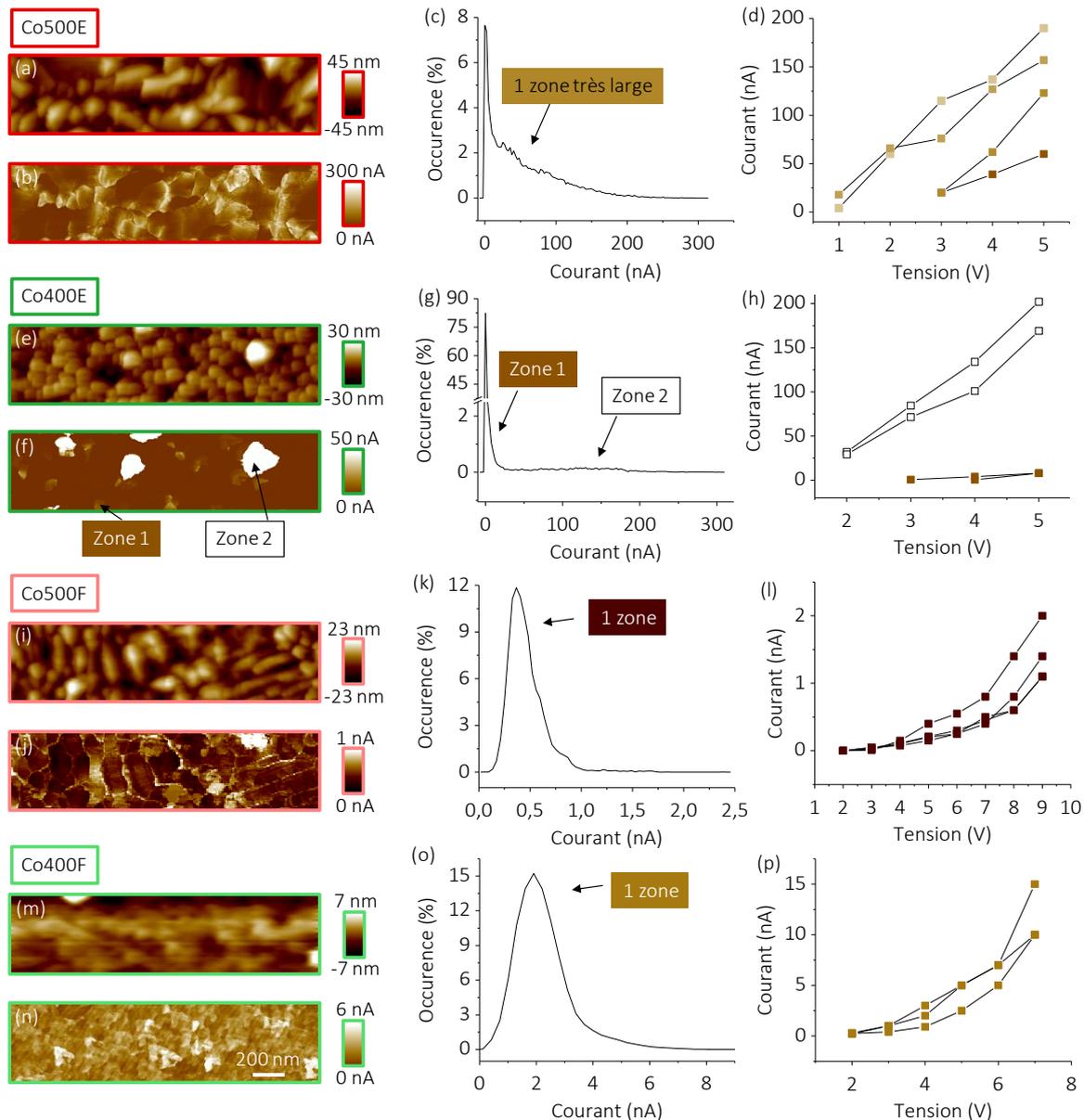


Figure IV-27 : Résultats Colonne de gauche : cartographies de topographie AFM (en haut) et de courant C-AFM des mêmes zones (en bas). Colonne centrale : diagrammes d'occurrence de courant. Colonne de droite : courbe de courant en fonction du potentiel. De haut en bas : a-d) Co500E, e-h) Co400E, i-l) Co500F, m-p) Co400F.

La tension de mesure pour les cartographies et les diagrammes d'occurrence est de 5V sauf pour Co500F qui présente des valeurs de courant plus basses, elle est alors de 8V.

fonction de la tension (Figure IV-27h), montrent les deux niveaux de courant qui caractérisent ces deux zones.

Pour les deux échantillons épais, la conduction se fait dans les grains, ce qui va à l'encontre de l'hypothèse de Klepper *et al.*, selon laquelle la conduction se fait par les joints de grains [152].

En revanche, pour l'échantillon Co500F, la cartographie de courant (Figure IV-27j) correspond à la topographie (Figure IV-27i), les zones les plus conductrices semblant être localisées sur certains grains et entre les grains. La Figure IV-27k montre que les zones conductrices présentent une distribution de courant centrée autour de 0,35 nA sous 8V, ce qui est également montré par les courbes de courant en fonction de la tension, Figure IV-27l.

L'échantillon Co400F présente une cartographie de courant (Figure IV-27n) qui rappelle elle aussi sa topographie (Figure IV-27m), surtout si l'on se réfère à la Figure IV-23h (réalisée par AFM classique), avec des zones de la taille d'une colonne entourée de sa porosité. La distribution de courant est centrée autour de 2 nA, comme le montre la Figure IV-27o, et s'étend légèrement au-delà, comme le montre également la Figure IV-27p. Enfin, la Figure IV-27 montre que pour ces deux échantillons fins, l'ensemble de la surface est conductrice, bien qu'ils présentent des niveaux de courant beaucoup plus faibles que les échantillons épais.

Le Tableau 19 répertorie les proportions de surfaces conductrices et les courants moyens des échantillons de Co_3O_4 . La surface de Co500E qui est structuré en grains larges et denses, et dont la cartographie de courant ne présente pas d'accident est presque entièrement conductrice (92%). En revanche, Co400E, qui est colonnaire et dont la cartographie de courant montre de grandes disparités, ne présente que 17% de zones conductrices. Ainsi, même si les valeurs de courant des diagrammes d'occurrence des deux échantillons épais Co500E et Co400E sont du même ordre de grandeur (Figure IV-27c et g), leur valeur de courant moyen de Co500E est 5 fois plus élevée que celle de Co400E, pour la même tension de mesure de 5V. Avec la diminution de l'épaisseur, quelle que soit Td , la totalité de la surface devient conductrice, mais le courant moyen de ces films fins est plus faible que celui des films épais. En raison des fortes différences d'épaisseur entre les films épais et les films fins, il n'est pas possible de comparer strictement les valeurs de courant entre ces deux catégories de films. Néanmoins, étant donné la forte diminution d'épaisseur, la diminution du courant mesuré signifie forcément une augmentation de la résistivité des films. Pour les films fins, le courant moyen est plus faible

Tableau 19 : Courant moyen C-AFM des échantillons de Co_3O_4 sous tension positive.

Echantillon	Proportion de surface conductrice %	Courant moyen nA	Tension de mesure V	Epaisseur des films nm
Co500E	92	47,5	5	130
Co400E	17	9,7	5	145
Co500F	100	0,48	8	37
Co400F	100	2,2	5	33

pour Co500F que pour Co400F, d'autant plus que la tension de mesure du premier est supérieure à celle du second.

Conclusions partielles : propriétés électriques

L'ensemble des résultats des mesures de propriétés électriques et électroniques est résumé dans le Tableau 20.

Tableau 20 : Récapitulatif des résultats à l'échelle macroscopique et nanoscopique.

Echantillon	Echelle macroscopique			Caractère	Echelle nanométrique	
	Résistivité	Concentration de porteurs de charge	Mobilité des porteurs de charge		Proportion de zones conductrices	Courant moyen (tension de mesure)
	ohm.cm	cm ⁻³	cm ² V ⁻¹ s ⁻¹			
Co400E	28,27 ± 0,04	(2 ± 0,9).10 ¹⁸	0,16	p	17	9,7 nA (5 V)
Co400F	740 ± 700	-	-	-	100	2,2 nA (5 V)
Co400TF	2100 ± 2100	-	-	-	-	-
Co500E	87,54 ± 0,05	(4,6 ± 0,4).10 ¹⁷	0,11	p	92	47,5 (5 V)
Co500F	1400 ± 900	-	-	-	100	0,48 (8V)
Co500TF	560 ± 600	-	-	-	-	-

Les mesures macroscopiques latérales ont permis de confirmer les caractère p des films épais, et de montrer la plus faible concentration de porteurs de charge à 500 °C, alors que les mobilités sont similaires.

De plus, d'après les mesures macroscopiques, la résistivité latérale est plus faible à basse Td et elle augmente quand l'épaisseur des échantillons diminue. D'après les mesures à l'échelle nanométrique, le courant moyen traversant la couche ainsi que la proportion de zones conductrices sont plus élevés à haute Td. De plus, avec la diminution de l'épaisseur, la résistivité augmente mais devient homogène sur toute la surface sondée. Ces résultats combinés peuvent être interprétés selon un modèle présenté dans les schémas de la Figure IV-28.

Co400E, à gauche, présenterait une couche isolante (en gris clair sur le schéma et en accord avec le cliché MEB-FEG au-dessus) et non continue. Ainsi, le courant pourrait passer latéralement, mais dans la direction transverse, il serait limité par la faible proportion de zones conductrices de la fine couche à l'interface du substrat et de la couche de surface. Des chemins de conduction existeraient néanmoins grâce à la présence des quelques grains moyennement conducteurs situés entre les grains isolants. Avec la diminution de l'épaisseur et de la quantité de matière, la proportion de ces grains moyennement conducteurs entre les grains isolants serait plus faible, diminuant ainsi les chemins de conduction.

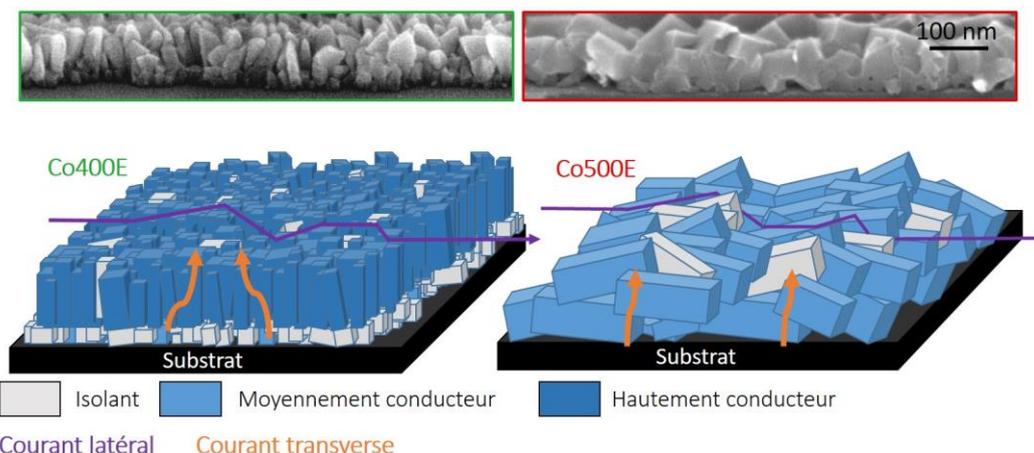


Figure IV-28 : Schémas du modèle des conceptions latérales et transverses des films Co400E et Co500E avec les clichés MEB-FEG correspondants.

En ce qui concerne l'échantillon Co500E, à droite, les grains seraient orientés parallèlement au substrat, comme sur le schéma et en accord avec le cliché MEB-FEG. Ainsi, c'est dans le sens latéral que les électrons circuleraient le moins facilement. Avec la diminution de l'épaisseur, la proportion de grains isolant pourrait augmenter. Il est également possible qu'une plus forte proportion de joints de grain soit responsable de la baisse de la conductivité avec la diminution de l'épaisseur.

IV.2.4 Propriétés photocatalytiques

La Figure IV-29 montre les résultats de photogénération d' H_2 cumulée sur 66 h par les échantillons épais de Co_3O_4 , Co400E et Co500E, comparées à celle du film de TiO_2 le moins actif, *i.e.* Ti325. La production moyenne d' H_2 de Co400E, et Co500E est respectivement de 0,01 et 0,005 $mmol.m^{-2}.h^{-1}$. Cela correspond à 7 et 14 fois moins que celle de Ti325. La différence de production entre les deux échantillons est très faible. Par ailleurs, il semble peu probable que la quantité d' H_2 présente dans le réacteur diminue au cours du temps, comme semble le montrer le dernier point de Co500. Les fluctuations au cours du temps peuvent donc être attribuées à un biais expérimental et/ou à l'incertitude sur la mesure, de même que la très faible différence de production entre les deux échantillons. La production est donc quasiment

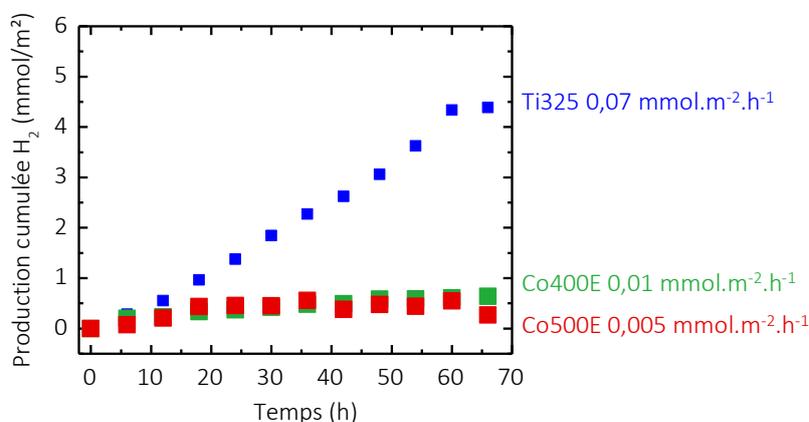


Figure IV-29 : Production cumulée d' H_2 photocatalysé par Co500E, Co400E et Ti325 sous illumination UV-visible.

nulle et similaire pour les deux films de Co_3O_4 épais, ce qui correspond à ce qui est attendu. En effet, la structure de bande de ce matériau seul n'est à priori pas favorable à la dissociation photocatalytique de l'eau, puisque le potentiel de la BC du Co_3O_4 est plus bas que le potentiel de réduction des protons [129]. Gasparotto *et al.* obtiennent une production moyenne d' H_2 d'environ $25 \text{ mmol.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ photocatalysée par leur film de Co_3O_4 déposé par PECVD, mais elle est due à la réduction de l'agent sacrificiel [143]. Ces résultats serviront de base de discussion pour l'étude de la production d' H_2 photocatalysée par les hétérojonctions, dans le chapitre 5.

IV.3 Conclusions du chapitre

Dans ce chapitre, les films de Co_3O_4 ont été étudiés en tant que monocouches, en vue de l'élaboration et de la compréhension de l'hétérojonction $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$. Ils sont déposés à deux Td , 400 et 500 °C. Pour chaque Td , trois épaisseurs sont étudiées, qui sont 172 nm, 28 nm et 14 nm pour 400 °C, et 128 nm, 37 nm et 27 nm pour 500 °C (épaisseurs sur substrat de silice fondue). Les films dont l'épaisseur est supérieure à 100 nm sont désignés comme épais (E), les films suivants sont désignés comme fin (F) et très fin (TF). Entre les deux Td , les films F et TF n'ont pas la même épaisseur, ce qui n'empêche pas d'étudier la diminution de l'épaisseur à une Td donnée. Tous les échantillons présentent la phase cristalline Co_3O_4 spinelle uniquement, d'après la DRX, le FTIR et le Raman, dans la limite de détection de ces mesures. Les analyses de microsonde de Castaing montrent que le rapport Co/O est très proche de la valeur théorique de 0,75 du Co_3O_4 stœchiométrique pour les deux échantillons épais. Les analyses XPS montrent que, pour les échantillons épais, seule une pollution d'extrême surface en carbone existe. Un profil en profondeur sur Co500E, l'échantillon le plus dense, montre que le C est situé uniquement en surface, sur environ 1 nm de profondeur. Les analyses de microsonde de Castaing ont permis par ailleurs de modéliser la couche de Co_3O_4 surmontée d'une fine couche de C, en accord avec l'épaisseur évaluée par XPS. Par ailleurs le même modèle a été utilisé sur Co400E, avec une épaisseur similaire de carbone en surface. Ce carbone peut être celui de molécules organiques issues de résidus de la réaction et qui se déposent sur l'échantillon, dans le réacteur, une fois le dépôt terminé, mais il peut également être celui des molécules ambiantes qui s'adsorbent à la surface quand l'échantillon est exposé à l'air.

Les images MEB-FEG montrent que Co400E est colonnaire et poreux, avec des grains d'environ 50 nm, alors que Co500E est structuré en grains denses et beaucoup plus larges : 160 nm environ. En diminuant l'épaisseur, l'AFM montre que Co500F présente également de larges grains denses, et Co400F de petits grains entourés de porosité. Quand on diminue encore l'épaisseur (échantillons très fins), à 500 °C la morphologie change, les grains sont disjoints et plus petits, par conséquent la porosité augmente. A 400 °C en revanche, la morphologie ne change que par la taille des grains et non par leur géométrie. Parmi les deux échantillons très fins, Co400TF l'est davantage que Co500TF. Les résultats MEB-FEG et AFM sont cohérents avec les modèles construits à partir des mesures d'ellipsométrie, notamment en terme de couche de rugosité. Par ailleurs, l'augmentation de la porosité entre Co500E et Co400E est également visible sur les spectres IRTF, et pourrait également impacter les spectres des coefficients d'absorption UV-vis-NIR de ces échantillons.

Les spectres de spectroscopie UV-vis-NIR montrent que les échantillons épais et fins déposés à 400 et 500 °C présentent les transitions caractéristiques du Co_3O_4 . Un traitement de Tauc a été appliqué afin de mettre en évidence le seuil d'absorption optique des trois transitions directes qui peuvent correspondre au band-gap, étant donné qu'il n'y a pas de consensus dans la littérature. La spectroscopie UV-vis-NIR a également mis en évidence la plus faible réflectance de Co400E par rapport à Co500E, qui peut s'expliquer par le gradient de porosité du premier, lié à sa structure colonnaire poreuse, alors que la structure dense et peu poreuse du second est adaptée pour une plus forte réflexion de la lumière.

L'étude macroscopique des propriétés électriques a confirmé le caractère p de Co500E et Co400E. La quantité de porteurs de charge est plus faible pour Co500E, ce qui explique en partie qu'il soit plus résistif que Co400E. D'après les mesures à l'échelle nanométrique dans le sens transverse à l'échantillon, c'est Co400E qui est le plus résistif. Afin d'expliquer ce phénomène, un modèle est proposé, qui montre que dans Co400E, les grains isolants seraient organisés en une première couche proche du substrat dont une grande partie des grains serait isolants, ce qui gênerait le passage des électrons dans la direction transverse uniquement. A plus faible épaisseur, il pourrait y avoir proportionnellement plus de grains isolants et moins de chemins de conduction, ce qui expliquerait la diminution du courant dans les deux directions. Le modèle proposé pour Co500E est construit selon une répartition différente contenant une seule couche de grains en majorité conducteurs, qui tient compte de la différence de morphologie observée en MEB-FEG, et qui explique la plus grande proportion de zones conductrices de cet échantillon.

Enfin, les taux de photogénération d' H_2 de Co400E et Co500E sont nuls ou quasiment nuls, comme attendu d'après la structure de bande du Co_3O_4 . L'intérêt consiste maintenant à comparer la production des monocouches de Co_3O_4 et de TiO_2 avec celle des bicouches $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$, ce qui est présenté dans le chapitre suivant.

V. Chapitre 5 – Hétérojonctions $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$

Ce chapitre concerne les hétérojonctions $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$. Différentes architectures sont réalisées, en retenant deux Td pour le TiO_2 , 325 et 450 °C, qui correspondent aux deux morphologies distinctes obtenues (dense et colonnaire respectivement) et en faisant varier Td (400 et 500 °C) et l'épaisseur du Co_3O_4 , en se fondant sur les résultats obtenus sur les différentes monocouches de Co_3O_4 , rapportés au chapitre 4. Les hétérojonctions sont caractérisées par les mêmes techniques employées pour les monocouches, afin de déterminer l'impact de la formation de la bicouche sur les propriétés de chaque composante. Les propriétés photocatalytiques sont évaluées en vue de la création de dispositifs SWS, et un modèle est proposé pour expliquer les résultats.

V.1 Architecture des hétérojonctions

Parmi toutes les combinaisons possibles de TiO_2 et de Co_3O_4 pour la réalisation d'hétérojonctions, le Ti450 ayant montré la meilleure activité photocatalytique, il est sélectionné comme couche de base à l'étude de l'activité photocatalytique des hétérojonctions en fonction des Td de dépôt du Co_3O_4 (400 °C et 500 °C) et de leur épaisseur. D'autre part, Ti325 a montré les meilleurs résultats en électro-photocatalyse, et une première architecture construite avec du Co_3O_4 épais a été également réalisée. Les architectures sélectionnées sont présentées dans la Figure I-3. Les couches de TiO_2 de même épaisseur (~350 nm) et de morphologies dense et colonnaire correspondent respectivement aux échantillons Ti325 et Ti450. Ils ont été présentés dans le chapitre 3.

La Figure V-2 détaille les films de Co_3O_4 (monocouches et bicouches) qui ont été déposés dans les mêmes périodes. En même temps que les dépôts de monocouches de Co_3O_4 épais Co500E et Co400E (période 1), des tests préliminaires ont été réalisés et ont montré la possibilité d'obtenir la morphologie colonnaire du Co_3O_4 , que ce soit sur TiO_2 dense ou TiO_2 colonnaire, comme le montrent les clichés MEB-FEG de la Figure V-2. Cependant, la campagne de dépôts des hétérojonctions de l'étude présentée dans ce chapitre a été réalisée plus tard, dans la période

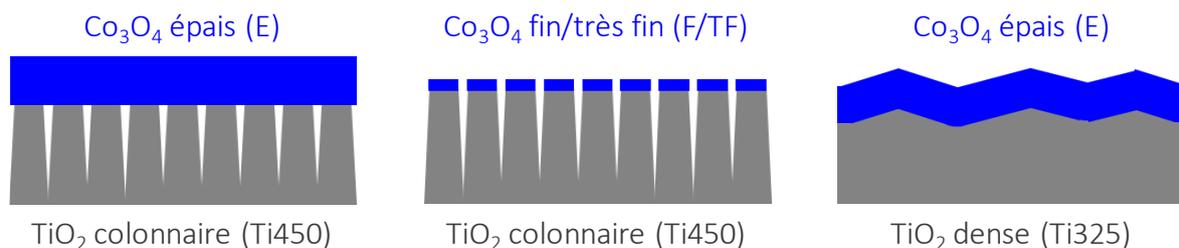


Figure V-1 : Trois architectures proposées dans ce chapitre.

2. Il sera présenté dans la suite que la morphologie du Co_3O_4 épais déposé à 400 °C pendant la seconde période n'est plus colonnaire mais dense, comme ce qui était observé à 500 °C mais avec des grains plus petits, tandis que les nouveaux dépôts à 500 °C donnent lieu à des couches

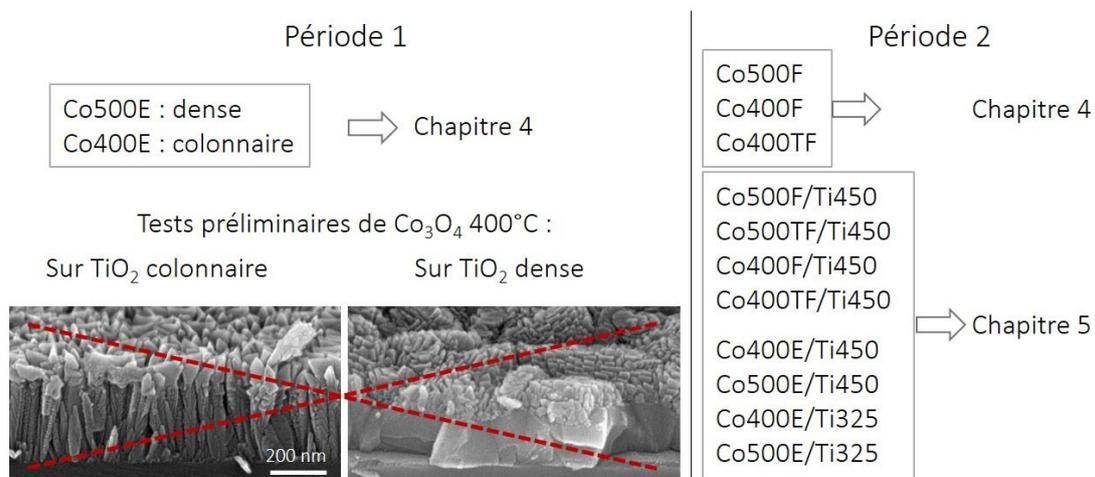


Figure V-2 : Liste des films de Co_3O_4 déposés dans les deux périodes, en monocouche ou dans les bicouches. Dans la période 1, le Co_3O_4 déposé à 400 °C en couche épaisse est colonnaire, il ne l'est plus dans la période 2.

denses mais avec des grains plus gros que dans la première période. Il y a eu donc un léger glissement des conditions de dépôt qui peut être causé par une dérive en Td et/ou en pression et/ou en flux gazeux. Cependant, les échantillons de la période 1 Co400E et Co500E présentent des résistivités similaires, sont tous les deux des SC de type p, et montrent des transitions optiques identiques. Nous considérons donc que le glissement des conditions de dépôt n'a pas drastiquement changé ces propriétés.

Dans ce chapitre, les monocouches de TiO_2 sont représentées en gris et celles de Co_3O_4 en bleu cobalt. Le code couleur pour les dénominations des échantillons utilisé dans le chapitre 4 est transposé aux hétérojonctions, comme dans le Tableau 21 (vert pour 400 °C, rouge pour 500 °C, de plus en plus pâle avec la diminution de l'épaisseur). Les bicouches sont systématiquement comparées aux monocouches déposées aux mêmes Td . A noter que les couches fines et très fines de Co_3O_4 ont été déposées dans la seconde période, que ce soit en monocouches ou en hétérojonctions.

Tableau 21 : Récapitulatif des hétérojonctions du chapitre 5, avec les conditions de dépôt de chaque couche.

Dénomination	Couche de TiO_2		Couche de Co_3O_4			
	Td	Durée	Td	Concentration de la solution de précurseur	Durée	Epaisseur
	°C	min	°C	M	min	
Co400E/Ti450	450	31	400	0,02	16	Epais (E)
Co400F/Ti450	450	31	400	0,005	20	Fin (F)
Co400TF/Ti450	450	31	400	0,005	10	Très Fin (TF)
Co500E/Ti450	450	31	500	0,02	16	Epais (E)
Co500F/Ti450	450	31	500	0,005	20	Fin (F)
Co500TF/Ti450	450	31	500	0,005	10	Très Fin (TF)
Co400E/Ti325	325	125	400	0,02	16	Epais (E)
Co500E/Ti325	325	185	500	0,02	16	Epais (E)

Les échantillons sont sortis du réacteur après le dépôt du TiO_2 et avant le dépôt de Co_3O_4 , afin de réaliser quelques caractérisations complémentaires.

V.2 Caractérisation préalable des hétérojonctions

V.2.1 Phase cristalline et spectroscopie

V.2.1.1 Spectroscopie IRTF

V.2.1.1.1 Hétérojonctions sur TiO_2 colonnaire

La Figure V-3 montre les spectres IRTF des hétérojonctions à TiO_2 colonnaire et Co_3O_4 épais, déposé à 400 et 500 °C. Les spectres des monocouches de TiO_2 colonnaire et de Co_3O_4 correspondantes sont également montrés pour comparaison. Les spectres sont tous normalisés.

La Figure V-3a montre les spectres en incidence normale, pour ne mettre en évidence que les modes TO. Les spectres des deux hétérojonctions Co500E/Ti450 et Co400E/Ti450 sont similaires. Ils montrent la bande TO₃ de l'anatase à 437 cm⁻¹ [223], légèrement plus basse en nombre d'onde que le TiO₂ seul (440 cm⁻¹). Les spectres montrent également les vibrations TO₃ et TO₄ du Co₃O₄ à 557 et 658 cm⁻¹, respectivement [198,249], des positions encore une fois similaires à celles des spectres des monocouches de Co₃O₄. Il n'y a pas d'autre pic visible. Les hétérojonctions sont donc bien constituées de Co₃O₄ sur anatase. A noter que le très large épaulement vers 520 cm⁻¹ de l'anatase disparaît sur les spectres des hétérojonctions. Cet épaulement est attribué par Ocaña *et al.* à la présence d'espace entre les cristallites [224], ce qui est cohérent avec la structure colonnaire. La perte de cette contribution dans le cas des hétérojonctions peut s'expliquer par la présence du Co₃O₄ comblant le vide inter-cristallites. Deux épaulements supplémentaires sont visibles vers 590 et 675 cm⁻¹ dans les spectres des deux hétérojonctions. Enfin, le rapport d'intensité des pics TO₃ Co₃O₄/anatase est légèrement plus important pour Co400E/Ti450 que pour Co500E/Ti450, ce qui suggère une quantité de Co₃O₄ proportionnellement plus importante pour cette bicouche.

La Figure V-3b montre les spectres des mêmes échantillons, mesurés en incidence oblique. Les angles d'incidence sont différents entre le TiO₂ et le Co₃O₄, car ils ont été optimisés pour chaque oxyde, comme décrit dans le chapitre 2 (section II.2.1.1). Ici encore, les spectres des deux hétérojonctions sont très similaires. En plus des pics TO déjà visibles en incidence normale, les spectres en incidence oblique montrent la LO₃ de l'anatase à 840 cm⁻¹, [223,225] ainsi que les LO₃ et LO₄ du Co₃O₄ à 604 et 688 cm⁻¹ [199]. Les intensités ne sont pas comparables, car les angles d'incidence ne sont pas strictement les mêmes. Aucun pic supplémentaire n'est détecté. Les épaulements vers 590 et 675 cm⁻¹ qui sont visibles sur les spectres en incidence normale sont également visibles sur les spectres en incidence oblique.

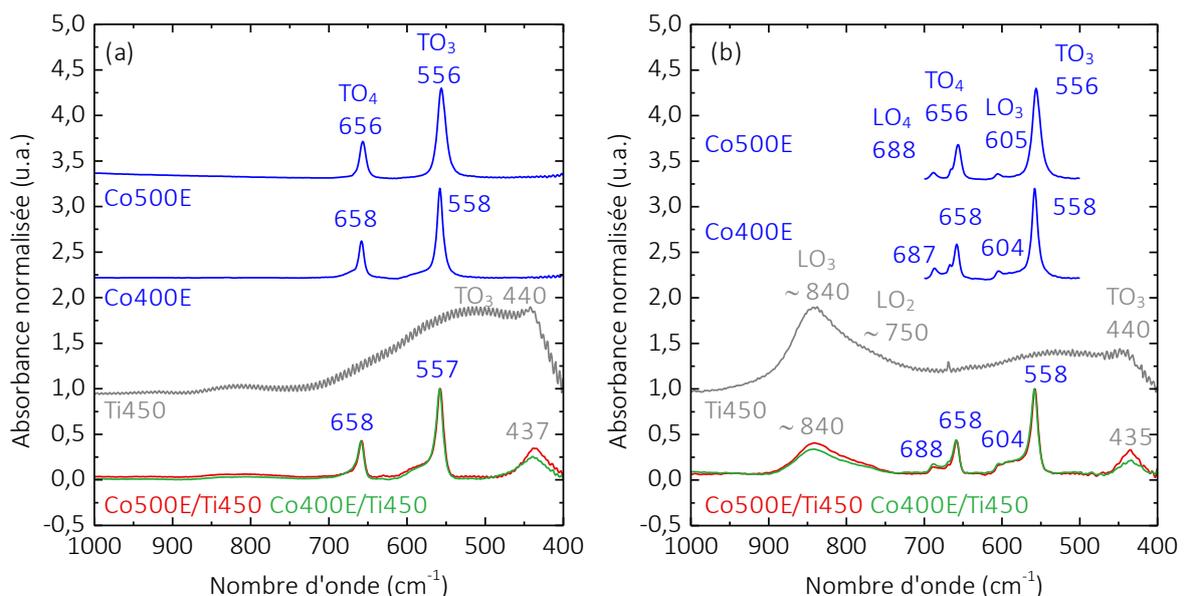


Figure V-3 : Spectres IRTF des hétérojonctions élaborées sur TiO₂ colonnaire avec du Co₃O₄ épais déposé à 400 et 500 °C, comparés aux spectres des monocouches correspondantes. a) Incidence normale, b) incidence oblique (Angle entre le faisceau et la normale aux échantillons : Co₃O₄ : 60°, TiO₂ : 70°, hétérojonctions : 60°). Tous les spectres sont normalisés par le pic le plus intense.

La Figure V-4 montre les spectres IRTF en incidence normale des hétérojonctions avec TiO_2 colonnaire et couche très fine de Co_3O_4 , déposé à 400 et 500 °C. Concernant le Co_3O_4 , seule la monocouche très fine déposée à 400 °C est disponible. Tous les spectres sont normalisés. Les pics du spectre du Co_3O_4 déposé en très fine épaisseur sont peu intenses, comme le montre le faible rapport signal/bruit de Co400TF. Dans les spectres des hétérojonctions, on retrouve cependant deux maximums vers 632 et 665 cm^{-1} . Le premier est une contribution du substrat, le second pourrait être le résultat de la superposition de la bande TO_4 du Co_3O_4 à 656 cm^{-1} et de l'épaule du TiO_2 . La bande TO_3 de l'anatase, située à 438 cm^{-1} est plus marquée pour Co500TF/CoTi450 que pour Co400TF/Ti450, montrant un minimum local vers 470 cm^{-1} plus prononcé, qui pourraient s'expliquer par une contribution proportionnellement moins importante du très large épaulement du TiO_2 entre 460 et 720 cm^{-1} . Cela signifierait donc que les espaces vides entre les cristallites de TiO_2 seraient moins comblés pour Co400TF/Ti450 que pour Co500TF/Ti450. Dans les deux cas, ces vides ne sont pas entièrement comblés,

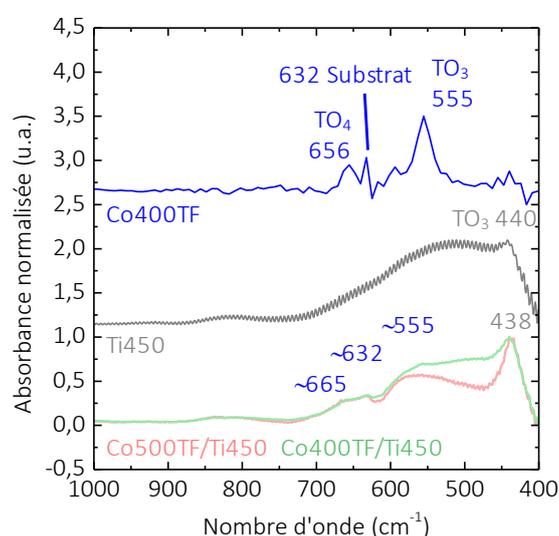


Figure V-4 : Spectres IRTF en incidence normale des hétérojonctions élaborées sur TiO_2 colonnaire avec du Co_3O_4 très fin déposé à 400 et 500 °C, comparés aux spectres de la monocouche de TiO_2 et de Co400TF. Tous les spectres sont normalisés par le pic le plus intense.

contrairement aux hétérojonctions à couche épaisse de Co_3O_4 (Figure V-3a).

V.2.1.1.2 Hétérojonctions sur TiO_2 dense

La Figure V-5 montre les spectres IRTF des hétérojonctions au TiO_2 dense avec des couches épaisses de Co_3O_4 , comparées aux monocouches de Co_3O_4 et TiO_2 correspondantes. Tous les spectres sont normalisés.

La Figure V-5a montre les spectres réalisés en incidence normale. Les spectres des hétérojonctions montrent la bande TO_3 de l'anatase à 438 cm^{-1} ainsi que les bandes TO_3 et TO_4 du Co_3O_4 à 557 et 658 cm^{-1} . Ces positions sont identiques entre les deux hétérojonctions et très proches voire identiques à celles des spectres des monocouches. Comme pour les hétérojonctions sur TiO_2 colonnaire, deux épaulements sont visibles vers 590 et 675 cm^{-1} . Enfin,

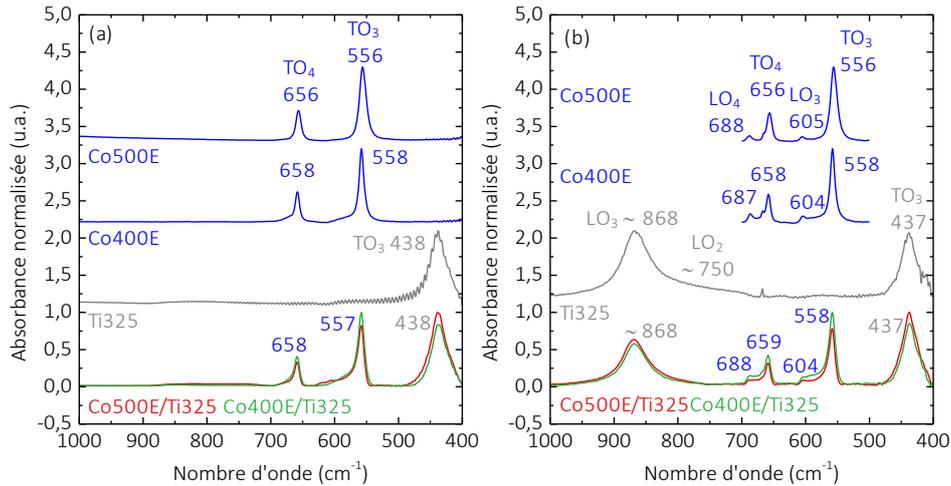


Figure V-5 : Spectres IRTF des hétérojonctions élaborées sur TiO₂ dense avec du Co₃O₄ épais déposé à 400 et 500 °C, comparés aux spectres des monocouches correspondantes. a) Incidence normale, b) incidence oblique (Angle entre le faisceau et la normale aux échantillons : Co₃O₄ : 60°, TiO₂ : 70°, hétérojonctions : 60°). Tous les spectres sont normalisés par le pic le plus intense.

le rapport d'intensités des TO₃ Co₃O₄/anatase est plus important pour Co400E/Ti325, ce qui suggère une plus grande quantité de Co₃O₄ dans cet échantillon.

La Figure V-5b montre les spectres réalisés en incidence oblique. En plus des bandes TO de l'anatase et du Co₃O₄, la LO₃ de l'anatase est visible vers 868 cm⁻¹ et les LO₃ et LO₄ du Co₃O₄ sont visibles à 604 et 688 cm⁻¹ respectivement, de même que les épaulements vers 590 et 675 cm⁻¹. La présence de la bande LO₂ de l'anatase vers 750 cm⁻¹ n'est pas manifeste ici.

En conclusion partielle des résultats IRTF, pour toutes les hétérojonctions, les deux oxydes Co₃O₄ et anatase ont pu être identifiés. Concernant les hétérojonctions à couche épaisse de Co₃O₄, cette dernière serait plus fine quand déposée à 500 °C, que ce soit sur TiO₂ dense ou TiO₂ colonnaire. Pour ce qui est du dépôt sur TiO₂ colonnaire, il semble que les vides entre les colonnes de TiO₂ soient davantage remplis quand la couche de Co₃O₄ déposée par-dessus est plus épaisse. Quand la couche de Co₃O₄ est très fine, elle remplirait davantage ces vides si elle est déposée à 500 °C.

V.2.1.2 Spectroscopie Raman

La Figure V-6 montre les spectres Raman des hétérojonctions ainsi que les spectres des monocouches correspondantes. Concernant les monocouches Co₃O₄, seul les spectres de Co500E et de Co500TF sont montrés car les deux *Td* sont similaires.

La Figure V-6a montre les spectres des hétérojonctions avec du Co₃O₄ épais sur TiO₂ colonnaire. Les pics de l'anatase dont le plus intense se situe vers 141 cm⁻¹ [227] sont largement moins intenses que les pics du Co₃O₄ à 196, 484, et 693 cm⁻¹ [264] alors que la couche de TiO₂ est plus épaisse que celle du Co₃O₄. Cela s'explique par le fait que le faisceau laser utilisé émet dans le visible (532 nm), longueur d'onde où le Co₃O₄ absorbe, comme décrit dans le chapitre 4, section IV.2.1.6. Certains pics d'anatase et de Co₃O₄ sont confondus à 196 et 621 cm⁻¹, mais vu la faiblesse de l'intensité des pics de l'anatase, il est plus probable que ces pics soient dus à

la présence du Co_3O_4 . Les hétérojonctions et les films de Co_3O_4 sont déposés sur substrat de Si, dont le pic principal est visible à 520 cm^{-1} . En dehors de ce pic, les rapports d'intensité entre les deux hétérojonctions et Co500E sont comparables. De plus, les positions des pics des spectres de l'hétérojonction sont également similaires à celles des monocouches, ce qui suggère que les oxydes sont les mêmes en monocouche et dans les bicouches. Le rapport d'intensité entre le pic principal de l'anatase (142 cm^{-1}) et du Co_3O_4 (693 cm^{-1}) est légèrement plus important pour Co500E/Ti450, ce qui suggère que la couche de Co_3O_4 de ce dernier est plus fine que celle de Co400E/Ti450, en accord avec les résultats de spectroscopie IRTF.

La Figure V-6b montre les spectres Raman des hétérojonctions avec du Co_3O_4 fin. Cette fois, les pics d'anatase sont bien visibles à 143 , 396 , et 637 cm^{-1} et les pics du Co_3O_4 sont

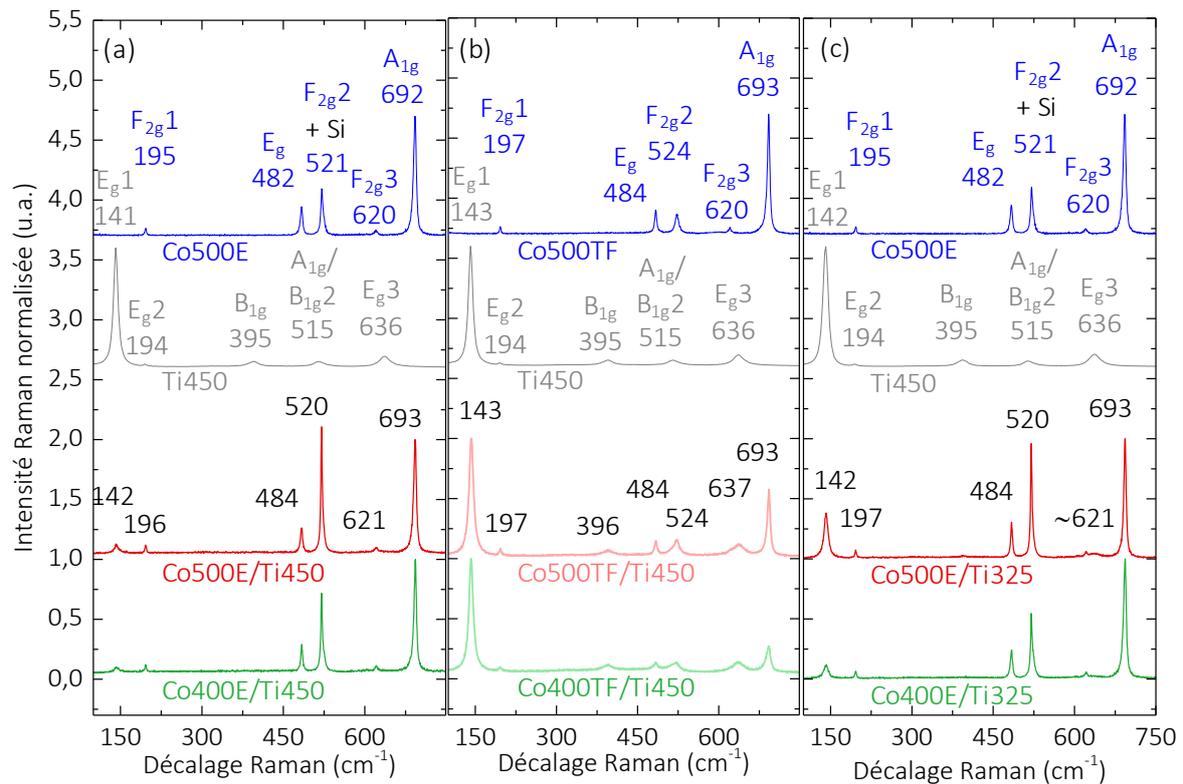


Figure V-6 : Spectres Raman des hétérojonctions, a) Co_3O_4 épais sur TiO_2 colonnaire, substrat Si, b) Co_3O_4 fin sur TiO_2 colonnaire, substrat SiO_2 , c) Co_3O_4 épais sur TiO_2 dense, substrat Si. Les spectres sont comparés à ceux des monocouches correspondantes. Tous les spectres sont normalisés par le pic le plus intense.

relativement moins intenses, en raison de la diminution de l'épaisseur. Certains pics de plus faible intensité de l'anatase et du Co_3O_4 sont confondus à 197 et 524 cm^{-1} . L'ensemble des échantillons de la Figure V-6a a été déposé sur substrat de silice fondue, le pic à 524 est donc entièrement attribuable à l'anatase et au Co_3O_4 . Entre les deux hétérojonctions, le rapport entre le pic principal de l'anatase (143 cm^{-1}) et du Co_3O_4 (693 cm^{-1}) est plus important pour Co400TF/Ti450, ce qui suggère que pour les hétérojonctions, quand la couche de Co_3O_4 est très fine, elle l'est davantage quand elle est déposée à 400 °C .

La Figure V-6c montre les spectres Raman des hétérojonctions avec du TiO_2 dense et du Co_3O_4 épais. Cette figure montre que ces hétérojonctions présentent elles aussi les deux oxydes,

anatase et son pic principal à 142 cm^{-1} , et Co_3O_4 avec les pics à 484 et 693 cm^{-1} . Les pics du Co_3O_4 sont proportionnellement plus intenses à 400 °C .

Ainsi, que ce soit sur TiO_2 colonnaire ou dense, les analyses Raman montrent que les couches de Co_3O_4 sont plus épaisses quand elles sont déposées à 400 °C , à l'inverse des hétérojonctions à couche très fine de Co_3O_4 .

V.2.1.3 Spectroscopie XPS

La Figure V-7 montre les spectres généraux des hétérojonctions à couche très fine de Co_3O_4 sur TiO_2 colonnaire. Les pics présents correspondent tous au Ti, Co, à l'O et au C [235] [254]. Dans le chapitre 4 (section IV.2.1.3), il a été montré que le carbone est présent uniquement en surface. Aucun autre élément de pollution n'est détecté par cette mesure de surface. La présence de Ti dans cette mesure d'extrême surface peut surprendre. Elle s'explique par la morphologie du TiO_2 et de la faible épaisseur de la couche Co_3O_4 , dont on peut supposer qu'elle ne recouvre pas entièrement toute la surface du TiO_2 colonnaire.

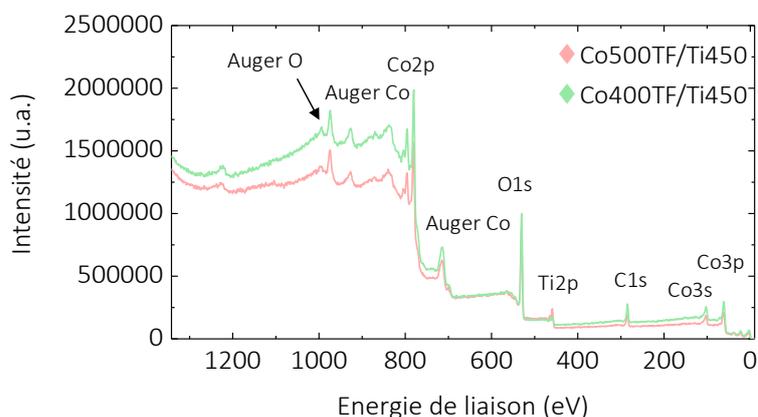


Figure V-7 : Spectres généraux XPS de surface des hétérojonctions élaborées à partir de TiO_2 colonnaire et de Co_3O_4 fin déposé à 400 et 500 °C sur SiO_2 .

Le Tableau 22 montre les proportions relatives des éléments issus des quantifications des spectres XPS de surface pour les deux hétérojonctions de Co_3O_4 fin sur TiO_2 colonnaire.

Pour les deux hétérojonctions, les proportions d'éléments sont similaires. Le rapport Ti/Co est faible dans les deux cas : $0,08$ et $0,24$ pour Co400TF/Ti450 et Co500TF/Ti450 respectivement. Il est plus important dans le second cas. Cela montre qu'il y a un peu de surface de TiO_2 non recouverte par le Co_3O_4 , comme il sera montré plus loin par la cartographie MET.

Tableau 22 : Proportions des éléments des hétérojonctions à couches fines de Co_3O_4 déterminées d'après les spectres XPS haute résolution.

Echantillon	Proportion d'éléments chimiques (%)			
	Co 2p	Ti 2p	O 1s	C 1s
Co400TF/Ti450	23	2	52	24
Co500TF/Ti450	21	5	52	22

La Figure V-8 montre les spectres haute résolution des pics Co 2p, Ti 2p et O 1s pour les hétérojonctions aux très fines couches de Co₃O₄ sur TiO₂ colonnaire, ainsi que les couches épaisses de Co₃O₄ et de TiO₂ colonnaire.

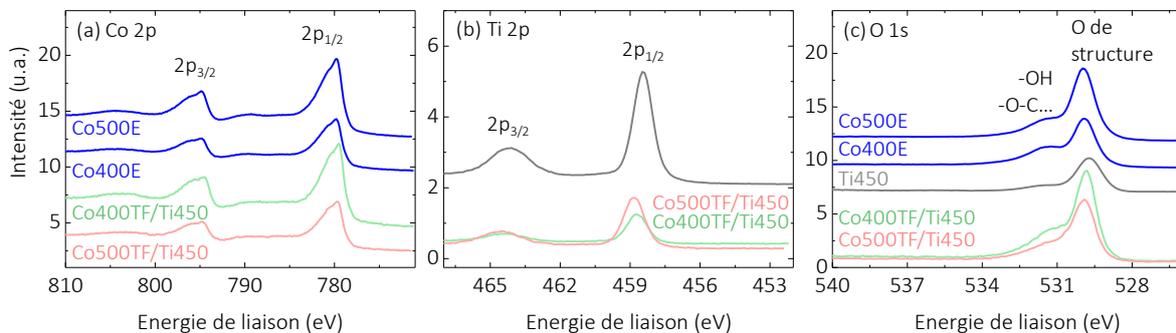


Figure V-8 : Spectres XPS haute résolution de surface des hétérojonctions élaborées à partir de TiO₂ colonnaire et de Co₃O₄ fin déposé à 400 et 500 °C sur SiO₂, a) Co 2p, b) Ti 2p, c) O 1s.

La Figure V-8a montre les pics caractéristiques du Co₃O₄ 2p_{1/2} et 2p_{3/2}, constitués de la contribution du Co³⁺, plus intense et plus bas en énergie (partie pointue des pics), et du Co²⁺, plus haute énergie (épaulement), que ce soit dans les monocouches ou dans les hétérojonctions [153,257,258]. La Figure V-8b montre les spectres Ti 2p du TiO₂. D'après la Figure V-8, il n'y a donc pas de différence significative de l'état d'oxydation des éléments dans l'hétérojonction par rapport aux monocouches. La Figure V-8c montre les spectres O 1s. Des différences dans la proportion relative de l'oxygène lié au groupes adsorbés de surface (531,5 eV) [235] [254] sont notables, et proviennent de la variation des quantités de ces molécules de surface.

V.2.1.4 DRX

V.2.1.4.1 Hétérojonctions sur TiO₂ colonnaire

La Figure V-9 montre les diffractogrammes RX des hétérojonctions aux couches épaisses et fines de Co₃O₄ déposées sur TiO₂ colonnaire (Ti450). Les diffractogrammes des monocouches correspondantes sont rappelés pour comparaison.

La Figure V-9a montre les diffractogrammes des hétérojonctions avec une couche épaisse de Co₃O₄. Les deux oxydes anatase et Co₃O₄ sont bien identifiés. Ils présentent les pics (011), (121) et (220) de l'anatase, et les pics (111), (202), (311), (333) et (404) du Co₃O₄. D'autres pics sont présents mais se confondent entre les deux oxydes. Les intensités relatives des pics dans les diffractogrammes des deux hétérojonctions sont relativement similaires, ce qui semble indiquer des textures similaires. Pour les deux hétérojonctions, le pic (111) est plus intense que le pic (311), en accord avec la valeur de ce même rapport pour la monocouche Co500E, mais le pic (111) est de la même intensité environ que le pic (202), ce qui n'est pas le cas pour Co500E mais plutôt pour Co400E. Cela s'explique par le glissement des conditions de dépôt ; il est par conséquent difficile d'interpréter ces changements de texture.

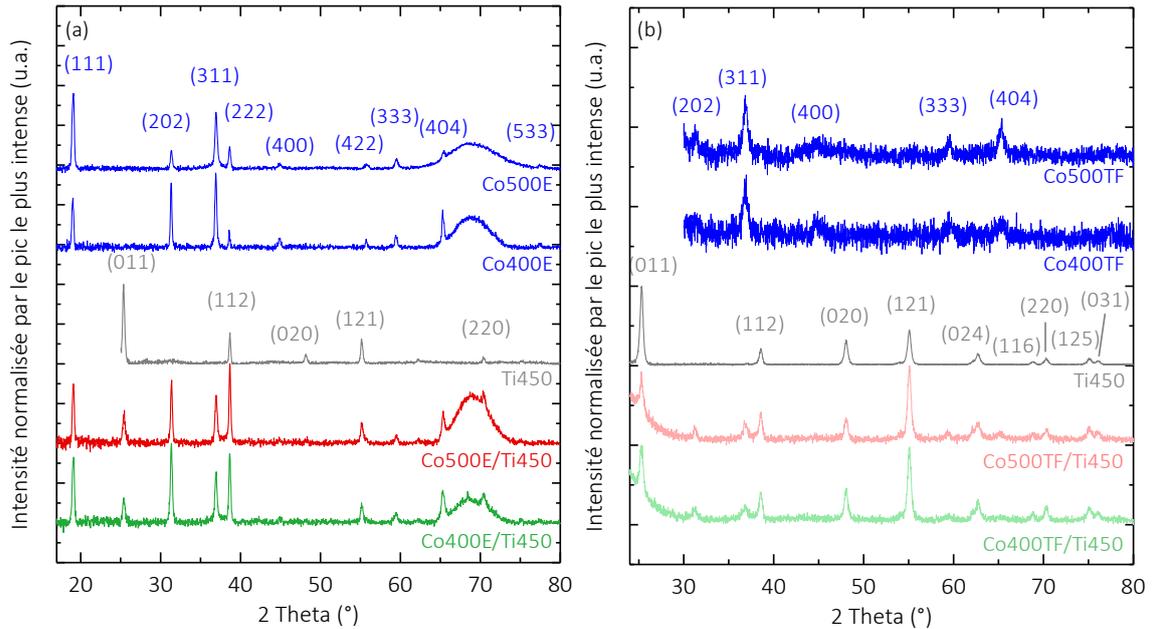


Figure V-9 : Diffractogrammes RX des hétérojonctions élaborées à partir de TiO_2 colonnaire, avec : a) des films de Co_3O_4 épais déposés à 400 et 500 °C, substrat Si, analyses en mode TT, b) des films de Co_3O_4 fins déposés à 400 et 500 °C, substrat SiO_2 , analyses en mode rasant. Les diffractogrammes des monocouches correspondantes sont rappelés. Tous les diffractogrammes

La Figure V-9b montre les diffractogrammes des hétérojonctions avec une couche fine de Co_3O_4 sur TiO_2 colonnaire. Cette figure montre la présence des deux oxydes cristallins pour les deux hétérojonctions. Les pics visibles sur le diffractogramme de la monocouche Ti450 sont tous distinctement présents sur ceux des deux hétérojonctions, ce qui n'est pas le cas de ceux du Co_3O_4 . Pour cet oxyde, seul les pics (202) et (311) sont nets. Le pic (404) correspond peut-être à l'élévation locale du bruit de fond de Co500TF/Ti450. L'intensité des pics de l'anatase est donc relativement plus importante que celle du Co_3O_4 . Il n'est pas possible de déduire d'information concernant la texture du Co_3O_4 .

V.2.1.4.2 Hétérojonctions sur TiO_2 dense

La Figure V-10 montre les diffractogrammes RX des hétérojonctions au Co_3O_4 épais sur TiO_2 dense, comparés à ceux des monocouches correspondantes. Les diffractogrammes sont tous normalisés (par le pic le plus intense). Cette figure montre que les diffractogrammes des hétérojonctions sont largement dominés par les trois pics principaux du TiO_2 . La présence du Co_3O_4 dans les hétérojonctions est visible par les pics ((202), (311), (400), (333) et (533). Contrairement aux hétérojonctions sur TiO_2 colonnaire, les pics (111) et (404) ne sont pas présents pour ces hétérojonctions sur TiO_2 dense. Cela peut s'expliquer par le fait que l'anatase dense présente le rapport signal/bruit le plus élevé de tous les films d'anatase. Ainsi, l'intensité des pics de Co_3O_4 n'est plus faible sur TiO_2 dense qu'en termes relatifs. Les rapports d'intensité du Co_3O_4 (202)/(311) semblent identiques et proches de ceux du Co500E et sont inverses à ceux du Co_3O_4 sur TiO_2 colonnaire. Il est donc possible que la morphologie et les faces en surface du TiO_2 influencent la texture du Co_3O_4 déposé dessus.

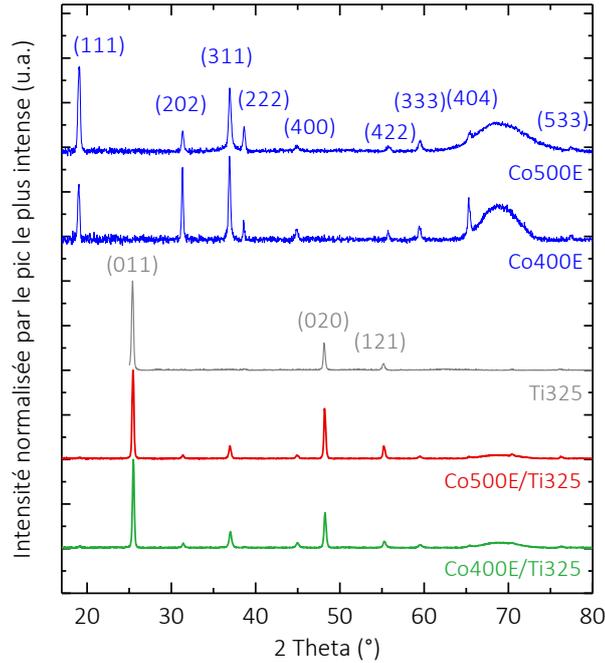


Figure V-10 : Diffractogrammes RX des hétérojonctions élaborées à partir de TiO_2 dense, avec des films de Co_3O_4 épais déposés à 400 et 500 °C, substrat Si, analyses en mode TT. Les diffractogrammes des monocouches correspondantes sont rappelés.

V.2.1.5 UV-vis-NIR

La Figure V-11 montre les spectres d'absorbance des hétérojonctions à couche épaisse de Co_3O_4 sur TiO_2 colonnaire, ainsi que les monocouches correspondantes. Cette figure montre que le spectre des hétérojonctions est très similaire à celui de la monocouche de Co_3O_4 correspondante entre 0,6 et environ 3,2 eV. Dans cette partie du spectre, de légères différences avec le spectre du Co_3O_4 seul sont visibles vers 1,2 et 3,2 eV, et coïncident avec des maximums locaux du spectre de Ti450. Sur cette partie du spectre, les franges d'interférences visibles sur le spectre de Ti450 sont très peu marquées dans le spectre de l'hétérojonction. Vers 3,2 eV, le spectre de Ti450 montre une diminution des franges d'interférence due à l'augmentation de

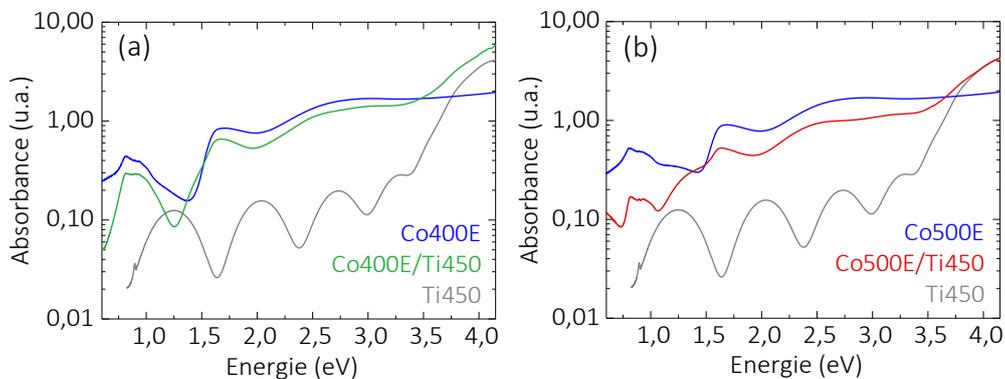


Figure V-11 : Spectres d'absorbance, réalisés en transmission, du TiO_2 colonnaire, du Co_3O_4 épais et de l'hétérojonction correspondante. Pour la monocouche et pour l'hétérojonction, le Co_3O_4 est déposé à a) 400 °C, b) 500 °C.

l'absorbance, qui correspond au band-gap du TiO_2 . On retrouve la même augmentation pour les deux hétérojonctions.

La Figure V-12 montre les spectres d'absorbance des hétérojonctions de Co_3O_4 très fin sur TiO_2 colonnaire, ainsi que les monocouches correspondantes. Pour $\text{Co400TF}/\text{Ti450}$ (Figure V-12a), on distingue nettement les franges d'interférences, dont les maximums locaux sont situés aux mêmes endroits que ceux de TiO_2 . La contribution du Co_3O_4 est visible par l'élargissement des bandes vers 0,95 et 1,6 eV. Pour $\text{Co500TF}/\text{Ti450}$ (Figure V-12b), les maximums locaux sont légèrement décalés par rapport à ceux de Ti450 , en raison des maximums locaux du Co_3O_4 , comme montré par le spectre de Co500TF . Pour les deux hétérojonctions, les franges d'interférence sont très marquées. De plus, cette figure montre que l'absorbance des hétérojonctions à très fine couche de Co_3O_4 augmente vers 3,2 eV, tout comme les hétérojonctions de la Figure V-11, en raison du band-gap du TiO_2 . Par ailleurs, les spectres d'absorbance des hétérojonctions à couches très fines de Co_3O_4 de cette figure sont nettement moins intenses que ceux des hétérojonctions à couches épaisses de la Figure V-11. Cela peut être dû à la diminution de la quantité totale de Co_3O_4 , qui diminue le phénomène d'absorption.

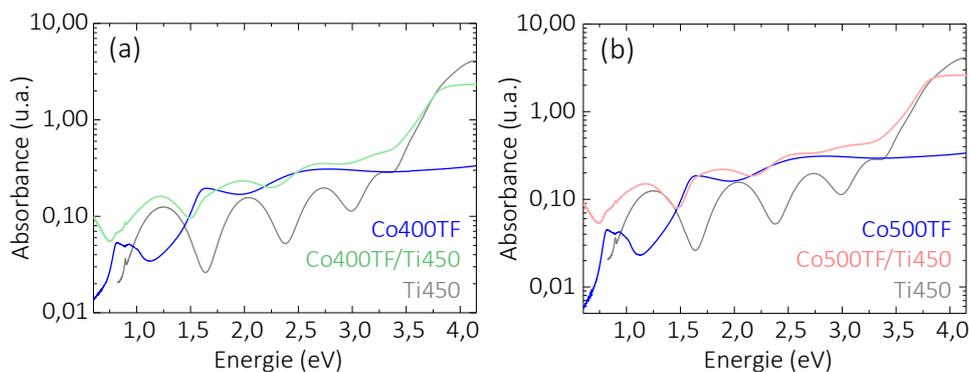


Figure V-12 : Spectres d'absorbance, réalisés en transmission, du TiO_2 colonnaire, du Co_3O_4 très fin et de l'hétérojonction correspondante. Pour la monocouche et pour l'hétérojonction, le Co_3O_4 est déposé à a) 400 °C, b) 500 °C.

Il peut également être attribué à une plus faible porosité du Co_3O_4 en couche épaisse, qui induirait plus de réflexion, donc une plus faible intensité lumineuse transmise qui, par conséquent se traduirait par une augmentation de la valeur calculée de l'absorbance.

V.2.1.6 Ellipsométrie

La Figure V-13 montre les architectures des hétérojonctions, établies d'après les mesures d'ellipsométrie. La Figure V-13a montre les hétérojonctions sur TiO_2 colonnaire. Les couches de TiO_2 font environ 340 nm d'épaisseur. Concernant les hétérojonctions à la couche épaisse de Co_3O_4 , à gauche, l'épaisseur totale de cette dernière est plus importante quand déposée à 400 °C, en accord avec les mesures IRTF et Raman. Concernant les hétérojonctions aux couches fines et très fines de Co_3O_4 , la quantité de matière déposée augmente avec Td et le temps de dépôt. La porosité de la couche principale de Co_3O_4 augmente de 20% à 59% (400 °C) et de 13% à 67% (500 °C) avec la diminution de l'épaisseur pour les hétérojonctions sur Ti450 . Cela pourrait donc expliquer la forte diminution de l'absorbance UV-vis-NIR par le phénomène

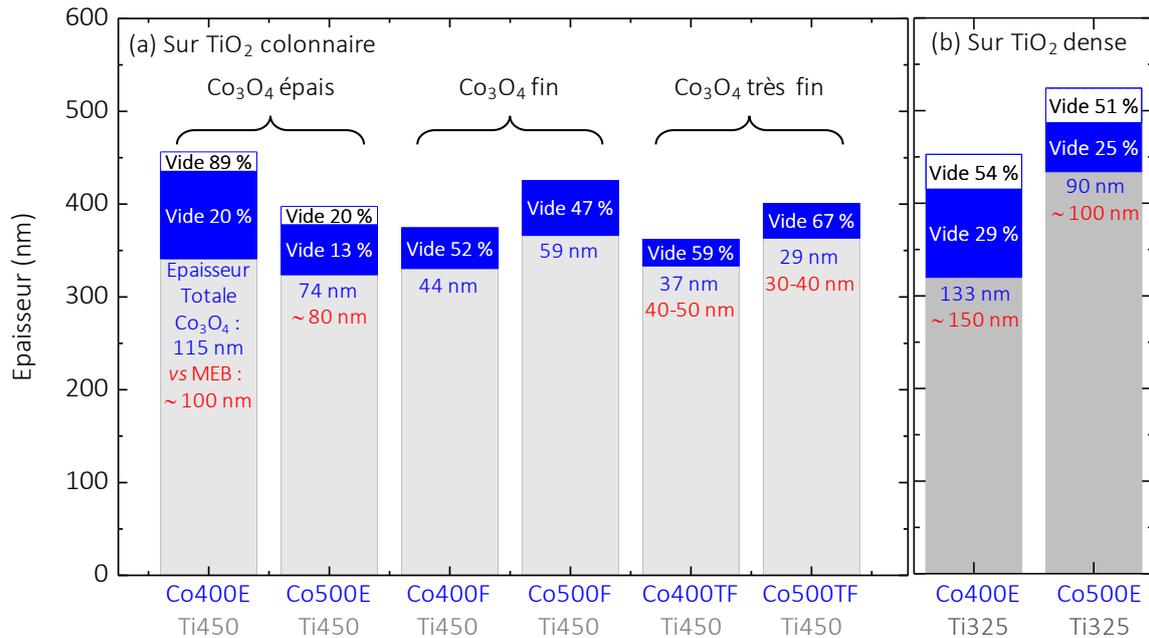


Figure V-13 : Architectures modélisées d'après les mesures d'ellipsométrie des hétérojonctions avec Co₃O₄ 400 et 500 °C épais, fins et très fins a) sur TiO₂ colonnaire, b) sur TiO₂ dense (substrat SiP).

de réflexion (paragraphe V.2.1.5). Les épaisseurs sont plus importantes que dans les monocouches de Co₃O₄ correspondantes, probablement en raison d'une croissance favorisée sur TiO₂.

La Figure V-13b montre les architectures des hétérojonctions au Co₃O₄ épais sur TiO₂ dense. Les épaisseurs totales des couches de Co₃O₄ sont légèrement supérieures à celles sur TiO₂ colonnaire. Cela s'explique par l'épaisseur de la couche supérieure de rugosité, qui est plus importante quand le Co₃O₄ est déposé sur Ti325, tandis que l'épaisseur de la couche principale de Co₃O₄ est identique quel que soit le TiO₂.

Pour toutes les bicouches, les valeurs des épaisseurs totales de Co₃O₄ sont en accord avec les valeurs évaluées par MEB-FEG.

Conclusions partielles, phase cristalline et spectroscopie

Pour toutes les hétérojonctions, les deux phases Co₃O₄ spinelle et TiO₂ anatase ont pu être identifiées par DRX, spectroscopie Raman, et par spectroscopie IRTF pour les couches plus épaisses de Co₃O₄. Cette dernière technique montre la disparition de l'épaulement du TiO₂ attribué à la présence d'espace entre les cristallites, dans les hétérojonctions à couche épaisse de Co₃O₄. Cela montrerait le recouvrement du TiO₂ par le Co₃O₄. Dans le cas des hétérojonctions à très fine couche de Co₃O₄, l'intensité de cet épaulement diminue mais ne disparaît pas, ce qui montrerait un recouvrement partiel. La Td du Co₃O₄ ne semble pas influencer sa texture quand les couches sont déposées sur TiO₂. Par contre, la texture du Co₃O₄ semble impactée par la Td du TiO₂ sur lequel il est déposé. D'après l'XPS, aucune pollution autre que le C, très probablement de surface, n'est détectée, et il n'y a pas de changement dans l'état d'oxydation du Ti et du Co, par rapport aux monocouches. Il n'y aurait pas non plus de changement dans les transitions optiques, d'après les spectres UV-vis-NIR. Par ailleurs,

l'ellipsométrie montre que les couches de Co_3O_4 sont plus épaisses quand elles sont déposées sur TiO_2 par rapport aux monocouches. Les couches de Co_3O_4 des échantillons dénommés TF sont plus fines et plus poreuses que celles dénommés F, et, pour ces 4 échantillons, les couches de Co_3O_4 déposées à 500 °C sont plus épaisses que celles déposées à 400 °C. Enfin, la couche de rugosité du Co_3O_4 épais est plus importante sur Ti325 que sur Ti450. Toutes ces hypothèses sont éprouvées par plusieurs techniques de microscopie par la suite.

V.2.2 Microscopie

V.2.2.1 MEB-FEG

V.2.2.1.1 Hétérojonctions sur TiO_2 colonnaire

La Figure V-14 montre les clichés MEB-FEG des hétérojonctions aux couches épaisses de Co_3O_4 sur TiO_2 colonnaire, comparées à leur monocouche de Co_3O_4 correspondante. Les

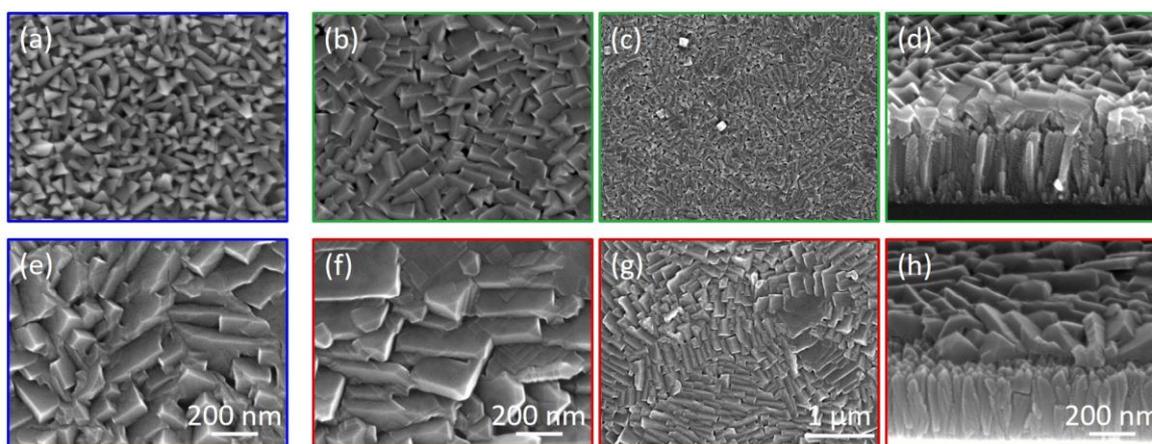


Figure V-14 : Clichés MEB-FEG des hétérojonctions avec Co_3O_4 400 et 500 °C épais sur TiO_2 colonnaire, comparées à leur monocouche de Co_3O_4 correspondante. a) Co400E, b-d) Co400E/Ti450, e) Co500E, f-h) Co500E/Ti450.

Les clichés de la même colonne sont au même grandissement.

clichés de section transverse (colonne de droite) permettent de distinguer clairement les deux oxydes Co_3O_4 et TiO_2 (colonnaire) de par leur forte différence morphologique. Comme expliqué dans la section V.1 de ce chapitre, des tests préliminaires réalisés pendant la première période ont permis la création d'hétérojonctions à Co_3O_4 colonnaire déposées à 400 °C, que ce soit sur TiO_2 dense ou TiO_2 colonnaire (Figure V-2). La campagne de dépôts des hétérojonctions de ce chapitre a été réalisée dans la seconde période. Les clichés MEB-FEG de la Figure V-14 montrent qu'à 400 °C, contrairement à la monocouche correspondante (Figure V-14a), la morphologie du Co_3O_4 dans l'hétérojonction (Figure V-14b-d) n'est pas colonnaire. En réalité, la morphologie du Co_3O_4 se rapproche plus de celle de la monocouche déposée à 500 °C (Figure V-14e), avec des grains larges et denses, mais dans des dimensions inférieures. Cela montre un léger glissement des conditions de dépôt, T_d et/ou pression et/ou flux gazeux, qui a décalé la définition de la morphologie du Co_3O_4 vers la structure dense, et a augmenté légèrement la taille des grains par rapport à la structure colonnaire. Une étude statistique de traitement d'image pourrait permettre de préciser ces aspects. Comme pour la monocouche de

Co₃O₄ déposée à 500 °C (Figure V-14e), les grains en forme de pavés de Co₃O₄ de l'hétérojonction déposé à 400 °C (Figure V-14b-c) ne sont pas tous orientés de la même façon. Cependant, contrairement à la monocouche, ils ne sont pas organisés autour de zones planes sans arêtes. Le cliché de section transverse (Figure V-14d) confirme la morphologie observée en vue de dessus. L'épaisseur est d'environ 100 nm, ce qui est cohérent avec l'épaisseur estimée par ellipsométrie (115 nm). La morphologie du TiO₂ reste inchangée par rapport à la monocouche.

A 500 °C, la structure du Co₃O₄ dans l'hétérojonction (Figure V-14f-h) est semblable à celle de la monocouche déposée à la même *Td* (Figure V-14e). Il s'agit de larges grains denses, organisés autour de zones dépourvues d'arêtes. Dans le cas de l'hétérojonction (Figure V-14f,g), la taille des grains semble plus importante et l'organisation semble plus régulière, ce qui tend à confirmer le glissement entre les deux périodes de dépôt. En surface des grains de Co₃O₄ dans l'hétérojonction (Figure V-14f,g), des feuillets à angle droit sont visibles, avec une orientation à 45° dans le plan des grains. Le cliché de section transverse (Figure V-14h) confirme la lecture de la morphologie faite d'après les clichés de surface. L'épaisseur est évaluée à environ 80 nm d'après la Figure V-14h, en accord avec les 74 nm déterminés par ellipsométrie. Par ailleurs, le dépôt de Co₃O₄ à 500 °C sur le TiO₂ colonnaire ne semble pas, ici non plus, avoir modifié la morphologie de ce dernier.

Dans les deux cas, le Co₃O₄ recouvre totalement le TiO₂ et comble la partie supérieure de la rugosité du TiO₂, ce qui expliquerait la disparition de la bande vers 520 cm⁻¹ due aux interstices entre les cristallites de TiO₂ (Figure V-3). L'étude de l'impact de la structure colonnaire ne peut se faire qu'en regard des hétérojonctions au TiO₂ dense, en raison du glissement dans les conditions de dépôt qui empêche de comparer les hétérojonctions et les monocouches de Co₃O₄.

Contrairement aux couches épaisses de Co₃O₄ Co400E et Co500E, les couches fines et très fines de Co₃O₄ Co400F, Co500F, Co400TF et Co500TF ont été déposées dans la même période que les hétérojonctions. Ainsi, il n'y a pas de décalage dans le temps et donc dans les conditions de dépôt entre les hétérojonctions à (très) fine couche de Co₃O₄ et les monocouches de Co₃O₄ auxquelles elles sont comparées.

La Figure V-15 montre les clichés MEB-FEG des hétérojonctions à très fine couche de Co₃O₄ sur TiO₂ colonnaire, comparées à leurs monocouches de Co₃O₄ et TiO₂ correspondantes. A 400 °C, la couche de Co₃O₄ dans l'hétérojonction (Figure V-15c) présente des grains d'une taille intermédiaire entre ceux des grains de la monocouche de Co₃O₄ (Figure V-15a) et ceux du TiO₂ (Figure V-15b). De plus, les grains ne présentent plus la structure irrégulière de la monocouche, comme le montre le cliché de la Figure V-15d, et semblent s'être conformés à la structure colonnaire du TiO₂ (Figure V-15b). Contrairement aux hétérojonctions à la couche épaisse de Co₃O₄, le cliché de section transverse (Figure V-15e) montre que le Co₃O₄ présente une structure en petits parallélépipèdes, comme observée en vue de dessus, et que le TiO₂ a conservé sa structure colonnaire. Les parallélépipèdes de Co₃O₄ semblent recouvrir toute la surface du TiO₂. Cependant, cette observation peut être nuancée par le fait que les parallélépipèdes sont majoritairement orientés avec un sommet vers le haut, et que par conséquent ils peuvent être difficiles à discerner du TiO₂. L'épaisseur de la couche de Co₃O₄

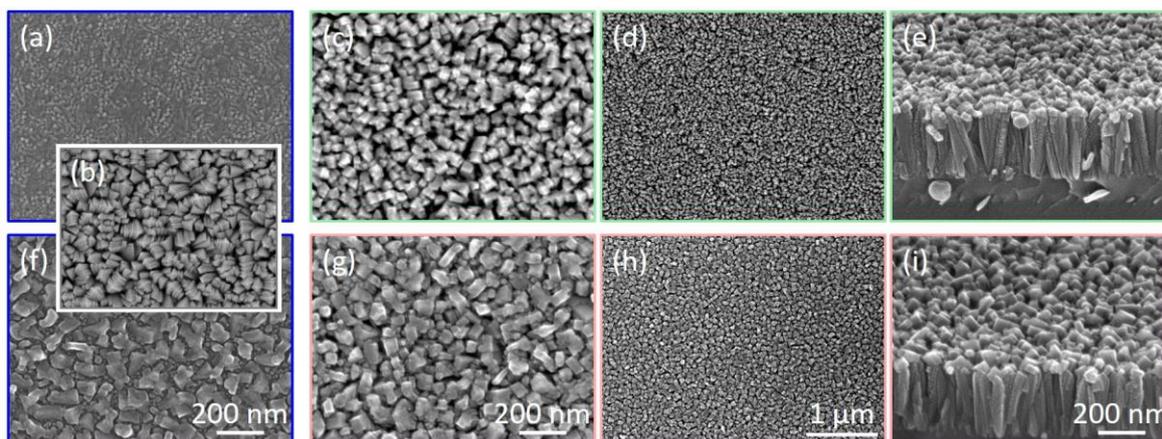


Figure V-15 : Clichés MEB-FEG des hétérojonctions avec Co_3O_4 400 et 500 °C très fin sur TiO_2 colonnaire, comparées à leurs monocouches correspondantes. a) Co400TF, b) Ti450, c-e) Co400TF/Ti450, f) Co500TF, g-i) Co500TF/Ti450. Les clichés de la même colonne sont au même grandissement.

est comprise entre 30 et 40 nm, ce qui est cohérent avec l'épaisseur de 29 nm déterminée par ellipsométrie, une couche plus épaisse que la monocouche de Co_3O_4 .

A 500 °C, la couche de Co_3O_4 dans l'hétérojonction (Figure V-15g) montre une structure qui ressemble à celle de la monocouche (Figure V-15f), avec des grains qui sont mieux définis et légèrement plus petits. La structure colonnaire du TiO_2 (Figure V-15b) semble donc avoir impacté la morphologie du Co_3O_4 . Les grains sont répartis uniformément (Figure V-15h), et sont en forme de parallélépipèdes plus gros que ceux l'hétérojonction précédente (Co400TF/Ti450), ce qui résulte en une couche plus épaisse, entre 40 et 50 nm, en cohérence avec les 37 nm déterminés par ellipsométrie, et semblent recouvrir ici encore les colonnes de TiO_2 .

Pour ces deux échantillons, l'estimation de l'épaisseur de la couche de Co_3O_4 est affectée par la rugosité des colonnes de TiO_2 . Enfin, comme avec le Co_3O_4 épais, la rugosité supérieure du TiO_2 est comblée par le Co_3O_4 , potentiellement partiellement, ce qui explique la diminution (et non la disparition) de la bande vers 520 cm^{-1} du spectre IRTF (Figure V-4).

V.2.2.1.2 Hétérojonctions sur TiO_2 dense

La Figure V-16 montre les clichés MEB-FEG des hétérojonctions à couche épaisse de Co_3O_4 sur TiO_2 dense, comparées à leur monocouche de Co_3O_4 correspondante. A 400 °C, le Co_3O_4 de l'hétérojonction (Figure V-16b) ne présente pas la structure colonnaire de la monocouche (Figure V-16a), et ses grains sont significativement plus gros, en raison du glissement des conditions de dépôt. Ils semblent construits comme des pavés, mais constitués de plusieurs feuilletts. A plus faible grandissement (Figure V-16c) la structure montre une certaine régularité. La section transverse (Figure V-16d) montre une couche épaisse et dense de Co_3O_4 qui est conforme au TiO_2 . Les deux oxydes sont d'ailleurs assez difficiles à différencier, mais il est quand même possible d'évaluer l'épaisseur de la couche de Co_3O_4 à environ 150 nm en cohérence avec les 133 nm déterminés par ellipsométrie. Par rapport à Co400E/Ti450 (Figure V-14b-d), la taille des grains de Co_3O_4 (Figure V-16b-d) est plus importante, et leur forme est

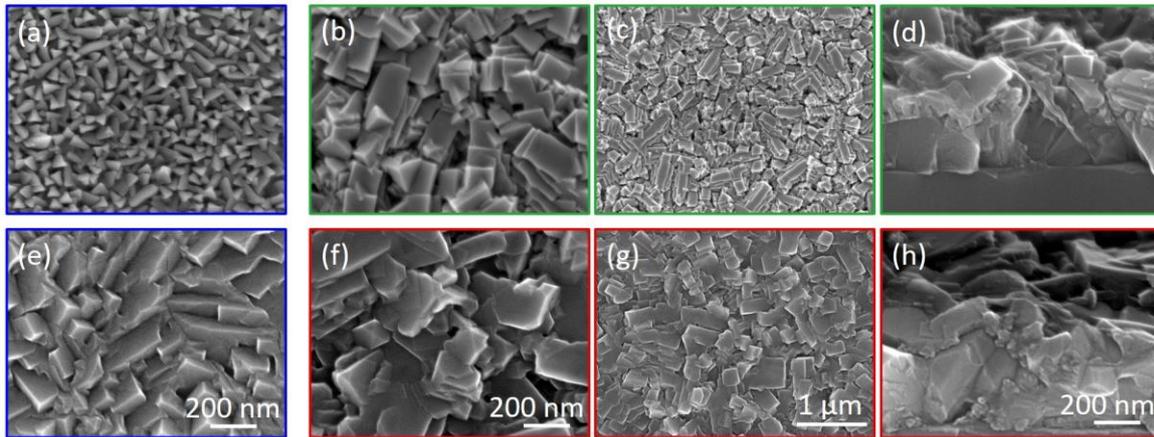


Figure V-16 : Clichés MEB-FEG des hétérojonctions avec Co_3O_4 400 et 500 °C épais sur TiO_2 dense, comparées à leur monocouche de Co_3O_4 correspondante. a) Co400E, b-d) Co400E/Ti325, e) Co500E, h) Co500E/Ti325. Les clichés de la même colonne sont au même grandissement.

moins régulière. La couche de TiO_2 a donc un impact sur la morphologie de la couche de Co_3O_4 . L'ellipsométrie a par ailleurs montré que la couche de rugosité du Co_3O_4 est plus épaisse quand le TiO_2 est dense.

A 500 °C, la taille des grains du Co_3O_4 de l'hétérojonction (Figure V-16f) est également significativement plus grande que celle des grains de la monocouche correspondante (Figure V-16e). La structure en feuillets est apparente, comme pour Co400E/Ti325, mais ils semblent beaucoup plus fins. A plus faible échelle, la structure semble régulière (Figure V-16g). Le cliché de section transverse (Figure V-16h) montre, comme pour Co400E/Ti325 (Figure V-16d) une bicouche formée de deux films denses et conformes, également difficile à discerner. L'épaisseur de la couche de Co_3O_4 est évaluée à environ 100 nm, en accord avec les 90 nm déterminés par ellipsométrie. Enfin, par rapport à Co500E/Ti450 (Figure V-14e-h), les pavés sont moins plats et orientés aléatoirement, et l'épaisseur de la couche de rugosité est plus importante que quand le Co_3O_4 est déposé sur TiO_2 colonnaire, d'après les résultats d'ellipsométrie. La couche de TiO_2 impacte donc ici aussi la morphologie de la couche de Co_3O_4 qui la surmonte. Les changements morphologiques dépendant de la couche de TiO_2 sur laquelle est déposé le Co_3O_4 peuvent expliquer les changements de texture observés en DRX.

V.2.2.2 AFM

La Figure V-17 montre les cartographies AFM des hétérojonctions au Co_3O_4 fin (a,b), et très fin (c,d) déposé à 400 °C sur TiO_2 colonnaire. Ces derniers sont cohérents avec les clichés MEB-FEG de la Figure V-15c,d en termes de taille et forme des grains. Les cartographies AFM montrent que l'augmentation de l'épaisseur de la couche de Co_3O_4 ne change pas la morphologie de surface des grains. A 500 °C, quand l'épaisseur de Co_3O_4 est très fine (g,h), la morphologie des grains est similaire à ce qui est observé sur les clichés MEB-FEG de la Figure V-15g,h. De plus, l'augmentation de l'épaisseur (e,f) montre une augmentation de la taille des grains, qui conservent leur forme.

La Figure V-18 montre l'évaluation de la rugosité par AFM des hétérojonctions à couches de Co_3O_4 fines et très fines sur TiO_2 colonnaire (il s'agit des mêmes échantillons que ceux de la

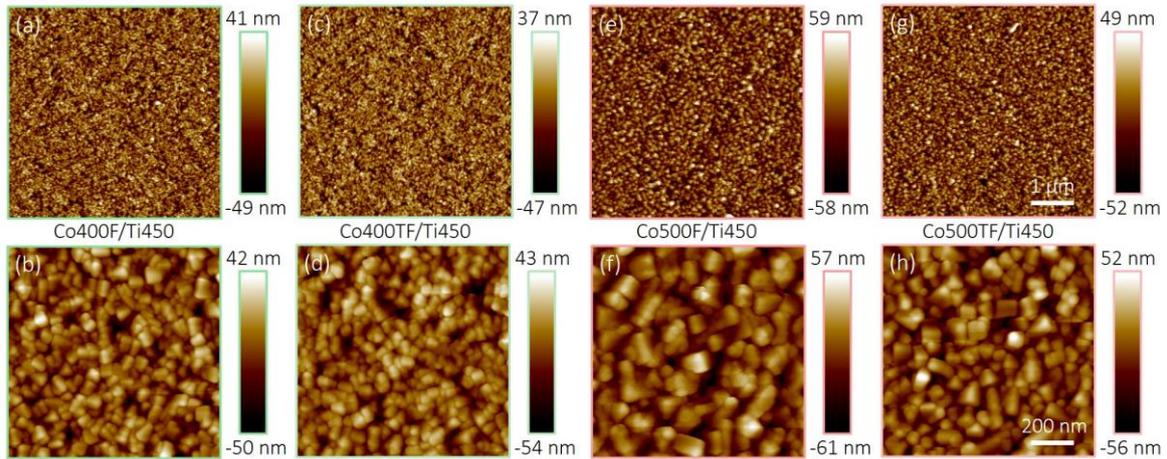


Figure V-17 : Cartographies AFM des hétérojonctions avec Co_3O_4 400 et 500 °C fin et très fin sur TiO_2 colonnaire. a,b) Co400F/Ti450, c,d) Co400TF/Ti450, e,f) Co500F/Ti450, g,h) Co500TF/Ti450. Les cartographies de la même ligne sont au même grandissement.

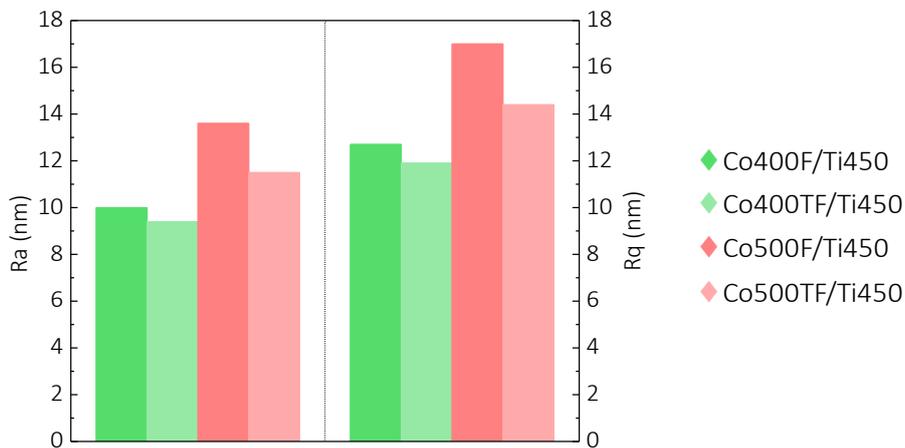


Figure V-18 Rugosité des hétérojonctions avec Co_3O_4 400 et 500 °C fins et très fins sur TiO_2 colonnaire, substrat SiP.

Figure V-17). Les valeurs calculées selon Ra et Rq sont cohérentes entre elles, montrant toutes deux l'augmentation de la rugosité avec l'augmentation de Td et de l'épaisseur. A 500 °C, l'augmentation de l'épaisseur a plus d'impact sur la rugosité qu'à 400 °C, en accord avec l'observation visuelle de la Figure V-17. La valeur moyenne de la rugosité est de 11 nm pour 400 °C, de 13 nm pour 500 °C très et de 15 nm pour 500 °C fin. Ces valeurs montrent que la pointe AFM n'a pas pénétré au-delà de la surface du Co_3O_4 .

V.2.2.3 Microscopie de la jonction de Co500TF/Ti450

V.2.2.3.1 MET

Des analyses de MET ont été réalisées afin d'étudier la microstructure de l'interface entre le Co_3O_4 et le TiO_2 . Pour cela, l'échantillon Co500TF/Ti450 a été sélectionné, d'une part pour sa haute Td , qui est celle de plus fort impact sur une éventuelle diffusion des éléments à l'interface, et pour la finesse de la couche de Co_3O_4 , puisque les quelques plans atomiques de la jonction

ne sont supposément pas différents pour du Co_3O_4 plus épais. Les analyses sont réalisées sur une couche mince de la section transverse réalisée par FIB.

La Figure V-19 montre un cliché MET global, suivi des analyses EDX de la même zone, montrant le Co et le Ti. Cette figure montre que le TiO_2 est en grande partie recouvert par le Co_3O_4 . Mais quelques petites zones sont découvertes. Ceci est en accord avec la diminution – et non pas la disparition - de la bande vers 520 cm^{-1} du spectre IRTF correspondant (Figure V-4).

La Figure V-20 montre des clichés MET et HRMET de la section transverse de Co500TF/Ti450. Sur le cliché MET de la Figure V-20a, les zones (b) et (c) entourées d'un rond noir sont présentées en haute résolution sur la Figure V-20b,c. Ces zones correspondent à des portions de jonction qui semblent présenter une transition nette entre les deux oxydes. Ces deux zones sont présentées à plus haute résolution dans la Figure V-21a et b.

La Figure V-21a montre une zone où les deux oxydes présentent des plans cristallins jusqu'à la jonction. La Figure V-21b en revanche montre, entre les deux oxydes clairement cristallins, une zone qui est peut-être amorphe. Afin de lever le doute sur la cristallinité de la zone, l'échantillon est analysé en ARM.

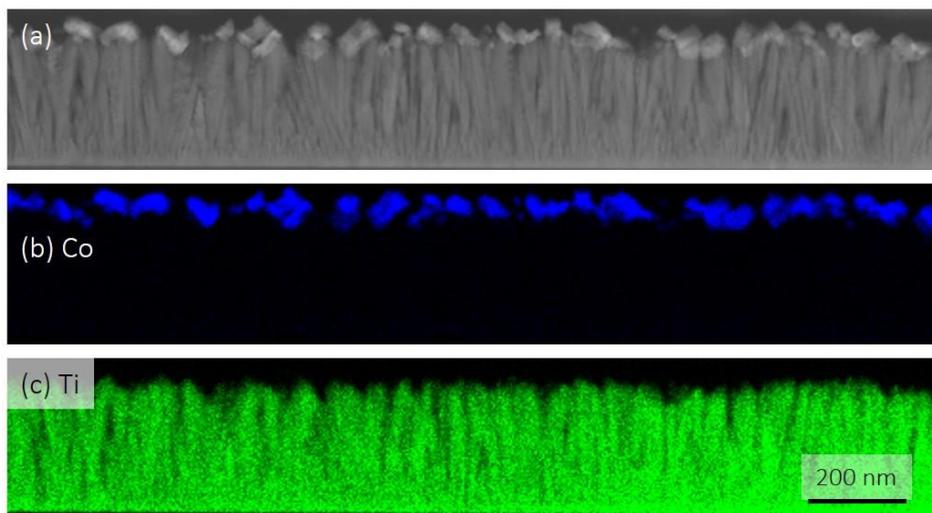


Figure V-19 : Analyse EDX (MET) de Co500TF/Ti450. a) Cliché MET. Cartographie EDX du b) Co, c) Ti.

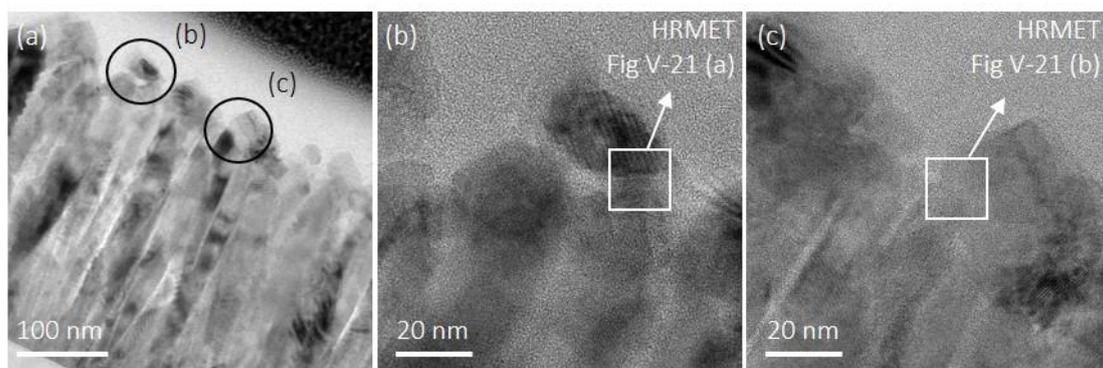


Figure V-20 : Clichés de Co500TF/Ti450. a) Cliché MET. b-c) Clichés HRMET de Co500TF/Ti450.

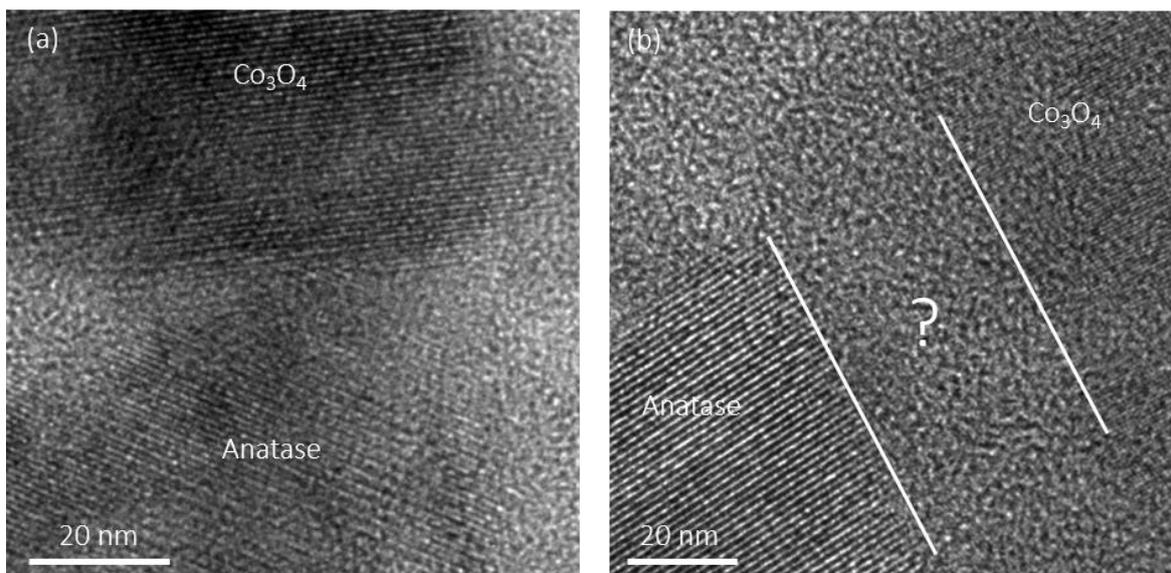


Figure V-21 : Clichés HRMET de Co500TF/Ti450. a) Zone de la Figure V-20b, b) Zone de la Figure V-20c.

V.2.2.3.2 ARM

La Figure V-22 montre la même zone que la Figure V-21b, par ARM. Cette figure montre que la zone entre les deux oxydes est également du Co_3O_4 cristallisé. Les plans cristallins sont moins nets que sur la partie de Co_3O_4 située en haut à droite du cliché, ce qui peut être dû à une plus fine épaisseur. La résolution n'est cependant pas suffisante pour connaître la microstructure des toutes premières couches d'oxyde de cobalt à l'interface.

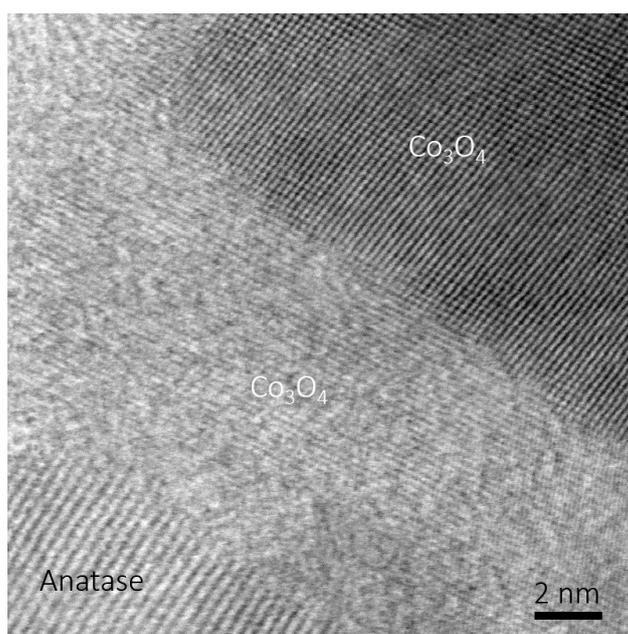


Figure V-22 : Cliché ARM de Co500TF/Ti450. La zone est la même que celle de la Figure V-21b.

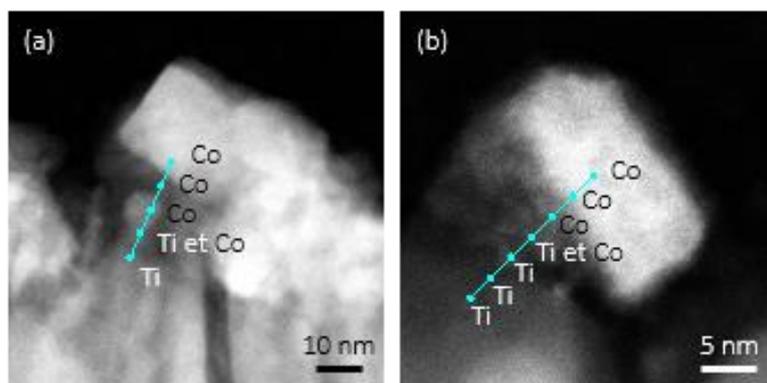


Figure V-23 : ARM EDX Co500TF/Ti450 a) Même zone que la Figure V-22, b) autre zone.

La Figure V-23 montre deux zones de jonction de Co500TF/Ti450. Entre les deux zones clairement identifiées comme étant du TiO_2 d'une part et du Co_3O_4 , d'autre part, des pointés EDX ont été réalisés à intervalle régulier. La Figure V-23a montre la zone présentée sur la Figure V-22.

Sur les deux zones présentées dans cette figure, une zone intermédiaire comprend du Ti et du Co. Cela pourrait signifier la présence d'un oxyde mixte et/ou être dû à la trop faible résolution de l'analyse. Cependant, la complexité de la morphologie de la jonction n'exclut pas des zones de superposition des deux oxydes dans la direction normale à la section transverse : le TiO_2 est colonnaire, le Co_3O_4 est déposé également dans les creux, non pas entre les colonnes mais le long des sommets du TiO_2 . Ce type d'architecture ne permet donc pas de tirer de conclusions non ambiguës par l'observation de la zone de transition entre les deux couches. En perspective, une analyse similaire des hétérojonctions sur TiO_2 dense pourrait être plus révélatrice.

Conclusions partielles, microscopie

Les clichés MEB-FEG montrent que, que ce soit sur TiO_2 colonnaire ou dense, la morphologie du Co_3O_4 déposé à 400 °C n'est pas colonnaire, contrairement aux monocouches, en raison probablement du léger glissement des conditions de dépôt. Dans les hétérojonctions à couche épaisse de Co_3O_4 , ce dernier se présente en larges grains denses qui sont plus larges quand elle est déposée à 500 °C. Les épaisseurs sont d'environ 100 nm et sont cohérentes avec les résultats d'ellipsométrie. La morphologie est cependant un peu différente quand elle est déposée sur TiO_2 dense, ce qui peut expliquer les changements de texture observés en DRX. Pour les hétérojonctions à fine couche de Co_3O_4 , cette dernière est organisée en petits grains, d'une taille inférieure ou égale à celle des colonnes de TiO_2 , et légèrement plus gros que ceux déposés à 500 °C. L'AFM montre des résultats similaires pour ces échantillons, et des grains légèrement plus gros pour les hétérojonctions à couche fine de Co_3O_4 , avec une rugosité plus importante. Les grains de Co_3O_4 comblent la rugosité de la partie supérieure des colonnes de TiO_2 , en laissant certaines parties libres, comme le montre la microscopie en transmission réalisée sur Co500TF/Ti450. Les clichés de l'interface ne montrent pas de zone amorphe à l'interface, mais les premières couches atomiques d'oxyde de cobalt n'ont pas pu être précisément observées, en raison de l'architecture complexe de cet échantillon.

V.2.3 Propriétés électriques

V.2.3.1 Echelle macroscopique

Des mesures de courant dans la direction transverse aux films ont été réalisées par le Dr Nathalie Prud'homme à l'ICMMO, Paris-Sud, Orsay. Ces mesures ont été réalisées avec deux électrodes de Pt, l'une sur le film, l'autre sous le substrat, ce qui permet de sonder les mouvements de charges à travers les deux couches successives, Co_3O_4 et TiO_2 . La Figure V-24 montre les résultats de ces mesures. Les valeurs sont exprimées en densité de courant pour s'affranchir des différences de taille des électrodes. Les hétérojonctions aux couches fines de Co_3O_4 sur TiO_2 colonnaire ont été analysées.

Cette figure montre que pour les deux bicouches, les valeurs de courant ne sont pas nulles, ce qui démontre la possibilité qu'ont les charges à traverser les deux couches successives d'oxyde. Elle montre également que la densité de courant est plus importante dans le cas de Co400F/Ti450. Les valeurs de densité de courant sont plus élevées sous tension positive, mais

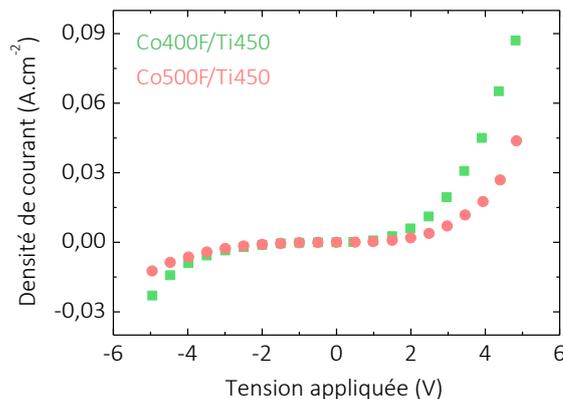


Figure V-24 : Densité de courant des bicouches de Co_3O_4 fin sur TiO_2 colonnaire mesuré dans la direction normale aux échantillons.

en raison du nombre de jonctions qui existent sur le parcours des charges (Pt/Si, Si/ TiO_2 , $\text{TiO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$, $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Pt}$), il n'est pas possible d'interpréter cet aspect des résultats en particulier. Enfin, les résultats montrent une densité de courant un peu plus importante pour Co400F/Ti450, ce qui montrerait la plus faible résistivité globale de cette bicouche.

V.2.3.2 Echelle nanométrique

Le Dr Christina Villeneuve (Laplace, Toulouse) a réalisé des mesures de C-AFM sur les 4 hétérojonctions à couches fines et très fines de Co_3O_4 sur TiO_2 colonnaire. Cependant, aucun courant n'a pu être mesuré à +10 V et -10 V, et ce en tension positive et négative.

Conclusions partielles, propriétés électriques

Dans l'étude des monocouches présentée dans le chapitre 3 (section III.2.3.1.2), le caractère semi-conducteur de type n des échantillons Ti400 et Ti325 a pu être démontré et l'on peut raisonnablement l'extrapoler à Ti450. Concernant les Co_3O_4 , le caractère p a pu être démontré pour les 2 couches épaisses (chapitre 4, section IV.2.3.1.2). Les résistivités de Co500E et

Co400E sont du même ordre de grandeur, et le léger glissement des conditions de dépôt donne des morphologies proches de celles observées auparavant. Il est donc probable que le léger glissement des conditions de dépôts n'ait pas changé radicalement les propriétés électriques du Co_3O_4 , que la résistivité soit toujours du même ordre de grandeur, et qu'il s'agisse toujours de SC de type p. Les mesures de propriétés électriques ne permettent pas de se prononcer quant au caractère p-n des hétérojonctions.

En revanche, les mesures de résistivité transverse à l'échelle macroscopique permettent de montrer que la résistivité globale de Co400F/Ti450 est plus basse que celle de Co500F/Ti450.

V.3 Hétérojonctions en applications

V.3.1 Résultats photocatalytiques

La Figure V-25 montre la production cumulée d' H_2 photocatalysée par les hétérojonctions à couche épaisse de Co_3O_4 sur TiO_2 colonnaire et dense, comparées à la production de la

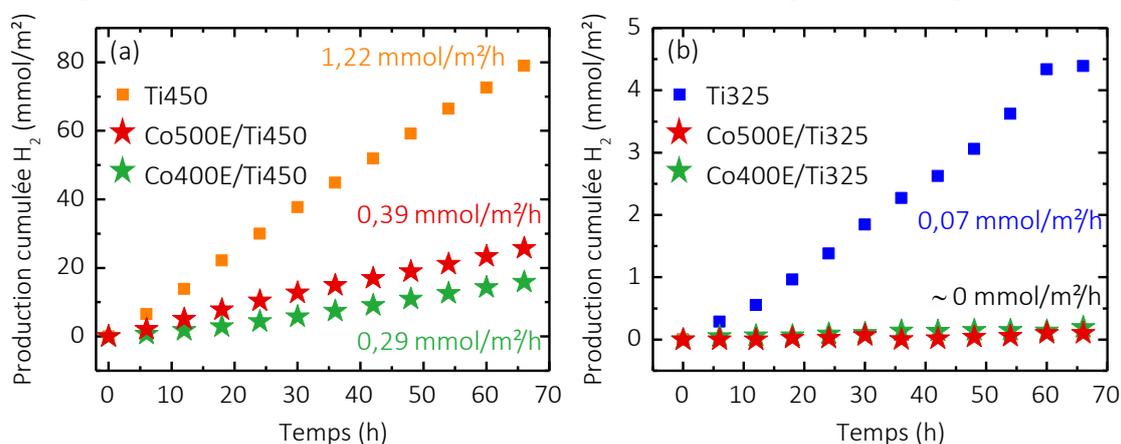


Figure V-25 : Productions cumulées d' H_2 produit par photocatalyse par les hétérojonctions à couche épaisse de Co_3O_4 sur a) TiO_2 colonnaire Co500E/Ti450 et Co400E/Ti450, comparées à TiO_2 colonnaire Ti450, b) TiO_2 dense Co500E/Ti325 et Co400E/Ti325, comparées à TiO_2 dense Ti325.

monocouche de TiO_2 correspondante. Elle montre que la photoproduction d' H_2 est nettement moins élevée lorsque des couches épaisses de Co_3O_4 sont ajoutées, par rapport à la monocouche de TiO_2 colonnaire. Alors que la monocouche de TiO_2 permet une production de 1,22 mmol/h/m², la production photocatalysée par les hétérojonctions est de 0,39 et 0,25 mmol/h/m² pour Co500E/Ti450 et Co400E/Ti450, respectivement, soit environ 3 et 5 fois moins. La linéarité des courbes montre une production constante.

Il est intéressant de noter que la production est nettement plus élevée que celle obtenue avec les monocouches de Co_3O_4 Co400E et Co500E, et ce, alors que le TiO_2 semble entièrement recouvert par le Co_3O_4 d'après les clichés MEB-FEG et les analyses IRTF.

La production de Co500E/Ti450 est meilleure que celle de Co400E/Ti450. En raison du glissement des conditions entre les dépôts des monocouches épaisses de Co_3O_4 du chapitre 4 (période 1) et les bicouches (période 2), il n'est pas possible de raisonner en fonction des

différences de propriétés électriques entre les deux Td 400 °C et 500 °C pour expliquer les différences photocatalytiques.

La Figure V-25b montre la production cumulée d' H_2 photocatalysée par les hétérojonctions à Co_3O_4 épais sur TiO_2 dense, comparée à celle de la monocouche de TiO_2 dense. La production moyenne de cette dernière est de 0,07 mmol/m²/h. Avec l'ajout de la couche de Co_3O_4 , la production devient quasiment nulle, cette fois, comme les monocouches de Co_3O_4 . La production totale de Co400E/Ti325 et de Co500E/Ti325 au bout de 66 h est de 0,2 et 0,1 mmol/m², respectivement, alors que celle de Ti325 est de 4,4 mmol/m². Les propriétés photocatalytiques des hétérojonctions à couche épaisse de Co_3O_4 sont beaucoup plus faibles sur Ti325 que Ti450. Ces mesures mettent donc en évidence le rôle prépondérant de la couche de TiO_2 , alors que celle-ci ne peut pas être exposée à la solution dans le bain photocatalytique, d'après les clichés MEB-FEG. Un changement de morphologie de la couche de Co_3O_4 a été observé entre les hétérojonctions aux couches épaisses de Co_3O_4 sur les différents TiO_2 (Figure V-14 et Figure V-16). Cependant, les monocouches Co400E et Co500E (déposées avant le glissement de conditions) présentent des différences morphologiques bien plus importantes sans pour autant montrer de différence dans la photogénération d' H_2 . Ce n'est donc pas un critère permettant d'expliquer les différences photocatalytiques entre les hétérojonctions de la Figure V-25a et b. Le même raisonnement peut être fait avec un éventuel changement de texture.

Avec la diminution de l'épaisseur de la couche de Co_3O_4 , une amélioration des propriétés photocatalytiques est possible. En effet, selon Huang *et al.* cela permettrait de diminuer la recombinaison des charges et augmenterait le rendement dans la production d' H_2 en électrophotocatalyse [144]. De plus, les films très fins de Co_3O_4 ne recouvrent pas complètement le TiO_2 , qui pourrait donc participer aux réaction de surface. Une amélioration est donc attendue. La Figure V-26 montre la production cumulée d' H_2 photocatalysée par les hétérojonctions aux couches très fines de Co_3O_4 sur TiO_2 colonnaire, comparée aux résultats de la monocouche de TiO_2 . La Figure V-25a montre qu'avec des couches de Co_3O_4 très fines, la production cumulée d' H_2 est très faible, contrairement à ce qui est attendu. La production moyenne d' H_2 est de 0,09 et 0,06 mmol/m²/h quand photocatalysée par Co500TF/Ti450 et Co400TF/Ti450,

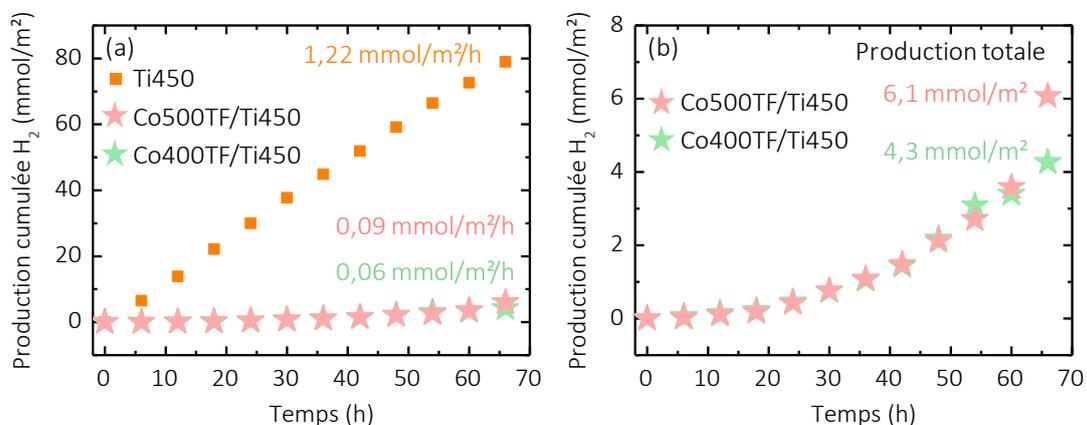


Figure V-26 : a) Productions cumulées d' H_2 photocatalysées par les hétérojonctions à couche très fine de Co_3O_4 sur TiO_2 colonnaire, Co500TF/Ti450 et Co400TF/Ti450, comparées à la production de la même couche de TiO_2 seule : Ti450. b) Agrandissement de la figure a).

respectivement. La Figure V-26b, qui est un agrandissement de la Figure V-26a, montre qu'après 66h, la production est de 6,1 mmol/m² pour Co500TF/Ti450 et de 4,3 mmol/m² pour Co400TF/Ti450, alors qu'elle atteint 25,7 mmol/m² pour Co500E/Ti450 et 15,9 mmol/m² pour Co500E/Ti450, *i.e.* avec du Co₃O₄ épais. Dans le cas de la photocatalyse, la diminution de l'épaisseur de la couche de Co₃O₄ et l'évolution conséquente de ses propriétés intrinsèques implique une forte diminution des propriétés photocatalytiques.

De plus, contrairement aux autres hétérojonctions et aux monocouches de TiO₂, la production cumulée d'H₂ photocatalysée par ces hétérojonctions aux fines couches de Co₃O₄ montre une évolution non linéaire, avec une augmentation de la production au cours du temps. Ce phénomène est d'autant plus marqué pour Co500TF/Ti450. L'aspect visuel de cet échantillon est d'ailleurs différent après la photocatalyse : il présente une détérioration par des cercles visibles à l'œil nu. Sur les 4 premiers points, la production est de 0,01 mmol/m²/h pour les deux hétérojonctions, et augmente à 0,4 mmol/m²/h pour Co500TF/Ti450 (2 derniers points, montrant une forte augmentation) et à 0,1 mmol/m²/h pour Co400TF/Ti450 (5 derniers points, montrant un comportement linéaire dans cette zone). Dans les deux cas, les valeurs deviennent comparables à celles des hétérojonctions à couche épaisse de Co₃O₄, et restent nettement inférieures à celle du Ti450.

Cette fois, il est possible de comparer le Co₃O₄ très fin de l'hétérojonction avec les monocouches de Co₃O₄ très fines, puisque les films ont tous été déposés dans la seconde période, *i.e.* sans glissement des conditions de dépôt. Dans le chapitre 4, les mesures électriques ont montré la plus grande résistivité des monocouches fines et très fines de Co₃O₄ par rapport aux couches épaisses. Même s'il n'est pas possible d'utiliser les différences de résistivité entre les deux monocouches épaisses de Co₃O₄, elles sont du même ordre de grandeur. Après le glissement des conditions de dépôt, la résistivité des couches épaisses de Co₃O₄ dans les hétérojonctions doit donc également être du même ordre de grandeur. Par conséquent, dans les bicouches, les couches très fines de Co₃O₄ sont donc à priori plus résistives que les couches épaisses de Co₃O₄. De plus, moins d'excitons sont générés dans les couches très fines de Co₃O₄ par rapport aux couches épaisses, en raison de la diminution de quantité de matière, et seules les charges générées près de la surface peuvent participer aux réactions d'oxydo-réduction en surface, à cause de la forte résistivité de ces très fines couches de Co₃O₄. Enfin, des différences de seuil d'absorption dans les spectres UV-vis-NIR ont été remarquées. Autant de différences qui peuvent expliquer pourquoi les hétérojonctions à couches très fines de Co₃O₄ présentent des propriétés photocatalytiques différentes de celles au Co₃O₄ épais. Ces aspects sont discutés plus loin dans le manuscrit. Les variations de porosité et de texture des couches de Co₃O₄ dans les bicouches sont écartées de la liste des causes potentielles de différences dans les résultats photocatalytiques. En effet, les monocouches Co400E et Co500E, dont les textures sont différentes et les morphologies sont très différentes, ne présentent pas de différence photocatalytique significative.

Enfin, afin d'ôter les éventuelles résidus organiques de la synthèse qui pollueraient la surface, un traitement au plasma d'oxygène a été réalisé sur les hétérojonctions à couche fine de Co₃O₄. Aucune amélioration n'a été constaté dans les propriétés photocatalytiques.

Une étude électro-photocatalytique ainsi que des mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique des hétérojonctions sont en cours. Les résultats préliminaires sont présentés dans l'annexe 4.

Conclusions partielles, résultats photocatalytiques

Les résultats photocatalytiques sont répertoriés dans le tableau suivant :

Tableau 23 : Récapitulatif des productions d'H₂ totales et moyennes des hétérojonctions et des monocouches correspondantes.

Echantillons	Production H ₂ des bicouches		Echantillons	Production H ₂ des monocouches	
	Totale (66h) mmol/m ²	Moyenne mmol/m ² /h		Totale (66h) mmol/m ²	Moyenne mmol/m ² /h
Co400E/Ti325	0,2	0,002	Ti325	4,39	0,07
Co500E/Ti325	0,1	0,001	Ti450	79,64	1,22
Co400E/Ti450	15,9	0,29	Co400E	0,64	0,01
Co500E/Ti450	25,7	0,39	Co500E	0,27	0,005
Co400TF/Ti450	4,3	0,06			
Co500TF/Ti450	6,1	0,09			

Plusieurs questions majeures se posent au vu de ces résultats :

- Pourquoi la production est plus élevée pour les hétérojonctions à couche épaisse de Co₃O₄ sur TiO₂ colonnaire que sur TiO₂ dense ? La réponse ne se trouve pas dans le changement morphologique, ni de texture.
- Pourquoi la production des hétérojonctions à couche épaisse sur TiO₂ colonnaire est plus élevée que celle des monocouches épaisses de Co₃O₄ ? Là non plus, le changement morphologique ou de texture ne peut pas répondre à cette question.
- Pourquoi la production est plus basse quand la couche de Co₃O₄ est plus fine sur TiO₂ colonnaire ?
- Pourquoi cette même production augmente dans le temps ?

V.3.2 Impact de la photocatalyse sur Co400TF/Ti450 et Co500TF/Ti450

Les mesures de photogénération d'H₂ photocatalysé par les hétérojonctions aux couches très fines de Co₃O₄ sur TiO₂ colonnaire ont montré l'augmentation du rendement avec le temps. De plus, l'observation visuelle a mis en évidence l'apparition de cercles sur l'échantillon Co500TF/Ti450. Une étude approfondie des deux échantillons après la photocatalyse a donc été menée.

V.3.2.1 Microscopie MEB-FEG et EDX

La Figure V-27 montre les clichés MEB-FEG des deux hétérojonctions Co400TF/Ti450 et Co500TF/Ti450 après l'étape de photogénération d'H₂, à différents grossissements. Pour Co400TF/Ti450 (Figure V-27a-e), les clichés montrent l'apparition de quelques grains à la

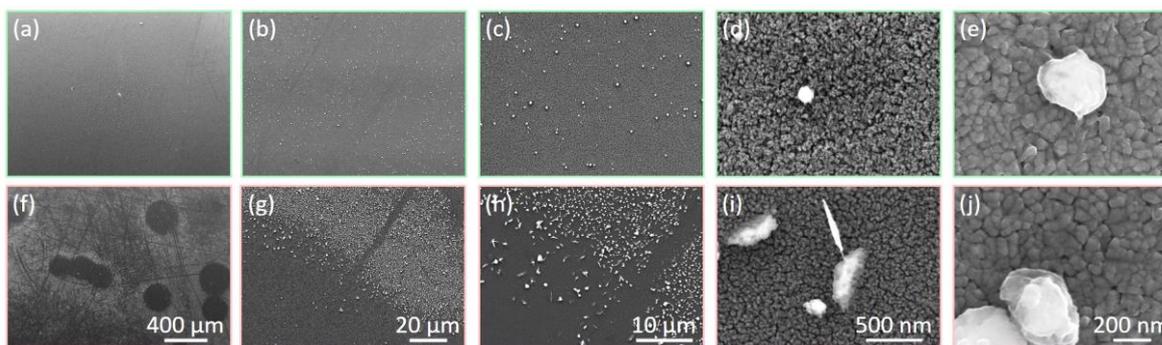


Figure V-27 : Images MEB-FEG après photocatalyse de a-e) Co400TF/Ti450, f-j) Co500TF/Ti500.

surface d'environ 100-500 nm, apparaissant plus clairs (Figure V-27c), et dispersés régulièrement en surface de l'échantillon (Figure V-27a-b). Une analyse EDX permet de montrer que la présence du Ti uniquement dans les zones comprises entre les grains, tandis que sur les grains les signaux du Ti et du Co sont présents. La profondeur de sonde permet d'expliquer la présence de Ti dans ce dernier cas. A plus fort grandissement (Figure V-27d-e), le TiO₂ est visible entre les gros grains en structure pseudo-colonnaire. Sa morphologie est moins définie et semble plus dense que ce qui a pu être observé pour les monocouches de TiO₂ avant photocatalyse. Pour Co500TF/Ti450 (Figure V-27f-j), il est clair que les cercles observés à l'œil nu correspondent aux disques plus foncés d'environ 200 μm visibles sur le cliché de plus faible grandissement (Figure V-27f). Ces disques sont très réguliers dans leur sphéricité, et semblent répartis aléatoirement. Les clichés de plus fort grandissement (Figure V-27g-h) montrent que les disques sont délimités par un ensemble de gros grains d'environ 1 μm de diamètre, qui apparaissent plus clairs. Les grains présentent des formes variées. De la même façon que pour Co400Ti/Ti450, le TiO₂ présente la même structure pseudo-colonnaire (Figure V-27i-j), d'une part, et l'analyse EDX ne révèle que la présence de Ti entre les grains, et montre la présence de Co et de Ti sur ceux-ci, d'autre part.

L'étape de photocatalyse a donc modifié la couche de Co₃O₄, à l'origine composée de petits grains plus ou moins cubiques et disjoints, dont la taille est approximativement la même que la largeur des colonnes de TiO₂. Il en résulte pour les deux hétérojonctions de grandes parties de TiO₂ dénudé, dont l'apparition peut être à l'origine de l'augmentation de la photoproduction d'H₂ au cours du temps, plus importante dans le cas de Co500TF/Ti450. Pour les deux échantillons, les clichés ne permettent pas d'évaluer une éventuelle différence de volume entre la couche de Co₃O₄ avant la photocatalyse et les gros grains après cette dernière. Impossible donc de déterminer s'il y a eu une perte de Co dans la solution eau/éthanol. Enfin, les disques sans cobalt visibles sur Co500TF/Ti450 rappellent la forme de bulles de gaz qui se seraient formées en surface sous l'illumination dans la solution, et dont la nature serait favorable à la détérioration du Co₃O₄. Ce gaz peut être issu de la décomposition de l'éthanol et/ou de l'eau. Sous l'effet du faisceau UV-vis, des excitons sont créés dans le TiO₂ mais également dans le Co₃O₄. Combiné à la présence du gaz susmentionné en surface de l'échantillon, le résultat de la détérioration du Co₃O₄ est une plus faible quantité d'interface Co₃O₄/TiO₂ puisque les grains sont désormais beaucoup plus gros et éparses. Cela tend à montrer que le mécanisme de cette détérioration est régi par les propriétés électroniques de l'interface.

Une telle détérioration n'est pas observée sur les hétérojonctions au Co_3O_4 épais sur TiO_2 colonnaire, tant par l'aspect visuel que par le caractère linéaire des résultats de photoproduction d' H_2 . Le Co_3O_4 de ces hétérojonctions est moins résistif. De plus, la couche épaisse et dense est plus difficile à détériorer que les petits cubes disjoints qui constituent la couche très fine de Co_3O_4 des hétérojonctions. Ainsi, le mécanisme de détérioration de la couche est peut-être en cours, mais à un stade beaucoup moins avancé. Une autre possibilité est que la cohésion de la couche épaisse et dense de Co_3O_4 est suffisante pour empêcher totalement ce mécanisme d'être effectif. En perspective, il serait donc intéressant d'étudier les hétérojonctions à couche épaisse de Co_3O_4 après la photocatalyse.

V.3.2.2 DRX

La Figure V-28 montre les diffractogrammes RX des hétérojonctions de Co_3O_4 très fin sur TiO_2

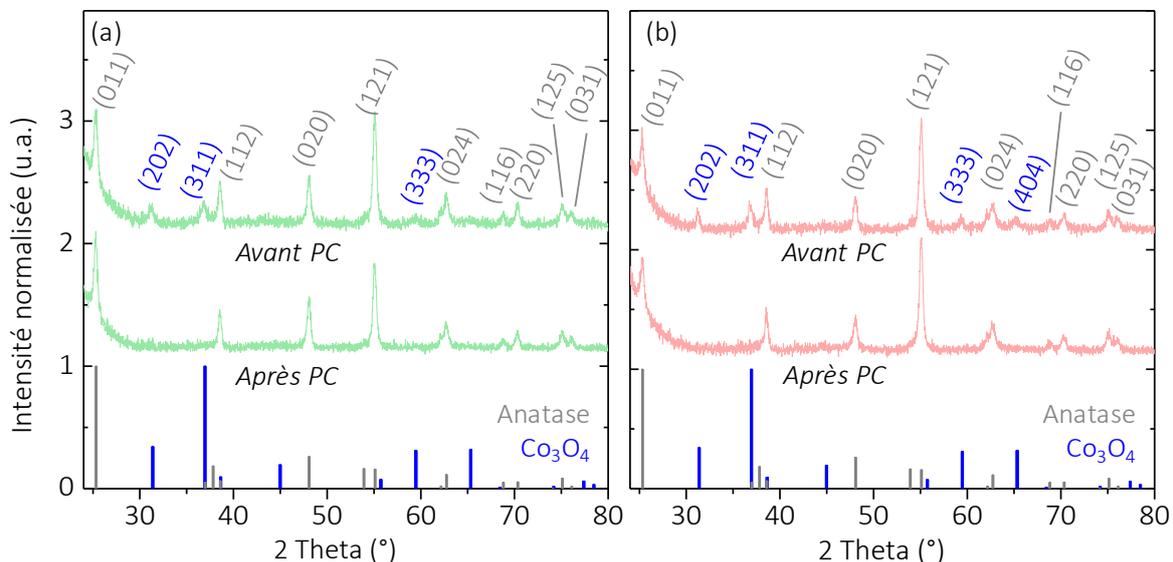


Figure V-28 : Comparatif des diffractogrammes RX des hétérojonctions élaborées à partir de TiO_2 colonnaire, avant et après la photocatalyse. a) Co400TF/Ti450 , b) Co500TF/Ti450 . Substrat SiO_2 , analyses en mode rasant. Le diagramme en bâtons en bas de la figure correspond aux références JCPDS poudres de l'anatase (99-100-9704) et du Co_3O_4 (00-009-0418).

colonnaire, avant et après l'étape de photogénération d' H_2 . Les références JCPDS poudres du Co_3O_4 et de l'anatase sont rappelées. Pour Co400TF/Ti450 (Figure V-28a), l'étape de photocatalyse a fait disparaître les trois pics de Co_3O_4 (202), (311) et (333). Les pics de TiO_2 anatase sont toujours présents, sans changement important de rapport signal/bruit ni de rapport d'intensité entre les pics. Pour Co500TF/Ti450 (Figure V-28b), les conséquences de la photogénération d' H_2 sur les diffractogrammes RX sont similaires, avec la disparition des pics de Co_3O_4 , (202), (311), (333) mais aussi (404), sans changement visible pour les pics d'anatase. Dans les deux cas, aucun pic autre que ceux de l'anatase n'est visible après la photocatalyse, alors que les pointés EDS en MEB-FEG montrent la présence de Co. Pour les deux échantillons, la disparition des pics du Co_3O_4 peut donc être due à une diminution de la quantité totale de Co_3O_4 , à l'amorphisation de ce dernier, et/ou à la formation d'une nouvelle phase contenant du Co, soit amorphe, soit présente en très faible quantité.

V.3.2.3 Raman

La Figure V-29 montre les spectres Raman des deux hétérojonctions Co400TF/Ti450 et Co500TF/Ti450, avant et après l'étape de photocatalyse. A grandissement maximal, le microscope Raman montre une surface homogène pour Co400TF/Ti450, les grains observés au MEB-FEG étant trop petits pour cet appareil, alors que les grains et surtout les amas de grains de Co500TF/Ti450 sont bien visibles. Pour cet échantillon, des mesures ont donc été réalisées sur des grains (ou amas de grains) et entre les grains. Pour les deux échantillons, la reproductibilité des mesures a été vérifiée. Le pic le plus intense du Co_3O_4 apparaît à 693 cm^{-1} (A_{1g}).

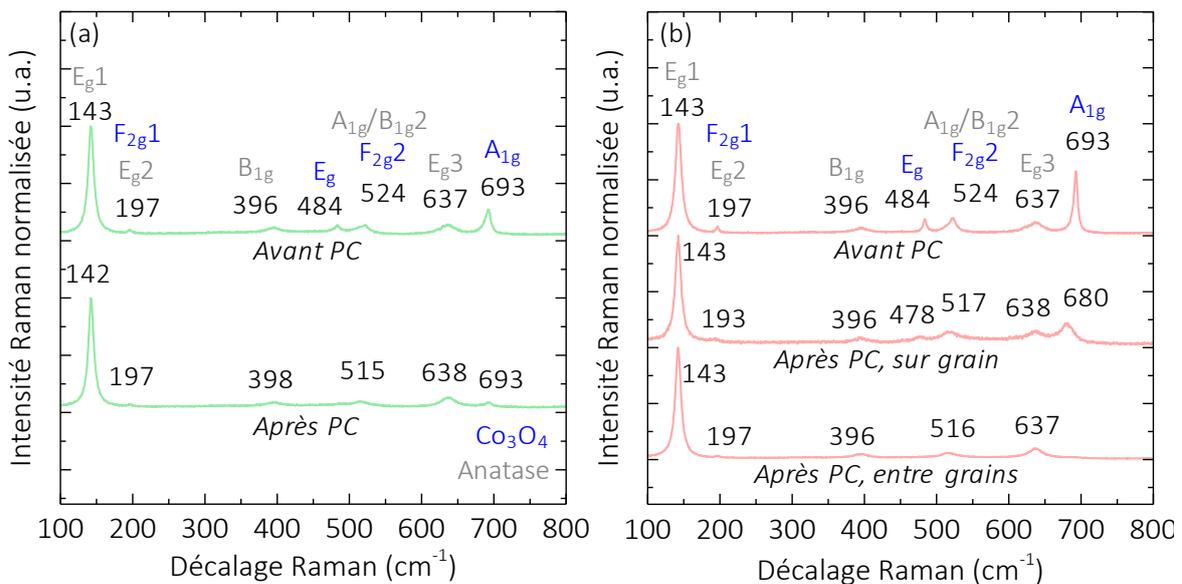


Figure V-29 : Spectres Raman des hétérojonctions avant et après photocatalyse (PC). a) Co400TF/Ti450, b) Co500TF/Ti450. Tous les spectres sont normalisés.

Pour Co400TF/Ti450 (Figure V-29a), ce pic est toujours présent après l'étape de photocatalyse, et ce, sans changement de position. Cependant, son intensité est bien plus faible par rapport à celle du pic le plus intense de l'anatase (E_{g1} à 142 cm^{-1}), et il est plus large. Par ailleurs, les autres pics du Co_3O_4 de plus faible intensité ont disparu. Concernant les pics de l'anatase, aucune différence majeure n'est observée.

Pour Co500TF/Ti450 (Figure V-29b), le pic A_{1g} du Co_3O_4 est bien visible à 693 cm^{-1} avant la photocatalyse. Après la photocatalyse, il est toujours présent dans le spectre de la mesure sur grain, mais fortement décalé de 13 cm^{-1} vers les plus bas nombres d'onde, son intensité relative est plus faible et il est élargi. De plus, le pic E_g , autre pic isolé du Co_3O_4 , initialement situé à 484 cm^{-1} est lui aussi décalé de 6 cm^{-1} vers les plus bas nombres d'onde. Les mesures ont été réalisées à faible puissance de laser, ce n'est donc pas l'effet thermique du faisceau qui élargit et décale les pics. Entre les grains en revanche, les signaux des pics A_{1g} et E_g du Co_3O_4 ont disparu. Le changement de position et l'élargissement des pics de Co_3O_4 pourraient être dus à l'amorphisation du matériau. Kandalkar *et al.* ont analysé par spectroscopie Raman des films amorphes de Co_3O_4 , montrant deux pics larges à 480 et 682 nm [265], en accord avec les pics de Co500TF/Ti450. L'analyse DRX de leurs films ne montre que deux larges pics de très faible

intensité, centrés autour de 45 et 63°, qui sont peut-être masqués par le bruit de fond des diffractogrammes RX de Co400TF/Ti450 et Co500TF/Ti450, Figure V-28b. Le fait que le pic A_{1g} du Co_3O_4 de Co400TF/Ti450, après la photocatalyse (Figure V-29a), soit élargi mais ne soit pas décalé tendrait à montrer que l'amorphisation du Co_3O_4 de cet échantillon n'est pas aussi avancée que celle de Co500TF/Ti450. A noter que la présence de CoO ne peut être détectée par cette technique car cet oxyde ne présente pas de pics Raman [199].

V.3.2.4 XPS de surface

La Figure V-30 montre l'évolution du rapport Ti/Co (pourcentages atomiques) pour les deux hétérojonctions à très fine couche de Co_3O_4 sur TiO_2 colonnaire, avant et après photocatalyse. Ces rapports sont déterminés à partir des quantifications des spectres XPS haute résolution de Co2p et Ti2p, présentés en suivant. Pour ces analyses XPS, les mesures ont été vérifiées à deux positions pour chaque échantillon.

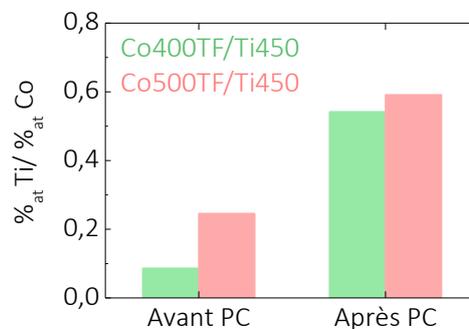


Figure V-30 : Rapport Ti/Co d'après les quantifications des spectres XPS de surface de Co400TF/Ti450 et Co500TF/Ti450, avant et après la photocatalyse (PC).

Cette figure montre l'augmentation du rapport Ti/Co après la photocatalyse. L'augmentation est plus marquée pour Co400TF/Ti450. Après la photocatalyse, la proportion de Ti est toujours inférieure à celle de Co pour les deux hétérojonctions, ce qui montre que la surface de l'échantillon est majoritairement constituée de Co, malgré la formation des gros grains. D'après ces rapports, il semble donc que la quantité d'oxyde de Co soit suffisante pour permettre une analyse DRX. Cela tend donc à confirmer la présence de Co_3O_4 peu cristallin, accompagné ou non d'un autre composé à base de Co, en faible quantité et/ou amorphe. Enfin, l'augmentation du rapport Ti/Co est plus marquée pour Co400TF/Ti450, ce qui est en accord avec la plus petite quantité de grains contenant du Co observée sur les clichés MEB-FEG (Figure V-27).

La Figure V-31 montre les spectres XPS haute résolution du Ti 2p des hétérojonctions Co400TF/Ti450 et Co500TF/Ti450 avant et après la photocatalyse (spectres de surface). Les spectres montrent un décalage des pics constant de 0,5 eV vers les plus basses énergies de liaison après la photocatalyse. Ce décalage n'est pas significatif, puisqu'en cas de réduction du TiO_2 , un pic de Ti^{3+} serait observé autour de vers 456,6 eV [234].

La Figure V-32 montre les spectres XPS haute résolution du Co 2p des hétérojonctions Co400TF/Ti450 et Co500TF/Ti450 avant et après la photocatalyse (spectres de surface). Les spectres montrent un décalage significatif, après la photocatalyse, des pics de 1,4 eV et de 0,7-

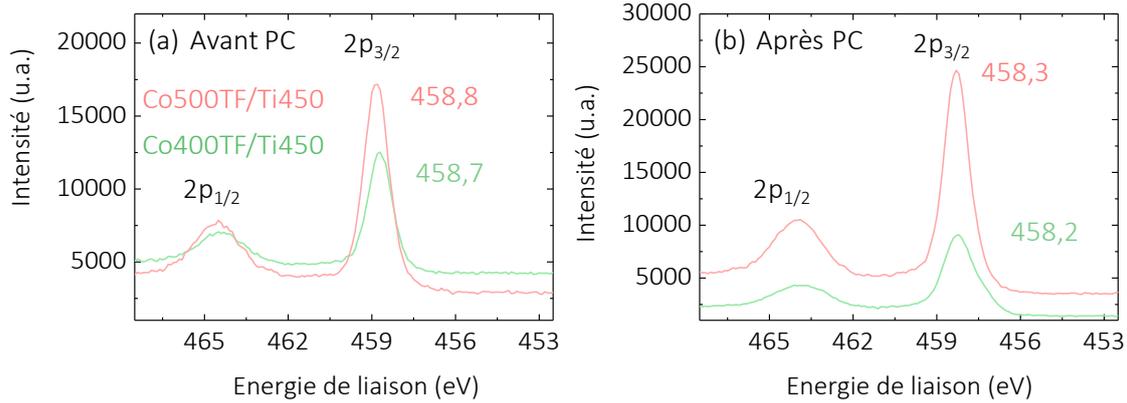


Figure V-31 : Spectres XPS du Ti 2p haute résolution de surface de Co400TF/Ti450 et Co500TF/Ti450, a) avant la photocatalyse, b) après la photocatalyse.

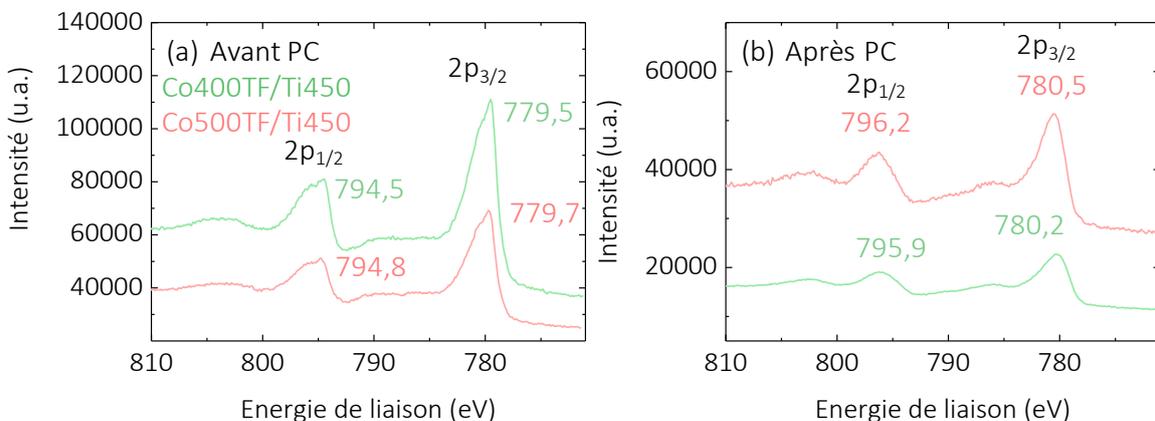


Figure V-32 : Spectres XPS du Co 2p haute résolution de surface de Co400TF/Ti450 et Co500TF/Ti450, a) avant la photocatalyse, b) après la photocatalyse.

0.8 eV des pics Co $2p_{1/2}$ et $2p_{3/2}$ respectivement vers les plus hautes énergies de liaison. Dans les deux cas, ce décalage des maximums correspond en réalité à la diminution de la contribution du Co^{3+} , dont les pics à $\sim 779,5$ et $\sim 794,5$ eV (pour Co400TF/Ti450) forment ces pointes caractéristiques du Co_3O_4 , par rapport aux contributions du Co^{2+} , qui sont situées à chaque fois à des énergies de liaisons légèrement plus élevées [153,257,258]. L'augmentation de la proportion du Co^{2+} est également visible par les pics larges centrées vers 786 et 802 eV. Une partie du Co^{3+} s'est donc réduite vers le Co^{2+} . Ces analyses ne permettent cependant pas de déterminer si le Co^{3+} a entièrement été réduit en Co^{2+} .

La Figure V-33 montre les spectres XPS haute résolution O1s des hétérojonctions Co400TF/Ti450 et Co500TF/Ti450 (spectres de surface). Avant la photocatalyse, la Figure V-33a montre les pics caractéristiques O 1s de l'O de structure des oxydes TiO_2 et Co_3O_4 à environ 529,9 eV [235] [254]. De plus, un épaulement apparaît vers 531,3 eV, qui est attribuable à l'oxygène des groupes OH et autres molécules adsorbées [235] [254]. Après la photocatalyse, la Figure V-33 montre un léger décalage du pic de l'O de structure vers les plus basses énergies de liaison, mais surtout une très grande augmentation de la proportion du pic situé vers 531 eV. Par ailleurs, les proportions de C (quantifications d'après les spectres C1s, non présentés ici) passent de 24 à 41% pour Co400TF/Ti450 et de 22 à 46% pour Co500TF/Ti450. Cela montre

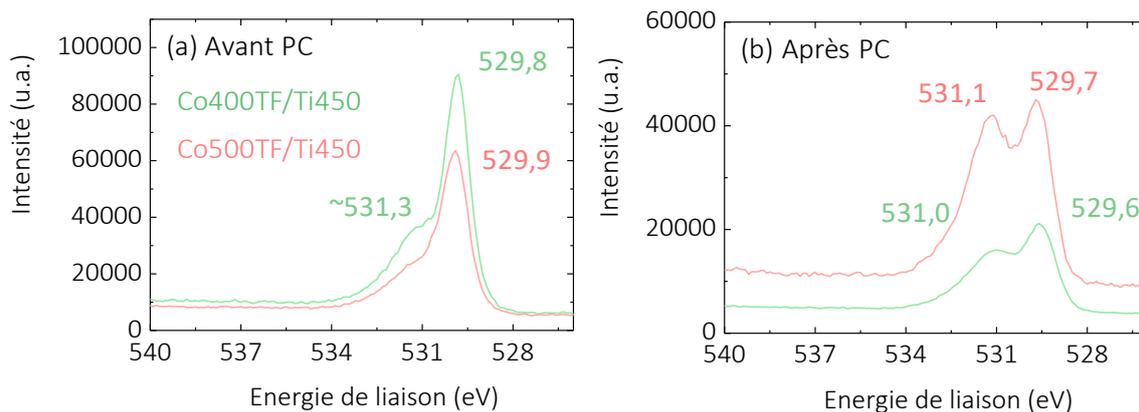


Figure V-33 : Spectres XPS du O 1s haute résolution de surface de Co400TF/Ti450 et Co500TF/Ti450 a) avant la photocatalyse, b) après la photocatalyse.

la présence de résidus du bain photocatalytique eau/éthanol adsorbés en surface, malgré la mise sous vide secondaire des échantillons pendant plusieurs jours. La forte augmentation du pic O1s vers 531 eV peut donc être attribuée aux groupes moléculaires adsorbés. Cependant, il est possible que le massif cache un pic vers 532 eV, que Xu *et al* attribuent à la présence de lacunes d'oxygène [153], et qui correspondrait donc à la réduction de certains Co^{3+} . La forme du massif ressemble singulièrement à ce qu'ils obtiennent, après traitement plasma Ar de leur Co_3O_4 (publication [153], Figure 3e). Enfin, ce pic vers 531 eV peut également être attribué à la présence de $\text{Co}(\text{OH})_2$ [255,256], sachant que la présence d'un tel hydroxyde générerait un signal vers 781 eV sur le spectre du Co 2p, ce qui n'est pas à exclure, vu la largeur de ces pics.

La Figure V-34 montre les spectres haute résolution XPS de valence des hétérojonctions aux couches très fines de Co_3O_4 sur TiO_2 colonnaire, ainsi que les spectres des monocouches de Co_3O_4 et de TiO_2 (spectres de surface). Cette figure montre qu'avant la photocatalyse, les spectres de valence des hétérojonctions présentent la même allure que celle des monocouches de Co_3O_4 . La bosse la plus intense du TiO_2 , vers 6,7 eV, n'apparaît pas dans les spectres des hétérojonctions. Cette partie de leur spectre, bien que bruitée, suit la courbe des monocouches de Co_3O_4 . Les spectres des hétérojonctions sont donc dominés par le signal du Co_3O_4 , en accord avec la quantification des éléments, qui révèle un rapport de Ti/Co de 0,08 et 0,24 pour Co400TF/Ti450 et Co500TF/Ti450 respectivement (paragraphe V.2.1.3), qui lui-même s'explique par la faible profondeur de sonde de la mesure XPS de surface. Concernant les maximums des bandes de valence, il est important de souligner que ce sont les spectres de valence de monocouches épaisses de Co_3O_4 qui sont comparées aux hétérojonctions à couches fines de Co_3O_4 . Pour tirer des conclusions sur leur évolution, il faudrait comparer des épaisseurs similaires.

Après la photocatalyse, le pic principal du Co_3O_4 a disparu pour les deux hétérojonctions. Le spectre a désormais l'allure de celui du CoO [137,257,259,266]. En surface, les grains d'oxyde de Co seraient donc sous la forme de CoO, ce qui est en accord avec la réduction du Co observée sur les spectres Co 2p (Figure V-32). Le CoO Cela confirmerait donc l'hypothèse selon laquelle les électrons des excitons générés par le rayonnement UV-vis seraient consommés par le mécanisme de dégradation du Co_3O_4 .

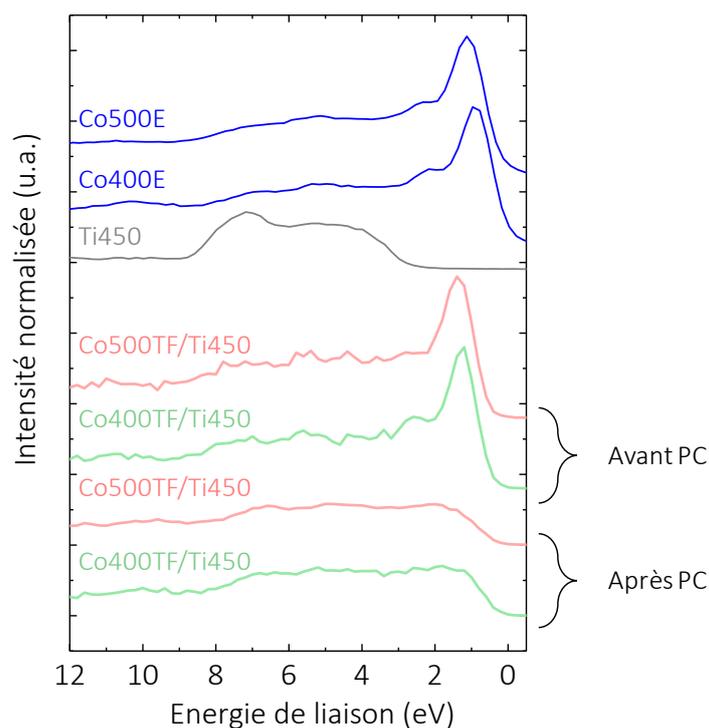


Figure V-34 : Spectres XPS de valence de surface des hétérojonctions aux couches minces de Co_3O_4 sur TiO_2 colonnaire, avant et après photocatalyse, comparées aux monocouches de Co_3O_4

Par ailleurs, les spectres de valence ont permis de montrer que la présence du TiO_2 ne modifie que très peu le maximum de la bande de valence dans le Co_3O_4 en couche très fine des hétérojonctions.

Conclusions partielles, impact de la photocatalyse

L'analyse des échantillons après la photocatalyse a mis en évidence la détérioration de la couche très fine de Co_3O_4 dans les hétérojonctions. A l'origine constitué de petits grains discontinus, l'oxyde de cobalt est maintenant organisé en gros grains de Co_3O_4 amorphisé, d'après la DRX et la spectroscopie Raman, et dont la surface est probablement réduite à l'état de CoO et/ou de $\text{Co}(\text{OH})_2$ d'après l'XPS, à l'état amorphe ou en trop faible quantité pour être détecté par DRX. Le TiO_2 est partiellement dénudé et peut désormais participer aux réactions d'oxydo-réduction. Une partie du Co est peut-être dans la solution du bain photocatalytique.

Avec ces informations supplémentaires, trois questions demeurent :

- *Pourquoi la production est plus élevée pour les hétérojonctions à Co_3O_4 épais sur TiO_2 colonnaire que sur TiO_2 dense ? La réponse ne réside pas dans le changement morphologique ou de texture.*
- *Pourquoi la production des hétérojonctions à couche épaisse de Co_3O_4 sur TiO_2 colonnaire est plus élevée que celle des monocouches épaisses de Co_3O_4 ? Là non plus, le changement morphologique ou de texture ne peut pas répondre à cette question.*
- *Pourquoi la production est plus faible quand la couche de Co_3O_4 est plus fine sur TiO_2 colonnaire ?*

V.3.3 Discussion des résultats photocatalytiques et électro-photocatalytiques

Les mesures électriques ont démontré le caractère semi-conducteur n du TiO_2 et p du Co_3O_4 , mais l'existence d'un comportement électrique de type diode p/n n'a pas été établi. Toutefois on considérera dans la suite que les hétérojonctions ont formé des diodes p-n. Ainsi les structures de bandes d'hétérojonctions et de monocouches suivantes sont proposées afin d'expliquer les résultats photocatalytiques.

La Figure V-35 regroupe les propositions de structures de bandes pour le TiO_2 colonnaire (a), le TiO_2 dense (b), le Co_3O_4 épais et enfin l'hétérojonction à Co_3O_4 épais sur TiO_2 colonnaire (d). Les valeurs de band-gap sont celles déterminées par spectroscopie UV-vis-NIR (section III.2.1.5 et section IV.2.1.6). Pour le Co_3O_4 , c'est la transition optique à 2,1 eV qui est utilisée, en accord avec d'autres représentations de la littérature [33,36,144]. La transition située à environ 1,5 eV est plus basse que la BC et ne pourrait donc pas participer à la réduction des protons.

Les différences de Td du Co_3O_4 ne sont pas précisées par mesure de clarté, car les productions

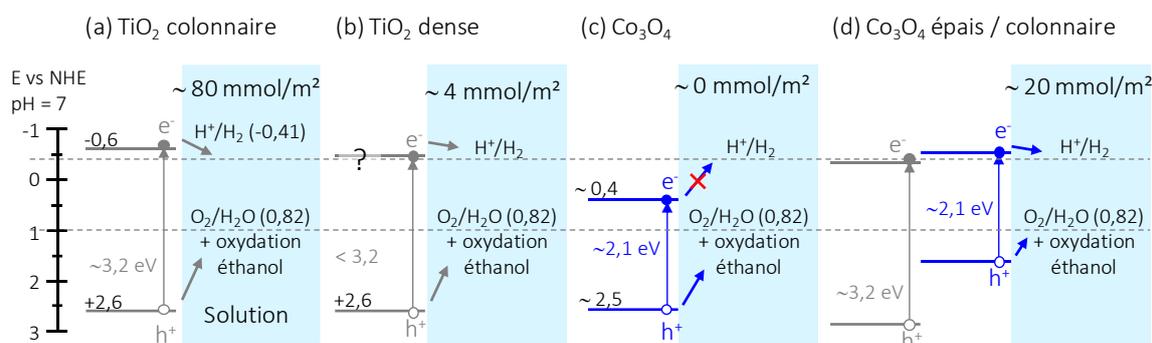


Figure V-35 : Proposition de structures de bandes sous illumination UV-visible de a) TiO_2 colonnaire, b) TiO_2 dense, c) Co_3O_4 épais, d) Co_3O_4 épais sur TiO_2 colonnaire.

d' H_2 et les propriétés sont relativement proches. Les productions d' H_2 cumulées après 66h sont rappelées. Enfin, les réactions d'oxydation peuvent concerner l'eau mais surtout l'agent sacrificiel, dont le potentiel de réduction situé plus haut que celui de l'eau.

La Figure V-35a montre que le minimum de la BC de la monocouche de TiO_2 colonnaire est située à 0,6 V vs NHE (pH 7) [24], ce qui place le maximum de la BV 3,2 V plus bas, à 2,6 V vs NHE (pH 7). La BC est donc favorablement située au-dessus du potentiel d'oxydo-réduction H^+/H_2 (-0,41 V vs NHE à pH 7), ce qui permet la réduction des protons.

Dans la Figure V-35b, la BV de la monocouche de TiO_2 dense est placée comme celle du TiO_2 colonnaire, à 2,6 V vs NHE. Les mesures de spectroscopie UV-vis-NIR et d'ellipsométrie semblent montrer que le band-gap du TiO_2 dense serait plus faible que celui du TiO_2 colonnaire. La position de la BC du premier serait donc plus basse que celle du second, une position moins favorable pour la réduction des protons. Ce point de vue énergétique est un élément qui s'ajouterait aux autres propriétés néfastes (faible surface d'échange, haute diffusion optique, faible concentration de porteurs de charges, phénomènes décrits dans le chapitre 3, section

III.2.4) qui expliquerait que la monocouche de TiO_2 dense montre une photoproduction plus faible que celle du TiO_2 colonnaire.

Concernant la monocouche épaisse de Co_3O_4 , Figure V-35c la BC et la BV sont placées à environ 0,4 et 2,5 V vs NHE (pH 7) d'après la littérature [129] pour un band-gap de 2,1 eV déterminé par spectroscopie UV-vis-NIR. Cette configuration ne rendrait donc pas possible la réduction des protons et expliquerait la production d' H_2 quasi nulle.

En formant une hétérojonction p-n, le niveau de la BC du TiO_2 descendrait et celui du Co_3O_4 remonterait en raison de l'alignement des niveaux de Fermi [33,36,130,131,267,268]. La Figure V-35d montre un modèle d'alignement des bandes après la jonction pour l'hétérojonction à couche épaisse de Co_3O_4 sur TiO_2 colonnaire. Les électrons de la BC du Co_3O_4 seraient donc désormais capables de réduire les protons Le TiO_2 étant entièrement recouvert par le Co_3O_4 , les électrons qui réduisent les protons ne peuvent provenir que de cette couche. Cette hypothèse est contraire aux résultats de Lang *et al.*, dont le $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ ne montre pas de photogénération significative d' H_2 [36], mais leur TiO_2 est un mélange anatase/rutile, dont la structure de bande est donc différente. Par ailleurs, Zhang *et al.* ont montré la supériorité des propriétés photocatalytiques du $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ par rapport au Co_3O_4 seul, mais ils ont utilisé des nanoparticules, ce qui laisse les surfaces des deux oxydes en contact avec la solution [127]. L'amélioration peut alors être simplement imputée aux surfaces exposées de TiO_2 . Le présent travail permet donc de montrer directement l'amélioration des propriétés photocatalytiques du Co_3O_4 grâce au TiO_2 dans le SWS.

La production d' H_2 par les hétérojonctions de Co_3O_4 épais sur TiO_2 colonnaire est plus faible que dans le cas de la monocouche de TiO_2 colonnaire Ti450 seule. Cela peut s'expliquer en partie par un écart plus faible entre la BC et le potentiel d'oxydo-réduction H^+/H_2 . Dans le cas de l'hétérojonction à couche épaisse sur TiO_2 dense, la production est quasiment nulle. Or le band-gap du TiO_2 dense Ti325 serait plus faible que celui de Ti450. Ainsi l'alignement des bandes placerait la BC du Co_3O_4 (de cette hétérojonction) dans une position encore moins favorable que dans le cas de l'hétérojonction de Co_3O_4 épais sur TiO_2 colonnaire.

Concernant les couches de Co_3O_4 très fines sur TiO_2 colonnaire, la diminution de l'épaisseur semble montrer une diminution des propriétés photocatalytiques, puisque la production initiale (avant la dégradation de la couche de Co_3O_4) est moins importante. Cela peut s'expliquer par leur plus grande résistivité et par le mécanisme parasite qui détériore la couche de Co_3O_4 . Cela libère une surface plus importante de TiO_2 colonnaire, efficace dans la réduction des protons, ce qui augmente la production d' H_2 au cours du temps, comme le montrent les résultats de la Figure V-26.

Dans les hétérojonctions à couche épaisse de Co_3O_4 , la dégradation de ces dernières serait soit à un stade peu avancé, soit non effective en raison de l'épaisseur et de la cohésion de celles-ci, mais aussi de leur plus faible résistance.

La configuration des structures de bandes telle que proposée dans la Figure V-35 reste très discutable. Elle repose sur les hypothèses que les bicouches sont des jonctions p-n et que le band-gap des films de TiO_2 diminue avec la diminution de Td . De plus, elle constitue un modèle

simple qui ne tient pas compte de la complexité de la structure de bandes du Co_3O_4 , ni du fait que l'alignement des bandes dépend des épaisseurs des films et de la concentration des porteurs de charge. Afin de compléter les données et d'en savoir plus sur la validité des structures de bandes proposées, il conviendrait de vérifier si les bicouches sont bien des jonctions p-n, de déterminer précisément l'évolution du band-gap dans le TiO_2 avec Td , et de préciser les niveaux des BV manquantes, *i.e.* celle du TiO_2 dans l'hétérojonction et celle des couches épaisses de Co_3O_4 dans les hétérojonctions. Enfin, il est nécessaire de réaliser des mesures de photocourant, et des mesures électro-photocatalytiques sur les bicouches non encore testés, *i.e.* les couches très fines de Co_3O_4 sur TiO_2 colonnaire, ainsi que les couches épaisses de Co_3O_4 sur TiO_2 colonnaire et sur TiO_2 dense. Ces dernières seraient en particulier très intéressantes à tester car les monocouches denses de TiO_2 sont celles qui montrent des valeurs de photocourant plus élevées que celles des échantillons Ti375 et Ti450.

Enfin, en dehors de ces considérations énergétiques, il est également possible que la couche épaisse de Co_3O_4 sur TiO_2 colonnaire soit par endroit arrachée. Ce n'est pas ce que montrent les clichés MEB, y compris ceux réalisés à très faible grandissement. Cela ne semble pas non plus indiqué par les résultats IRTF. Cependant, cette hypothèse pourrait aussi expliquer une production plus importante de ces hétérojonctions de Co_3O_4 épais sur TiO_2 colonnaire par rapport au Co_3O_4 épais sur TiO_2 dense, par la présence de TiO_2 au contact de la solution.

V.4 Conclusion et perspectives

Différentes hétérojonctions de $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ ont été déposées avec succès. Les deux phases cristallines TiO_2 anatase et Co_3O_4 spinelle ont pu être identifiées par DRX et spectroscopie Raman. Pour les hétérojonctions à couche épaisse de Co_3O_4 , les spectres IRTF réalisés en incidence normale et oblique ont permis de mettre en évidence les principales bandes LO et TO des deux oxydes. L'état d'oxydation du Ti et du Co dans les hétérojonctions à couche très fine de Co_3O_4 n'est pas significativement différent par rapport aux monocouches. Aucune pollution autre que le C, très probablement de surface, n'a été détectée par XPS. Des différences de rapport d'intensité ont été montrées dans les DRX des hétérojonctions à couche épaisse de Co_3O_4 , montrant des variations de texture, non pas entre les différentes Td du Co_3O_4 mais en fonction du TiO_2 , colonnaire ou dense, sur lequel est déposé le Co_3O_4 .

Un léger glissement des conditions de dépôts a été observé. En effet, dans la première période des dépôts de monocouches de Co_3O_4 , des tests préliminaires ont été réalisés où l'on a retrouvé la morphologie colonnaire du Co_3O_4 à 400 °C, que ce soit sur du TiO_2 dense ou colonnaire. Les dépôts des hétérojonctions étudiées extensivement ont été réalisés dans une seconde période, et la morphologie du Co_3O_4 déposé à 400 °C est cette fois dense à larges grains, tout comme celui déposé à 500 °C, qui présente des grains plus gros. La morphologie est quelque peu différente quand les couches de Co_3O_4 sont déposées sur TiO_2 dense ou colonnaire, ce qui peut expliquer les changements de texture observés en DRX. Le Co_3O_4 forme une couche d'environ 100 nm recouvrant dans les deux cas totalement le TiO_2 . La spectroscopie UV-vis-NIR ne montre pas de changement dans les transitions entre les monocouches et les hétérojonctions. Concernant les propriétés électriques, les deux Td conduisent à des SC de type p et l'ordre de grandeur des

résistivités est le même, on peut donc raisonnablement supposer qu'il n'y a pas de changement significatif après le glissement des conditions de dépôt.

Les échantillons fins et très fins des monocouches et des hétérojonctions ont tous été déposés dans la seconde période. Les clichés MEB-FEG ainsi que les cartographies AFM montrent des morphologies composées des colonnes de TiO_2 surmontées de petits grains de Co_3O_4 , dont la taille est proche du diamètre des colonnes de TiO_2 et augmente avec Td et avec l'épaisseur. Les grains de Co_3O_4 comblent partiellement la rugosité de surface du TiO_2 colonnaire, ce qui explique la diminution partielle de la bande située vers 520 cm^{-1} des spectres IRTF. Co500TF/Ti450 montre une interface qui semble cristallisée, mais sans certitude concernant les tous premiers plans. L'étude des propriétés électriques des hétérojonctions à couche fine et très fine de Co_3O_4 n'a pas permis de déterminer avec certitude si celles-ci constituent bien des jonctions p-n. Les tests électro-photocatalytiques réalisés sur les hétérojonctions à couche fine de Co_3O_4 montre la plus grande activité de Co400F/Ti450 par rapport à Co500F/Ti450 , qui peut s'expliquer par la plus grande épaisseur du Co_3O_4 dans ce dernier échantillon, qui peut augmenter la recombinaison des charges et diminuer la durée de vie des excitons.

Les tests photocatalytiques montrent une activité très faible pour toutes les hétérojonctions, sauf pour celles constituées de Co_3O_4 épais sur TiO_2 colonnaire. L'augmentation de l'activité photocatalytique par rapport aux monocouches de Co_3O_4 est attribuée au déplacement de la BC du Co_3O_4 par alignement des niveaux de Fermi. Une telle amélioration du Co_3O_4 a déjà été mise en évidence, mais dans le cas de l'emploi de nanoparticules laissant des surfaces exposées de TiO_2 , contrairement à l'hétérojonction en question, dans laquelle seul le Co_3O_4 est exposé à la solution. Pour les hétérojonctions sur TiO_2 dense, il est possible que le niveau plus bas de la BC du TiO_2 ne permette pas de remonter suffisamment la BC du Co_3O_4 . Enfin, dans le cas des hétérojonctions à couche très fine de Co_3O_4 , c'est la plus grande résistivité et la présence de vide entre les grains de Co_3O_4 qui pourrait causer sa détérioration sous l'action des excitons photo-générés et/ou des gaz issus de la décomposition de l'éthanol. Les analyses réalisées sur ces échantillons après la photocatalyse montrent que le Co_3O_4 serait désormais plus ou moins amorphe, et réduit en surface.

Concernant les perspectives principales, il conviendrait de compléter les données des niveaux de bandes des hétérojonctions. De plus, la lumière doit toujours être faite sur la formation ou non de la jonction p-n dans les différentes bicouches. Tout cela permettrait de connaître la validité du modèle d'alignement de bandes proposé. Des caractérisations sur les hétérojonctions à couche épaisse de Co_3O_4 après la photocatalyse sont également nécessaires. Les analyses complémentaires d'électro-photocatalyse des autres hétérojonctions sont à réaliser pour mieux connaître ce matériau. Pour ces analyses, il serait particulièrement intéressant d'étudier les hétérojonctions sur TiO_2 dense, qui montre une intensité de photocourant supérieure à celles de Ti375 et Ti450 . Sur ce TiO_2 dense, il serait également intéressant de faire varier l'épaisseur et la morphologie du Co_3O_4 , notamment en diminuant Td en-dessous de $400 \text{ }^\circ\text{C}$ jusqu'à retrouver la structure colonnaire de Co400E .

Conclusions générales

L' H_2 peut être utilisé comme vecteur d'énergie renouvelable. Sa consommation ne génère pas de gaz à effet de serre. Cependant, dans le monde et en France, 94% de la production d' H_2 n'est pas d'origine verte. La dissociation de l'eau apporte une solution en la matière, car dans cette réaction, le seul sous-produit est l' O_2 . L'anatase est un SC de type n qui est largement étudié dans la littérature comme photocatalyseur de la réaction. Mais celui-ci n'absorbe que les rayons UV du spectre solaire. Pour améliorer ses performances, l'ajout d'un SC de type p en formant une hétérojonction p-n diminuerait les recombinaisons de charges et augmenterait donc la durée de vie des excitons nécessaires à la réaction. Le Co_3O_4 , SC de type p, est un co-photocatalyseur d'autant plus attractif qu'il possède un faible band-gap, permettant d'élargir la gamme spectrale d'absorption. Dans la littérature, seuls quelques travaux récents traitent de la dissociation photocatalytique de l'eau en utilisant des hétérojonctions Co_3O_4/TiO_2 . Les résultats sont contradictoires et peu abondants, ce qui invite à une étude poussée de ce matériau pour comprendre les raisons de ces divergences.

Les hétérojonctions de cette étude sont déposées sous la forme de films par MOCVD, technique permettant des dépôts conformes et des morphologies variées. Pour le TiO_2 , des films d'environ 360 nm d'épaisseur sont déposés à partir du précurseur TTIP entre 325 et 500 °C, et montrent une structure dense à basse Td qui évolue vers une structure colonnaire en augmentant la Td . Les films de Co_3O_4 sont déposés en faisant varier la concentration de la solution du précurseur $Co(tmhd)_3$, afin d'obtenir des couches épaisses (de l'ordre de 100 nm) ou très fines (de l'ordre de 30 nm). Que ce soit dans les monocouches ou dans les hétérojonctions, seules les deux phases TiO_2 anatase et Co_3O_4 spinelle sont présentes, d'après les mesures de DRX et de spectroscopies Raman et IRTF. Les caractères n et p du TiO_2 et du Co_3O_4 , respectivement, ont été déterminés par des mesures d'effet Hall. Afin de caractériser les hétérojonctions et comprendre leurs résultats de photogénération d' H_2 , les monocouches de Co_3O_4 et de TiO_2 ont aussi été étudiées séparément.

La production d' H_2 par les films épais de Co_3O_4 est nulle, comme attendu de par la position de sa BC. Les résultats de spectroscopie UV-vis-NIR montrent les différentes transitions que l'on retrouve dans la littérature. Les seuils des transitions d'environ 1,5 et 2 eV sont légèrement plus élevés pour les échantillons épais (~1,5 et ~2,12 eV) que pour les échantillons très fins (~1,44 et 1,95 eV). Cependant, les échantillons épais semblent plus conducteurs que les échantillons très fins. D'après les mesures latérales à l'échelle macroscopique, la résistivité des échantillons épais est de l'ordre de 60 $\Omega.cm$, si l'on moyenne les valeurs des échantillons déposés à 400 °C et 500 °C. Par contraste, la résistivité des films très fins est d'au moins plusieurs centaines de $\Omega.cm$, avec certes une erreur sur la mesure de plusieurs centaines de $\Omega.cm$. D'après les mesures de C-AFM qui sont réalisées à l'échelle nanométrique dans la direction transverse, pour les films fins, le courant moyen est 4 à 99 fois plus faible que pour les films épais. Un modèle est proposé pour expliquer ces changements, selon lequel certains grains seraient isolants, et dont la proportion augmenterait avec la diminution de l'épaisseur des films.

Les résultats photocatalytiques des films de TiO₂ montrent une augmentation de la production d'H₂ avec l'augmentation de *Td*, qui coïncide avec l'apparition de la structure colonnaire. Les mesures d'ES ont permis de quantifier l'augmentation de la porosité. La fraction volumique totale de vide des films augmente de 20%, tandis que celle des mésopores ouverts de moins de 20 nm de diamètre augmente de 9%. Cela traduit l'augmentation de la surface d'échange, facteur très important en photocatalyse, qui expliquerait majoritairement l'augmentation des taux d'H₂ produit. Par ailleurs, les spectroscopies UV-vis-NIR et d'ES semblent montrer une diminution du band-gap avec la diminution de *Td*. Par conséquent, la BC du TiO₂ dense pourrait être plus basse que celle du TiO₂ colonnaire, une situation énergétiquement moins favorable pour la réduction des protons, qui pourrait donc aussi expliquer la production d'H₂ plus faible à basse *Td*. Les mesures de spectroscopie UV-vis-NIR et d'ES sont cependant perturbées par les franges d'interférence et par des phénomènes de diffusion optique. Ces derniers, surtout importants dans le cas des films de TiO₂ denses en raison de la taille des grains, pourraient être aussi responsables de leur plus faible production d'H₂. En effet, cela diminue la quantité de photons disponibles pour l'absorption et la création des excitons. Enfin, les films colonnaires auraient une concentration de porteurs de charge plus importante, d'après les mesures d'effet Hall : entre 0,7 et $1,3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ pour le film déposé à 325 °C, et $2,9 \pm 0,2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ pour le film déposé à 400 °C. A l'inverse, certaines caractéristiques des films colonnaires ne sont pas favorables à la photocatalyse. Ils sont plus résistifs que les films denses d'après les mesures latérales macroscopiques et d'après les mesures de SIE, et aussi d'après les mesures transverses à l'échelle nanométrique qui ne détectent presque pas de courant. La mobilité des charges est donc plus faible. Ceci implique que dans les réactions photocatalytiques, les charges engagées dans les réactions d'oxydo-réduction ne peuvent provenir que des zones très proches de la surface.

La production moyenne d'H₂ des hétérojonctions dépend de la morphologie du TiO₂ et de l'épaisseur du Co₃O₄. Les résultats ont montré que la production d'H₂ diminue en ajoutant le Co₃O₄. Paradoxalement, la production d'H₂ diminue à nouveau en diminuant l'épaisseur du Co₃O₄. Les clichés MEB-FEG ont montré que le Co₃O₄ fin est organisé en petits grains discontinus, qui ne recouvrent pas toute la surface du TiO₂. Nous avons observé une dégradation de ces couches fines de Co₃O₄ pendant la photocatalyse. Il semble donc que la ou les réactions de dégradation du Co₃O₄ parasite(nt) la production d'H₂.

Par ailleurs, les clichés MEB-FEG ont montré que dans le cas des hétérojonctions à couche épaisse de Co₃O₄, ce dernier recouvre totalement le TiO₂ qui, par conséquent, n'est pas en contact avec la solution et ne peut pas participer directement à la réduction des protons. Il semble donc que l'aspect morphologique du TiO₂ ne soit pas un facteur permettant d'expliquer les différences de production d'H₂ entre les hétérojonctions de Co₃O₄ épais sur TiO₂ dense et Co₃O₄ épais sur TiO₂ colonnaire. Cette différence pourrait donc s'expliquer par l'alignement des bandes dans l'hétérojonction, favorable ou non pour la photocatalyse de l'eau, comme proposé dans la discussion du chapitre 5.

Des mesures de photocourant ont été réalisées pour le TiO₂ et pour certaines hétérojonctions. Dans le cas du TiO₂, les résultats montrent une tendance inverse à celle des tests de

photocatalyse, *i.e.* un photocourant plus important à basse T_d , ce qui est attendu compte tenu de la chute de la résistivité.

En marge du sujet de la production d' H_2 , une étude de texture du TiO_2 a été menée par EBSD et TKD, montrant son évolution avec T_d . La texture est surtout marquée à 500 °C, et dans une moindre mesure, à 325 °C, avec un état transitionnel à la T_d intermédiaire de 400 °C. Concernant les échantillons déposés à haute T_d , les résultats de texture ont pu être corrélés à une analyse HRMET, et montrent que les différentes orientations des branches des colonnes en forme de sapin ou de cyprès, pourraient correspondre aux différentes directions de croissances déterminées par EBSD et TKD.

Perspectives

Certaines architectures d'hétérojonctions n'ont pas été testées pour la dissociation photocatalytique de l'eau. Les plus intéressantes seraient probablement celles constituées de Co_3O_4 colonnaire. En effet, le Co_3O_4 déposé en couche épaisse à 400 °C (chapitre 4), dans la période 1, présente une morphologie colonnaire que l'on a retrouvée dans des dépôts sur les couches de TiO_2 dense et colonnaire, dans des tests préliminaires de la période 1. Les hétérojonctions à couche épaisse de Co_3O_4 ont été déposées dans la période 2. Entre ces deux périodes, un léger glissement des conditions de dépôt a eu lieu, avec pour conséquence un changement de morphologie vers une structure uniquement dense du Co_3O_4 déposé à 400 et 500 °C. Ainsi, de nouvelles hétérojonctions pourraient être élaborées, en testant des Td de Co_3O_4 inférieures à 400 °C. Il serait intéressant de tester deux architectures d'hétérojonction à Co_3O_4 colonnaire en particulier : une couche épaisse de Co_3O_4 sur du TiO_2 dense et sur du TiO_2 colonnaire. Les résultats de production d' H_2 de ces photocatalyseurs seraient à comparer aux hétérojonctions équivalentes avec du Co_3O_4 dense. Cela permettrait de constater l'influence du changement de la microstructure du Co_3O_4 , qui implique une augmentation de la surface spécifique mais également un changement des propriétés électriques. En effet, le Co_3O_4 colonnaire est plus conducteur que le Co_3O_4 dense dans les mesures latérales ($28,27 \pm 0,04 \Omega.\text{cm}$ vs $87,54 \pm 0,05 \Omega.\text{cm}$), mais moins conducteur dans les mesures transverses de C-AFM (9,7 nA vs 47,5 nA), ce qui a inspiré le modèle dans lequel la base du Co_3O_4 colonnaire serait concentrée en grains résistifs. De plus, cela permettrait de voir si la tendance est la même que dans le cas des hétérojonctions à Co_3O_4 dense, *i.e.* une production plus importante quand le Co_3O_4 est déposé sur TiO_2 colonnaire et non sur TiO_2 dense. Cela pourrait aussi confirmer ou non le rôle du TiO_2 colonnaire dans l'amélioration des propriétés photocatalytiques du Co_3O_4 .

Compte tenu de la dégradation du Co_3O_4 en couche très fine observée pendant la photocatalyse, il serait intéressant de caractériser les hétérojonctions à couche épaisse de Co_3O_4 après l'étape de photocatalyse, pour étudier les éventuelles différences de morphologie, de cristallinité et d'état de surface. Les mêmes analyses pourraient aussi être conduites sur les monocouches de Co_3O_4 . Il serait également intéressant d'étudier la morphologie du TiO_2 colonnaire après la photocatalyse, pour voir si l'on retrouve la même densification que celle qui apparaît sur le TiO_2 des hétérojonctions à couche très fine de Co_3O_4 après la détérioration de ce dernier. Une étude similaire pourrait être conduite sur les hétérojonctions employées en électro-photocatalyse.

Les niveaux des BV et BC du TiO_2 et du Co_3O_4 dans l'hétérojonction sont encore à déterminer, afin de contrôler la véracité du modèle discuté pour expliquer les résultats de dissociation photocatalytique de l'eau du chapitre 5. Le caractère p-n de l'hétérojonction reste aussi à démontrer.

Une architecture où le Co_3O_4 ne recouvre pas entièrement le TiO_2 mais est plutôt réparti en décoration est toujours un objectif, pour que les deux oxydes puissent être en contact de la solution et participer aux réactions d'oxydo-réduction. Cependant, il semble que le Co_3O_4

déposé par MOCVD très fin soit plus résistif, ce qui pourrait expliquer les très faibles productions d' H_2 et la détérioration de la couche. L'influence de la résistivité pourrait être explorée en utilisant une autre méthode de dépôt comme la pulvérisation cathodique magnétron qu'une autre équipe du laboratoire utilise pour produire des films de Co_3O_4 étudiés dans les capteurs de gaz.

Les premiers résultats électrochimiques montrent que les architectures des hétérojonctions les plus intéressantes seraient celles à base de TiO_2 dense, car plus conducteur que le TiO_2 colonnaire, comme le suggèrent les intensités de photocourant plus élevées. Les hétérojonctions sur TiO_2 dense du chapitre 5 n'ont pas été déposées sur substrat conducteur, c'est la raison pour laquelle elles n'ont pas encore été testées par électrochimie. De futures hétérojonctions sur TiO_2 dense avec différentes couches de Co_3O_4 seraient par conséquent intéressantes à analyser. En particulier, il serait intéressant d'étudier les propriétés électro-photocatalytiques d'une hétérojonction à couche colonnaire de Co_3O_4 sur du TiO_2 dense pour bénéficier de la grande surface d'échange du premier. Une étude comparative avec une hétérojonction similaire avec du Co_3O_4 dense permettrait par ailleurs d'étudier l'impact de la surface d'échange et des propriétés électriques. De plus, l'interprétation des résultats préliminaires sur les hétérojonctions à couche fine de Co_3O_4 sur TiO_2 colonnaire pourrait être facilitée par des tests complémentaires sur les hétérojonctions à couche très fine de Co_3O_4 sur TiO_2 colonnaire. Cela permettrait de voir si, avec la diminution de l'épaisseur, la tendance est la même, *i.e.* un photocourant plus important quand le Co_3O_4 est déposé à 400 °C. Cela permettrait aussi d'évaluer l'influence de la diminution de l'épaisseur, qui diminuerait la recombinaison des charges d'après la littérature [144]. Enfin, du point de vue optique, le fait que la couche de Co_3O_4 soit la couche supérieure n'est pas forcément idéal, car il absorbe également dans l'UV et prélève une partie du flux lumineux dont l'absorption par le TiO_2 serait préférable. Il serait donc intéressant de comparer les performances d'une architecture inverse, $\text{TiO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$.

Enfin, concernant les techniques employées pour la caractérisation, certaines analyses complémentaires pourraient être faites. Lorsque les mesures des propriétés électriques sont réalisées dans la direction transverse, que ce soit à l'échelle macroscopique ou à l'échelle nanométrique, les électrons traversent plusieurs jonctions. Par exemple pour le TiO_2 sur substrat de Si, la mesure nécessite une électrode de Pt de chaque côté de l'échantillon, les jonctions Pt/ TiO_2 , TiO_2/Si et Si/Pt sont donc présentes. Pour ces mesures, l'utilisation d'un substrat métallique pourrait enlever l'une des jonctions du chemin des électrons. Les mesures de C-AFM pourraient de plus être conduites sous irradiation UV-vis, afin de permettre de cartographier en photocourant les films à l'échelle nanométrique.

Annexes

1. Protocole de dépôt des films de TiO₂

1.1. Films de TiO₂

La chambre de dépôt est mise à pression atmosphérique d’N₂ puis isolée du reste du bâti. Le hublot principal est ensuite ouvert et les substrats sont placés sur le suscepteur. Après fermeture du hublot, trois cycles de purge permettent vider l’enceinte. Chaque cycle consiste en une étape de vide primaire, jusqu’à obtenir la valeur d’environ 4.10^{-2} Torr, suivie d’une étape de remplissage de N₂ du réacteur jusqu’à pression atmosphérique. Le suscepteur et les lignes de gaz sont chauffés à partir du premier remplissage, pour désorber les molécules des parois et des substrats ; le piège d’azote liquide est rempli à ce moment-là aussi. A la dernière étape de vide le zéro de la jauge Baratron est réglé, puis la jauge Penning est isolée afin de la protéger pendant le dépôt. La température du bain du bulleur est réglée à 20,5 °C. La circulation des gaz de dilution et vecteur est ensuite démarrée, avec le bypass ouvert de sorte que ce dernier ne passe pas par le bulleur de TTIP. La pression est réglée à 1 Torr et 5 min sont dédiées à la stabilisation de l’ouverture de la vanne papillon. Le dépôt est ensuite démarré : la vanne de sortie du bulleur est ouverte en premier, puis la vanne d’entrée, le tout avec précautions, enfin la vanne du bypass est fermée, ce qui marque le début du dépôt de TiO₂.

En fin de dépôt, la vanne du bypass est ouverte, puis les vannes d’entrée et de sortie du bulleur sont successivement fermées, et le chauffage du suscepteur est coupé. Les lignes de gaz sont gardées à environ 65 °C pendant 5 min supplémentaires. La suite du refroidissement du réacteur se passe sous le flux d’N₂ de dilution (52,4 sccm), avec la vanne papillon ouverte, jusqu’à atteindre une température inférieure à 80 °C, puis les échantillons sont extraits du réacteur.

1.2. Films de Co₃O₄

Pendant la première mise sous vide, la Vapbox est mise à chauffer à 200 °C, puis la solution de précurseur dans le toluène est chargée dans le réservoir 1. Pour ce faire, la section du bâti comprenant les réservoirs 1 et 2 et les vannes environnantes est déconnectée, comme indiqué par les croix violettes Figure V-36a, et transportée à proximité d’une rampe à vide sous hotte. La masse nécessaire de Co(tmhd)₃ solide est pesée en boîte à gants, où le précurseur est stocké, puis introduite dans le réservoir. La quantité voulue de toluène anhydre (99,8 %, Sigma-Aldrich) est ajoutée avec une seringue, et la solution est mise sous agitation pendant 10 min. Le réservoir 2 est rempli de toluène uniquement et servira pour le nettoyage de la ligne après le dépôt. Une purge rapide des deux réservoirs est réalisée grâce à la rampe à vide. La section des réservoirs est ensuite reconnectée au bâti. Puis les trois cycles de purges du réacteur sont effectués de la même façon que pour les dépôts de TiO₂. Pendant le premier remplissage du réacteur, le suscepteur ainsi que les lignes de gaz sont mises à chauffer, ces dernières à environ 200 °C sauf pour le tortillon de la ligne de dilution, qui lui est à 150 °C, et le piège est rempli d’azote liquide. Pendant le dernier remplissage du réacteur (il est alors isolé de la Vapbox), la

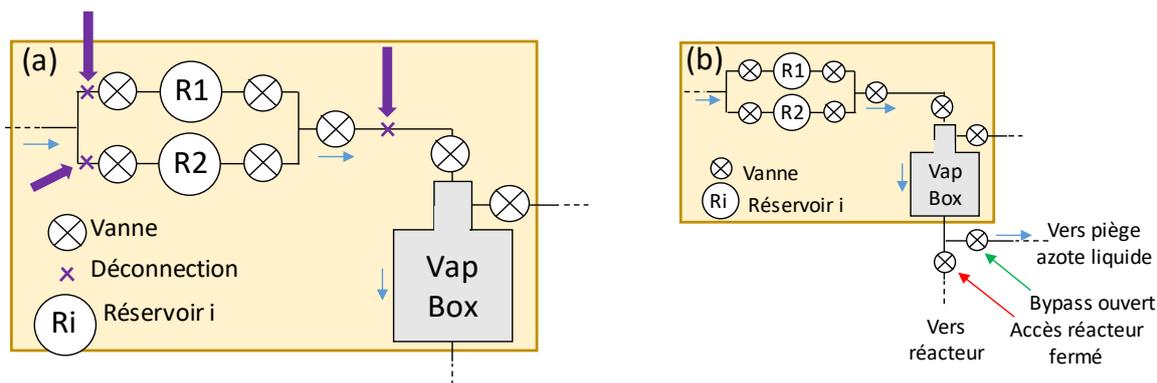


Figure V-36 : a) Déconnection de la section des réservoirs b) Vapbox avec son bypass ouvert.

solution du précurseur est acheminée jusqu'à l'intérieur de la Vapbox, avec le bypass ouvert vers le piège d'azote liquide, comme schématisé sur la Figure V-36b. Puis le bypass est fermé, le réacteur est remis sous vide, le zéro de la vanne papillon est réglé, la jauge Penning est isolée, le niveau de la solution dans le réservoir est relevé pour vérification, l' O_2 de dilution est réglé sur 200 sccm de consigne (199,1 sccm réels), et la pression est réglée à 10 Torr, avec 5 min de stabilisation. Pour le lancement du dépôt, la Vapbox est initialement isolée du réacteur et son bypass est ouvert, à nouveau comme sur la Figure V-36b, le débit de 200 sccm de N_2 de mélange est mis en route (injecteur de mélange 5 Hz), puis l'injecteur liquide est activé (5 Hz, 2,3 ms), la vanne entre la Vapbox et le réacteur est ouverte et le bypass est fermé. C'est cette dernière étape qui marque le début du dépôt. Une fois le dépôt terminé, les deux injecteurs sont arrêtés et la Vapbox est isolée du réacteur. Une étape de traitement thermique sous N_2 peut être réalisée à ce stade pendant 45 min, dans les mêmes conditions de température et de pression que le dépôt. Puis, pendant que le réacteur redescend en température sous 50 sccm d' N_2 , avec la vanne papillon ouverte, la ligne de la Vapbox est nettoyée avec le solvant du réservoir 2, dans les conditions du dépôt d'abord, puis avec un débit très rapide. Le passage de la solution se fait par le bypass et passe par le piège d'azote liquide. Ensuite, le réservoir 2 est vidé du fond de toluène inaccessible pour la tige, et rempli avec de l'acétone qui est envoyé à travers la Vapbox à fort débit, ce qui garantit l'absence de bouchage des injecteurs dans le cas présent. Enfin, du N_2 à fort débit traverse la ligne jusqu'à ce qu'elle soit complètement sèche.

2. Fiches JCPDS utilisée en DRX

La Figure 2 montre les fiches JCPDS utilisées pour l'identification des phases cristallines.

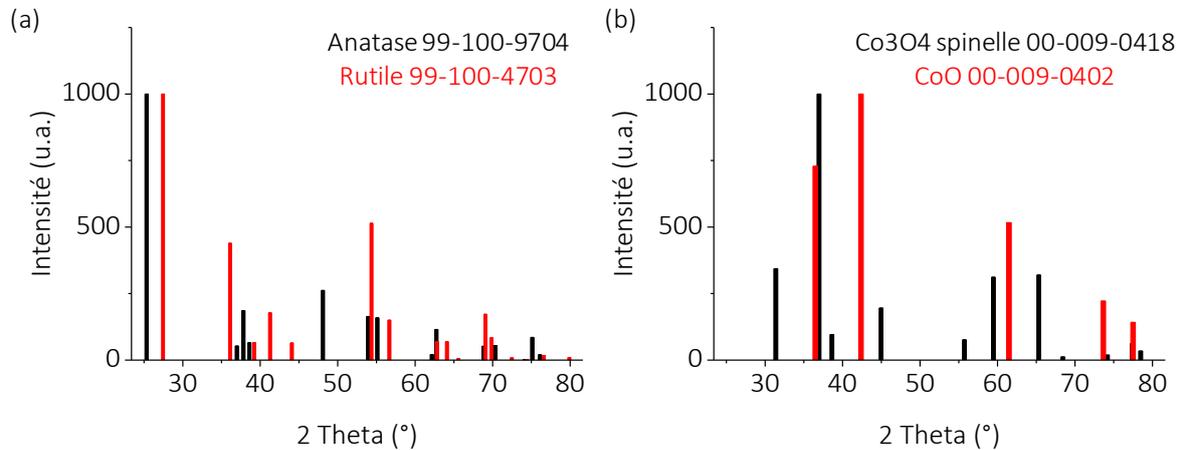


Figure V-37 : Fiches JCPDS. a) Anatase et rutile. b) Co₃O₄ et CoO.

3. Mesures d'électrochimie

3.1. Mesure de spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

Les mesures d'SIE ont été réalisées par le Dr Amr Nada à l'IEM, Montpellier. La Figure V-38 montre les spectres SIE des hétérojonctions aux couches fines de Co₃O₄ sur TiO₂ colonnaire ainsi que celui de la monocouche Ti450, réalisés sous rayonnement UV.

Cette figure montre que les débuts de demi-cercles formés par les courbes correspondent à des diamètres différents, avec par ordre décroissant Co500F/Ti450, Ti450 et Co400F/Ti450. Les

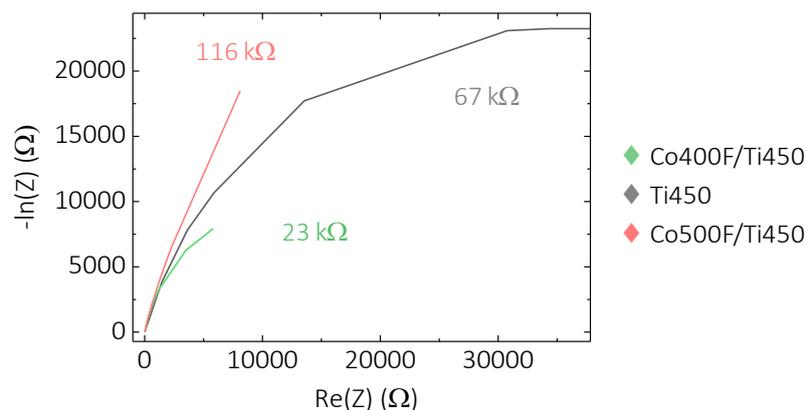


Figure V-38 : Spectres SIE des bicouches Co400F/Ti450 et Co500F/Ti450, comparés au spectre de la monocouche Ti450. Les mesures sont réalisées dans le noir. Les valeurs de résistance au transfert de charge sont également indiquées.

valeurs correspondantes de résistance au transfert de charges sont indiquées sur la figure. Avec l'ajout de la couche fine de Co_3O_4 déposée à 400°C , la valeur diminue, ce qui semble indiquer un meilleur transfert des charges qui pourrait être le signe d'une meilleure séparation des charges et donc de la formation d'une jonction p-n [144,269]. En revanche, la valeur augmente à l'ajout de la couche de Co_3O_4 déposée à 500°C , ce qui ne permet pas d'indiquer la formation d'une jonction p-n.

3.2. Electro-photocatalyse

Les mesures d'électro-photocatalyse ont été réalisées par le Dr. Amr Nada de l'IEM à Montpellier. Par rapport à la dissociation photocatalytique (chapitre 5, section V.3.1.) les mesures d'électro-photocatalyse sont assistées par la circulation d'électrons imposée par la tension dans le circuit [145]. De plus, il n'est pas nécessaire que le TiO_2 soit exposé à la solution pour que les électrons de sa bande de conduction participent à la réduction des protons, puisque une fois photogénérés, ils peuvent circuler jusqu'à la cathode par le circuit externe [113]. Par conséquent, la conductivité des couches est cette fois un critère déterminant, comme observé pour les monocouches de TiO_2 (chapitre 3, section III.2.4.2). Pour l'ensemble de ces raisons, il n'est pas étonnant que le comportement d'un même échantillon diffère s'il est utilisé en photocatalyse ou en électro-photocatalyse.

La Figure V-39a montre les résultats des mesures de photocourant sous illumination UV, réalisées dans la cellule à trois électrodes décrites dans le chapitre 2, sans imposer de tension. Les trois échantillons testés comme photo-anode sont les deux hétérojonctions à couche fine de Co_3O_4 sur TiO_2 colonnaire, et leur résultat est comparé à celui de la monocouche de TiO_2 correspondante. Dans ces mesures, la source lumineuse est alternativement allumée et éteinte,

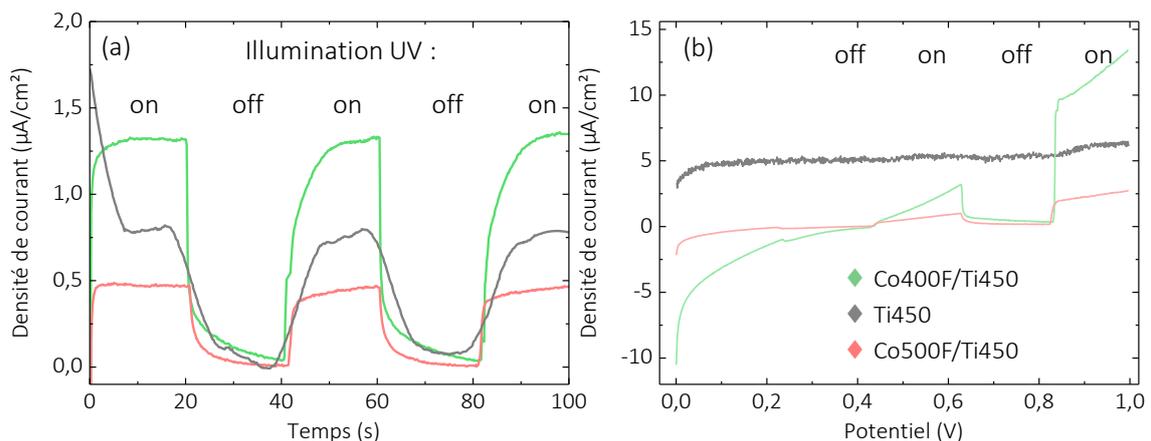


Figure V-39 : Mesures de densité de courant réalisées sous UV sur Co400F/Ti450 et Co500F/Ti450, comparées aux mesures de Ti450 seul. a) Mesures en fonction du temps sans imposer de tension. b) Voltamétrie linéaire.

a) La courbe de Ti450 a été lissée en utilisant un traitement de Savitzky-Golay (70 points of window).

ce qui correspond aux mentions « on » et « off » de la figure. Ces analyses traduisent l'activité électro-photocatalytique des films [270]

La Figure V-39a montre que la densité de courant et donc la quantité d'excitons générés sous illumination UV est nulle ou quasi-nulle pendant les périodes sans illumination. L'ajout d'une couche de Co_3O_4 fin sur le TiO_2 colonnaire diminue le photocourant généré par l'excitation des électrons sous illumination UV, quand elle est déposée à 500 °C (Co500F/Ti450). En revanche, quand le Co_3O_4 est déposé à 400 °C (Co400F/Ti450), il permet d'augmenter le photocourant. Cela suit la même hiérarchie que les mesures de SIE (Figure V-38), avec les moins résistifs présentant les plus fortes valeurs de densité de courant.

En revanche, quand une tension est imposée, la Figure V-39b montre que la hiérarchie sous illumination est différente de celle de la Figure V-39a, puisque cette fois les valeurs sous illumination sont plus élevées pour les deux hétérojonctions que pour Ti450, si l'on considère l'écart entre les valeurs « off » et les valeurs « on ». Co400F/Ti450 montre les valeurs les plus élevées des deux bicouches, et montre de plus une forte augmentation en valeur absolue de la densité de courant vers 0V, ce qui peut correspondre au potentiel théorique de réduction des protons [45]. Les deux figures ne sont donc pas cohérentes en ce qui concerne les bicouches par rapport au TiO_2 . Il n'est donc pas possible de se prononcer d'après ces mesures sur l'éventuelle amélioration des propriétés électro-photocatalytiques des bicouches. L'incohérence entre elles pourraient provenir de la faiblesse des valeurs de densité de courant, et donc du fait que les valeurs des trois échantillons sont très proches.

En revanche, toutes les mesures d'électrochimie, y compris les mesure de SIE, sont cohérentes en ce qui concernent les résultats de Co400F/Ti450 par rapport à Co500F/Ti450. Le premier est moins résistif et montre une plus grande densité de courant que le second. La résistivité des monocouches Co400F et Co500F sont du même ordre de grandeur d'après les mesures macroscopiques « sèches », à l'incertitude près (chapitre 4, section IV.2.3.1), et les spectres optiques UV-vis-NIR n'ont pas montré de différence significative (chapitre 4, section IV.2.1.6). Ainsi, les meilleures propriétés de Co400F/Ti450 en électro-photocatalyse pourraient tout simplement être dues à leur plus fine épaisseur de Co_3O_4 , qui, selon Huang *et al.* permettrait de limiter la recombinaison des charges [144]. Les mêmes analyses réalisées sur les hétérojonctions à couches très fines de Co_3O_4 pourraient apporter une réponse, et il serait très intéressant de réaliser les mêmes analyses sur les hétérojonctions à couche dense de TiO_2 .

Références

- [1] V. Masson-Delmotte, H.O. Pörtner, J. Skea, A. Pirani, R. Pidcock, Y. Chen, E. Lonnoy, W. Moufouma-Okia, S. Connors, X. Zhou, T. Maycock, M. Tignor, P. Zhai, D. Roberts, P.R. Shukla, C. Péan, J.B.R. Matthews, M.I. Gomis, T. Waterfield, Rapport du groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat, (2018).
- [2] M.T. Jorgenson, Y.L. Shur, E.R. Pullman, Abrupt increase in permafrost degradation in Arctic Alaska, *Geophys. Res. Lett.* 33 (2006) 1–4. <https://doi.org/10.1029/2005GL024960>.
- [3] F. Boyer, La fonte du pergélisol menace de libérer massivement un puissant gaz à effet de serre, *Futur. Planète.* (2019) 1–8.
- [4] COP24 : à Katowice, les Etats approuvent les règles de mise en oeuvre concrète de l'accord de Paris, *ONU Info.* (2018).
- [5] C. Deluzarche, Transport et CO₂ : quelle part des émissions ?, *Futur. Planète.* (2018).
- [6] N. Armaroli, V. Balzani, The hydrogen issue, *ChemSusChem.* 4 (2011) 21–36. <https://doi.org/10.1002/cssc.201000182>.
- [7] J. Larmanie, A. Dicks, *Fuel Cell Systems Explained*, 2003.
- [8] Plan de déploiement de l'hydrogène pour la transition énergétiques, *Doss. Press.* (2018).
- [9] J.G. Devezeaux de Lavergne, Economical appraisal of the future of hydrogen for deep decarbonization, *Summer Sch. Nancy.* (2018).
- [10] A. Segond, Les Yvelines accueillent le premier bus à hydrogène de France, *La Croix.* (2019).
- [11] P. Stollarz, La SNCF veut commander « une quinzaine » de trains à hydrogène à Alstom, *Les Echos.* (2019).
- [12] B. Binctin, Environnement : le transport maritime surfe sur la vague de l'hydrogène, *Le Parisien.* (2019).
- [13] D. Ric, Prix Toyota Mirai 2018 : elle arrive en France !, *Largus.* (2018).
- [14] L'hydrogène et les enjeux de la transition énergétique, *IFP Energies Nouv.* (2019) 1–16.
- [15] G.L. Chiarello, M.H. Aguirre, E. Selli, Hydrogen production by photocatalytic steam reforming of methanol on noble metal-modified TiO₂, *J. Catal.* 273 (2010) 182–190. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2010.05.012>.
- [16] Plan de déploiement de l'hydrogène pour la transition énergétique, *Ministère La Transit. Écologique Solidaire.* (2018).
- [17] J.A. Turner, Sustainable hydrogen production, *Science* (80-.). 305 (2004) 972–974. <https://doi.org/10.1126/science.1103197>.
- [18] M. Viseur, Etude de faisabilité de l' utilisation de l' hydrogène comme vecteur alternatif d'énergie, 2008.
- [19] R. De Levie, The electrolysis of water, *J. Electroanal. Chem.* 476 (1999) 92–93.
- [20] S.-E. Lindquist, C. Fell, **FUELS – HYDROGEN PRODUCTION** | Photoelectrolysis, *Encycl. Electrochem. Power Sources.* (2009) 369–383. <https://doi.org/10.1016/b978-044452745-5.00319-1>.

- [21] J. Jia, L.C. Seitz, J.D. Benck, Y. Huo, Y. Chen, J.W.D. Ng, T. Bilir, J.S. Harris, T.F. Jaramillo, Solar water splitting by photovoltaic-electrolysis with a solar-to-hydrogen efficiency over 30%, *Nat. Commun.* 7 (2016) 13237. <https://doi.org/10.1038/ncomms13237>.
- [22] R. Abe, Recent progress on photocatalytic and photoelectrochemical water splitting under visible light irradiation, *Journal Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* 11 (2011) 179–209. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2011.02.003>.
- [23] P.D. Tran, L.H. Wong, J.S.C. Loo, Recent advances in hybrid photocatalysts for solar fuel production, *Energy Environ. Sci.* 5 (2012) 5902–5918. <https://doi.org/10.1039/c2ee02849b>.
- [24] M. Bledowski, L. Wang, A. Ramakrishnan, O. Khavryuchenko, V. Khavryuchenko, P. Ricci, J. Strunk, T. Cremer, C. Kolbeck, R. Beranek, Visible-light photocurrent response of TiO₂-polyheptazine hybrids: Evidence for interfacial charge-transfer absorption, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13 (2011) 21511–21519. <https://doi.org/10.1039/c1cp22861g>.
- [25] M.F. Weber, M.J. Dignam, Efficiency of Splitting Water with Semiconducting Photoelectrodes, *J. Electrochem. Soc.* 131 (1984) 1258–1265. <https://doi.org/10.1149/1.2115797>.
- [26] K. Maeda, K. Teramura, H. Masuda, T. Takata, N. Saito, Y. Inoue, K. Domen, Efficient Overall Water Splitting under Visible-Light Irradiation on (Ga_{1-x}Zn_x)(N_{1-x}O_x) Dispersed with Rh-Cr Mixed-Oxide Nanoparticles: Effect of Reaction Conditions on Photocatalytic Activity, (2006) 13107–13112. <https://doi.org/10.1021/jp0616563>.
- [27] J. Sato, N. Saito, Y. Yamada, K. Maeda, T. Takata, J.N. Kondo, M. Hara, H. Kobayashi, K. Domen, Y. Inoue, RuO₂- Loaded -Ge₃N₄ as a Non-Oxide Photocatalyst for Overall Water Splitting, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 4150–4151. <https://doi.org/10.1021/ja042973v>.
- [28] K. Maeda, T. Takata, M. Hara, N. Saito, Y. Inoue, H. Kobayashi, K. Domen, GaN : ZnO Solid Solution as a Photocatalyst for Visible-Light-Driven Overall Water Splitting, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 8286–8287. <https://doi.org/10.1021/ja0518777>.
- [29] A. Li, H. Kato, A. Kudo, Water Splitting into H₂ and O₂ on Alkali Tantalate Photocatalysts ATaO₃, *J. Phys. Chem. B.* 105 (2001) 4285–4292. <https://doi.org/10.1021/jp004386b>.
- [30] V.J. Babu, S. Vempati, T. Uyar, S. Ramakrishna, A review on 1-D and 2-D nanostructured materials for hydrogen generation, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (2014) 2960–2986. <https://doi.org/10.1039/C4CP04245J>.
- [31] H. Ahmad, S.K. Kamarudin, L.J. Minggu, M. Kassim, Hydrogen from photo-catalytic water splitting process: A review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 43 (2015) 599–610. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.10.101>.
- [32] R. Li, Latest progress in hydrogen production from solar water splitting via photocatalysis, photoelectrochemical, and photovoltaic-photoelectrochemical solutions, *Chinese J. Catal.* 38 (2017) 5–12. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(16\)62552-4](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(16)62552-4).
- [33] Y.F. Wang, M.C. Hsieh, J.F. Lee, C.M. Yang, Nonaqueous synthesis of CoO_x/TiO₂ nanocomposites showing high photocatalytic activity of hydrogen generation, *Appl. Catal. B Environ.* 142–143 (2013) 626–632. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.05.073>.
- [34] J. Si, S. Xiao, Y. Wang, L. Zhu, X. Xia, Z. Huang, Y. Gao, Sub-nanometer Co₃O₄ clusters

- anchored on TiO₂(B) nano-sheets: Pt replaceable Co-catalysts for H₂ evolution, *Nanoscale*. 10 (2018) 2596–2602. <https://doi.org/10.1039/c7nr07336d>.
- [35] S. Bala, I. Mondal, A. Goswami, U. Pal, R. Mondal, Co-MOF as a sacrificial template: manifesting a new Co₃O₄/TiO₂ system with a p–n heterojunction for photocatalytic hydrogen evolution, *J. Mater. Chem. A*. 3 (2015) 20288–20296. <https://doi.org/10.1039/C5TA05210F>.
- [36] D. Lang, F. Cheng, Q. Xiang, Enhancement of photocatalytic H₂ production activity of CdS nanorods by cobalt-based cocatalyst modification, *Catal. Sci. Technol.* 6 (2016) 6207–6216. <https://doi.org/10.1039/c6cy00753h>.
- [37] M.C. Vebber, A.C.R. Faria, N. Dal’Acqua, L.L. Beal, G. Fetter, G. Machado, M. Giovanela, J.S. Crespo, Hydrogen production by photocatalytic water splitting using poly(allylamine hydrochloride)/poly(acrylic acid)/TiO₂/copper chlorophyllin self-assembled thin films, *Int. J. Hydrogen Energy*. 41 (2016) 17995–18004. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.07.238>.
- [38] T. Hisatomi, J. Kubota, K. Domen, Recent advances in semiconductors for photocatalytic and photoelectrochemical water splitting, *Chem. Soc. Rev.* 43 (2014) 7520–7535. <https://doi.org/10.1039/c3cs60378d>.
- [39] K. Hashimoto, H. Irie, A. Fujishima, TiO₂ photocatalysis: A historical overview and future prospects, *Jpn. J. Appl. Phys.* 44 (2005) 8269–8285. <https://doi.org/10.1143/JJAP.44.8269>.
- [40] E. Pulido Meliá, O. Gonzá Lez Díaz, A. Ortega Méndez, C.R. López, M.N. Suá Rez, J.M. Doñ A Rodríguez, J.A. Navío, D. Ferná Ndez Hevia, J.P. Peñ, Efficient and affordable hydrogen production by water photo-splitting using TiO₂-based photocatalysts, *Int. J. Hydrogen Energy*. 38 (2013) 2144–2155. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.12.005>.
- [41] P. Lianos, Production of electricity and hydrogen by photocatalytic degradation of organic wastes in a photoelectrochemical cell: The concept of the Photofuelcell: A review of a re-emerging research field, *J. Hazard. Mater.* 185 (2010) 575–590. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.10.083>.
- [42] W.T. Chen, A. Chan, Z.H.N. Al-Azri, A.G. Dosado, M.A. Nadeem, D. Sun-Waterhouse, H. Idriss, G.I.N. Waterhouse, Effect of TiO₂ polymorph and alcohol sacrificial agent on the activity of Au/TiO₂ photocatalysts for H₂ production in alcohol-water mixtures, *J. Catal.* 329 (2015) 499–513. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2015.06.014>.
- [43] Y. Tamaki, A. Furube, M. Murai, K. Hara, R. Katoh, M. Tachiya, Direct Observation of Reactive Trapped Holes in TiO₂ Undergoing Photocatalytic Oxidation of Adsorbed Alcohols : Evaluation of the Reaction Rates and Yields, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 416–417. <https://doi.org/10.1021/ja055866p>.
- [44] S.Y. Zhang, H.L. Zhu, Y.Q. Zheng, Surface modification of CuO nanoflake with Co₃O₄ nanowire for oxygen evolution reaction and electrocatalytic reduction of CO₂ in water to syngas, *Electrochim. Acta*. 299 (2019) 281–288. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.12.183>.
- [45] S.J.A. Moniz, S.A. Shevlin, D.J. Martin, Z.-X. Guo, J. Tang, Visible-light driven heterojunction photocatalysts for water splitting – a critical review, *Energy Environ. Sci.* 8 (2015) 731–759. <https://doi.org/10.1039/C4EE03271C>.
- [46] V.S. Thoi, R.E. Usiskin, S.M. Haile, Platinum-decorated carbon nanotubes for hydrogen

- oxidation and proton reduction in solid acid electrochemical cells, *Chem. Sci.* 6 (2015) 1570–1577. <https://doi.org/10.1039/c4sc03003f>.
- [47] L. Youssef, S. Roualdès, J. Bassil, M. Zakhour, V. Rouessac, C. Lamy, M. Nakhl, Effect of plasma power on the semiconducting behavior of low-frequency PECVD TiO₂ and nitrogen-doped TiO₂ anodic thin coatings: photo-electrochemical studies in a single compartment cell for hydrogen generation by solar water splitting, *J. Appl. Electrochem.* 49 (2019) 135–150. <https://doi.org/10.1007/s10800-018-1265-4>.
- [48] K.O. Iwu, A. Galeckas, A. Yu Kuznetsov, T. Norby, Solid-state photoelectrochemical H₂ generation with gaseous reactants, *Electrochim. Acta.* 97 (2013) 320–325. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.03.013>.
- [49] A.J. Kinfaek Leoga, L. Youssef, S. Roualdès, V. Rouessac, Phosphonic acid-based membranes as proton conductors prepared by a pulsed plasma enhanced chemical vapor deposition technique, *Thin Solid Films.* 660 (2018) 506–515. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2018.06.059>.
- [50] D. Duminica, Fonctionnalisation de surfaces d'aciers par des procédés CVD compatibles avec le traitement de plaques au défilé : dépôts de TiO₂ et Fe, 2004.
- [51] M. Zhou, J. Yu, B. Cheng, Effects of Fe-doping on the photocatalytic activity of mesoporous TiO₂ powders prepared by an ultrasonic method, *J. Hazard. Mater.* 137 (2006) 1838–1847. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.05.028>.
- [52] J.Y. Shin, J.H. Joo, D. Samuelis, J. Maier, Oxygen-deficient TiO_{2-δ} nanoparticles via hydrogen reduction for high rate capability lithium batteries, *Chem. Mater.* 24 (2012) 543–551. <https://doi.org/10.1021/cm2031009>.
- [53] D. Reyes-Coronado, G. Rodríguez-Gattorno, M.E. Espinosa-Pesqueira, C. Cab, R. De Coss, G. Oskam, Phase-pure TiO₂ nanoparticles: Anatase, brookite and rutile, *Nanotechnology.* (2008). <https://doi.org/10.1088/0957-4484/19/14/145605>.
- [54] A.L. Linsebigler, G. Lu, J.T. Yates, Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results, *Chem. Rev.* 95 (1995) 735–758. <https://doi.org/10.1021/cr00035a013>.
- [55] S. Latthe, S. Liu, C. Terashima, K. Nakata, A. Fujishima, Transparent, Adherent, and Photocatalytic SiO₂-TiO₂ Coatings on Polycarbonate for Self-Cleaning Applications, *Coatings.* 4 (2014) 497–507. <https://doi.org/10.3390/coatings4030497>.
- [56] A. Mills, J. Wang, Simultaneous monitoring of the destruction of stearic acid and generation of carbon dioxide by self-cleaning semiconductor photocatalytic films, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 182 (2006) 181–186. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2006.02.010>.
- [57] P. Evans, D.W. Sheel, Photoactive and antibacterial TiO₂ thin films on stainless steel, *Surf. Coatings Technol.* 201 (2007) 9319–9324. <https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2007.04.013>.
- [58] M. Mozammel, M. Khajeh, N.N. Ilkhechi, Effect of Surface Roughness of 316 L Stainless Steel Substrate on the Morphological and Super-Hydrophobic Property of TiO₂ Thin Films Coatings, *Silicon.* 10 (2018) 2603–2607. <https://doi.org/10.1007/s12633-018-9796-1>.
- [59] M. Houmard, D. Riassetto, F. Roussel, A. Bourgeois, G. Berthomé, J.C. Joud, M. Langlet, Enhanced persistence of natural super-hydrophilicity in TiO₂-SiO₂ composite thin films deposited via a sol-gel route, *Surf. Sci.* 602 (2008) 3364–3374.

<https://doi.org/http://doi.org/10.1016/j.susc.2008.09.016>.

- [60] A. Fujishima, K. Honda, Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode, *Nature*. 238 (1972) 37–38. <https://doi.org/http://doi.org/10.1038/238037a0>.
- [61] M. Lazzeri, A. Vittadini, A. Selloni, Structure and energetics of stoichiometric TiO₂ anatase surfaces, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 63 (2001) 1554091–1554099. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.63.155409>.
- [62] D.A.H. Hanaor, C.C. Sorrell, Review of the anatase to rutile phase transformation, *J. Mater. Sci.* 46 (2011) 855–874. <https://doi.org/10.1007/s10853-010-5113-0>.
- [63] T. Luttrell, S. Halpegamage, J. Tao, A. Kramer, E. Sutter, M. Batzill, Why is anatase a better photocatalyst than rutile? - Model studies on epitaxial TiO₂ films, *Sci. Rep.* 4 (2015) 4043. <https://doi.org/10.1038/srep04043>.
- [64] A.A. Gribb, J.F. Banfield, Particle size effects on transformation kinetics and phase stability in nanocrystalline TiO₂, *Am. Mineral.* 82 (1997) 717–728. <https://doi.org/10.2138/am-1997-7-809>.
- [65] F. Labat, P. Baranek, C. Domain, C. Minot, C. Adamo, Density functional theory analysis of the structural and electronic properties of TiO₂ rutile and anatase polytypes: Performances of different exchange-correlation functionals, *J. Chem. Phys.* 126 (2007) 154703. <https://doi.org/10.1063/1.2717168>.
- [66] C. Wöll, M. Kunst, H. Idriss, E.M. Moreno, Y. Wang, M. Muhler, Y. Gao, M. Xu, Photocatalytic Activity of Bulk TiO₂ Anatase and Rutile Single Crystals Using Infrared Absorption Spectroscopy, *Phys. Rev. Lett.* 106 (2011) 1–4. <https://doi.org/10.1103/physrevlett.106.138302>.
- [67] H. Tang, K. Prasad, R. Sanjinès, P.E. Schmid, F. Lévy, Electrical and optical properties of TiO₂ anatase thin films, *J. Appl. Phys.* 75 (1994) 2042–2047. <https://doi.org/10.1063/1.356306>.
- [68] L. Kavan, M. Gratzel, S.E. Gilbert, C. Klemenz, H.J. Scheel, Electrochemical and Photoelectrochemical Investigation Of Single-Crystal Anatase, *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 6716–6723. <https://doi.org/10.1021/ja954172l>.
- [69] J. Chen, H. Bin Yang, H.B. Tao, L. Zhang, J. Miao, H.Y. Wang, J. Chen, H. Zhang, B. Liu, Surface Rutilization of Anatase TiO₂ Nanorods for Creation of Synergistically Bridging and Fencing Electron Highways, *Adv. Funct. Mater.* 26 (2016) 456–465. <https://doi.org/10.1002/adfm.201504105>.
- [70] D.O. Scanlon, C.W. Dunnill, J. Buckeridge, S.A. Shevlin, A.J. Logsdail, S.M. Woodley, C.R.A. Catlow, M.J. Powell, R.G. Palgrave, I.P. Parkin, G.W. Watson, T.W. Keal, P. Sherwood, A. Walsh, A.A. Sokol, Band alignment of rutile and anatase TiO₂, *Nat. Mater.* 12 (2013) 798–801. <https://doi.org/10.1038/nmat3697>.
- [71] L. Forro, O. Chauvet, D. Emin, L. Zuppiroli, H. Berger, F. Lévy, High mobility n-type charge carriers in large single crystals of anatase (TiO₂), *Cit. J. Appl. Phys.* 75 (1994) 2945. <https://doi.org/10.1063/1.355801>.
- [72] J. Chen, H.B. Tao, B. Liu, Unraveling the Intrinsic Structures that Influence the Transport of Charges in TiO₂ Electrodes, *Adv. Energy Mater.* 7 (2017) 1700886 1–30. <https://doi.org/10.1002/aenm.201700886>.
- [73] J.H. Noh, J.H. Park, H.S. Han, D.H. Kim, B.S. Han, S. Lee, J.Y. Kim, H.S. Jung, K.S. Hong, Aligned photoelectrodes with large surface area prepared by pulsed laser

- deposition, *J. Phys. Chem. C*. 116 (2012) 8102–8110. <https://doi.org/10.1021/jp211233s>.
- [74] S. Krumdieck, R. Gorthy, A.J. Gardecka, D. Lee, S.S. Miya, S.D. Talwar, M.I.J. Polson, C. Bishop, Characterization of photocatalytic, wetting and optical properties of TiO₂ thin films and demonstration of uniform coating on a 3-D surface in the mass transport controlled regime, *Surf. Coat. Technol.* 326 (2017) 402–410. <https://doi.org/http://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.11.064>.
- [75] A. Goossens, E.-L. Maloney, J. Schoonman, Gas-Phase Synthesis of Nanostructured Anatase TiO₂, *Chem. Vap. Depos.* 04 (1998) 109–114. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3862\(199805\)04:03<109::AID-CVDE109>3.0.CO;2-U](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3862(199805)04:03<109::AID-CVDE109>3.0.CO;2-U).
- [76] H.J. Lee, S.H. Hahn, J.E. Kim, Y.Z. You, Influence of calcination temperature on structural and optical properties of TiO₂-SiO₂ thin films prepared by sol-gel dip coating, *J. Mater. Sci.* 39 (2004) 3683–3688. <https://doi.org/10.1023/B:JMSC.0000030721.88503.c1>.
- [77] L. Forro, O. Chauvet, D. Emin, L. Zuppiroli, F. Lévy, H. Berger, High mobility n -type charge carriers in large single crystals of anatase (TiO₂), *J. Appl. Phys.* 75 (1994) 633–635. <https://doi.org/10.1063/1.355801>.
- [78] J. Park, E. Kettleon, W.-J. An, Y. Tang, P. Biswas, Inactivation of E. Coli in Water Using Photocatalytic, Nanostructured Films Synthesized by Aerosol Routes, *Catalysts*. 3 (2013) 247–260. <https://doi.org/http://doi.org/10.3390/catal3010247>.
- [79] K. Pomoni, M. V. Sofianou, T. Georgakopoulos, N. Boukos, C. Trapalis, Electrical conductivity studies of anatase TiO₂ with dominant highly reactive {001} facets, *J. Alloys Compd.* 548 (2013) 194–200. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.08.136>.
- [80] A.S. Bakri, M.Z. Sahdan, F. Adriyanto, N.A. Raship, N.D.M. Said, S.A. Abdullah, M.S. Rahim, Effect of annealing temperature of titanium dioxide thin films on structural and electrical properties, *AIP Conf. Proc.* 1788 (2017). <https://doi.org/10.1063/1.4968283>.
- [81] D. Dorow-Gerspach, M. Wuttig, Metal-like conductivity in undoped TiO_{2-x}: Understanding an unconventional transparent conducting oxide, *Thin Solid Films*. 669 (2019) 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2018.10.026>.
- [82] K.L. Chopra, S. Major, D.K. Pandya, Transparent conductors-A status review, *Thin Solid Films*. 102 (1983) 1–46. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(83\)90256-0](https://doi.org/10.1016/0040-6090(83)90256-0).
- [83] H.-T. Tung, J.-M. Song, S.-W. Feng, C. Kuo, I.-G. Chen, Dependence of surface atomic arrangement of titanium dioxide on metallic nanowire nucleation by thermally assisted photoreduction, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (2010) 740–744. <https://doi.org/10.1039/B920150E>.
- [84] P. Acevedo-Peña, F. González, G. González, I. González, The effect of anatase crystal orientation on the photoelectrochemical performance of anodic TiO₂ nanotubes, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 26213–26220. <https://doi.org/10.1039/c4cp03930k>.
- [85] S. Selçuk, A. Selloni, Excess electrons at anatase TiO₂ surfaces and interfaces: Insights from first principles simulations, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 50 (2017) 273002 1–12. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/aa7540>.
- [86] U. Diebold, The surface science of titanium dioxide, *Surf. Sci. Rep.* 48 (2003) 53–229. [https://doi.org/10.1016/S0167-5729\(02\)00100-0](https://doi.org/10.1016/S0167-5729(02)00100-0).
- [87] H.G. Yang, C.H. Sun, S.Z. Qiao, J. Zou, G. Liu, S.C. Smith, H.M. Cheng, G.Q. Lu,

- Anatase TiO₂ single crystals with a large percentage of reactive facets, *Nature*. 453 (2008) 638–641. <https://doi.org/10.1038/nature06964>.
- [88] A. Vittadini, A. Selloni, F.P. Rotzinger, M. Grätzel, Structure and Energetics of Water Adsorbed at TiO₂ Anatase (101) and (001) surfaces, *Phys. Rev. Lett.* 81 (1998) 2954–2957. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.81.2954>.
- [89] R. Hengerer, L. Kavan, P. Krtil, M. Grätzel, M. Gratzel, Orientation dependence of charge-transfer processes on TiO₂ (anatase) single crystals, *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 1467–1472. <https://doi.org/10.1149/1.1393379>.
- [90] J. Pan, G. Liu, G.Q. Lu, H.M. Cheng, On the true photoreactivity order of {001}, {010}, and {101} facets of anatase TiO₂ crystals, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 50 (2011) 2133–2137. <https://doi.org/10.1002/anie.201006057>.
- [91] N. Murakami, Y. Kurihara, T. Tsubota, T. Ohno, Shape-controlled anatase titanium(IV) oxide particles prepared by hydrothermal treatment of peroxo titanate in the presence of polyvinyl alcohol, *J. Phys. Chem. C.* 113 (2009) 3062–3069. <https://doi.org/10.1021/jp809104t>.
- [92] C. Liu, X. Han, S. Xie, Q. Kuang, X. Wang, M. Jin, Z. Xie, L. Zheng, Enhancing the photocatalytic activity of anatase TiO₂ by improving the specific facet-induced spontaneous separation of photogenerated electrons and holes, *Chem. - An Asian J.* 8 (2013) 282–289. <https://doi.org/10.1002/asia.201200886>.
- [93] T. Ohno, K. Sarukawa, M. Matsumura, Crystal faces of rutile and anatase TiO₂ particles and their roles in photocatalytic reactions, *New J. Chem.* 26 (2002) 1167–1170. <https://doi.org/10.1039/b202140d>.
- [94] M. Matsumura, T. Ohno, Y. Saito, K. Sarukawa, T. Taguchi, Formation of new crystal faces on TiO₂ particles by treatment with aqueous HF solution or hot sulfuric acid, *New J. Chem.* 27 (2003) 1304. <https://doi.org/10.1039/b304518h>.
- [95] N. Roy, Y. Sohn, D. Pradhan, Synergy of low-energy {101} and high-energy {001} TiO₂ crystal facets for enhanced photocatalysis, *ACS Nano.* 7 (2013) 2532–2540. <https://doi.org/10.1021/nn305877v>.
- [96] T. Shibata, H. Irie, D.A. Tryk, K. Hashimoto, Effect of residual stress on the photochemical properties of TiO₂ thin films, *J. Phys. Chem. C.* 113 (2009) 12811–12817. <https://doi.org/10.1021/jp904037t>.
- [97] A. Miyamura, K. Kaneda, Y. Sato, Y. Shigesato, Effects of internal stress on photocatalytic properties of TiO₂ films, *Thin Solid Films.* 516 (2008) 4603–4608. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2007.05.079>.
- [98] I.A. Alhomoudi, G. Newaz, Residual stresses and Raman shift relation in anatase TiO₂ thin film, *Thin Solid Films.* 517 (2009) 4372–4378. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2009.02.141>.
- [99] S.W. Chen, J.M. Lee, K.T. Lu, C.W. Pao, J.F. Lee, T.S. Chan, J.M. Chen, Band gap narrowing of TiO₂ doped with Ce probed with X-ray absorption spectroscopy, *Appl. Phys. Lett.* 97 (2010) 012104-1–3. <https://doi.org/10.1063/1.3460916>.
- [100] J.J. Chen, J.C.S. Wu, D.P. Tsai, Plasmonic photocatalyst for H₂ evolution in water splitting, *Abstr. Pap. Am. Chem. Soc.* 239 (2010) 210–216.
- [101] J. Li, N. Wu, Semiconductor-based photocatalysts and photoelectrochemical cells for solar fuel generation: a review, *Catal. Sci. Technol.* 5 (2015) 1360–1384.

<https://doi.org/http://doi.org/10.1039/C4CY00974F>.

- [102] H.P. Maruska, A.K. Ghosh, Transition-metal dopants for extending the response of titanate photoelectrolysis anodes, *Sol. Energy Mater.* 1 (1979) 237–247. [https://doi.org/10.1016/0165-1633\(79\)90042-X](https://doi.org/10.1016/0165-1633(79)90042-X).
- [103] P. Salvador, Analysis of the physical properties of TiO₂-Be electrodes in the photoassisted oxidation of water, *Sol. Energy Mater.* 6 (1982) 241–250. [https://doi.org/10.1016/0165-1633\(82\)90024-7](https://doi.org/10.1016/0165-1633(82)90024-7).
- [104] J. Wang, D.N. Tafen, J.P. Lewis, Z. Hong, A. Manivannan, M. Zhi, M. Li, N. Wu, Origin of Photocatalytic Activity of Nitrogen-Doped TiO₂ Nanobelts, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 12290–12297.
- [105] T. Miyagi, M. Kamei, I. Sakaguchi, T. Mitsuhashi, A. Yamazaki, Photocatalytic Property and Deep Levels of Nb- doped Anatase TiO₂ Film Grown by Metalorganic Chemical Vapor Deposition, *Japanese J. Appl. Phys.* 2 (2004) 14–16. <https://doi.org/10.1143/JJAP.43.775>.
- [106] D.N. Tafen, J. Wang, N. Wu, J.P. Lewis, Visible light photocatalytic activity in nitrogen-doped TiO₂ nanobelts, *Appl. Phys. Lett.* 94 (2016) 093101-1–3. <https://doi.org/10.1063/1.3093820>.
- [107] X. Chen, S.S. Mao, Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications, *Chem. Rev.* 107 (2007) 2891–2959. <https://doi.org/10.1021/cr0500535>.
- [108] R. Kamaludin, M.H.D. Othman, S.H.S.A. Kadir, A.F. Ismail, M.A. Rahman, J. Jaafar, Visible-Light-Driven Photocatalytic N-Doped TiO₂ for Degradation of Bisphenol A (BPA) and Reactive Black 5 (RB5) Dye, *Water. Air. Soil Pollut.* 229 (2018). <https://doi.org/10.1007/s11270-018-4006-8>.
- [109] S.J. Kim, K. Xu, H. Parala, R. Beranek, M. Bledowski, K. Sliozberg, H.W. Becker, D. Rogalla, D. Barreca, C. Maccato, C. Sada, W. Schuhmann, R.A. Fischer, A. Devi, Intrinsic nitrogen-doped CVD-grown TiO₂ thin films from all-N-coordinated Ti precursors for photoelectrochemical applications, *Chem. Vap. Depos.* 19 (2013) 45–52. <https://doi.org/10.1002/cvde.201206996>.
- [110] J.M. Beckem, M. Watkins, Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides, *J. Asynchronous Learn. Netw.* 16 (2012) 61–71. <https://doi.org/10.1126/science.1061051>.
- [111] Y. Liu, J. Wang, P. Yang, K. Matras-Postolek, Self-modification of TiO₂ one-dimensional nano-materials by Ti³⁺ and oxygen vacancy using Ti₂O₃ as precursor, *RSC Adv.* 5 (2015) 61657–61663. <https://doi.org/10.1039/c5ra07079a>.
- [112] J.Z. Zhang, Y. Ling, Y. Tang, C. Wang, G. Wang, Y. Li, R.C. Fitzmorris, X. Yang, H. Wang, Hydrogen-Treated TiO₂ Nanowire Arrays for Photoelectrochemical Water Splitting, *Nano Lett.* 11 (2011) 3026–3033. <https://doi.org/10.1021/nl201766h>.
- [113] J.C.S. Wu, K.-C. Hsu, Y.-T. Wu, C.-J. Chen, C.-H. Liao, P–N junction mechanism on improved NiO/TiO₂ photocatalyst, *Catal. Commun.* 12 (2011) 1307–1310. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2011.05.009>.
- [114] J. Yu, W. Wang, B. Cheng, Synthesis and enhanced photocatalytic activity of a hierarchical porous flowerlike p-n junction NiO/TiO₂ photocatalyst, *Chem. - An Asian J.* 5 (2010) 2499–2506. <https://doi.org/10.1002/asia.201000550>.

- [115] Y. Ku, C.-N. Lin, W.-M. Hou, Characterization of coupled NiO/TiO₂ photocatalyst for the photocatalytic reduction of Cr(VI) in aqueous solution, *J. Mol. Catal. A Chem.* 349 (2011) 20–27. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2011.08.006>.
- [116] K. Shen, K. Wu, D. Wang, Band alignment of ultra-thin hetero-structure ZnO/TiO₂ junction, *Mater. Res. Bull.* 51 (2014) 141–144. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2013.12.013>.
- [117] C. Shifu, Z. Wei, L. Wei, Z. Sujuan, Preparation, characterization and activity evaluation of p-n junction photocatalyst p-ZnO/n-TiO₂, *Appl. Surf. Sci.* 255 (2008) 2478–2484. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.07.115>.
- [118] F. Meng, J. Li, S.K. Cushing, M. Zhi, N. Wu, Solar Hydrogen Generation by Nanoscale p – n Junction of p - type Molybdenum Disulfide/ n - type Nitrogen-Doped Reduced Graphene Oxide, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 10286–10289. <https://doi.org/10.1021/ja404851s>.
- [119] L. Yang, S. Luo, Y. Li, Y. Xiao, Q. Kang, Q. Cai, High Efficient Photocatalytic Degradation of p-Nitrophenol on a Unique Cu₂O/TiO₂ p-n Heterojunction Network Catalyst, *Environ. Sci. Technol.* 44 (2010) 7641–7646. <https://doi.org/10.1021/es101711k>.
- [120] Y. Bessekhoud, D. Robert, J. Weber, Photocatalytic activity of Cu₂O/TiO₂, Bi₂O₃/TiO₂ and ZnMn₂O₄/TiO₂ heterojunctions, *Catal. Today.* 101 (2005) 315–321. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.03.038>.
- [121] W. Siripala, A. Ivanovskaya, T.F. Jaramillo, S. Baeck, E.W. Mcfarland, A Cu₂O/TiO₂ heterojunction thin film cathode for photoelectrocatalysis, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 77 (2003) 229–237. [https://doi.org/10.1016/S0927-0248\(02\)00343-4](https://doi.org/10.1016/S0927-0248(02)00343-4).
- [122] D. Xiong, H. Chang, Q. Zhang, S. Tian, B. Liu, Applied Surface Science Preparation and characterization of CuCrO₂/TiO₂ heterostructure photocatalyst with enhanced photocatalytic activity, *Appl. Surf. Sci.* 347 (2015) 747–754. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.04.188>.
- [123] X. Zhang, L. Zhang, T. Xie, D. Wang, Low-Temperature Synthesis and High Visible-Light-Induced Photocatalytic Activity of BiOI/TiO₂ Heterostructures, *J. Phys. Chem. C.* 113 (2009) 7371–7378. <https://doi.org/10.1021/jp900812d>.
- [124] G. Dai, J. Yu, G. Liu, Synthesis and Enhanced Visible-Light Photoelectrocatalytic Activity of p – n Junction BiOI/TiO₂ Nanotube Arrays, *J. Phys. Chem. C.* 115 (2011) 7339–7346. <https://doi.org/10.1021/jp200788n>.
- [125] K. Ishimaki, T. Uchiyama, M. Okazaki, D. Lu, Y. Uchimoto, K. Maeda, Influence of TiO₂ Support on Activity of Co₃O₄/TiO₂ Photocatalysts for Visible-Light Water Oxidation, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 91 (2018) 486–491. <https://doi.org/10.1246/bcsj.20170373>.
- [126] J. Liu, J. Ke, Y. Li, B. Liu, L. Wang, H. Xiao, S. Wang, Co₃O₄ quantum dots/TiO₂ nanobelt hybrids for highly efficient photocatalytic overall water splitting, *Appl. Catal. B Environ.* 236 (2018) 396–403. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.05.042>.
- [127] Q. Zhang, Z. Hai, A. Jian, H. Xu, C. Xue, S. Sang, Synthesis of p-Co₃O₄/n-TiO₂ Nanoparticles for Overall Water Splitting under Visible Light Irradiation, *Nanomaterials.* 6 (2016) 138. <https://doi.org/10.3390/nano6080138>.
- [128] J. Wen, X. Li, W. Liu, Y. Fang, J. Xie, Y. Xu, Photocatalysis fundamentals and surface modification of TiO₂ nanomaterials, *Cuihua Xuebao/Chinese J. Catal.* 36 (2015) 2049–

2070. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(15\)60999-8](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(15)60999-8).
- [129] Y. Huang, C. Yan, C. Guo, S. Huang, Enhanced Photoreduction Activity of Carbon Dioxide over $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$ Catalysts under Visible Light Irradiation, *Int. J. Photoenergy*. 3 (2015) 1–11. <https://doi.org/10.1155/2015/230808>.
- [130] V. Ramakrishnan, H. Kim, J. Park, B. Yang, A. Pozza, E. Tondello, S. Turner, G. van Tendeloo, Z. Deng, B.-L. Su, Cobalt oxide nanoparticles on TiO_2 nanorod/FTO as a photoanode with enhanced visible light sensitization, *RSC Adv.* 6 (2016) 9789–9795. <https://doi.org/10.1039/C5RA23200G>.
- [131] X. Zhao, W. Wang, Y. Liang, L. Yao, J. Fu, H. Shi, C. Tao, Three-dimensional plasmonic photoanode of Co_3O_4 nanosheets coated onto TiO_2 nanorod arrays for visible-light-driven water splitting, *Int. J. Hydrogen Energy*. 44 (2019) 14561–14570. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.04.053>.
- [132] R. Tang, S. Zhou, Z. Yuan, L. Yin, Metal-Organic Framework Derived $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{Si}$ Heterostructured Nanorod Array Photoanodes for Efficient Photoelectrochemical Water Oxidation, *Adv. Funct. Mater.* 27 (2017) 1701102. <https://doi.org/10.1002/adfm.201701102>.
- [133] K. Maeda, K. Ishimaki, M. Okazaki, T. Kanazawa, D. Lu, S. Nozawa, H. Kato, M. Kakihana, Cobalt Oxide Nanoclusters on Rutile Titania as Bifunctional Units for Water Oxidation Catalysis and Visible Light Absorption: Understanding the Structure – Activity Relationship, (2017). <https://doi.org/10.1021/acsami.6b15804>.
- [134] X. Yan, L. Tian, M. He, X. Chen, Three-Dimensional Crystalline/Amorphous $\text{Co}/\text{Co}_3\text{O}_4$ Core/Shell Nanosheets as Efficient Electrocatalysts for the Hydrogen Evolution Reaction, *Nano Lett.* 15 (2015) 6015–6021. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b02205>.
- [135] C.-M. Jiang, L. Robert Baker, J. Matthew Lucas, J. Vura-Weis, A. Paul Alivisatos, S.R. Leone, Characterization of Photo-Induced Charge Transfer and Hot Carrier Relaxation Pathways in Spinel Cobalt Oxide (Co_3O_4), *J. Phys. Chem. C*. 118 (2014) 22774–22784. <https://doi.org/10.1021/jp5071133>.
- [136] S.C. Petitto, M.A. Langell, Surface composition and structure of $\text{Co}_3\text{O}_4(110)$ and the effect of impurity segregation, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film*. 22 (2004) 1690–1696. <https://doi.org/10.1116/1.1763899>.
- [137] L. Qiao, H.Y. Xiao, H.M. Meyer, J.N. Sun, C.M. Rouleau, A.A. Puretzky, D.B. Geohegan, I.N. Ivanov, M. Yoon, W.J. Weber, M.D. Biegalski, Nature of the band gap and origin of the electro-/photo-activity of Co_3O_4 , *J. Mater. Chem. C*. 1 (2013) 4628. <https://doi.org/10.1039/c3tc30861h>.
- [138] K.J. Kormondy, A.B. Posadas, A. Slepko, A. Dhamdhare, D.J. Smith, K.N. Mitchell, T.I. Willett-Gies, S. Zollner, L.G. Marshall, J. Zhou, A.A. Demkov, Epitaxy of polar semiconductor $\text{Co}_3\text{O}_4(110)$: Growth, structure, and characterization, *J. Appl. Phys.* 115 (2014) 243708. <https://doi.org/10.1063/1.4885048>.
- [139] S. Thota, A. Kumar, J. Kumar, Optical, electrical and magnetic properties of Co_3O_4 nanocrystallites obtained by thermal decomposition of sol-gel derived oxalates, *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* 164 (2009) 30–37. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2009.06.002>.
- [140] X. Wang, X. Chen, L. Gao, H. Zheng, Z. Zhang, Y. Qian, One-dimensional arrays of Co_3O_4 nanoparticles: Synthesis, characterization, and optical and electrochemical

- properties, *J. Phys. Chem. B.* 108 (2004) 16401–16404. <https://doi.org/10.1021/jp048016p>.
- [141] K.J. Kim, Y.R. Park, Optical investigation of charge-transfer transitions in spinel Co_3O_4 , *Solid State Commun.* 127 (2003) 25–28. [https://doi.org/10.1016/S0038-1098\(03\)00373-9](https://doi.org/10.1016/S0038-1098(03)00373-9).
- [142] P.H.T. Ngamou, N. Bahlawane, Influence of the arrangement of the octahedrally coordinated trivalent cobalt cations on the electrical charge transport and surface reactivity, *Chem. Mater.* 22 (2010) 4158–4165. <https://doi.org/10.1021/cm1004642>.
- [143] A. Gasparotto, D. Barreca, D. Bekermann, A. Devi, R.A. Fischer, P. Fornasiero, V. Gombac, O.I. Lebedev, C. MacCato, T. Montini, G. Van Tendeloo, E. Tondello, F-doped Co_3O_4 photocatalysts for sustainable H_2 generation from water/ethanol, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 19362–19365. <https://doi.org/10.1021/ja210078d>.
- [144] B. Huang, W. Yang, Y. Wen, B. Shan, R. Chen, Co_3O_4 - Modified TiO_2 Nanotube Arrays via Atomic Layer Deposition for Improved Visible-Light Photoelectrochemical Performance, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 7 (2015) 422–431. <https://doi.org/10.1021/am506392y>.
- [145] G. Dai, S. Liu, Y. Liang, T. Luo, Synthesis and enhanced photoelectrocatalytic activity of p-n junction $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ nanotube arrays, *Appl. Surf. Sci.* 264 (2013) 157–161. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.09.160>.
- [146] M. Burriel, G. Garcia, J. Santiso, A.N. Hansson, S. Linderoth, A. Figueras, Co_3O_4 protective coatings prepared by Pulsed Injection Metal Organic Chemical Vapour Deposition, *Thin Solid Films.* 473 (2005) 98–103. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2004.07.081>.
- [147] C.S. Cheng, M. Serizawa, H. Sakata, T. Hirayama, Electrical conductivity of Co_3O_4 films prepared by chemical vapour deposition, *Mater. Chem. Phys.* 53 (1998) 225–230. [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(98\)00044-3](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(98)00044-3).
- [148] V.R. Shinde, S.B. Mahadik, T.P. Gujar, C.D. Lokhande, Supercapacitive cobalt oxide (Co_3O_4) thin films by spray pyrolysis, *Appl. Surf. Sci.* 252 (2006) 7487–7492. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2005.09.004>.
- [149] P. Nkeng, J.F. Koenig, J.L. Gautier, P. Chartier, G. Poillerat, Enhancement of surface areas of Co_3O_4 and NiCo_2O_4 electrocatalysts prepared by spray pyrolysis, *J. Electroanal. Chem.* 402 (1996) 81–89. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(95\)04254-7](https://doi.org/10.1016/0022-0728(95)04254-7).
- [150] A.A. Yadav, U.J. Chavan, Electrochemical supercapacitive performance of spray deposited Co_3O_4 thin film nanostructures, *Electrochim. Acta.* 232 (2017) 370–376. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.02.157>.
- [151] M.E. Donders, H.C.M. Knoops, M.C.M. Van, W.M.M. Kessels, P.H.L. Notten, Remote Plasma Atomic Layer Deposition of Co_3O_4 Thin Films, *J. Electrochem. Soc.* 158 (2011) G92–G96. <https://doi.org/10.1149/1.3552616>.
- [152] K.B. Klepper, O. Nilsen, H. Fjellvåg, Growth of thin films of Co_3O_4 by atomic layer deposition, *Thin Solid Films.* 515 (2007) 7772–7781. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2007.03.182>.
- [153] L. Xu, Q. Jiang, Z. Xiao, X. Li, J. Huo, S. Wang, L. Dai, Plasma-Engraved Co_3O_4 Nanosheets with Oxygen Vacancies and High Surface Area for the Oxygen Evolution Reaction, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 55 (2016) 5277–5281. <https://doi.org/10.1002/anie.201600687>.

- [154] J. Liu, J. Zhu, X. Ren, Z. Wen, W. Zhang, Unraveling the Catalytic Mechanism of Co_3O_4 for the Oxygen Evolution Reaction in a Li-O_2 Battery, *ACS Catal.* 5 (2014) 73–81. <https://doi.org/10.1021/cs5014442>.
- [155] Y. Liang, Y. Li, H. Wang, J. Zhou, J. Wang, T. Regier, H. Dai, Co_3O_4 nanocrystals on graphene as a synergistic catalyst for oxygen reduction reaction, *Nat. Mater.* 10 (2011) 780–786. <https://doi.org/10.1038/NMAT3087>.
- [156] J. Chen, A. Selloni, Water Adsorption and Oxidation at the Co_3O_4 (110) Surface, 4 (2012). <https://doi.org/10.1021/jz300994e>.
- [157] D. Barreca, P. Fornasiero, A. Gasparotto, V. Gombac, C. MacCato, A. Pozza, E. Tondello, CVD Co_3O_4 nanopylamids: A nano-platform for photo-assisted H_2 production, *Chem. Vap. Depos.* 16 (2010) 296–300. <https://doi.org/10.1002/cvde.201004289>.
- [158] S. Ponton, H. Vergnes, D. Samelot, D. Sadowski, C. Vahlas, B. Caussat, Development of a Kinetic Model for the Moderate Temperature Chemical Vapor Deposition of SiO_2 Films from Tetraethyl Orthosilicate and Oxygen, 64 (2018). <https://doi.org/10.1002/aic.16222>.
- [159] S. Pasko, L.G. Hubert-Pfalzgraf, A. Abrutis, J. Vaissermann, Synthesis and molecular structures of cobalt(II) β -diketonate complexes as new MOCVD precursors for cobalt oxide films, *Polyhedron.* 23 (2004) 735–741. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2003.11.044>.
- [160] C. Vahlas, *Surface Properties and Engineering of Complex Intermetallics - Vol 3*, 2010.
- [161] D.J. Won, C.H. Wang, H.K. Jang, D.J. Choi, Effects of thermally induced anatase-to-rutile phase transition in MOCVD-grown TiO_2 films on structural and optical properties, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 73 (2001) 595–600. <https://doi.org/10.1007/s003390100804>.
- [162] C.J. Taylor, D.C. Gilmer, D.G. Colombo, G.D. Wilk, S.A. Campbell, J. Roberts, W.L. Gladfelter, Does chemistry really matter in the chemical vapor deposition of titanium dioxide? Precursor and kinetic effects on the microstructure of polycrystalline films, *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 5220–5229. <https://doi.org/http://doi.org/10.1021/ja984446f>.
- [163] Z.S. Khalifa, Effect of deposition temperature on the properties of TiO_2 thin films deposited by MOCVD, *Surf. Rev. Lett.* 23 (2016) 1650001 1–9. <https://doi.org/http://doi.org/10.1142/S0218625X16500013>.
- [164] A. Brevet, M.C. Marco De Lucas, V. Potin, R. Chassagnon, L. Imhoff, B. Domenichini, S. Bourgeois, Coexistence of several structural phases in MOCVD TiO_2 layers: Evolution from nanometre to micrometre thick films, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 42 (2009) 175302–7. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/42/17/175302>.
- [165] R. Tu, T. Goto, High Temperature Stability of Anatase Films Prepared by MOCVD, *Mater. Trans.* 49 (2008) 2040–2046. <https://doi.org/10.2320/matertrans.mra2008114>.
- [166] R. Bhakta, R. Thomas, F. Hipler, H.F. Bettinger, J. Müller, P. Ehrhart, A. Devi, MOCVD of TiO_2 thin films and studies on the nature of molecular mechanisms involved in the decomposition of $[\text{Ti}(\text{OPr}^i)_2(\text{tbaoc})_2]$, (n.d.). <https://doi.org/10.1039/b405963h>.
- [167] M. Balog, M. Schieber, S. Patai, M. Michman, Thin Films of Metal Oxides on Silicon by Chemical Vapor Deposition with Organometallic Compounds, *J. Cryst. Growth.* 17 (1972) 298–301. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(72\)90260-6](https://doi.org/10.1016/0022-0248(72)90260-6).

- [168] G.L. Puma, A. Bono, D. Krishnaiah, J.G. Collin, Preparation of titanium dioxide photocatalyst loaded onto activated carbon support using chemical vapor deposition : A review paper, *J. Hazard. Mater.* 157 (2008) 209–219. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.01.040>.
- [169] S.H. Nam, J.S. Hyun, J.H. Boo, Synthesis of TiO₂ thin films using single molecular precursors by MOCVD method for dye-sensitized solar cells application and study on film growth mechanism, in: *Mater. Res. Bull.*, 2012: pp. 2717–2721. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2012.04.039>.
- [170] K.-H. Ahn, Y.-B. Park, D.-W. Park, Kinetic and mechanistic study on the chemical vapor deposition of titanium dioxide thin films by in situ FT-IR using TTIP, *Surf. Coatings Technol.* 171 (2003) 198–204. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(03\)00271-8](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(03)00271-8).
- [171] C.A. Chen, Y.M. Chen, A. Korotcov, Y.S. Huang, D.S. Tsai, K.K. Tiong, Growth and characterization of well-aligned densely-packed rutile TiO₂ nanocrystals on sapphire substrates via metal-organic chemical vapor deposition, *Nanotechnology.* 19 (2008). <https://doi.org/10.1088/0957-4484/19/7/075611>.
- [172] S. Yamauchi, K. Ishibashi, S. Hatakeyama, Low Pressure Chemical Vapor Deposition of TiO₂ Layer in Hydrogen-Ambient, *J. Cryst. Process Technol.* 4 (2014) 79–88. <https://doi.org/10.4236/jcpt.2014.44023> Low.
- [173] J.H. Park, W.J. Cho, K.S. Hong, A drastic change in structure and property of TiO₂ thin films deposited by metal-organic chemical vapor deposition with deposition temperature, *New Methods, Mech. Model. Vap. Depos.* 616 (2000) 67–74.
- [174] R.C. Smith, T. Ma, N. Hoilien, L.Y. Tsung, M.J. Bevan, L. Colombo, J. Roberts, S.A. Campbell, W.L. Gladfelter, Chemical vapour deposition of the oxides of titanium, zirconium and hafnium for use as high-k materials in microelectronic devices. A carbon-free precursor for the synthesis of hafnium dioxide, *Adv. Mater. Opt. Electron.* 10 (2000) 105–114. [https://doi.org/10.1002/1099-0712\(200005/10\)10:3/5<105::AID-AMO402>3.0.CO;2-J](https://doi.org/10.1002/1099-0712(200005/10)10:3/5<105::AID-AMO402>3.0.CO;2-J).
- [175] Z.S. Khalifa, H. Lin, S. Ismat Shah, Structural and electrochromic properties of TiO₂ thin films prepared by metallorganic chemical vapor deposition, *Thin Solid Films.* 518 (2010) 5457–5462. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2010.04.013>.
- [176] R. Tu, T. Goto, High Temperature Stability of Anatase Films Prepared by MOCVD, *Mater. Trans.* 49 (2008) 2040–2046. <https://doi.org/10.2320/matertrans.MRA2008114>.
- [177] H.Y. Lee, Y.H. Park, K.H. Ko, Correlation between surface morphology and hydrophilic/hydrophobic conversion of MOCVD-TiO₂ films, *Langmuir.* 16 (2000) 7289–7293. <https://doi.org/10.1021/la9915567>.
- [178] G. Bandoli, D. Barreca, A. Gasparotto, C. Maccato, R. Seraglia, E. Tondello, A. Devi, R.A. Fischer, M. Winter, A cobalt(II) hexafluoroacetylacetonate ethylenediamine complex as a CVD molecular source of cobalt oxide nanostructures, *Inorg. Chem.* 48 (2009) 82–89. <https://doi.org/10.1021/ic801212v>.
- [179] B.M. Rooth, E. Lindahl, A. Hårsta, Atomic Layer Deposition of Co₃O₄ Thin Films Using a CoI₂/O₂ Precursor Combination, *Chem. Vap. Depos.* 12 (2006) 209–213. <https://doi.org/10.1002/cvde.200506447>.
- [180] E. Amin-Chalhoub, T. Duguet, D. Samélor, O. Debieu, E. Ungureanu, C. Vahlas, Chemical vapor deposition of low reflective cobalt (II) oxide films, *Appl. Surf. Sci.* 360 (2016) 540–546. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.10.188>.

- [181] T. Duguet, E. Amin-Chalhoub, D. Samélor, A. Pugliara, C. Vahlas, Black Co oxides coatings for thermosensitive polymer surfaces by low-temperature DLI-MOCVD, *Surf. Coatings Technol.* 349 (2018) 941–948. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.05.087>.
- [182] V.P. Tsikourkitoudi, E.P. Koumoulos, N. Papadopoulos, C. a. Charitidis, Growth, Structural and Mechanical Characterization and Reliability of Chemical Vapor Deposited Co and Co₃O₄ Thin Films as Candidate Materials for Sensing Applications, *Key Eng. Mater.* 495 (2011) 108–111. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.495.108>.
- [183] A.R. Ivanova, G. Nuesca, X. Chen, C. Goldberg, A.E. Kaloyeros, B. Arkles, J.J. Sullivan, The Effects of Processing Parameters in the Chemical Vapor Deposition of Cobalt from Cobalt Tricarbonyl Nitrosyl, *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 2139–2145. <https://doi.org/10.1149/1.1391904>.
- [184] S. Schmid, R. Hausbrand, W. Jaegermann, Cobalt oxide thin film low pressure metal-organic chemical vapor deposition, *Thin Solid Films.* 567 (2014) 8–13. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2014.07.029>.
- [185] N. Crawford, J. Knutsen, K. Yang, Splitting the coordinated nitric oxide in Co(CO)₃(NO) leads to a nanocrystalline, conductive oxonitride of cobalt, *Chem. Vap. Depos.* 3 (1998) 181–183. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3862\(199810\)04:05<181::AID-CVDE181>3.0.CO;2-U](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3862(199810)04:05<181::AID-CVDE181>3.0.CO;2-U).
- [186] S. Pasko, A. Abrutis, L.G. Hubert-Pfalzgraf, V. Kubilius, Cobalt (II) β-diketonate adducts as new precursors for the growth of cobalt oxide films by liquid injection MOCVD, *J. Cryst. Growth.* 262 (2004) 653–657. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2003.10.077>.
- [187] A.U. Mane, S.A. Shivashankar, MOCVD of cobalt oxide thin films: Dependence of growth, microstructure, and optical properties on the source of oxidation, *J. Cryst. Growth.* 254 (2003) 368–377. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(03\)01156-4](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(03)01156-4).
- [188] Z. Tian, N. Bahlawane, F. Qi, K. Kohse-Höinghaus, Catalytic oxidation of hydrocarbons over Co₃O₄ catalyst prepared by CVD, *Catal. Commun.* 11 (2009) 118–122. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2009.09.008>.
- [189] N. Weidler, S. Paulus, J. Schuch, J. Klett, S. Hoch, P. Stenner, A. Maljusch, J. Brötz, C. Wittich, B. Kaiser, W. Jaegermann, CoO_x thin film deposited by CVD as efficient water oxidation catalyst: change of oxidation state in XPS and its correlation to electrochemical activity, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18 (2016) 10708–10718. <https://doi.org/10.1039/C5CP05691H>.
- [190] S. Barison, D. Barreca, S. Daolio, M. Fabrizio, E. Tondello, An investigation of cobalt oxide based nanocrystalline thin films by secondary ion mass spectrometry, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 15 (2001) 1621–1624. <https://doi.org/10.1002/rcm.397>.
- [191] M. Burriel, G. Garcia, J. Santiso, A. Abrutis, Z. Saltyte, A. Figueras, Growth kinetics, composition, and morphology of Co₃O₄ thin films prepared by pulsed liquid-injection MOCVD, *Chem. Vap. Depos.* 11 (2005) 106–111. <https://doi.org/10.1002/cvde.200406320>.
- [192] H. Saragih, P. Arifin, M. Barmawi, Co-doped TiO₂ rutile thin films deposited by MOCVD method, *Proc. 2006 Int. Conf. Nanosci. Nanotechnology, ICONN.* (2006) 366–369. <https://doi.org/10.1109/ICONN.2006.340628>.
- [193] H. Lee, C.H. Lee, I.S. Oh, I.M. Lee, A study on the development of CVD precursors VI-

- thermal properties of Co(III) β -diketonates, *Bull. Korean Chem. Soc.* 31 (2010) 891–894. <https://doi.org/10.5012/bkcs.2010.31.04.891>.
- [194] W. Tao, S.B. Desu, T.K. Li, Direct liquid injection MOCVD of high quality PLZT films, *Mater. Lett.* 23 (1995) 177–180.
- [195] I.G. Aviziotis, Chemical vapor deposition of Al, Fe and of the $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ approximant intermetallic phase: Experiments and multiscale simulations, 2016.
- [196] S.D. Hersee, J.M. Ballingall, D.H.M. Ballingall, The operation of metalorganic bubblers at reduced pressure, *J. Vac. Sci. Technol. A.* 800 (1990) 800–804. <https://doi.org/10.1116/1.576921>.
- [197] D.W. Berreman, Infrared absorption at longitudinal optic frequency in cubic crystal films, *Phys. Rev.* 130 (1963) 2193–2198. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.130.2193>.
- [198] C.W. Tang, C. Bin Wang, S.H. Chien, Characterization of cobalt oxides studied by FT-IR, Raman, TPR and TG-MS, *Thermochim. Acta.* 473 (2008) 68–73. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2008.04.015>.
- [199] Y. Li, W. Qiu, F. Qin, H. Fang, V.G. Hadjiev, D. Litvinov, J. Bao, Identification of Cobalt Oxides with Raman Scattering and Fourier Transform Infrared Spectroscopy, *J. Phys. Chem. C.* 120 (2016) 4511–4516. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b11185>.
- [200] Z. He, W. Que, J. Chen, Y. He, G. Wang, Surface chemical analysis on the carbon-doped mesoporous TiO_2 photocatalysts after post-thermal treatment: XPS and FTIR characterization, *J. Phys. Chem. Solids.* 74 (2013) 924–928. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2013.02.001>.
- [201] A.M. Vassallo, J. V Hanna, ^{13}C NMR and FTIR Study of Thermal Annealing Amorphous Hydrogenated, Carbon N. Y. 31 (1993) 569–575. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(93\)90111-M](https://doi.org/10.1016/0008-6223(93)90111-M).
- [202] R. López, R. Gómez, Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO_2 : A comparative study, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 61 (2012) 1–7. <https://doi.org/10.1007/s10971-011-2582-9>.
- [203] H.G. Tompkins, E.A. Irene, Handbook of ellipsometry, William Andrew Pub., 2005.
- [204] A.S. Ferlauto, G.M. Ferreira, J.M. Pearce, C.R. Wronski, R.W. Collins, X. Deng, G. Ganguly, Analytical model for the optical functions of amorphous semiconductors from the near-infrared to ultraviolet: Applications in thin film photovoltaics, *J. Appl. Phys.* 92 (2002) 2424–2436. <https://doi.org/10.1063/1.1497462>.
- [205] S. Ratzsch, E.-B. Kley, A. Tünnermann, A. Szeghalmi, Influence of the oxygen plasma parameters on the atomic layer deposition of titanium dioxide, *Nanotechnology.* 26 (2015) 24003–24013. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/26/2/024003>.
- [206] K.J. Kormondy, A.B. Posadas, A. Slepko, A. Dhamdhare, D.J. Smith, K.N. Mitchell, T.I. Willett-Gies, S. Zollner, L.G. Marshall, J. Zhou, A.A. Demkov, Epitaxy of polar semiconductor Co_3O_4 (110): Growth, structure, and characterization, *J. Appl. Phys.* 115 (2014) 243708. <https://doi.org/10.1063/1.4885048>.
- [207] S. Hashimoto, A. Tanaka, Alteration of Ti 2p XPS spectrum for titanium oxide by low-energy Ar ion bombardment, *Surf. Interface Anal.* 34 (2002) 262–265. <https://doi.org/10.1002/sia.1296>.
- [208] V.K. Ashith, G.K. Rao, R. Smitha, S.N. Moger, Study of micro-structural, optical and electrical properties of TiO_2 films obtained from micro-controller based SILAR method,

- Ceram. Int. 44 (2018) 17623–17629. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.06.223>.
- [209] Z. Chen, Z. Chen, D. Zro, Relation microstructure et propriété mécanique des films de ZrO_2 obtenus par MOCVD, (2011).
- [210] J. Christelle, D. Dzumgam, Synthèse et résistance mécanique des couches d'oxyde de zirconium, 2018.
- [211] L. Borgese, E. Bontempi, M. Gelfi, L.E. Depero, P. Goudeau, G. Geandier, D. Thiaudire, Microstructure and elastic properties of atomic layer deposited TiO_2 anatase thin films, *Acta Mater.* 59 (2011) 2891–2900. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2011.01.032>.
- [212] R. Borrajo-Pelaez, P. Hedström, Recent Developments of Crystallographic Analysis Methods in the Scanning Electron Microscope for Applications in Metallurgy, *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* 43 (2018) 455–474. <https://doi.org/10.1080/10408436.2017.1370576>.
- [213] T.J. Young, M.A. Monclus, T.L. Burnett, W.R. Broughton, S.L. Ogini, P.A. Smith, The use of the Peak Force Quantitative Nanomechanical Mapping AFM-based method for high-resolution Young's modulus measurement of polymers, *Meas. Sci. Technol.* 22 (2011) 125703–125719.
- [214] L.J. Van der Pauw, A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape, *Philips Res. Repts.* 13 (1958) 1–9.
- [215] M. Gunes, H. Sato, L. Pinsard-gaudart, D. Berardan, A versatile system for Hall effect measurements at high temperature, *Meas. Sci. Technol.* 28 (2017) 105905–105913. <https://doi.org/10.1088/1361-6501/aa7fe1>.
- [216] I. Sinnarasa, Y. Thimont, L. Presmanes, P. Tailhades, Thermoelectric and Transport Properties of Delafossite $CuCrO_2:Mg$ Thin Films Prepared by RF Magnetron Sputtering, *Nanomaterials.* 7 (2017) 157. <https://doi.org/10.3390/nano7070157>.
- [217] J.A.M. Ammerlaan, R.J.M. Curdy, S.J. Hurst, International Patent WO 00/75087 A1, 2000.
- [218] K. Kamata, H.F.U. Kazawa, Rapid formation of TiO_2 films by a conventional CVD method, *J. Mater. Sci. Lett.* 9 (1990) 316–319.
- [219] B.-C. Kang, S.-B. Lee, J.-H. Boo, Growth of TiO_2 thin films on Si 100 substrates using single molecular precursors by metal organic chemical vapor deposition, *Surf. Coatings Technol.* 131 (2000) 88–92. [https://doi.org/doi.org/10.1016/S0257-8972\(00\)00765-9](https://doi.org/doi.org/10.1016/S0257-8972(00)00765-9).
- [220] K.L. Siefering, G.L. Griffin, Kinetics of Low-Pressure Chemical Vapor Deposition of TiO_2 from Titanium Tetraisopropoxide, *J. Electrochem.* 137 (1990) 814–818. <https://doi.org/doi: 10.1149/1.2086561>.
- [221] L. Ferretto, A. Glisenti, Surface Acidity and Basicity of a Rutile Powder, *Chem. Mater.* 15 (2003) 1181–1188. <https://doi.org/10.1021/cm021269f>.
- [222] C. Morterra, An infrared spectroscopic study of anatase properties., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1.* 84 (1988) 1617–1637. <https://doi.org/10.1039/F19888401617>.
- [223] R. Gonzalez, R. Zallen, H. Berger, Infrared reflectivity and lattice fundamentals in anatases, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 55 (1997) 7014–7017. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.55.7014>.
- [224] M. Ocaña, C. Pecharrromán, F. Gracia, J.P. Holgado, A.R. González-Elipe, Analysis of texture and microstructure of anatase thin films by Fourier transform infrared

- spectroscopy, *Thin Solid Films*. 515 (2006) 1585–1591. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2006.05.022>.
- [225] B.C. Trasferetti, C.U. Davanzo, R.A. Zoppi, N.C. da Cruz, M.A.B. de Moraes, Berreman effect applied to phase characterization of thin films supported on metallic substrates: The case of TiO₂, *Phys. Rev. B*. 64 (2001) 125404 1–8. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.64.125404>.
- [226] C. Pecharromás, F. Gracia, J.P. Holgado, M. Ocaña, A.R. González-Elipe, J. Bassas, J. Santiso, A. Figueras, Determination of texture by infrared spectroscopy in titanium oxide-anatase thin films, *J. Appl. Phys.* 93 (2003) 4634–4645. <https://doi.org/10.1063/1.1560858>.
- [227] T. Ohsaka, F. Izumi, Y. Fujiki, Raman spectrum of anatase, TiO₂, *J. Raman Spectrosc.* 7 (1978) 321–324. <https://doi.org/10.1002/jrs.1250070606>.
- [228] J.C. Parker, R.W. Siegel, Calibration of the Raman spectrum to the oxygen stoichiometry of nanophase TiO₂, *Appl. Phys. Lett.* 57 (1990) 943–945. <https://doi.org/10.1063/1.1493647>.
- [229] S.J. Park, J.P. Lee, J.S. Jang, H. Rhu, H. Yu, B.Y. You, C.S. Kim, K.J. Kim, Y.J. Cho, S. Baik, W. Lee, In situ control of oxygen vacancies in TiO₂ by atomic layer deposition for resistive switching devices, *Nanotechnology*. 24 (2013). <https://doi.org/10.1088/0957-4484/24/29/295202>.
- [230] Z. Dong, F. Xiao, A. Zhao, L. Liu, T.-K. Sham, Y. Song, Pressure induced structural transformations of anatase TiO₂ nanotubes probed by Raman spectroscopy and synchrotron X-ray diffraction, *RSC Adv.* 6 (2016) 76142. <https://doi.org/10.1039/c6ra15614b>.
- [231] H.C. Choi, Y.M. Jung, S. Bin Kim, Size effects in the Raman spectra of TiO₂ nanoparticles, *Vib. Spectrosc.* 37 (2005) 33–38. <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2004.05.006>.
- [232] H. Liu, W. Yang, Y. Ma, Y. Cao, J. Yao, J. Zhang, T. Hu, Synthesis and Characterization of Titania Prepared by Using a Photoassisted Sol-Gel Method, *Langmuir*. 19 (2003) 3001–3005. <https://doi.org/10.1021/la026600o>.
- [233] S. Nezar, N. Saoula, S. Sali, M. Faiz, M. Mekki, N.A. Laoufi, N. Tabet, Properties of TiO₂ thin films deposited by rf reactive magnetron sputtering on biased substrates, *Appl. Surf. Sci.* 395 (2017) 172–179. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.08.125>.
- [234] D. Gonbeau, C. Guimon, G. Pfister-Guillouzo, A. Levasseur, G. Meunier, R. Dormoy, XPS study of thin films of titanium oxysulfides, *Surf. Sci.* 254 (1991) 81–89. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(91\)90640-E](https://doi.org/10.1016/0039-6028(91)90640-E).
- [235] D. Barreca, A. Gasparotto, C. Maccato, C. Maragno, E. Tondello, TiO₂ Thin Films by Chemical Vapor Deposition: An XPS Characterization, *Surf. Sci. Spectra*. 14 (2010) 27–33. <https://doi.org/10.1116/11.20070902>.
- [236] E. McCafferty, J.P. Wightman, Determination of the Concentration of Surface Hydroxyl Groups on Metal Oxide Films by a Quantitative XPS Method, *Surf. Interface Anal.* 26 (1998) 549–564. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1096-9918\(199807\)26:8<549::AID-SIA396>3.0.CO;2-Q](https://doi.org/10.1002/(SICI)1096-9918(199807)26:8<549::AID-SIA396>3.0.CO;2-Q).
- [237] X. Chen, L. Liu, P.Y. Yu, S.S. Mao, Increasing Solar Absorption for Photocatalysis with Black Hydrogenated Titanium Dioxide Nonocrystals, *Science* (80-.). 331 (2011) 746–751.

- [238] W. Göpel, J. Anderson, D. Frankel, M. Jaehnig, K. Phillips, J. Schäfer, G. Rocker, Surface defects of TiO₂(110): A combined XPS, XAES, and ELS study, *Surf. Sci.* 139 (1984) 333–346. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(84\)90054-2](https://doi.org/10.1016/0039-6028(84)90054-2).
- [239] G. Silversmit, G. De Doncker, R. De Gryse, A Mineral TiO₂ (001) Anatase Crystal Examined by XPS, *Surf. Sci. Spectra.* 9 (2004) 21–29. <https://doi.org/10.1116/11.20020701>.
- [240] K.M. Reddy, S. V Manorama, A.R. Reddy, Bandgap studies on anatase titanium dioxide nanoparticles, *Mater. Chem. Phys.* 78 (2002) 239–245. [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(02\)00343-7](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(02)00343-7).
- [241] Q. Zhu, Y. Peng, L. Lin, C.M. Fan, G.Q. Gao, R.X. Wang, A.W. Xu, Stable blue TiO_{2-x} nanoparticles for efficient visible light photocatalysts, *J. Mater. Chem. A.* 2 (2014) 4429–4437. <https://doi.org/10.1039/c3ta14484d>.
- [242] I. Paramasivam, H. Jha, N. Liu, P. Schmuki, A review of photocatalysis using self-organized TiO₂ nanotubes and other ordered oxide nanostructures, *Small.* 8 (2012) 3073–3103. <https://doi.org/10.1002/sml.201200564>.
- [243] I. Gheewala, R. Smith, S.D. Kenny, Nanoindentation and nanoscratching of rutile and anatase TiO₂ studied using molecular dynamics simulations, *J. Phys. Condens. Matter.* 20 (2008) 354010 1–10. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/20/35/354010>.
- [244] E.A. Davis, N.F. Mott, Conduction in non-crystalline systems V . Conductivity , optical absorption and photoconductivity in amorphous semiconductors, *Philos. Mag.* 179 (1970) 0903–0922. <https://doi.org/10.1080/14786437008221061>.
- [245] M. Zhou, S. Roualdès, A. Ayril, New photocatalytic contactors obtained by PECVD deposition of TiO₂ thin layers on the surface of macroporous supports: PECVD TiO₂-based membranes as photocatalytic contactors, *Eur. Phys. J. Spec. Top.* 224 (2015) 1871–1882. <https://doi.org/10.1140/epjst/e2015-02506-8>.
- [246] M.N. Ghazzal, N. Barthen, N. Chaoui, Photodegradation kinetics of stearic acid on UV-irradiated titania thin film separately followed by optical microscopy and Fourier transform infrared spectroscopy, *Appl. Catal. B Environ.* 103 (2011) 85–90. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.01.013>.
- [247] X. Chen, S. Shen, L. Guo, S.S. Mao, Semiconductor-based photocatalytic hydrogen generation, *Chem. Rev.* 110 (2010) 6503–6570. <https://doi.org/10.1021/cr1001645>.
- [248] Z. Fang, Y. Hong, D. Li, B. Luo, B. Mao, W. Shi, One-Step Nickel Foam Assisted Synthesis of Holey G-Carbon Nitride Nanosheets for Efficient Visible-Light Photocatalytic H₂ Evolution, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 10 (2018) 20521–20529. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b04783>.
- [249] T. Ozkaya, A. Baykal, M.S. Toprak, Y. Koseog ̇lu, Z. Durmus-, Reflux synthesis of Co₃O₄ nanoparticles and its magnetic characterization, *J. Magn. Magn. Mater.* 321 (2009) 2145–2149. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2009.01.003>.
- [250] M.T. Makhlof, B.M. Abu-Zied, T.H. Mansoure, Effect of calcination temperature on the H₂O₂ decomposition activity of nano-crystalline Co₃O₄ prepared by combustion method, *Appl. Surf. Sci.* 274 (2013) 45–52. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.02.075>.
- [251] L.-H. Ai, J. Jiang, Rapid synthesis of nanocrystalline Co₃O₄ by a microwave-assisted combustion method, *Powder Technol.* 195 (2009) 11–14. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2009.05.006>.

- [252] N. Primeau, C. Vautey, M. Langlet, The effect of thermal annealing on aerosol-gel deposited SiO₂ films: A FTIR deconvolution study, *Thin Solid Films*. 310 (1997) 47–56. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(97\)00340-4](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(97)00340-4).
- [253] E. Rios, G. Poillerat, J.F. Koenig, J.L. Gautier, P. Chartier, Preparation and characterization of thin Co₃O₄ and MnCo₂O₄ films prepared on glass/SnO₂:F by spray pyrolysis at 150 °C for the oxygen electrode, *Thin Solid Films*. 264 (1995) 18–24. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(95\)06570-9](https://doi.org/10.1016/0040-6090(95)06570-9).
- [254] D. Barreca, S. Gross, E. Tondello, Sol-Gel and CVD Co₃O₄ Thin Films Characterized by XPS, *Surf. Sci. Spectra*. 8 (2001) 14–23. <https://doi.org/10.1116/11.20010601>.
- [255] J. Tan, K.J. Klabunde, A. Sherwood, XPS Studies of Solvated Metal Atom Dispersed Catalysts . Evidence for Layered Cobalt-Manganese Particles on Alumina and Silica, *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991) 855–861. <https://doi.org/10.1021/ja00003a019>.
- [256] N.S. McIntyre, M.G. Cook, X-Ray Photoelectron Studies on Some Oxides and Hydroxides of Cobalt , Nickel , and Copper, *Anal. Chem.* 47 (1975) 2208–2213. <https://doi.org/10.1021/ac60363a034>.
- [257] T.J. Chuang, C.R. Brundle, D.W. Rice, Interpretation of the X-ray photoemission spectra of cobalt oxides and cobalt oxide surfaces, *Surf. Sci.* 59 (1976) 413–429. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(76\)90026-1](https://doi.org/10.1016/0039-6028(76)90026-1).
- [258] M.C. Biesinger, B.P. Payne, A.P. Grosvenor, L.W.M. Lau, A.R. Gerson, R.S.C. Smart, Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 2717–2730. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.10.051>.
- [259] Y. Jugnet, T.M. Duc, Structure électronique des oxydes de cobalt CoO et Co₃O₄, *J. Phys. Chem. Solids*. 40 (1979) 29–37. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(79\)90091-X](https://doi.org/10.1016/0022-3697(79)90091-X).
- [260] V. Patil, P. Joshi, M. Chougule, S. Sen, Synthesis and Characterization of Co₃O₄ Thin Film, *Soft Nanosci. Lett.* 02 (2012) 1–7. <https://doi.org/10.4236/snsl.2012.21001>.
- [261] P.S. Patil, L.D. Kadam, C.D. Lokhande, Preparation and characterization of spray pyrolysed cobalt oxide thin films, *Thin Solid Films*. 272 (1996) 29–32. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(95\)06907-0](https://doi.org/10.1016/0040-6090(95)06907-0).
- [262] N.F. Mott, E.A. Davis, *Electronic processes in non-crystalline materials*, Oxford University Press, 2012.
- [263] M. Shizuya, M. Isobe, Y. Baba, T. Nagai, M. Osada, K. Kosuda, S. Takenouchi, Y. Matsui, E. Takayama-Muromachi, New misfit-layered cobalt oxide (CaOH)_{1.14}CoO₂, *J. Solid State Chem.* 180 (2007) 249–259. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2006.10.014>.
- [264] V.G. Hadjiev, M.N. Iliev, I. V. Vergilov, The Raman spectra of Co₃O₄, *J. Phys. C*. 21 (1988) 199–201. <https://doi.org/10.1088/0256-307x/24/6/089>.
- [265] S.G. Kandalkar, C.D. Lokhande, R.S. Mane, S.H. Han, A non-thermal chemical synthesis of hydrophilic and amorphous cobalt oxide films for supercapacitor application, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2007) 3952–3956. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2006.08.026>.
- [266] K. S. Kim, X-ray photoelectron spectroscopic studies of the electronic structure of CoO, *Phys. Rev. B*. 11 (1975). <https://doi.org/doi.org/10.1103/PhysRevB.11.2177>.
- [267] C. Dong, X. Xiao, G. Chen, H. Guan, Y. Wang, Synthesis and photocatalytic degradation of methylene blue over p-n junction Co₃O₄/ZnO core/shell nanorods, *Mater. Chem. Phys.*

- 155 (2015) 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.01.033>.
- [268] J.S. Jang, H.G. Kim, J.S. Lee, Heterojunction semiconductors: A strategy to develop efficient photocatalytic materials for visible light water splitting, *Catal. Today*. 185 (2012) 270–277. <https://doi.org/10.1016/J.CATTOD.2011.07.008>.
- [269] G. Dong, H. Hu, X. Huang, Y. Zhang, Y. Bi, Rapid activation of Co_3O_4 cocatalysts with oxygen vacancies on TiO_2 photoanodes for efficient water splitting, *J. Mater. Chem. A*. 6 (2018) 21003–21009. <https://doi.org/10.1039/c8ta08342h>.
- [270] X. Chang, T. Wang, P. Zhang, J. Zhang, A. Li, J. Gong, Enhanced Surface Reaction Kinetics and Charge Separation of p–n Heterojunction $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{BiVO}_4$ Photoanodes, *J. Am. Chem. Soc.* 137 (2015) 8356–8359. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b04186>.
- [271] A. Foucault, J.F. Raoult, F. Cecca, B. Platevoet, *Dictionnaire de géologie*, 2010.
- [272] S.G. Christoskova, M. Stoyanova, M. Georgieva, D. Mehandjiev, Preparation and characterization of a higher cobalt oxide, *Mater. Chem. Phys.* 60 (1999) 39–43. [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(99\)00053-X](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(99)00053-X).
- [273] C. Hinnen, J.M. Siffre, P. Marcus, An in situ XPS study of sputter-deposited on graphite aluminium thin films, *Appl. Surf. Sci.* 78 (1994) 219–231. [https://doi.org/10.1016/0169-4332\(94\)90009-4](https://doi.org/10.1016/0169-4332(94)90009-4).

Liste des travaux

Publications

Publication parue : A. Miquelot, O. Debieu, V. Rouessac, C. Villeneuve, N. Prud'homme, J. Cure, V. Constantoudis, G. Papavieros, S. Roualdes, C. Vahlas, Applied Surface Science, TiO₂ nanotree films for the production of green H₂ by solar water splitting : From microstructural and optical characteristics to the photocatalytic properties, Appl. Surf. Sci. 494 (2019) 1127–1137. doi:10.1016/j.apsusc.2019.07.191.

Publication acceptée : A. Miquelot, M. Despotopoulou, C. Vahlas, C. Villeneuve, N. Dragoe, N. Prud, O. Debieu, Morphological, structural, optical, and electrical study of nanostructured thin films: charge transport mechanism of p-type Co₃O₄, Mater. Chem. Phys. (2019). doi:10.1016/j.matchemphys.2019.122059.

De plus, une publication consacrée aux propriétés électriques des films de TiO₂ est en finalisation de rédaction, et une publication concernant la texture de ces films est en projet.

Présentation orales

EMRS, fall meeting : MOCVD deposited Co₃O₄/TiO₂ heterojunctions photo-anode for solar water splitting

Adeline Miquelot, Myrto Despotopoulou, Emmanouil Soulos, Larisa Predel, Olivier Debieu, Stéphanie Roualdes, Vincent Rouessac, Christina Villeneuve, Nathalie Prud'homme, Jérémy Cure, Constantin Vahlas

17-20 septembre 2018 – Varsovie

Matériaux 2018 : Photoanode à base d'hétérojonctions Co₃O₄/TiO₂ pour la photolyse de l'eau

Adeline Miquelot, Myrto Despotopoulou, Emmanouil Soulos, Larisa Predel, Olivier Debieu, Stéphanie Roualdes, Vincent Rouessac, Christina Villeneuve, Nathalie Prud'homme, Jérémy Cure, Constantin Vahlas

19-23 novembre 2018 – Strasbourg

Présentations par d'autres membres du consortium dans le cadre du projet :

E-MRS Spring meeting : Innovative 'light-to-hydrogen' all-solid multilayer device

Amr Nada, Stéphanie Roualdes, Adeline Miquelot, Laurène Youssef, Arnaud Joël Kinfaek Leoga, Olivier Debieu, Constantin Vahlas, Vincent Rouessac, Joelle Bassil, Mirvat Zakhour, Michel Nakhl, Christina Villeneuve-Faure, Jeremy Cure, Nathalie Prud'homme

27-31 mai 2019 – Nice

ORAL aux plénières (5èmes journées) 2019 du GDR HysPàC : Innovative, “light-to-hydrogen” vacuum processed all-solid multilayered membrane-electrodes assemblies

Stéphanie Roualdes, Adeline Miquelot, Christina Villeneuve-Faure, Nathalie Prud’homme, Jeremy Cure, Joelle Bassil, Olivier Debieu, Amr Nada, Laurène Youssef, Arnaud Joël Kinpack Leoga, Vincent Rouessac, Mirvat Zakhour, Michel Nakhl, Constantin Vahlas

11-13 juin 2019 juin – Le Croisic

IC4N : Innovative, $\text{TiO}_2|\text{Co}_3\text{O}_4$ photoanode nanostructures for hydrogen production by solar water splitting: From controversial data to the structure – properties relationship

Stéphanie Roualdes, Adeline Miquelot, Christina Villeneuve-Faure, Nathalie Prud’homme, Jeremy Cure, Joelle Bassil, Olivier Debieu, Amr Nada, Laurène Youssef, Arnaud Joël Kinpack Leoga, Vincent Rouessac, Mirvat Zakhour, Michel Nakhl, Constantin Vahlas

30 juin - 4 juillet 2019 – Corfou

SP7 : Innovative, “light-to-hydrogen” vacuum processed all-solid multilayered membrane-electrodes assemblies

Stéphanie Roualdes, Adeline Miquelot, Christina Villeneuve-Faure, Nathalie Prud’homme, Jeremy Cure, Joelle Bassil, Olivier Debieu, Amr Nada, Laurène Youssef, Arnaud Joël Kinpack Leoga, Vincent Rouessac, Mirvat Zakhour, Michel Nakhl, Constantin Vahlas

11-14 sept. 2019 – Milan

Poster

C-MAC Euroschool in Material Science : Towards TiO_2 based heterojunctions for Solar Water Splitting

Adeline Miquelot, Olivier Debieu, Stéphanie Roualdes, Vincent Rouessac, Christina Villeneuve, Vincent Rouessac, Stéphanie Roualdes Constantin Vahlas

10-15/09/2017 – Split

Posters présentés par d’autres membres du consortium dans le cadre du projet :

4èmes journées du GdR Solar Fuels : Innovative, “light-to-hydrogen” vacuum processed all-solid multilayered membrane-electrodes assemblies

Stéphanie Roualdes, Adeline Miquelot, Christina Villeneuve-Faure, Nathalie Prud’homme, Jeremy Cure, Joelle Bassil, Olivier Debieu, Amr Nada, Laurène Youssef, Arnaud Joël Kinpack Leoga, Vincent Rouessac, Mirvat Zakhour, Michel Nakhl, Constantin Vahlas 13-15 mai 2019 – Paris

EuroCVD :

Cross-over study of electric and electronic properties versus microstructure of MOCVD processed TiO₂ anatase films for solar water splitting

A. Miquelot, O. Debieu, V. Rouessac, C. Villeneuve, N. Prud'homme, J. Cure, V. Constantoudis, G. Papavieros, S. Roualdes and C. Vahlas

Insight in the p type semiconducting properties of nanostructured Co₃O₄ thin films through a comprehensive morphological, structural and optical investigation

Adeline Miquelot, Myrto Despotopoulou, Constantin Vahlas, Christina Villeneuve, Nita Dragoie, Nathalie Prud'homme, and Olivier Debieu

24-28 juin – Luxembourg

Titre : Propriétés structurales, optiques et électriques d'hétérojonctions $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ déposées par MOCVD pour l'étude de la production de dihydrogène par dissociation photocatalytique de l'eau

Résumé : Dans le contexte de réchauffement climatique global, l'hydrogène représente un vecteur d'énergie dont ni la combustion, ni l'utilisation dans une pile à combustible ne génère de gaz à effet de serre. La photolyse de l'eau est une des voies de production verte d' H_2 . Cette réaction peut être catalysée par l'emploi de TiO_2 , semi-conducteur de type n. Celui-ci n'absorbe cependant que la partie UV du spectre lumineux, et n'exploite donc que 5% du rayonnement solaire atteignant la Terre. L'ajout de Co_3O_4 , un semi-conducteur de type p absorbant dans le visible, dans une architecture bicouche, permet d'élargir la gamme spectrale d'absorption et permettrait aussi la création d'une hétérojonction p-n, qui faciliterait la séparation des charges impliquées dans les réactions d'oxydo-réduction de la dissociation photocatalytique de l'eau. L'objet de cette thèse est l'étude des activités photocatalytiques d'hétérojonctions $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ déposées par MOCVD, via leurs propriétés microstructurales, optiques et électriques. L'étude montre que les couches de TiO_2 sont composées d'anatase cristallisée, dont la morphologie varie de dense à colonnaire et poreuse lorsque la température de dépôt (T_d) augmente. Les films les plus poreux montrent les meilleurs résultats de photogénération d' H_2 , ce qui peut être majoritairement attribué à la très grande surface spécifique, mais également à des aspects de structure de bandes et de diffusion de la lumière. Leur plus faible conductivité ne semble pas être un facteur dommageable prépondérant. La gamme de T_d choisie pour les films d'oxyde de cobalt permet d'obtenir la phase Co_3O_4 spinelle, exclusivement. L'augmentation de l'épaisseur de ces films de ~ 30 à ~ 100 nm conduit à l'augmentation de leur conductivité. L'activité photocatalytique des films de Co_3O_4 n'est pas détectable. Le comportement semi-conducteur de type p est établi et il est démontré pour la première fois que le transport des charges a lieu à travers les grains par un mécanisme de Mott de saut à distance variable. Différentes hétérojonctions sont ensuite étudiées, en utilisant une couche de TiO_2 colonnaire ou dense, surmontée d'une couche de Co_3O_4 de différentes épaisseurs. L'étude photocatalytique montre que sur TiO_2 colonnaire, l'ajout d'une couche épaisse de Co_3O_4 diminue la quantité d' H_2 photo-généré (mais la production reste supérieure à celle des monocouches de Co_3O_4). La photogénération d' H_2 diminue davantage quand l'épaisseur du Co_3O_4 sur TiO_2 colonnaire diminue. Par ailleurs, les hétérojonctions composées de Co_3O_4 épais sur TiO_2 dense montrent le même effet. Ce comportement est discuté en fonction de la structure de bande des hétérojonctions.

Title: Structural, optical and electrical properties of MOCVD deposited $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ heterojunctions for the study of dihydrogen production by solar water splitting

In the context of global warming, hydrogen represents an energy vector whose combustion or use in a fuel cell does not generate greenhouse gases. Water photolysis is one of the green production routes for H_2 . In this field, the well-known n-type semiconductor TiO_2 , has long been studied as a photocatalyst. Nonetheless, it only absorbs UV light; *i.e.* 5% of the solar radiation reaching the Earth. The addition of Co_3O_4 , a p-type semiconductor absorbing in the visible range, in a 2-layer architecture, widens the absorption spectral range and, through the creation of a p-n heterojunction, facilitates charges separation for the redox reactions of water photolysis. The aim of this thesis is to study the photocatalytic behavior of different $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ heterojunctions deposited MOCVD, through their microstructural, optical and electrical properties. TiO_2 films are composed of well-crystallized anatase. Various morphologies ranging from dense to columnar and porous are obtained by increasing the deposition temperature (T_d) from 325 °C to 500 °C. Despite their lower conductivity, the most porous films show the best H_2 photogeneration results, which can mainly be attributed to the large surface area, but also to peculiar aspects of their band structure and scattering phenomena. For the cobalt oxide films, the selected 400 – 500 °C T_d range only yields the spinel Co_3O_4 phase. Increasing the thickness of these films from ~ 30 to ~ 100 nm results in significant increase of their conductivity. The photocatalytic activity of Co_3O_4 films is not detectable. Different heterojunctions are then studied, using a columnar or dense TiO_2 layer topped with Co_3O_4 layers of varying thicknesses. Addition of a thick layer of Co_3O_4 on columnar TiO_2 decreases the amount of photo-generated H_2 (but the production remains higher than that of the Co_3O_4 monolayers). On the other hand, when the thickness of the Co_3O_4 film on columnar TiO_2 decreases, the production of H_2 also decreases. In addition, heterojunctions composed of thick Co_3O_4 on dense TiO_2 also show lower H_2 production than TiO_2 monolayers. A mechanism, based on the band structure of the heterojunctions is discussed to explain these results.