THESE DE DOCTORAT DE L'ETABLISSEMENT UNIVERSITE BOURGOGNE FRANCHE-COMTE

PREPAREE Au Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne (ICB)

Ecole doctorale n°ED553

CARNOT-PASTEUR

Doctorat de Chimie-Physique

Par

Andreea CRISBASAN

Etude de croissances de nanostructures de TiO_2 en réacteur MOCVD en présence de catalyseurs métalliques. Valorisation des nanostructures de TiO_2.

Thèse présentée et soutenue à Dijon, le 18.12.2017

Composition du Jury :

Eric LESNIEWSKA	(Pr) ICB, UBFC, Dijon, France	Président
Luis CUNHA	(Ass . Pr), Univ. Minho, Braga, Portugal	Rapporteur
Jean-Christophe HARMAND	(DR) C2N-CNR, Marcoussis, France	Rapporteur
Frédérique DE FORNEL	(DR) ICB, UBFC, Dijon, France	Examinatrice
Olivier PONCELET	(Ing) CEA, Grenoble, France	Examinateur
Denis CHAUMONT	(MCF-HDR) ICB, UBFC, Dijon, France	Directeur de thèse

Etude de croissances de nanostructures de TiO_2 en réacteur MOCVD en présence de catalyseurs métalliques. Valorisation des nanostructures de TiO_2

A mon père…
qui savait que la France allait me plaire…

The moment one gives close attention to anything, even a blade of grass;
it becomes a mysterious, awesome, indescribably magnificent world in itself.

Henry Miller

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire Interdisciplinaire Carnot Bourgogne de l'Université Bourgogne Franche-Comté, dans l'équipe Nanoform dirigée par Denis CHAUMONT.

Mes remerciements s'adressent tout particulièrement à mon directeur de thèse Denis CHAUMONT pour l'accueil dans l'équipe, l'encadrement et sa disponibilité. Il a toujours pris le temps de m'écouter et de me donner son avis. C'est ce qui m'a permis de m'initier à la recherche scientifique. Toute la confiance et l'indépendance qu'il m'a accordée m'ont formé pendant ces trois années de travail.

Je remercie Jean-Christophe HARMAND, Directeur de recherche au Laboratoire de Photonique et de Nanostructures, Marcoussis, France et Luis CUNHA, Assistant Professor à l'Université Minho, Braga, Portugal, d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail.

Je tiens à remercier Frédérique DE FORNEL, Directeur de recherche à l'Université de Bourgogne Franche-Comté, Eric LESNIEWSKA, Professeur à l'Université Bourgogne Franche-Comté, et Olivier PONCELET, Ingénieur à la CEA, Grenoble pour leur participation en tant qu'examinateurs à mon jury de thèse et pour leurs conseils.

Mes remerciements vont à Yvon LACROUTE, ingénieur de recherche, pour les dépôts PVD et les caractérisations MEB de mes échantillons. Ce travail de thèse a énormément bénéficié de son expérience des nanostructures et de ses compétences en nanotechnologie. J'ai beaucoup apprécié tous les conseils et idées scientifiques. Les discussions avec lui m'ont toujours aidé et m'ont donné une autre vision sur les problématiques en cause. Je voudrais également le remercier pour son optimisme communicatif qui m'a appris à voir toujours le bon côté des choses.

Je remercie Remi CHASSAGNON, ingénieur de recherche, pour toutes les caractérisations détaillés du MET faites avec des connaissances intarissables dans le domaine et tout le temps accordé aux corrections des articles. Mes remerciements vont également à Olivier HEINZ et Nicolas GEOFFROY, ingénieurs de recherche, pour les caractérisations XPS et DRX et leur grande disponibilité.

Je remercie globalement les stagiaires Laurène Colussa, Cosmin Sparchez, Valentina Marina, Sorihang Chum, Khalid El Allam qui ont travaillé à côté de moi. Ensemble nous avons fait avancer le sujet et nous avons étudié en détail les différents angles de ce sujet.

Un grand merci à tous mes collègues du bureau et mes amis qui ont rendu tout ce temps très agréable et qui ont dû supporter « *Andreea pendant la rédaction* » : Bogdan, Teodora, Ioana, Christian, Oana, Silvana, Reinaldo, Mickaël, Jean Emmanuel, Adrien. Ils m'ont soutenu et m'ont montré la lumière à la fin du tunnel.

Je remercie grandement ma famille qui m'a donné la chance de poursuivre des études supérieures et qui, même loin, ont toujours été là pour moi. Merci à maman et à ma sœur !

Sommaire

INTRODUCTION 13

PARTIE I : Eléments bibliographiques conceptuels et théoriques 17

Chapitre I : Le matériau TiO_2 18

I.1. Les phases 18

I.1.1. Le rutile 18

I.1.2. L'anatase 18

I.1.3. La Brookite 18

I.2. La transition de phase Anatase-Rutile 19

I.3. Applications de TiO_2 25

I.4. Optimisation des propriétés du TiO_2 26

I.4.1. Dopage 26

I.4.2. Couplage avec d'autres semi-conducteurs ou colorant organique 27

I.4.3. Nanostructuration de la surface de TiO_2 27

Chapitre II : Les techniques de formation de couches minces et nanostructures de TiO_2 29

II.1 Par voies physique 29

II.1.1. PVD 30

II.1.1.1. Evaporation par faisceau d'électrons 30

II.1.1.2. Pulvérisation cathodique 31

II.1.2. Nanolithographie 32

II.1.2.1. Lithographie à faisceau d'électrons 32

II.1.3. Abrasion 34

II.1.3.1. La gravure ionique réactive (RIE) 35

II.1.3.2. Usinage ionique 36

II.2 Par voies chimiques 36

II.2.1. Phase liquide 37

II.2.1.1. Spin-Coating 37

II.2.1.2. Dip-Coating 37

II.2.1.3. La technique doctor Blade 38

II.2.2. Phase gazeuse 39

II.2.2.1. CVD 39

II.2.2.2. MOCVD 40

Chapitre III : Mécanismes de croissance de couches minces et de nanostructures en phase vapeur 43
III.1. Mécanismes de croissance de couches minces 43
III.1.1. Modèles de croissance de couches minces 43
III.1.2. Nucléation et croissance 45
III.1.3. Points de vue thermodynamique et cinétique 47
III.1.3.1. Thermodynamique 47
III.1.3.2. Cinétique 49
III.1.3.3. Ombrage et réémission 50
III.2. Nucléation et croissance des couches de TiO_2 51

Chapitre IV : Croissances catalysées de couches minces et de nanostructures de TiO_2 en réacteur CVD 55
IV.1. Par utilisation de catalyseurs métalliques 55
IV.1.1. VLS (Vapor-Liquid-Solid) 55
IV.1.2. Croissance OAG (Oxide Assisted Growth) 56
IV.1.3. VSS (Vapor-Solid-Solid) 56
IV.2. Par utilisation de catalyseurs moléculaires: métallocènes 57
IV.3. Par couplage de catalyseurs ferromagnétiques (Fe Co Ni) / chauffage par induction 59

Chapitre V : Techniques des caractérisations 64
V.1. Microscopie électronique à balayage (MEB) 64
V.2. Microscopie électronique à transmission (MET) et Microscope électronique à balayage par transmission (MEBT) 66
V.3. Diffraction de rayon X (DRX) 68
V.4. Spectrométrie photoélectronique X (XPS) 69
V.5. Système de mesure de tension de surface 70
Objectifs de la thèse 73

PARTIE II : Travail expérimental, discussions et valorisation 75

Chapitre VI : Conditions expérimentales de la croissance de 76

TiO_2 par MOCVD
VI.1. Description du système MOCVD d'équipe Nanoform 76
VI.1.1. Le précurseur 76
VI.1.2. Les catalyseurs. Métallocènes 79
VI.1.3. Le bain marie et les rubans chauffants 82
VI.1.4. La circulation des différents réactifs 83
VI.1.5. Le système de pompage 84
VI.1.6. La vanne d'équilibrage des pressions 84
VI.1.7. La chambre de réaction (réacteur MOCVD) 84
VI.1.8. Le suscepteur et le chauffage par induction 84
VI.2. Conditions expérimentales et protocole de dépôt 85

Chapitre VII : Obtention et caractérisation de Couches Minces et Nanostructures de TiO_2 87
VII.1. Couches minces de TiO_2 obtenues sans catalyseur moléculaire 87
VII.1.1. Caractérisation texturale des couches minces et des colonnes de TiO_2 88
VII.1.1.1. Couche désordonnée 88
VII.1.1.2. Transition Anatase-Rutile 89
VII.1.1.3. Cristallinité des colonnes de TiO_2 92
VII.1.2. Influence des paramètres de dépôts 98
VII.1.2.1. Le substrat 98
VII.1.2.2. Le temps de dépôt 99
VII.1.2.3. La température de dépôt 102
VII.1.3. Conclusion 107
VII.2. Nanostructures de TiO_2 obtenues en présence d'un catalyseur moléculaire : métallocène 107
VII.2.1. Couche de colonnes de TiO_2 107
VII.2.1.1. Description 107
VII.2.1.2. Influence des paramètres de dépôt 110
VII.2.2. COHN (COaxial Hetero Nanostructures) 118
VII.2.2.1. $Fe@TiO_2$ COHN 118
VII.2.2.2. $Ni@TiO_2$ COHN 147
VII.2.2.3. $Fe@TiO_2$-$Ni@TiO_2$ COHN 152
VII.2.2.4. Conclusion 154
VII.2.3. Feuilles de TiO_2 154
VII.2.3.1. Description de feuilles de TiO_2 155
VII.2.3.2. Influence des paramètres de dépôt 157

VII.2.3.3. Conclusion 179
VII.3. Conclusion 180

Chapitre VIII : Discussions : Proposition de modèles de croissance de ces nanostructures 182
VIII.1. Evolution de la morphologie de la couche de catalyseur métallique 182
VIII.2. Modèle de formation des colonnes de TiO_2 183
VIII.3 Modèle de formation des Me@TiO_2 COHN (Me=Fe, Ni…) 185
VIII.3.1 Théorie 185
VIII.3.1.1. CNT (nanotubes de carbone) vides 185
VIII.3.1.2. CNT remplis 186
VIII.3.1.3. Modèles croissance des CNT remplis 186
VIII.3.2 Modèle croissance des COHN obtenues dans cette thèse 189
VIII.4. Modèle de formation des « feuilles » TiO_2 196
VIII.5. Modèle de parenté dans la formation des Nanostructures 198
VIII.6. Effet du couplage catalyseurs ferromagnétiques / chauffage par induction 200
VIII.6.1 « Points chauds » ou chauffage renforcé localisé 200
VIII.6.2 Interactions interatomiques 202
VIII.7.Conclusion 203

Chapitre IX : Valorisation de ces nanostructures de TiO_2 204
IX.1. TiO_2 et photoélectricité : photocatalyse et photovoltaïque 204
IX.1.1 La Photocatalyse 205
IX.1.1.1. Principe 205
IX.1.1.2. Intérêt de nos structures pour la photocatalyse 206
IX.1.2. Le Photovoltaïque 207
IX.1.2.1. Principe 207
IX.1.2.2. Cellule solaires à colorant (DSC) ou de Graetzel 208
IX.1.2.3. Intérêt de nos structures pour le photovoltaïque 209
IX.2. TiO_2 et mouillage : surface super-hydrophobe 211
IX.2.1. La super-hydrophobie 211
IX.2.2. La super-hydrophobie des nanostructures de TiO_2 214

IX.3. TiO_2 et électrochimie : Piles ion-Li 216
IX.3.1 Principe 216
IX.3.2. Les nanostructures de TiO_2 217
IX.4. TiO_2 et laser : Laser aléatoire 219
IX.4.1. Principe de l'émission laser aléatoire 219
IX.4.2. Un laser aléatoire à base de feuilles de TiO_2. 219
IX.5. TiO_2 et biologie : Biocapteurs 220
IX.5.1. Principe des biocapteurs 220
IX.5.2. Les feuilles de TiO_2 au cœur du biotransducteur 220
IX.6. TiO_2 et optique : Filtres chromatiques à diffraction 221
IX.6.1. Principe des filtres chromatiques à diffraction 221
IX.6.2. Filtres chromatiques renforcés par TiO_2 222
IX.7. Autres applications à développer 223
CONCLUSION 225
BIBLIOGRAPHIE 229
ANNEXES 249
GLOSSAIRE 257
LISTE DES FIGURES 259
LISTE DES TABLEAUX 267

INTRODUCTION

Le contexte :

Les nanosciences et nanotechnologies qui recouvrent de nombreuses disciplines comme la physique, l'informatique, la chimie, la médecine ou l'écologie, explorent la matière à l'échelle nanométrique et sont sources de découvertes inédites. A très petite échelle, de 1 à 100 nanomètres, des propriétés apparaissent, d'autres disparaissent.
En 1959 Richard Feynman, physicien américain, est le premier à faire référence aux nanotechnologies lors d'une conférence. Il y prononce sa célèbre phrase « There is plenty of Room at the bottom » *(il y a beaucoup d'espace en bas)* et avance l'idée que l'homme sera bientôt capable de transformer la matière au niveau atomique.

Les nanomatériaux sont très souvent utilisés sous forme de couches minces. Le progrès dans ce domaine a bien avancé depuis l'apparition d'American Vacuum Society (AVS) en 1953 [PETROV I]. Les microstructures des couches minces sont caractérisées par la taille des grains, l'orientation cristallographique, les défauts de matière, la composition de phases et la morphologie de surface.
Généralement les couches minces sont déposées sur la surface d'un autre matériau ayant des fonctionnalités différentes. Les surfaces et interfaces sont très importantes pour l'explication du comportement des nanomatériaux. La surface spécifique est plus grande dans le cas de nanomatériaux. Ce fait entraine que la réactivité soit très différente pour ces matériaux.
Il y existe plusieurs voies pour déposer de couches minces et parmi lesquelles, la technique MOCVD (Metal Organic Chemical Vapour Deposition) est une méthode de choix pour obtenir des surfaces nanostructurées [CRISBASAN A.].

Le dioxyde de titane TiO_2 possède d'intéressantes propriétés optiques, électroniques, physicochimiques, mécaniques. Il a un indice de réfraction élevé avec une excellente transmittance dans le domaine du visible et du proche infrarouge. Ses propriétés de semi-conducteur (gap 3,2eV) en font un bon candidat pour la catalyse et la photocatalyse.
Les couches minces de TiO_2 présenteront de plus, une bonne résistance chimique et à l'abrasion. Ainsi, les couches minces nanostructurées de TiO_2 sont des bons candidats pour des applications dans le domaine de l'énergie : fabrication des couches antireflets, des cellules solaires, photocatalyseurs, guides d'ondes [SAN HUN N.].

La thématique Nanoform (Nanostructures et Formulations) est un groupe de recherche du département « Nanosciences » qui est l'un des axes scientifiques du laboratoire ICB (Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne). Les thèmes scientifiques abordés par cette thématique Nanoform sont l'étude de la formation et de la croissance de colloïdes hybrides et de nanostructures par voies chimiques (colloïdales et vapeur CVD), ainsi que l'interaction de ces nanostructures avec leur environnement. Le développement de ces nanostructures pour des applications dans le domaine de l'énergie notamment (énergie solaire, piles ion-Li, photocatalyse…) est également une préoccupation majeure de la thématique.

D'originales nanostructures 1D, 2D et 3D à base de TiO_2 par MOCVD (Metal Organique Chemical Vapor Deposition) sont réalisées dans la thématique Nanoform (feuilles, buissons, tiges, forêts, creusets, coraux, structures coaxiales…) (Figure 1).

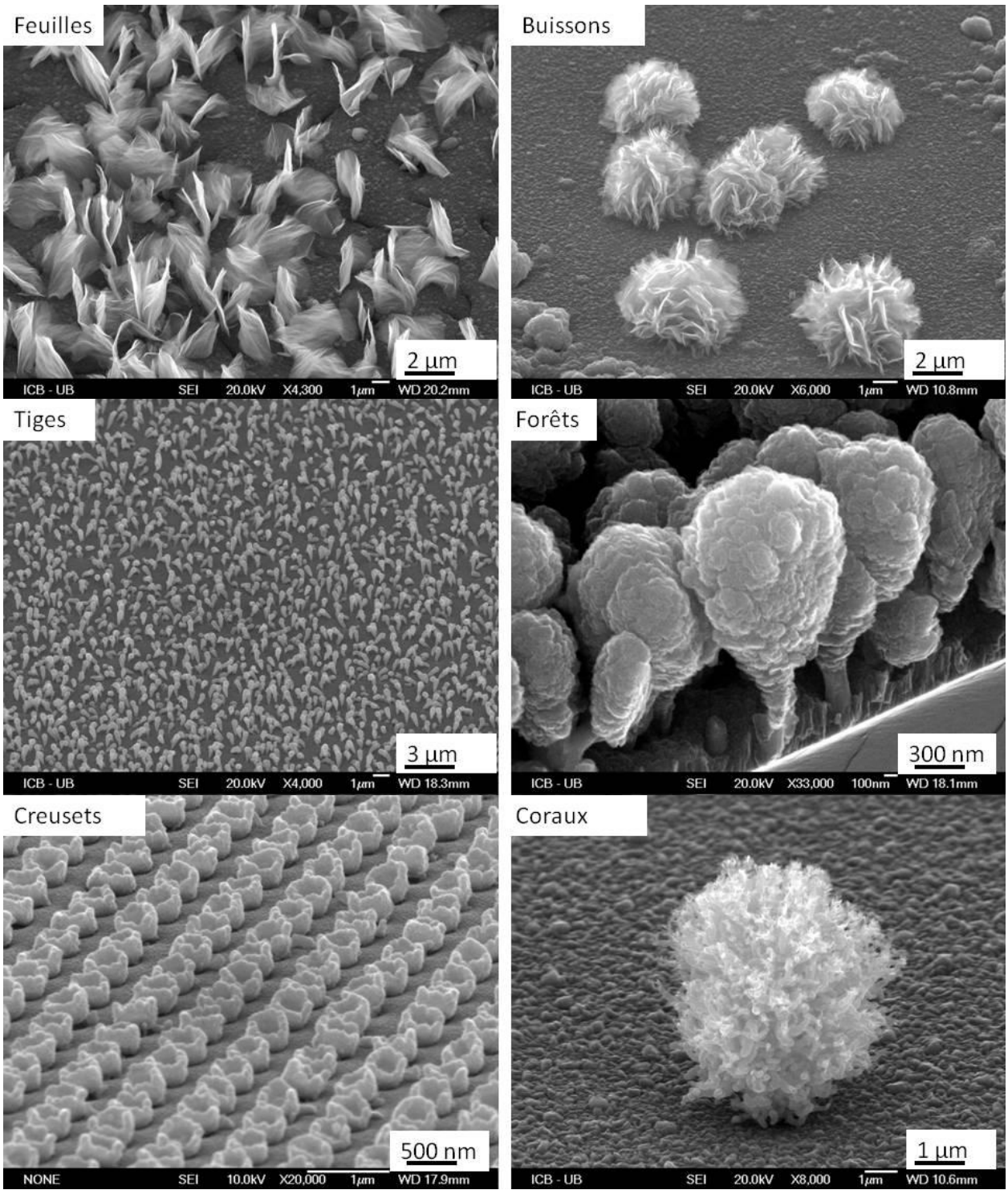


Figure 1. *Feuilles (FF14-38), buissons (FF14-19), tiges (FF15-39Si), forêts (FF15-64), creusets (FF08-11) et coraux (FF15-10) de TiO_2 obtenues dans l'équipe Nanoform par MOCVD*

Cette grande diversité des nanostructures de TiO_2 et leurs morphologies particulières ont attiré notre curiosité. Ces structures sont peu ou pas rencontrées dans la littérature et leurs modes de formation restent non décrits. Les applications potentielles de ces nanostructures sont innombrables.
Ainsi, nous avons développé un axe d'étude sur ces nanostructures. Il porte sur : 1) sur l'aspect théorique de la formation de ces nanostructures (modèles de croissance et cinétique, structure et texture) et l'étude des propriétés photoélectriques, optiques, physicochimiques ; 2) sur le développement d'applications de ces structures dans le domaine de la physique (random laser), de la photocatalyse, de l'énergie (cellules solaires).

Des premiers résultats ont permis d'identifier les paramètres probables à l'origine de ces structures : l'utilisation de catalyseurs métalliques moléculaires, l'utilisation de catalyseurs métalliques solides et enfin le couplage de catalyseurs ferromagnétiques/chauffage à induction. La maîtrise des paramètres de fonctionnement du système MOCVD « home made » (température, pression, débits de précurseurs…) permet une haute sélectivité et une bonne reproductibilité de ces nanostructures.

Le travail de thèse :

Les problématiques qui sont abordées dans ce travail de thèse sont les suivantes :

- Identifier et confirmer les paramètres expérimentaux pertinents à l'origine de la formation de ces différentes nanostructures.
- Identifier une potentielle filiation entre ces nanostructures, comprendre et proposer des modèles de croissance et de formation de ces dernières.
- Proposer et développer de nouvelles applications de ces nanostructures de TiO_2 et du process mis en place (couplage catalyseur ferromagnétique/chauffage par induction).

En début de thèse, le système MOCVD de l'équipe Nanoform a été entièrement démonté, repensé pour optimiser son fonctionnement, améliorer la sécurité et ajouter de nouvelles lignes puis réinstallé dans de nouveaux locaux. Dès les premiers tests, le système permis de vérifier la reproductibilité des anciennes structures obtenues avant démontage et a révélé sa nouvelle souplesse d'utilisation.

Le manuscrit :

Ce manuscrit présente les résultats obtenus, les avancés dans les problématiques évoquées ci-dessus durant le travail de thèse.
A la suite de cette introduction, le manuscrit est divisé dans deux grandes parties : 1) une partie théorique qui rassemble un état de l'art et les éléments bibliographiques conceptuels et techniques nécessaires à la compréhension de ce travail ; 2) une partie qui présente le travail expérimental mené pour réaliser et caractériser les nanostructures, puis les résultats, discussions et propositions de modèles expérimentaux de croissance de ces nanostructures et qui propose des applications pour la valorisation de ce nanostructures.

PARTIE I : Eléments bibliographiques conceptuels et théoriques. Le chapitre I présente le matériau TiO_2, le matériau étudié dans ces travaux. Le chapitre II présente les techniques de croissance de matériaux nanostructurés et couches minces classées en fonction de la voie utilisée (physique ou chimique). Le chapitre III est une étude bibliographique sur des mécanismes de

croissance en phase vapeur de couches minces et matériaux nanostructurés. Dans le chapitre IV des croissances de couches minces et nanostructures de TiO_2 en présence de catalyseurs par MOCVD sont présentées. Le chapitre V présente les méthodes de caractérisation des couches minces et des nanostructures utilisées dans cette étude. Enfin, à la lumières des éléments précédents, les objectifs de la thèse seront présentés.

PARTIE II : Travail expérimental, discussions et valorisation. Dans le chapitre VI sont décrits les conditions expérimentales de préparation des échantillons, le système MOCVD et les précurseurs utilisés. Le chapitre VII présente et décrit les différentes couches minces et nanostructures de TiO_2 obtenues, classées suivant l'absence ou la présence de catalyseur métallique moléculaire (métallocène) lors de leur dépôt. Le chapitre VIII détaille l'analyse des résultats et les discussions qui mènent à la proposition de modèles de croissance de trois types de nanostructures : colonnes de TiO_2, feuilles de TiO_2 et structures composites Me@TiO_2 COHN. Le dernier chapitre IX présente les caractéristiques intéressantes de ces nanostructures et leurs valorisations réalisées (au sein de l'équipe Nanoform), améliorables et potentielles.

Une conclusion générale, la bibliographie, des annexes et un glossaire viennent compléter ce manuscrit.

PARTIE I : Eléments bibliographiques conceptuels et théoriques

Dans cette première partie nous allons présenter les éléments théoriques et techniques nécessaires à la réalisation de ce travail de recherche.
Nous allons aborder tout d'abord le matériau TiO_2, ses phases cristallines et ses propriétés.
Des couches minces et des nanostructures de TiO_2 ont été réalisées par CVD. Nous allons présenter les différentes techniques de formation de couches minces, principalement en phase vapeur.
Nous nous sommes intéressés au mécanisme de croissance de couches minces et nanostructures de TiO_2 obtenues. Ainsi nous allons présenter l'étude bibliographique réalisée sur les différents mécanismes de croissance (sans ou avec catalyseurs).
Les outils de caractérisation des couches minces utilisés dans ce travail seront ensuite présentés.
Enfin, à la lumière de ces éléments théoriques et techniques, nous décrirons la démarche expérimentale adoptée dans ce travail de thèse.

Chapitre I : Le matériau TiO_2

Le dioxyde de titane est une molécule composée d'atomes d'oxygène et de titane de formule TiO_2. C'est un semi-conducteur à large bande interdite (gap = 3,2 eV). Il a un indice de réfraction élevé (à 590 nm) : n_{rutile} = 2,70, $n_{anatase}$ = 2,55) et un fort coefficient de diffusion (96% de la lumière incidente est réfléchie dans le visible).
Sa densité théorique, élevée pour un oxyde, est de 4,25 (mesurée entre 3,9 et 4,2). Il possède une température de fusion 1855°C.
Le TiO_2 est chimiquement et biologiquement inerte.

C'est un matériau abondant sur Terre sous forme d'ilménite (oxyde de titane et de fer) et de rutile. Le TiO_2 est obtenu par traitement du minerais ilménite par le procédé sulfate directement ou par le procédé au chlore (pour les minerais rutile), procédés assez simples. Ce matériau n'est pas cher [CARP O. et al.].

Le TiO_2 se trouve sous trois formes cristallographiques : le rutile, l'anatase et la brookite. Le rutile est la forme la plus stable de dioxyde de titane et est produit à haute température, la brookite se forme à des températures plus basses et l'anatase à des températures encore plus basses [REYES-CORONADO D. et al.].

I.1. Les phases

Le Rutile

Le nom rutile dérive du latin « rutilus », rouge, en référence à sa couleur rouge profond observée dans quelques spécimens par lumière transmise. La structure élémentaire du rutile est tétragonal (Figure I-1-a). Dans sa forme stœchiométrique, le réseau de Bravais est tétragonal avec les paramètres : a = b = 4.584 Å, and c = 2.953 Å. Dans sa forme stœchiométrique il a une bande interdite de 3,06 eV.
Le rutile est le plus stable à des hautes températures et hautes pressions. Des variations à la stœchiométrie peuvent être obtenues par un traitement thermique à hautes températures (>500°C) sous vide ou dans une atmosphère réductrice sous l'action d'un faisceau des particules chargées (électrons ou ions). Les défauts obtenus font du rutile un bon semi-conducteur de type n [GOPELW. Et al.].

L'Anatase

Le mot dérive du grec « ana » = étiré – « anatasis » = allongement (pour les cristaux octaédriques allongés (Figure I-1 b). La structure d'anatase est tétragonal avec des paramètres de réseau : a = 3.7845 Å, c =9.5143 Å. Les cristaux sont de forme allongée souvent bipyramidale. Ils sont de couleur gris-noir, ils peuvent être transparents. L'anatase possède un indice de réfraction élevé et n'absorbe pas dans le visible [ATYAOUI A et al.]. Dans sa forme stœchiométrique l'anatase a une bande interdite de 3,3 eV [ZALLEN R.].
Pour le matériau massif, l'anatase se transforme en rutile à une température d'environ 820°C, mais pour des couches minces, cette température est moins élevée (700°C) [BEN MBAREK I.].

La Brookite

Les cristaux de brookite sont tubulaires, allongés et striés, pouvant atteindre 12 cm^3. La brookite possède la même composition chimique que le rutile et l'anatase mais cristallise dans le système orthorhombique (Figure I-1 c).

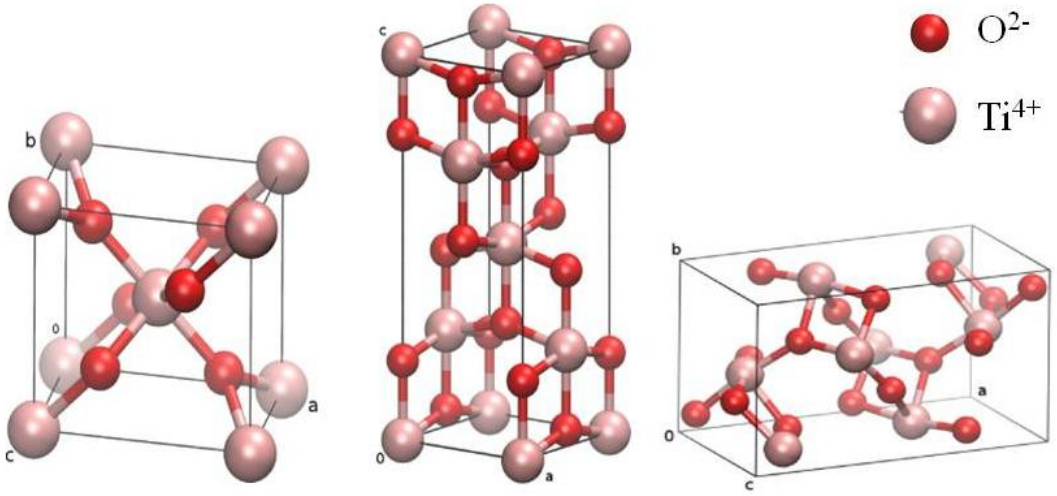


Figure I-1. *Structure de phases de TiO_2 :* ***a :*** *Rutile ;* ***b :*** *Anatase ;* ***c :*** *Brookite [MOELLMANN J.]*

Dans le Tableau I-1 nous présentons une comparaison entre les propriétés des trois phases de TiO_2.

Propriétés	**Rutile**	**Anatase**	**Brookite**
Bande interdite (eV) [ZALLEN R]	3,06	3,3	1,9
Densité (g/cm3)	4,27	3,90	4,08 – 4,2
Indice de réfraction (à 589 nm)	2,61 – 2,90	2,49 – 2,55	2,58 – 2,70
Température de fusion (° C)	1843	1843	1830 – 1850
Dureté (échelle Mohs)	7,0 – 7,5	5,5 – 6,0	5,5 – 6,0

Tableau I-1. *Propriétés de Rutile, Anatase et Brookite*

I.2. La transition de phase Anatase-Rutile

Par la technique MOCVD il est possible de faire croitre les deux phases TiO_2 anatase ou rutile, en fonction des paramètres utilisés. Dans la littérature, l'influence des différents paramètres sur la transition anatase-rutile a été étudiée. Cependant, des valeurs de températures de transition entre 400°C et 1100°C peuvent être trouvées dans les différentes références. Cela est du entre autre, aux nombreux paramètres (la taille des particules, la forme des particules, la surface, les conditions du chauffage, la nature de récipient du précurseur, la pureté, la technique de dépôt, la technique de mesure) qui influencent la transition entre les deux phases [HANAOR AH.].

Le tableau I-2 regroupe les différentes températures auxquelles apparaissent les phases anatase et rutile dans les procédés de dépôt de couches minces (colloïdaux et CVD) [CZANDERNA A. W.et].

Auteurs	Technique de dépôt	Précurseurs	Substrat	Température apparition Anatase	Température de transition (les 2 phases présentes)	Température apparition Rutile
Byun et al.	MOCVD	TiP (Isopropoxyde de titane)	Si <100>	400°C (poudres)	700°C (poudres)	
				250°C (couches)	400-500°C (couches)	550°C
Rao		TiP		300°C	450°C	
Springer et al.		Butoxyde de titane Ethoxyde de titane			550°C	
Hanaor et al.	Spin coating	TTIP (tetraisopropo-xyde de titane)	Quartz		800°C	
Won et al.	MOCVD à 300°C -> recuit	TiP	Quartz	800°C	900°C	1000°C
Sun et al.	MOCVD recuit 1h				900-1200°C	
Satoh et al.	Sol Gel-> recuit				550-650°C (10nm) 750-850°C (200nm) 520°C (8-21nm)	
	MOCVD à 700°C				900-1200°C (45nm)	
Battistion et al.	MOCVD à 420°C-> recuit 3 h à 600 °C, 750 °C, 900 °C , 1100 °C		Al	420°C		1100°C
			Acier inoxydable (recuit à 750°C)	420°C - 750°C		
Chen et al.	MOCVD		Saphir <100>	550°C	620°C	680°C
Chan et al.	CVD	TTIP et $TiCl_4$		1200°C		
Sun et al.	MOCVD	Tetrabutoxyde de titane			700-1000°C (7.4 -15.2 nm	
Bernardi et al.	MOCVD	TiP	Si <100>, verre	350°C	400-800°C	

Tableau I-2. *Bilan bibliographique sur la transition anatase – rutile.*

La théorie la plus acceptée sur la transition Anatase –Rutile indique que deux liaisons Ti–O se rompent dans la structure Anatase. Cette rupture a comme résultat le réarrangement d'octaèdre Ti-O. La rupture est accélérée par une interruption du réseau, qui peut arriver de différentes manières comme l'inclusion des dopants, la variation de l'atmosphère ou la méthode de dépôt [FARREL K.]. Nous allons voir de plus prés, les effets de différents paramètres étudiés dans la littérature.

L'effet du précurseur

Dans leur étude, Byun et son équipe [BYUN C. et al.] utilisent des paramètres et équipements proches des nôtres. Ils ont étudié la température de transition anatase-rutile en fonction du précurseur.

Pour la synthèse de ***poudres***, ils utilisent d'hydroxyde de titane comme précurseur. Ils obtiennent de l'anatase a partir de 400°C et du rutile a partir de 700°C. Dans leur article ils citent une expérience faite par Rao qui utilise l'isopropoxyde de titane comme précurseur. Dans ce cas, de l'anatase est présent à partir de 300°C et du rutile a partir de 450°C. Springer et son équipe [SPRINGER A. et al.] rapportent que la température de transition anatase-rutile dans le cas des précurseurs organométalliques (butoxyde de titane et éthoxyde) débute à 550°C. Les précurseurs organiques de titane favorisent une transition anatase-rutile à plus basse température qu'avec les autres précurseurs.

Pour les ***couches minces,*** déposées par MOCVD avec des paramètres de dépôts assez semblables aux nôtres, Byun et son équipe [BYUN C. et al.] ont étudié la température de transition anatase-rutile (Tableau I-3).

Substrat	**Source**	**Température source (°C)**	**Débit source (sccm)**	**Température dépôt (°C)**	**Pression dépôt (torr)**	**Temps dépôt (min)**	**Taux dépôt (Å/min)**
Si <100>	TiP	120	0.32	250 - 550	1	20	150 - 250

***Tableau** I-3. Conditions de dépôt de couches minces de TiO_2 [BYUN C..*

Ils ont montré que pour des dépôts à 250°C, la phase anatase est déjà présente. Entre 400°C et 500°C les deux phases anatase et rutile existent en même temps. En utilisant l'isopropoxyde de titane la température de transition est plus basse, qu'avec des autres précurseurs.

Les précurseurs influence la température de transition. Les auteurs appellent cette influence « l'effet de la source ».

Byun et son équipe [BYUN C. et al.] étudient la transition sur des poudres et des couches minces. Pour les couches de TiO_2 déposés in situ avec des paramètres semblables aux nôtres l'évolution de la transition anatase- rutile est présentée dans le diffractogramme ci – dessous (Figure I-2) :

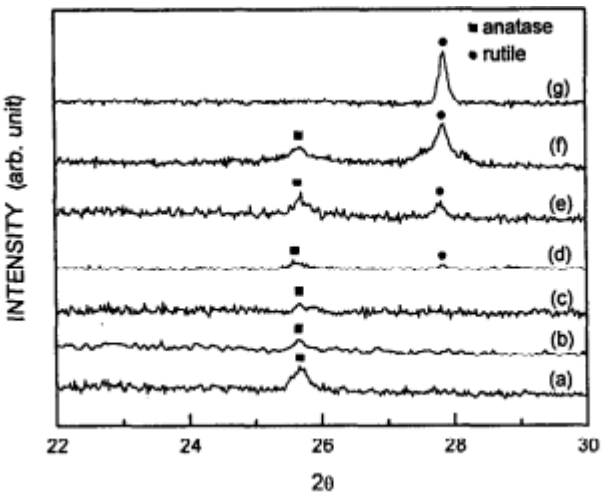


***Figure I-2**. DRX de couches minces de TiO_2 déposées in-situ à : a)250, b)300, c)350, d)400, e)450, f) 500, g) 550°C durant 20 min. [BYUN C.]*

Les ratios rutile / anatase sont calculées à partir de l'équation Spurr-Myers :

$$f_A = \frac{1}{1 + 1{,}26\frac{I_R}{I_A}}$$

où $\frac{I_R}{I_A}$ est le ratio de la plus forte intensité de réflexion de rutile sur la plus forte intensité de réflexion de l'anatase et $1 - f_A$ est la fraction en masse.

Dans le graphe de la Figure I-3, les évolutions du pourcentage de la phase rutile en fonction de la température des couches minces in situ et des couches minces recuites sont présentés. Pour les poudres et les couches minces in situ, les comportements sont différents même si l'apparition du rutile est à des températures proches (environ de 400°C).
Dans des films minces, la cinétique de la transition anatase-rutile est plus rapide que dans les poudres. Les substrats des films minces offrent des sites de nucléation hétérogènes, donc la population des nuclei sera plus grande dans ce cas. [BYUN C. et al.]

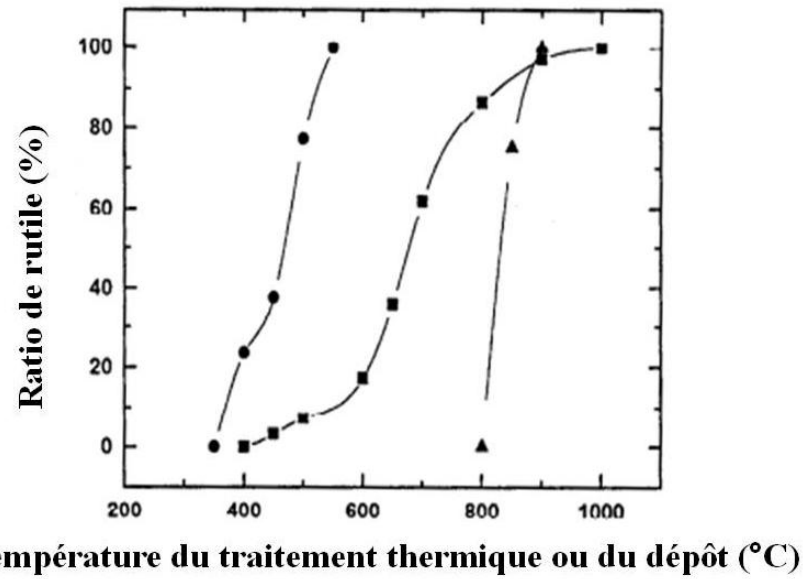


Figure I-3. *Pourcentage de la phase rutile en fonction de la température pour :*
● couches minces déposé in-situ, ■ poudres dérivées de TIP, ▲ couches minces recuites après le dépôt [BYUN C. et al.]

Une étude de Kim et son équipe montre que la transition est favorisée par l'augmentation de la concentration du précurseur. [KIM C.S.]

L'influence du substrat
Battiston et son équipe [BATTISTON G.A. et al.] montrent l'influence du substrat sur la température de transition anatase-rutile. Ils ont utilisé des substrats d'aluminium et d'acier inoxydable. Les échantillons ont été déposés à 420°C par MOCVD et recuit sous air durant 3 heures à des températures de 600 °C, 750 °C, 900 °C et 1100 °C. À 420°C tous les échantillons contiennent la phase anatase. Après le recuit à 1100°C les échantillons avec substrat d'aluminium ont montré une transformation totale anatase-rutile. Les échantillons avec substrat d'acier ont été recuit jusqu'à 750°C uniquement, pour pas les détruire. Même après le recuit, la phase présente était l'anatase [BATTISTON G.A.].

Chen et son équipe ont déposé du TiO_2 par MOCVD sur saphir <100>. Les résultats montrent que l'anatase est présent sur l'échantillon a partir de 550°C, un mélange des deux phases a partir de 620°C et le rutile seul au dessus de 680°C [CHEN C.A. et al.].

L'effet de la méthode de dépôt
Farrel [FARREL K.] rapporte que la transition de phases ne dépend pas uniquement de la température, mais aussi de la technique de dépôt de la couche mince (sputtering, évaporation et CVD). La phase anatase peut être transformée en rutile par recuit car l'anatase n'est pas stable d'un point de vue thermodynamique. Cette transition de phases induit des variations de propriétés optiques des couches de TiO_2.

Iida et Ozaki [IIDA Y. et al.] ont étudié l'effet de la technique de dépôt sur la transition et ils ont conclu que la cristallinité du précipité influence la température de la transition. Dans la

littérature, certains travaux indiquent que le taux de transition n'est pas affecté quand la transition a lieu dans le vide [CZANDERNA et al.]. Cependant, Iida et Ozaki ont trouvé que le taux de transition est dépendent de la pression partielle d'oxygène : il diminue quand la pression partielle d'oxygène augmente.

Won et son équipe ont déposé du TiO_2 par MOCVD sur quartz à 300°C avec TIP comme précurseur. Après le dépôt, l'échantillon est recuit. La phase anatase est présente sur l'échantillon jusqu'à la température de recuit de 800°C. Le mélange des deux phases est observé à 900°C et la phase rutile seule à 1000°C. [WON D.J.]

L'effet des impuretés

Différents travaux étudient l'augmentation de l'activité photocatalytique de TiO_2 par dopage. Les dopants ont pour rôle de modifier la bande interdite, d'améliorer l'efficacité de la séparation des porteurs de charge et d'augmenter les niveaux d'espèces adsorbées en surface. Il est important de savoir que la majorité des TiO_2 contient des impuretés. Que ce soit des impuretés non voulues ou des dopants intentionnels, ils ont une forte influence sur la cinétique de la transition anatase-rutile. [XIA B. et al.].

D'après Shannon [SHANNON R. D.] la nature des impuretés contrôle la stœchiométrie de TiO_2 et la concentration des lacunes d'oxygène.

Hanaor et son équipe [HANAOR D .A.H. et al.]. ont étudié des couches minces de TiO_2 déposées sur quartz par spin coating. Il a utilisé des précurseurs dopés métaux-ion et des précurseurs non dopés (TTIP). La quantification des phases a été faite avec l'équation de Spurr-Meyers. Le TiO_2 non dopé est transformé d'habitude en rutile à des températures entre 600-700°C, mais dans cette étude la température de transition est de 800°C. Donc, la présence des impuretés ou dopants augmente la température de transition.

L'effet de la taille des particules

Le rutile est la seule phase stable de TiO_2. L'anatase et la brookite sont métastables à toutes les températures [SUN Y. et al.], sauf à des tailles de nanocristaux de moins de 14 nm. Dans ce cas, les simulations théoriques montrent que l'anatase est plus stable que le rutile [SATOH N.]. La diminution de la taille des particules et l'augmentation de la surface favorisent la transition anatase-rutile [HU et al.].

Dans l'étude de Sun et son équipe, des nanoparticules de TiO_2 de 10 nm ont été déposées par MOCVD. Pour un temps de recuit d'une heure, les températures des transitions sont comprises entre 900 et 1200°C. [SUN Y.et al.].

Une relation entre la taille et la température de transition anatase-rutile peut être la suivante [SUN Y. et al.].

$$T(r) \approx T_{bulk} - \frac{A}{r}$$

avec :

r = rayon des nanocristaux

T(r) = température de transition dépendante de la taille

T_{bulk} =température de transition dans le massif

A = constante.

De cette formule, la température de transition irréversible solide-solide diminue avec l'augmentation de la taille.

Si des nanocristaux de TiO_2 sont préparé par Sol Gel, cette formule ne s'applique plus. La transition apparaît pour des nanocristaux de 10 nm à 550-650°C et pour des particules de 200 nm entre 750-850°C. Dans ce cas la température de transition augmente avec l'augmentation de la taille des nanocristaux.

I.3. Applications de TiO_2

Le TiO_2 est utilisé principalement pour ses trois raisons : sa couleur comme pigment ; ses propriétés photocatalytique ; sa nature semi-conductrice.

Comme pigment, le TiO_2 donne des revêtements blancs avec des sous-tons adéquats. Pour cela les propriétés requises sont : des tailles et des formes bien appropriées pour une réflexion maximale de la lumière (maximum de réflexion pour taille = moitié de la longueur d'onde incidente soit 150-300 nanomètres) ; une grande différence d'indice de réfraction entre le pigment et le milieu (le blanc n'absorbe pas dans le visible et va réfléchir toutes les longueurs d'onde) ; le TiO_2 doit être traité pour permettre une bonne compatibilité avec le milieu de dispersion (pour éviter l'oxydation du milieu par action des UV sur le TiO_2, ce dernier est enrobé d'une couche mince d'oxyde, généralement de SiO_2) [BRAUN J. et al.].
Comme pigment nous connaissons le blanc de titane ou le Pigment White 6 (PW6) ou CI 77891 [WEB1]. Comme agent de polissage doux le TiO_2 est utilisé dans des dentifrices [MELOUKI M.]. C'est aussi un additif alimentaire connu sous le code E171. Son rôle est d'améliorer la couleur blanche de certains aliments, comme les produits laitiers et les bonbons [PETERS R. et al.].

Pour ses propriétés photocatalytiques il est utilisé dans des verres autonettoyants, des filtres dépolluants (il permet la décomposition des oxydes d'azote des gaz d'échappement) et dans la purification d'air et de l'eau [BIANCHI C.L. et al.]

Par rapport à sa nature semi-conductrice il faut savoir qu'en dessous de 20 nm sa capacité d'absorption est doublée. Il est donc utilisé dans les emballages alimentaires (incorporé dans l'emballage il absorbe les UV protégeant les aliments) [CHAWENGKIJWANICH C. et al.]. Il est utilisé dans des crèmes solaires [JACOBS J.F. et al.] et autres produits cosmétiques [WEIR A. et al.] pour la protection des personnes. Il est aussi utilisé dans la protection des matériaux (ralentissement de leur destruction) [SUNING L. et al.].

En couche mince, il est utilisé pour colorer et améliorer les miroirs réfléchissants. En multicouches (alternance de couches de fort et de faible indice), il est utilisé dans les réflecteurs optiques, les filtres optiques, les cellules solaires [KITUI M. et al.].

Au niveau de la toxicité, le TiO_2 a longtemps été considéré, études scientifiques à l'appui, comme n'entrainant pas de risque pour la santé et l'environnement. Le SCCNFP/0005/98 en 2000 (opinion of the Scientific Committee on Cosmetic Products and Non-Food Products intended for consumers) considère, à partir de données expérimentales et épidémiologiques, que le TiO_2 est inerte chez l'animal et chez l'homme sous forme des microparticules cristallines.

Comme pour toute poudre micrométrique, le TiO_2 micrométrique reste une source d'irritation oculaire et des voies respiratoires.
Mais sous sa forme TiO_2 nanométrique, la question de ses effets sur la santé s'est posée du fait qu'il est maintenant largement utilisé dans beaucoup des produits comme peintures, cosmétiques, dentifrices, systèmes de dépollution. Des études ont révélé une potentielle toxicité, cancérogénicité et genotoxicité de ces nanoparticules de TiO_2. En effet, le TiO_2 sous forme nano, pourrait traverser des barrières physiologiques et vasculaires et ainsi pourrait circuler jusqu'à différents organes [DEVOY J.]. La IARC (International Cancer Research: Cancer) a déclaré en 2006 que le TiO_2 utilisé comme pigment est un cancérigène de type 2B [IARC, 2006]. Dès 2006, le Centre International de Recherche sur le Cancer (CIRC) a classé le TiO_2 comme « cancérigène possible pour l'homme » lorsqu'il est inhalé. La SCCNFP a changé alors d'avis en 2007 et considère que le risque doit être réévalué.
Au niveau français, l'AFSSAPS (Agence Fançaise de Sécurité SAnitaire des Produits de Santé) a produit un rapport d'évaluation du risque et recommande, depuis 2011, d'éviter certains produits (crèmes solaires contenant des nanoparticules de TiO_2 et de ZnO). Au niveau européen, le Comité Scientifique Européen pour la Sécurité des Consommateurs (SCCS) a demandé des compléments d'information (en cours d'évaluation) sur les impacts de la forme nanoparticulaire du TiO_2.
D'importants désaccords existent à la fois sur l'interprétation des résultats des études réalisées, sur les protocoles utilisés (transposition du rat à l'homme non prouvée, concentrations excessives), sur l'accès aux données (opacité des données fabricants)…

I.4. Optimisation des propriétés du TiO_2

Pour ses propriétés électroniques et photoélectroniques, le TiO_2 est grandement utilisé comme catalyseur de réactions, photocatalyseur et dans des cellules solaires (cf chapitre IX.1.2).

Les performances du matériau TiO_2 peuvent être optimisées, les effets négatifs peuvent être réduits ou éliminés, en optimisant les caractéristiques morphologiques et physicochimiques du matériau.

Le fait que le semi conducteur TiO_2 absorbe en bordure du visible avec une longueur d'onde inferieure à 388 nm, limite ses applications en lumière solaire [ANPO M.]. Des recherches sont menées pour déplacer le spectre d'absorption de la lumière par TiO_2 par dopage du ce dernier avec des anions ou des cations. Le couplage avec d'autres semi-conducteurs se révèle également efficace. D'autre part, en modifiant la morphologie de TiO_2 (taille des particules, structuration de la surface), il possible d'augmenter la surface spécifique et ainsi ses propriétés optiques et photocatalytiques.

I.4.1. Dopage

Le dopage par un métal de transition (V, Cr, Mn, Fe, Cu, Co, Ce, W…) tend à faciliter la séparation de charges électron-trou, favorise le transfert d'électrons interfacial, modifie le saut énergétique E_g et enfin modifie les propriétés catalytiques de surface [Guillard Ch. Et al.].
La modification du saut énergétique E_g est réalisée grâce a l'introduction de niveaux énergétiques localisés entre la BV (bande de valence) et BC (bande de conduction). Si, par exemple, le métal est le fer, des niveaux intermédiaires énergétiques sont créée à cause de

l'interaction des orbitales 3d du fer avec la BC de TiO_2. En conséquence, les nanoparticules de Fe-TiO_2 sont capables d'absorber les radiations du visible [JIMENEZ ROMERO A.M.].
Le dopage par des nanoparticules de métaux nobles (Pt, Au, Ag) de la surface de TiO_2 améliore son activité photocatalytique du fait de leurs propriétés optiques particulières (plasmoniques) et de leur action bénéfique sur la séparation de charges. Les clusters métalliques jouent le rôle de capteurs d'électrons et une synergie se forme entre le TiO_2 et les propriétés catalytiques du métal. Le dopage de Pt et de Au est appliqué dans la production de H_2 à partir des alcools [BAMWENDA G]. En effet, les métaux favorisent la recombinaison de H en H_2. Le cluster métallique peut adsorber un réactif ou produit intermédiaire initialement peu adsorbé sur TiO_2 (ex CO),

La réduction du saut énergétique pour décaler l'absorption de lumière par le TiO_2 dans le visible peut être réalisée par dopage par des anions (N, C, S, F, P, B...).
De nombreux travaux étudient le dopage à l'azote et mettent en évidence une meilleure activité photocatalytique dans le domaine de la lumière visible [ASAHI R] [MEKPRASART Z]. Cong et son équipe [CONG Y. et al.] rapportent une amélioration quand la concentration d'azote dans N-TiO_2 est augmentée. Des produits dopés au carbone montrent également une efficacité renforcée dans le visible.

I.4.2. Couplage avec d'autres semi-conducteurs ou colorant organique

Le processus de transfert de charges peut être modifié par couplage de TiO_2 avec des semi-conducteurs à faible saut énergétique tels que CdS, CdSe, PbS, Ag_2S… Dans ce cas, la séparation de charge électron/trou dans le TiO_2 peut être stabilisée et également, le domaine spectral d'absorption est élargi dans le visible.

Par couplage avec d'autres oxydes, il est possible de modifier l'acidité de la surface et améliorer l'adsorption de l'eau ou d'offrir de nouveau type de site d'adsorption (pour O_2) et de réaction.

Dans le cas d'un couplage avec une molécule organique (complexe de métaux de transition lié par une liaison covalente au TiO_2), c'est la photoexcitation de la molécule de colorant qui produit un électron (HOMO vers LUMO), suivie d'un transfert de cet électron vers la bande de conduction du TiO_2. Ce système à base TiO_2 sensibilisé, est utilisé pour la dépollution ou pour la réalisation de cellules solaires (cellule de Graetzel).

I.4.3. Nanostructuration de la surface de TiO_2

L'activité photocatalytique du TiO_2 peut être optimisée en augmentant la surface de contact entre le TiO_2 et le milieu. Lorsque la taille des particules diminue, la surface spécifique augmente ainsi que l'activité photocatalytique [WOAN K]. Les structures poreuses à base de TiO_2 ou supportant des particules de TiO_2 (zéolithes, silice mésoporeuses, mousses, structures hiérarchisées macroporeuses, billes poreuses…) sont également utilisées pour augmenter l'activité photovoltaïque. Cependant, pour permettre aux photons d'atteindre les sites de réaction, le milieu doit être transparent : les structures peu denses (pelotes de fils, aérogels) sur de faibles épaisseurs ou les surfaces nanostructurées sont donc préférables
Le TiO_2 peut également être produit sous forme de nanotubes et utilisé pour ses propriétés catalytiques [MOGILEVSKY G. et al.].

La forme et la taille des particules de TiO_2 jouent un rôle important : des particules de petite taille donnent une plus grande surface d'adsorption, entraînent une recombinaison des charges diminuée du fait de l'augmentation des irrégularités structurales, modifient l'absorption et la diffusion des photons. Une forme en plaquette présente une grande surface d'échange tout en ayant une dimension micronique moins dangereuse pour la santé.
Les couches minces nanostructurées sont intéressantes car elles ne contiennent que peu de matière active. De plus, la matière active est supportée et ainsi facilement manipulable (lavable, réutilisable…), cela évite les problèmes d'agglomération des particules et le relargage dans l'air ambiant (les nanoparticules 35nm sont dangereuses pour la santé).

Une combinaison de matériaux intéressante est le couplage de nanoparticules de TiO_2 avec des nanotubes de carbone (CNT). L'augmentation de la photoactivité est due à la structuration du matériaux et le couplage de semiconducteurs. Un exemple est présenté dans la Figure I-4.

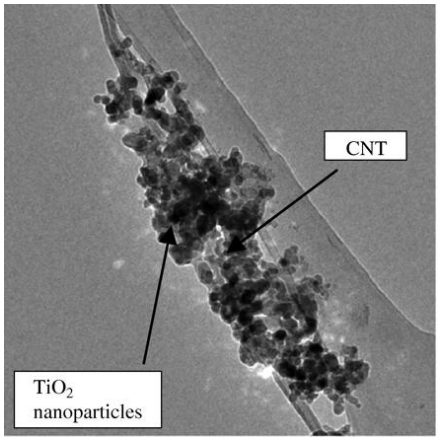


Figure I-4. *Exemple de CNT couvert par des nanoparticules de TiO_2 [SINGH I.]*

Les deux matériaux peuvent être liés par des liaisons chimiques ou par des liaisons Van der Waals. Les CNT ont des propriétés mécaniques bonnes et présentent de grandes surfaces spécifiques, sur lesquels les réactants peuvent s'adsorber. Dans la littérature nous trouvons deux mécanismes qui expliquent l'amélioration de l'activité photocatalytique par la structure de type CNT-TiO_2. Le premier mécanisme est proposé par Hoffmann [HOFFMANN MR]. Un photon avec une haute énergie excite un électron de la BV vers la BC du TiO_2. Les électrons ainsi photogénérés sont transférés dans le CNT et les trous restent dans le TiO_2 pour participer aux réactions redox.
Le deuxième mécanisme présenté par Wang [WANG D.], indique que le CNT agit comme un photosensibilisateur. Le CNT absorbe un photon et injecte un électron photoinduit dans la BC de TiO_2. Cet électron, injecté dans la BC du TiO_2, permet la formation des radicaux superoxydes à la surface de ce dernier au contact de O_2. Simultanément, un électron est transféré de la BV de TiO_2 vers le CNT qui a cédé un électron. Un trou se forme dans la BV de TiO_2 et entraîne la décomposition de H_2O pour former des ions hydroxyles.

Le TiO_2 présente un grand nombre de propriétés qui le rendent intéressant pour des applications variées. Nous allons nous concentrer sur les propriétés pour des applications photocatalytiques et photovoltaïques. Nous allons augmenter la surface spécifique de nos dépôts et améliorer la conduction des nanostructures de TiO_2.

Chapitre II : Les techniques de formation de couches minces et nanostructures de TiO_2

Les techniques pour élaborer des couches minces nanostructurées sont nombreuses à l'échelle industrielle. Le choix de la technique prend en considération de nombreux paramètres tels que : la nature de la structuration, la nature des matériaux initiaux, la nature, la forme et la taille des substrats, le prix…

Un classement lié à la matière, divise les procédés en deux catégories : *Bottom-Up (du bas vers le haut)* et *Top-Down (du haut vers le bas)*. Dans l'approche Bottom-Up, des atomes ou molécules sont déposés de manière contrôlée pour réaliser la couche mince ou la nanostructure désirée. Dans les procédés de type Top-Down, un traitement de la surface va diviser, enlever de la matière à la surface d'un solide massif pour structurer cette dernière.

Il existe un autre classement lié à la nature des procédés eux mêmes. Il propose deux grandes catégories : les procédés par voie physique et les procédés par voie chimique [BUNSHAH R F et al.].

Dans les paragraphes suivants nous allons décrire les procédés pour réaliser des couches minces nanostructurées dont certains ont été utilisés dans ce travail de thèse.

II.1 Par voies physiques

Les procédés PVD (Physical Vapor Deposition) utilisent des moyens physiques (électromécaniques, mécaniques, thermodynamiques) pour convertir le matériau à déposer en vapeurs.
Ces systèmes fonctionnent dans un environnement vide ou plasma pour augmenter la vitesse des particules et pour éviter l'incrustation des impuretés dans les couches déposées. Nous pouvons citer des exemples comme l'évaporation sous vide ou la pulvérisation cathodique [GLOCKER D.A. et al.][MAHAN J.E. et al.].
Une classification des procédés, inspirée par la classification de Mattox [MATTOX D.M. et al.] est présentée ici dessous, Figure II-1. Nous allons détailler les méthodes utilisées pendant cette thèse.

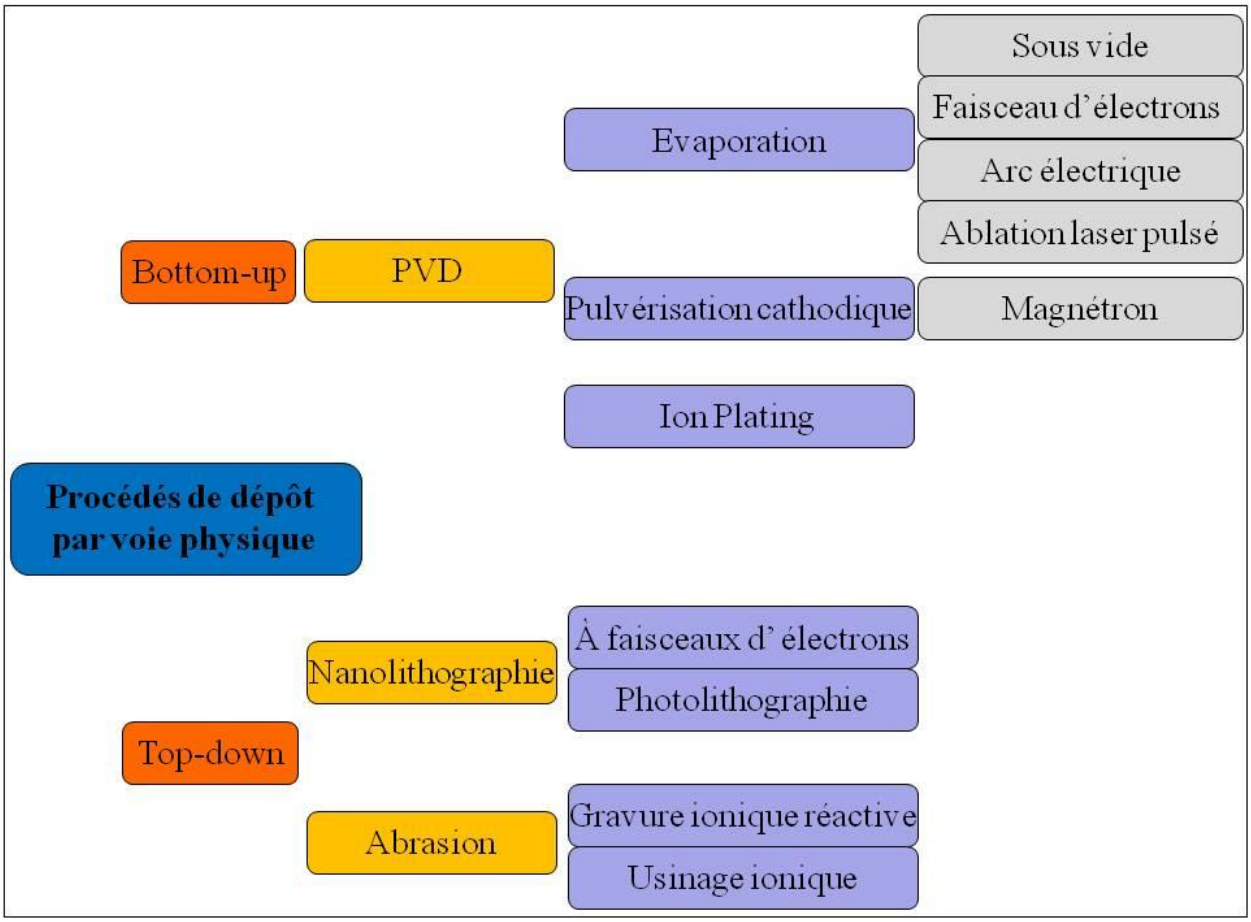


Figure II-1. *Classification des procédés par voie physique.*

II.1.1. PVD

Les techniques PVD sont des procédés où le matériau va passer d'une phase condensée à une phase de vapeur et ensuite à une autre phase condensée sous forme de couche mince.
Une cible constituée du matériau à déposer est mise en face de la surface froide du substrat. La cible est localement vaporisée et les vapeurs de matériau à déposer condensent sur la surface et forment la couche mince. Les techniques PVD les plus employées sont l'évaporation et la pulvérisation.

II.1.1.1. Evaporation par faisceau d'électrons

Principe

Les évaporateurs à faisceaux d'électrons sont utilisés pour le dépôt des couches métalliques ou d'oxydes transparents et conducteurs, sur des substrats semi-conducteurs et sur le verre. Ce process est une méthode PVD (Physical Vapor Deposition) de type Bottom-Up, parce que le dépôt est réalisé seulement par des procédés physiques et la matière est ajoutée à partir du substrat.
L'évaporation par faisceau d'électrons est une technique qui consiste à évaporer un matériau placé dans un creuset porté à haute température par le bombardement d'un faisceau d'électrons [LAZAR A.M. et al.]. Dans un premier temps une pastille, des grains, de la grenaille ou des petits bouts de fil sont déposés dans un creuset. Un faisceau d'électrons à haute énergie est dirigé

sur ce creuset. La source d'électrons est un filament en tungstène chauffé à blanc par un courant. Les électrons sont émis de la surface du tungstène à faible vitesse. Une tension négative de -4kV à 10kV est appliquée au filament, ce qui provoque l'accélération des électrons le long des lignes du champ électrostatique, Figure II-2 [BROCHARD J. et al.]. Les électrons bombardent le matériau dans le creuset et le vaporise. Les vapeurs se condensent sur le substrat pour former la couche mince.

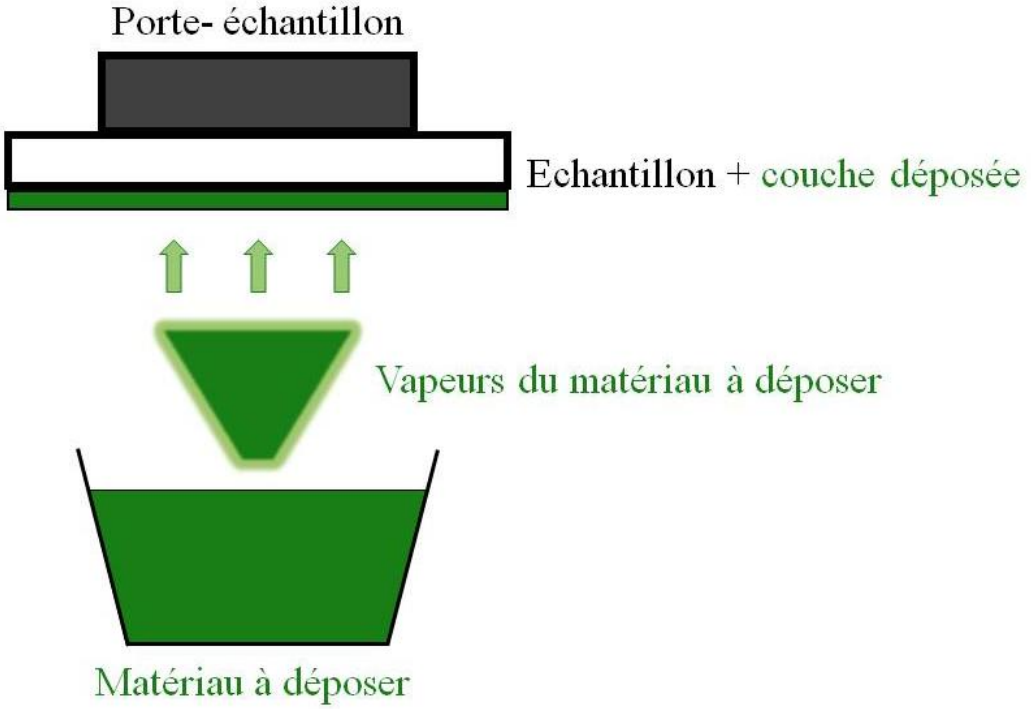


Figure II-2. *Mécanisme de dépôt par évaporation par faisceau d'électrons.*

Dans cette étude

Dans cette étude nous avons déposé des couches minces composées des nanoparticules de différents matériaux (cobalt, nickel, fer, argent), mais aussi une couche « épaisse » de cobalt (80nm) [COTERLICI, HULUTA, THUSSEAU et al.] sur des wafer de silicium et des lames des verres. L'appareil utilisé était le PLASSYS MEB 400.

II.1.1.2. Pulvérisation cathodique

Principe

La pulvérisation cathodique est une technique de dépôt de type Bottom-Up. Son fonctionnement est basé sur la fabrication d'un plasma à partir de l'ionisation d'un gaz plasmagène inerte, le plus employé étant l'argon. Généralement le dépôt est réalisé dans une chambre à vide (10^{-6} Torr). Ce plasma est localisé autour de la cible du matériau à déposer (la cathode) [MENAKH S. et al.]. Les ions lourds bombardent le matériau de la cible et arrachent les atomes de surface de ce matériau. Ces atomes sont dirigés vers le substrat. A la surface de ce substrat ils condensent et le recouvrent. Ainsi, les phénomènes mis en jeu sont essentiellement physiques. Un schéma de fonctionnement est présenté sur la Figure II-3 [MAISSEL L. et al.].

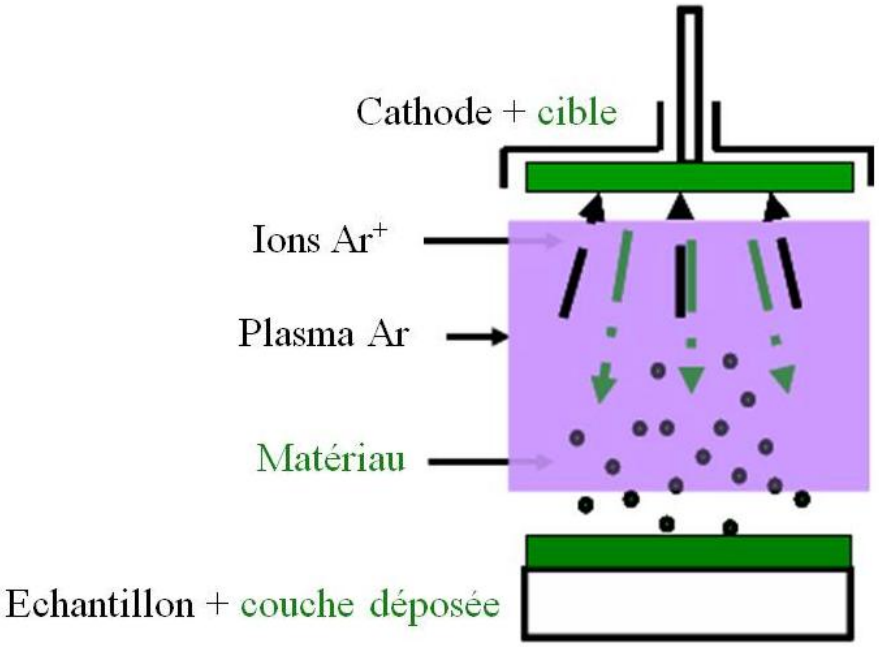


Figure II-3. *Principe fonctionnement de la pulvérisation cathodique. [WEB2]*

Dans cette étude

Dans cette étude nous avons utilisé l'appareil PLASSYS MP 300 pour déposer des couches de silicium et titane sur des wafers de silicium et des lames de verres.

Pour le dépôt de la couche de carbone, l'appareil Scancoat Six SEM Sputter Coater a été utilisé. Il est équipé d'une source d'évaporation (fibre de carbone), qui est monté sur la partie supérieure de la chambre de réaction. Un courant électrique traverse cette fibre et stimule l'évaporation des atomes qui se déposent sur le substrat.

II.1.2. Nanolithographie

La nanolithographie est un des procédés de nanofabrication de nanostructures (objet ayant au moins une dimension entre 1 et 100 nm). Elle prend en compte plusieurs approches : sans ou avec masques, avec des faisceaux ou des pointes, sans ou avec matériaux de masquage. La nanolihtographie est très utilisée depuis 2015 pour la réalisation de transistors, quantum dots, nanofils, nanocircuits.

II.1.2.1. Lithographie à faisceau d'électrons

Principe

L'utilisation d'un faisceau d'électrons pour tracer des motifs sur une surface est connue sous le nom de lithographie par faisceau d'électrons [VIEU C. et al.]. Elle est le moyen le plus pratique pour concentrer de l'énergie dans un très petit volume.

Une couche de PMMA est déposée sur le substrat. Un faisceau d'électrons balaye cette couche en suivant un motif préalablement établi sur un logiciel. Les électrons primaires du faisceau incident perdent leur énergie quand ils pénètrent un matériau solide. Cette collision avec d'autres électrons est une interaction non élastique. Le transfert de la quantité de mouvement de l'électron incident vers un électron du solide peut être exprimé par [FELDMAN L. et al.]:

$$\mathrm{dp} = \frac{2\mathrm{e}^2}{\mathrm{b}\vartheta}$$

Où b est la distance jusqu'à l'électron le plus proche, et ϑ est la vitesse de l'électron incident. L'énergie transférée au cours de la collision est donnée par :

$$\mathrm{T} = \frac{(\mathrm{dp})^2}{2\mathrm{m}} = \frac{\mathrm{e}^4}{\mathrm{Eb}^2}$$

Où m est la masse de l'électron et E l'énergie de l'électron incident donnée par:

$$\mathrm{E} = \frac{1}{2}\mathrm{m}\vartheta^2$$

Des électrons avec des énergies cinétiques très grandes sont produits qui sont capables de rompre des liaisons à une certaine distance de la collision d'origine. Le faisceau d'électrons va changer la solubilité du PMMA. Cela permet d'enlever ensuite la partie du matériau de masquage dépolymérisé par dissolution dans un solvant (développement). Ensuite, du métal est évaporé sur tout l'échantillon. Enfin, un « lift-off » est réalisé pour enlever le reste du PMMA. En conséquent, tout ce qui reste sur l'échantillon est le métal sur le substrat avec la forme désirée.

Dans cette étude

Sur l'image de la Figure II-4, nous pouvons suivre le procédé de lithographie à faisceaux d'électrons utilisé lors de nos travaux.

La première étape est le dépôt de PMMA (Polyméthacrylate de méthyle). La deuxième étape est la lithographie du dessin modèle sur le PMMA. Cette étape est réalisée dans un MEB. L'échantillon est ensuite développé durant 45 s avec du MIBC (Méthylisobutylcétone) en présence d'ultrason. Le MIBC est un solvant organique utilisé pour enlever le PMMA. L'échantillon est mis ensuite dans alcool durant 45 s pour stopper l'effet du MIBC. Sur la matrice obtenue, du cobalt est évaporé par canon d'électrons. Cette techniques assure un dépôt directif (nous ne voulons pas enrober le PMMA en cobalt, juste le déposer en dessus). La prochaine étape consister à enlever le PMMA restant par le lift-off. L'échantillon est mis dans l'acétone sous ultrason. Le cobalt restant sur l'échantillon a la forme désirée (plots, plot en forme de L, anneaux, bâtonnets etc.) avec des tailles différentes.

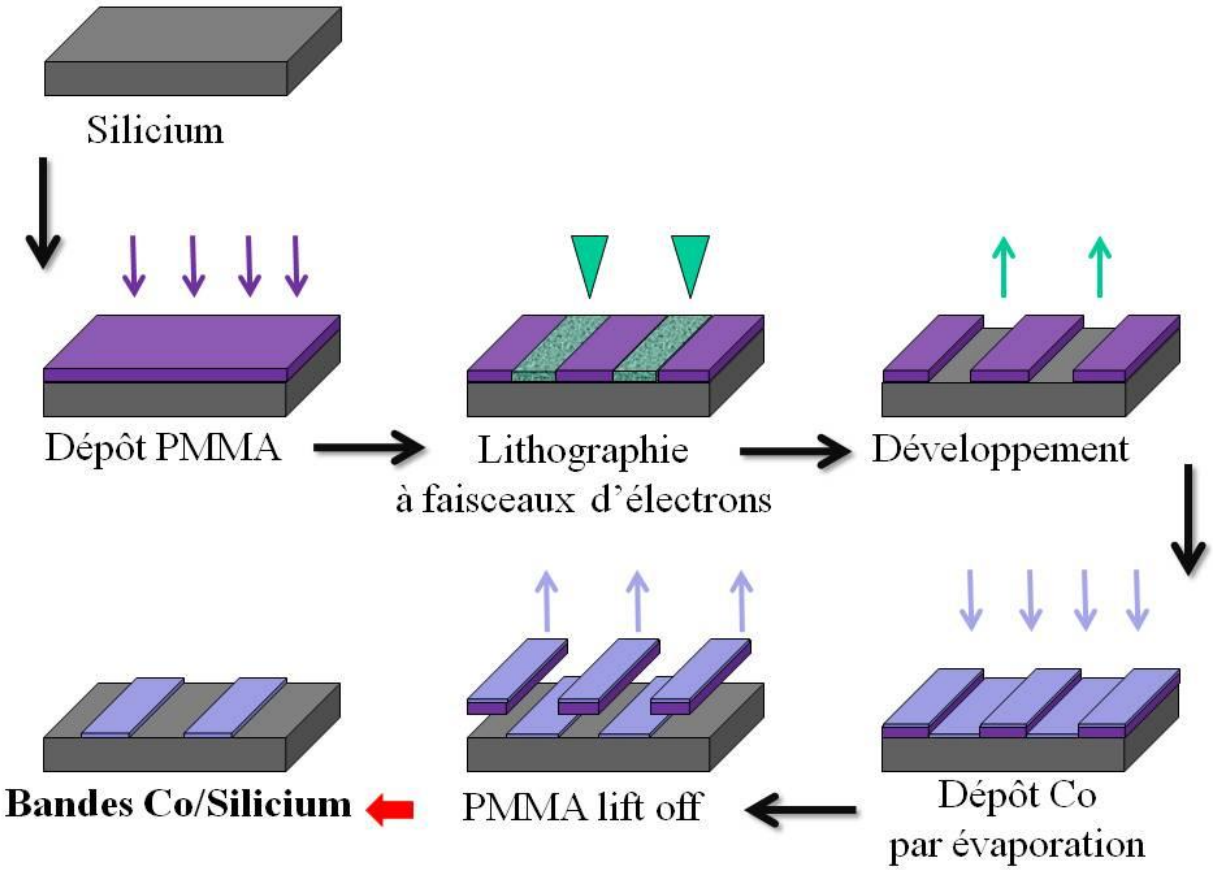


Figure II-4. *Le procès de la lithographie par faisceau d'électrons des plots de cobalt*.

II.1.3. Abrasion

Les méthodes d'abrasion sont des techniques de formation de nanostructures de type top-down. Dans ce cas la matière est partiellement enlevée de l'échantillon pour arriver aux nanostructures désirées. Nous allons détailler les deux techniques de ce type que nous avons utilisées pendant cette thèse.

II.1.3.1. La gravure ionique réactive (RIE)

Principe

La RIE est une technique simple de gravure sèche. Elle est similaire à la pulvérisation cathodique (gravure physique) mais le plasma réagi aussi chimiquement. Ceci permet une attaque sélective du substrat [EPHRATH L.M. et al.].

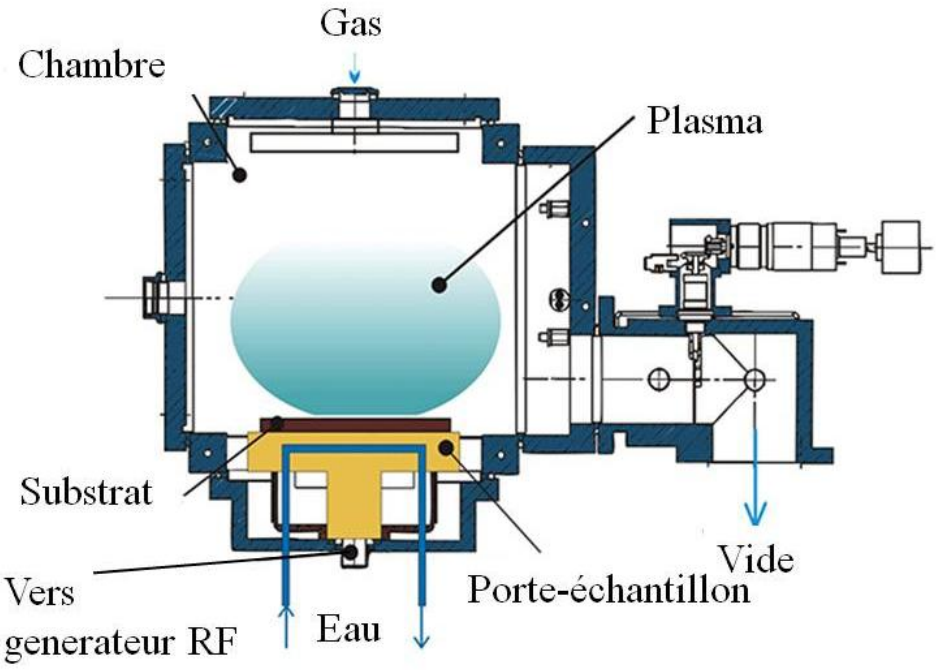


Figure II-5. *Schéma fonctionnement RIE*

Le substrat est placé sur du quartz ou graphite pour éviter la re-pulvérisation du matériau d'électrode. Le gaz rentre dans la chambre de réaction par la partie supérieure de la chambre à réaction et est évacué par une pompe à vide. Le type de gaz utilisé dépend du procès de gravure, mais les plus communs sont tetrafluorure de carbone (CF_4) et l'oxygène. Le plasma est produit par un champ FR (fréquence radio) électromagnétique de 13,56 MHz appliqué à l'électrode. Il ionise les molécules de gaz. Les ions entrent en collision avec le substrat et réagissent chimiquement avec les matériaux qui se trouvent sur ce substrat. Ces matériaux sont enlevés du substrat et éjectés par la pompe à vide de la chambre de réaction [GOROWITZ B. et al.]. Le schéma de l'appareil est présenté dans la Figure II-5.

Dans cette étude

Les paramètres de la gravure peuvent être changés pour mieux répondre à différentes demandes. Dans nos travaux, le système RIE Oxford Instruments était utilisé avec les paramètres suivants : le gaz était un mélange d'Ar (24 sccm), C_4F_8 (3 sccm) et O_2 (3 sccm). La gravure était faite à une température de 60°C pour 1 min 45 s (vitesse de gravure de 50 – 60 nm/min).
Ainsi, il a été possible d'enlever environ de 100 nm de TiO_2 déposé sur silicium afin de mettre à nu les cœurs des structures de types Fe@TiO_2 COHN.

II.1.3.2. Usinage ionique

Principe

L'usinage ionique consiste à l'enlèvement des atomes de la surface d'un substrat par bombardement à l'aide d'un canon à ions d'argon. De cette manière une surface nanostructurée est fabriquée par une voie Top-Down. Le faisceau ionique doit être suffisamment large, le courant doit être important avec des énergies de l'ordre du KeV pour les ions. Un paramètre important pour la qualité des résultats et la reproductibilité est l'énergie des ions [PAULUS M. et al.]. Le procédé consiste à balayer la surface du substrat avec le faisceau d'ions avec des vitesses précises pour enlever la quantité de matière désirée. Ce balayage est réalisé en restant orthogonal et à égale distance de la surface pour avoir une érosion constante [GAILLY P. et al.].

Dans cette étude

Nous avons utilisé ce procédé sur des substrats de silicium afin d'enlever la couche native de SiO_2.

II.2 Par voies chimiques

Le dépôt par voie chimique est un procédé où le précurseur fluide (liquide ou gazeux) subit une réaction chimique afin de couvrir un substrat avec une couche mince. Une classification est présentée en Figure II-6.

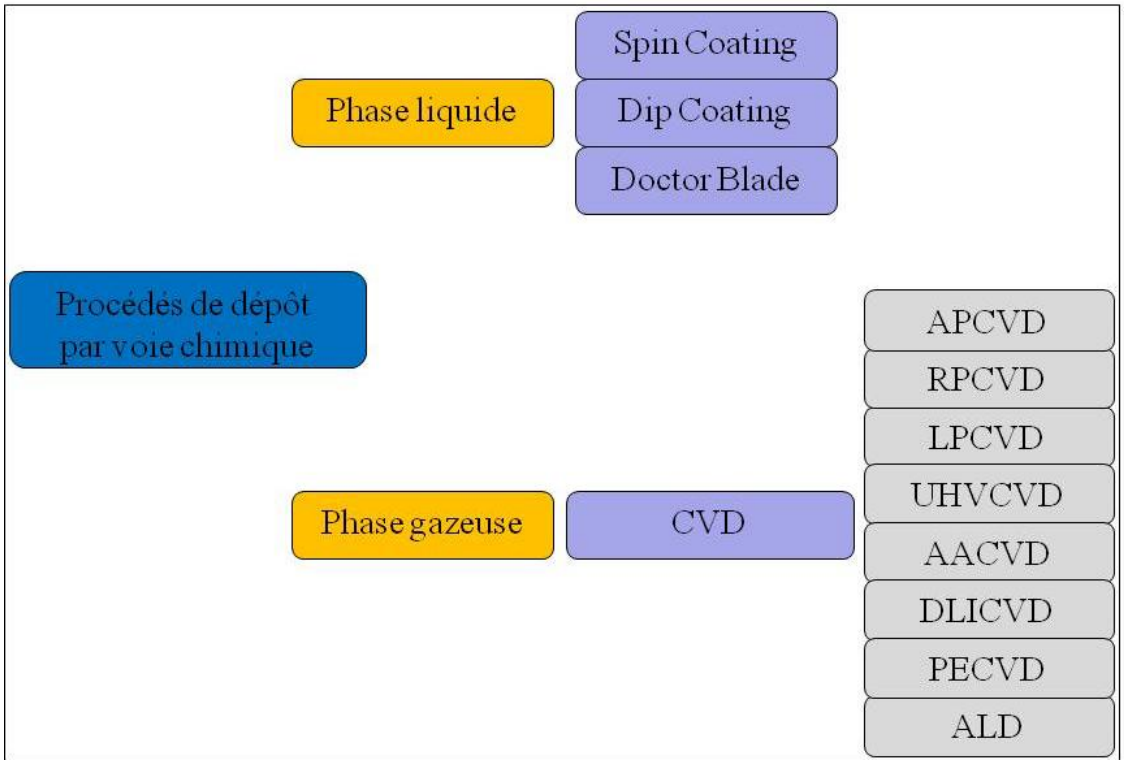


Figure II-6. *Classification des procédés par voie chimique. (acronyme voir glossaire)*

Dans la suite, seuls les procédés utilisés pendant cette thèse sont détaillés.

II.2.1. Phase liquide

Les procèdes de dépôts par voie chimique à partir d'un liquide les plus utilisés sont le Spin-coating (tournette), le Dip-coating (plongeage) et le dépôt par doctor Blade (enduction).
Ce trois techniques par voie chimiques ne demandent pas de gros investissements technologiques et sont peu couteuses à l'utilisation.

II.2.1.1. Spin-Coating

Le Spin-coating est la plus commune des techniques de dépôt de couches minces à partir d'un liquide. Elle consiste à déposer quelques gouttes de la solution de précurseurs sur un substrat en rotation. Par étalement du liquide soumis à la force centrifuge, une couche uniforme de quelque nm à quelque µm recouvrant tout le substrat se forme.
Pendant nos études nous avons déposé des couches très fines, avec des épaisseurs variant entre quelques nanomètres et 100 nm (Figure II-7).

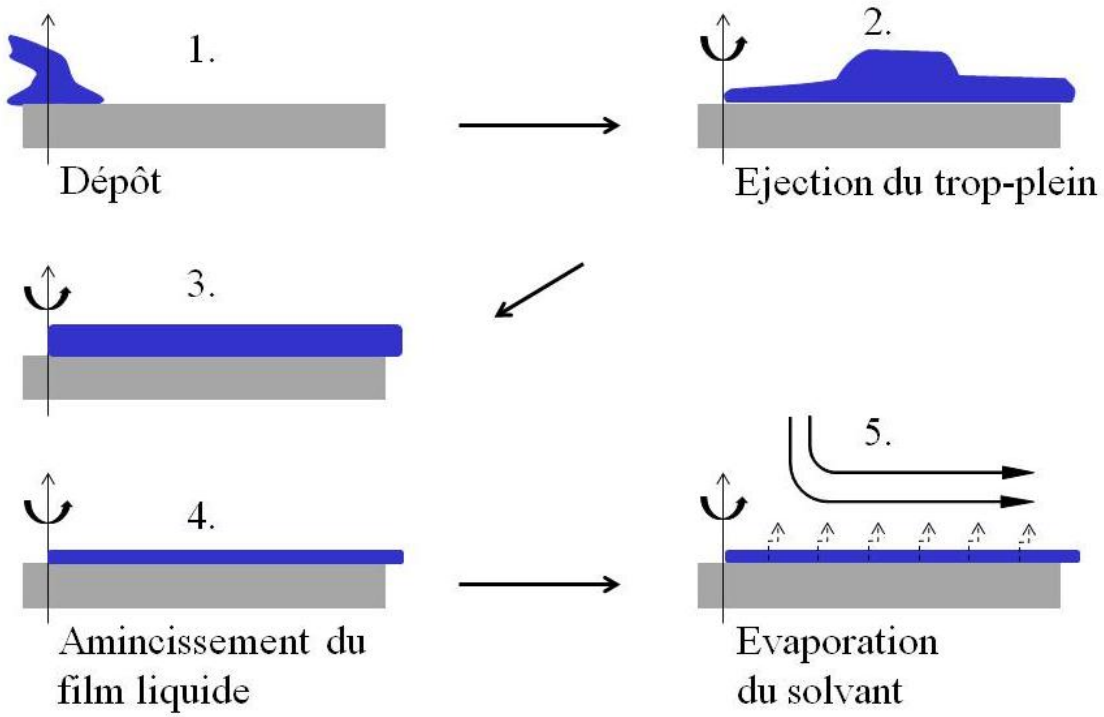


Figure II-7. *Schéma du procédé de Spin Coating.* ***1 :*** *Une goutte de solution est déposée sur le substrat en rotation ;* ***2 :*** *Le substrat tourne à grande vitesse et le trop-plein est évacué ;* ***3 :*** *Une couche va se former ;* ***4 :*** *En tournant la couche va devenir plus mince ;* ***5 :*** *Le solvant va s'évaporer durant la rotation [CHAUMONT D.]*

II.2.1.2. Dip-Coating

Le Dip-coating (enduction par trempage) est le procédé ou la pièce ou le textile à enduire est trempé dans une matière liquide contenant les précurseurs devant recouvrir le matériau plongé (Figure II-8). Le revêtement peut fournir, entre autres, une couche de protection ou une meilleure finition au produit enrobé. Le dépôt est réalisé des deux cotés du substrat. L'épaisseur de la

couche obtenue dépend des plusieurs paramètres : la température ambiante (plus elle est haute, plus l'épaisseur augmente), la température de la matière à déposer, la vitesse de sortie du substrat du liquide (plus elle est lente, plus la couche est épaisse).

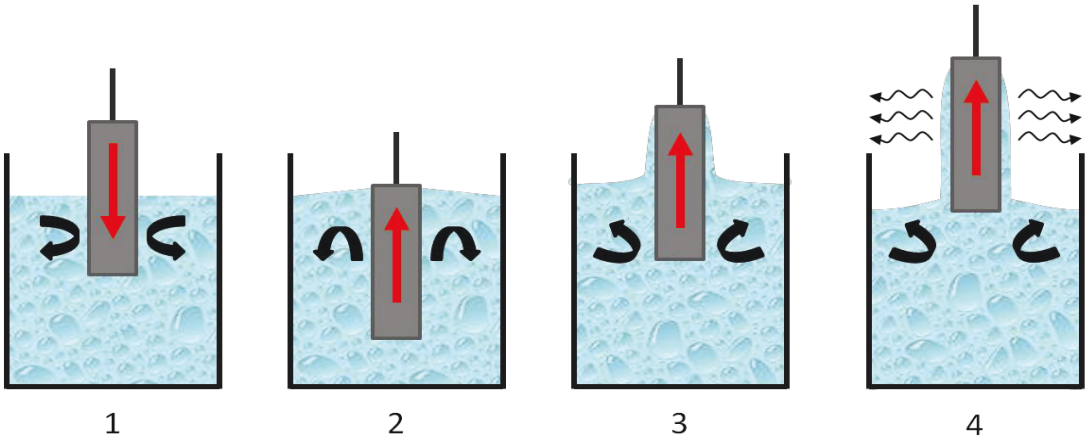


Figure II-8. *Schéma du procédé de Dip Coating.* ***1*** *: Le substrat est immergé dans la solution du matériau à déposer ;* ***2 :*** *Le substrat reste quelques dizaines de seconde dans la solution ;* ***3 :*** *Le substrat est retiré de la solution le plus régulièrement possible;* ***4 :*** *La couche mince est déposée [WEB3]*

II.2.1.3. la technique doctor Blade

Le revêtement par doctor Blade est une méthode utilisée pour la fabrication de couches de grandes dimensions sur des substrats rigides ou flexibles. L'épaisseur de la couche est définie par la distance entre la lame et la surface de l'échantillon. Pour des dépôts à l'échelle du laboratoire la lame déplace la solution (ou pâte) sur la surface d'échantillon [WENGELER et al.]. Le schéma est visible dans la Figure II-9.

L'épaisseur du revêtement final est influencée par l'énergie de surface du substrat, la tension superficielle du fluide à déposer, la vitesse de dépôt, la viscosité de la pâte et la température du substrat. L'épaisseur *d*, de la couche peut être calculée avec l'équation :

$$d = \frac{1}{2} g \frac{c}{\rho}$$

où *g* et la distance entre lame et surface ; *c* est la concentration des solides dans le fluide (g/cm^3) et ρ est la densité de matériau du film final (g/cm^3).

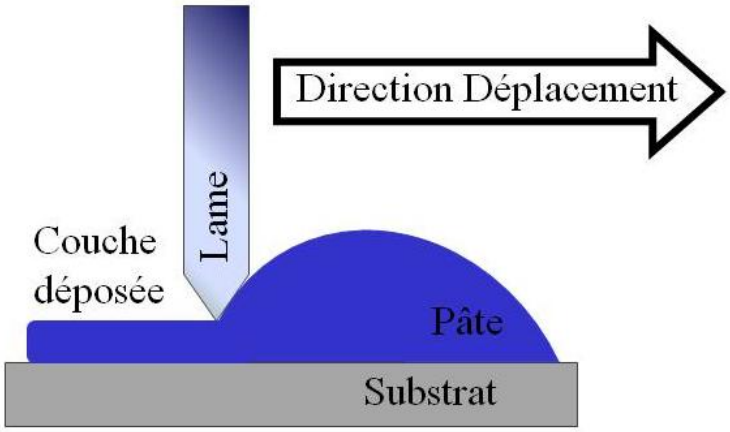


Figure II-9. *Schéma de la méthode de dépôt Doctor Blade.*

Cette méthode est notamment utilisée pour des couches actives et des électrodes [KRANTZ et al.]. Par cette technique, les couches sont plus épaisses qu'avec le Spin-Coating (entre 100 nm et quelques µm). Cette technique est utilisée pour le dépôt de couches poreuses de TiO_2 pour les cellules solaires à colorant organique (ou de Graezel).

II.2.2. Phase gazeuse

II.2.2.1. CVD

La technique CVD (Chemical Vapor Deposition) est un procédé utilisé pour produire des matériaux solides de haute performance et de grande pureté. Ce procédé est souvent utilisé dans l'industrie du semi-conducteur pour produire des couches minces. Dans un procédé CVD typique, le substrat est exposé à un ou plusieurs précurseurs en phase gazeuse, qui réagissent et se décomposent à la surface du substrat pour générer le dépôt désiré.

Il existe plusieurs formes de CVD. Une classification proposée d'après Dhallun [DHALLUN F et al.] est présentée en dessous (Tableau II-1).

Classification	**Appellation**	**Explications**
Selon une pression de travail *P*	APCVD (Atmospheric Pressure CVD)	pression atmosphérique
	RPCVD (Reduced Pressure CVD)	1 Torr < *P* < 100 Torr
	LPCVD (Low Pressure CVD)	10 mTorr < *P* < 100 Torr
	UHVCVD (Ultra High Vacuum CVD)	*P* < 10 mTorr
Selon les caractéristiques physiques du réactif	AA-CVD (Aerosol Assisted CVD)	Le précurseur est transporté jusqu'au substrat au moyen d'un aérosol liquide/gaz qui peut être généré par ultrasons (précurseurs non volatiles).
	DLICVD (Direct Liquid Injection	Les précurseurs à l'état liquide sont

	CVD)	injectés dans une chambre de vaporisation au moyen d'injecteurs. Ensuite, les précurseurs sont acheminés jusqu'au substrat comme dans une CVD classique.
Selon le mode de chauffage	PECVD (Plasma Enhanced CVD)	Un plasma est utilisé pour augmenter les vitesses de réactions chimiques des précurseurs. Cela permet de déposer à plus basse température (semi-conducteurs)
	RPCVD (Remote Plasma CVD)	Similaire à PECVD, le substrat éloigné de la région du plasma permet de diminuer des températures de procédé jusqu'à l'ambiante.
	RTCVD (Rapid Thermal CVD)	Utilise les lampes IR pour chauffer rapidement le substrat.
	Conventional CVD	Chauffage classique par effet joule (résistor…).
	MICVD (Magnetic Induction)	Induction magnétique. Le suscepteur en graphite est chauffé par induction dans un champ magnétique alternatif
Autres	MOCVD (Metal-Organic CVD)	Basée sur l'utilisation de précurseurs organométalliques.

Tableau II-1. *Classification des procédés CVD d'après Dhallun [DHALLUN F et al.]*

II.2.2.2. MOCVD

La technique MOCVD (Metal Organic Chemical Vapor Deposition), comme la technique CVD (Chemical Vapor Deposition), est une technique de dépôt de couches minces en phase vapeur. Le principe de ces deux méthodes consiste dans la dissociation et/ou la réaction des réactifs gazeux, appelés précurseurs, dans un milieu chauffé entrainant la formation d'un produit solide stable.

Seul le type de précurseur diffère entre les deux techniques:

- En CVD on utilise soit des carbonyles, des halogénures, ou des hydrures.
- En MOCVD, comme son nom l'indique, le précurseur utilisé est un composant organométallique, qui contient dans sa formule chimique un atome de métal lié à un radical organique par un oxygène. Ces précurseurs ont l'avantage d'avoir une température de décomposition inférieure aux précurseurs utilisés en CVD classique.

Le choix d'un précurseur adapté est très important, vu que cela permet d'obtenir des dépôts à des températures de croissance basses. Un précurseur idéal doit :

- Avoir une bonne volatilité,
- Avoir une bonne stabilité thermique pendant son évaporation et pendant le transport dans la phase gazeuse,
- Avoir une haute pureté,
- Avoir une bonne capacité de décomposition par pyrolyse, sans contaminer la couche,
- Lui et ses produits de décomposition doivent être non-toxiques et non-pyrophoriques,
- Etre plutôt liquide que gazeux ou solide,
- Etre stable dans le bulleurs pour des périodes longues de temps, vu que la consommation est plutôt réduite.

Il n'est pas évident de trouver un précurseur qui respecte toutes ces exigences en même temps.
Il existe quatre grandes catégories de composés métal-organiques couramment utilisés : b-dicetonates (les 2,2,6,6-tétraméthyl-3,5-heptanedionate (thd), 2,4-pentanedionate (acétylacétonate, acac)); alcoolates (les éthoxyde (OEth), isopropoxyde (i-OPr) et butylate (n-OBut)); alkylmetal (les ethylzinc et phenylbismuth); les acides carboxyliques (le benzoate et ethylhexanoate (eha)). Les éléments métalliques sont dans leur état d'oxydation correspondant à celui de la phase désirée dans la couche (pour les b-dicetonates, alcoolates, acides carboxyliques) et par conséquent ne nécessitent pas la présence d'oxygène pendant la déposition [XU R.].

Pour mieux sélectionner le précurseur moléculaire et aussi pour mieux gérer l'incorporation du carbone dans les couches (phénomène qui a lieu souvent pendant ce procédé), la compréhension du mécanisme de croissance et des réactions en phase gazeuse est importante [MAURY F.].

Les différentes étapes mises en jeu lors d'un dépôt MOCVD sont les suivantes (Figure II-10) :
Etape 1 : L'alimentation en molécules de précurseur du réacteur ;
Etape 2 : La décomposition partielle des molécules sous l'effet de la chaleur et l'évacuation des résidus de réaction ;
Etape 3 : L'adsorption et la décomposition des molécules sur le substrat et l'évacuation des résidus de réaction ;
Etape 4 : La nucléation et l'agrégation des particules ;
Etape 5 : La formation de la couche de particules ;
Etape 6 : L'évacuation des précurseurs non décomposés, des résidus de réaction.

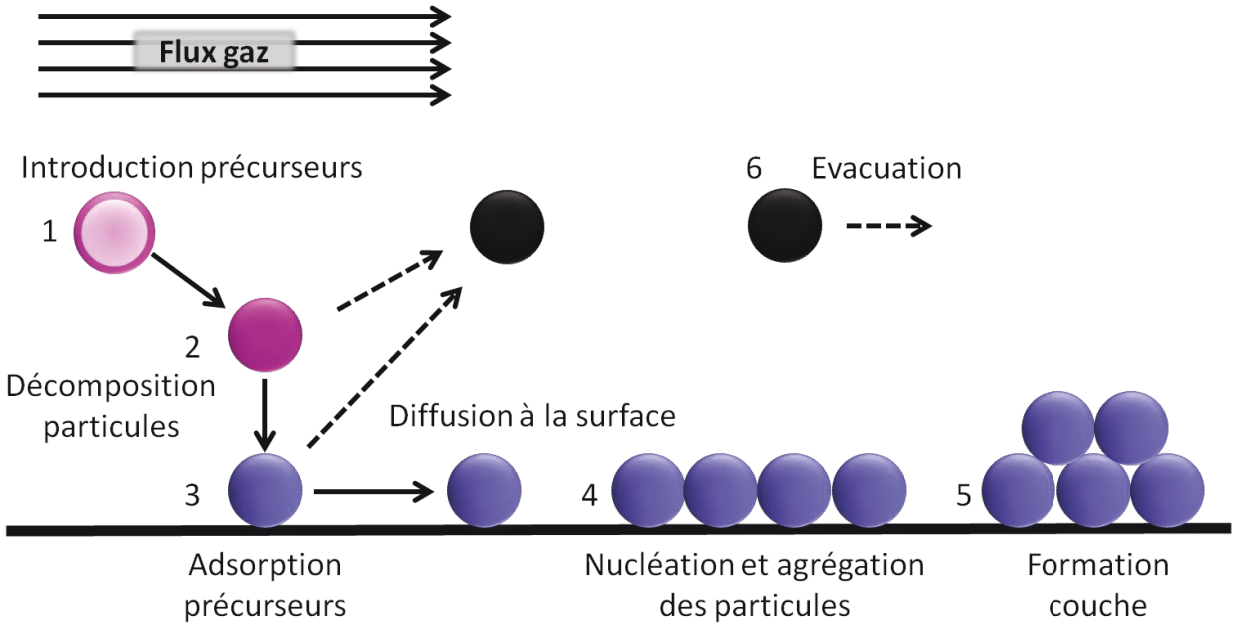


Figure II-10. *Principe du dépôt par MOCVD.*

Parmi tous les techniques de dépôt de couches minces, la technique MOCVD a des avantages interessantes pour la recherche, le developement et la production. Ces avantages incluent la possibilité de produire de revetement assez variés, des dépôts sur des grandes surfaces et des multi-couches, la possibilité de déposer des matériaux avec des hautes pressions des vapeurs (ex. Pb) [WRIGHT P.J. et al.].

Dans la littérature et dans la pratique, il existe un grand nombre de techniques de dépôt de souches minces et de nanostructures. Chacune des méthodes a ses propres propriétés et doit être adaptée ou choisie en fonction des matériaux à déposer et des applications visées. Pour le travail de cette thèse la méthode principale employée est le dépôt par MOCVD. Nous avons également utilisé d'autres techniques (PVD, colloïdales…) pour les préparations des échantillons ou pour les applications.

Chapitre III : Mécanismes de croissance de couches minces et de nanostructures en phase vapeur

Dans ce chapitre nous allons présenter une étude bibliographique sur les mécanismes de croissance en phase vapeur de couches minces ou nanostructures. Cette étude a pour objectif de mieux comprendre les enjeux des différents paramètres existants lorsque nous déposons de nanomatériaux.

Dans le domaine des nanomatériaux, il est très important de savoir comment les couches minces ou les nanostructures sont déposées ou comment elles croissent. Ces informations vont aider à la maitrise des dépôts de différentes couches minces et nanostructures.

III.1. Mécanismes de croissance de couches minces

III.1.1. Modèles de croissance de couches minces

Dans le cas des couches minces, la littérature distingue trois modes principaux de croissance.
Les modes de croissance des couches minces dépendent du bilan d'énergie de surface du système substrat-couche :

$$\Delta\gamma = \gamma_{couche} - \gamma_{substrat} + \gamma_{interface\ substrat\text{-}couche}$$

où γ_{couche} est l'énergie de surface de la couche ; $\gamma_{substrat}$ est l'énergie de surface du substrat et $\gamma_{interface\ substrat\text{-}couche}$ = l'énergie de surface de l'interface entre couche et substrat.

Les 3 modes de croissances identifiés sont représentés dans le Tableau suivant (Tableau III-1).

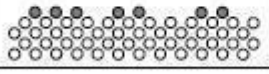
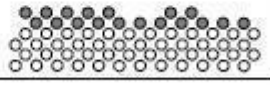
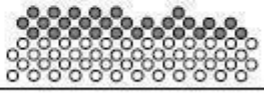
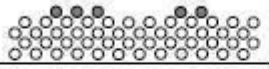
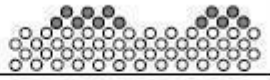
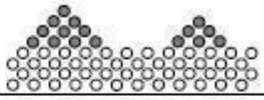
Mode de croissance	T < 1	1 < T < 2	T > 2
Franck-van-der-Merwe/2D			
Volmer-Weber/3D			
Stranski-Krastanov/mixte			

Tableau III-1*. Les modes de croissance, T est le recouvrement atomique du substrat en monocouches atomiques [TRANCHANT J. et al.].*

Quand $\Delta\gamma < 0$, le mode de croissance est bidimensionnel 2D et appelé ***Franck-van der Merwe***.
Il est favorisé lorsque les liaisons avec les atomes du substrat sont plus fortes qu'avec les autres atomes déposés, lorsque $\gamma_{interface\ substrat\text{-}couche}$ est faible et $\gamma_{substrat}$ est élevée.

La mobilité des atomes est très élevée (forte diffusion de surface) et la surface reste plane au niveau atomique pendant la croissance. La croissance se fera alors couche par couche. Ce type de croissance est impliqué dans la croissance homo-épitaxiale comme dans les systèmes métal/métal ou semi-conducteur/semi-conducteur.

Quand $\Delta\gamma > 0$, le mode de croissance est tridimensionnel 3D et appelé ***Volmer-Weber*** (croissance par îlots). Ce type de croissance se produit quand les atomes sont plus fortement liés entre eux qu'avec les atomes du substrat, lorsque $\gamma_{substrat}$ est faible.
La nucléation de la phase condensée s'effectue tout d'abord sous forme de petits clusters distincts sur la surface du substrat, puis avec l'arrivée d'autres atomes, les clusters grossissent en îlots qui commencent par se toucher et finalement coalescent pour former un film continu. Ce type de croissance mène à une microstructure poreuse de type colonnaire.

Le troisième mode de croissance est de type mixte est appelé ***Stranski-Krastanov***. Ce mode de croissance est une combinaison des deux modes de croissance précédents. Lors des premiers instants de croissance, la croissance est bidimensionnelle et devient tridimensionnelle au-delà d'une ou plusieurs monocouches atomiques. L'origine de cette transition entre les deux modes n'est pas actuellement totalement identifiée. Il pourrait s'agir d'une relaxation de l'énergie élastique emmagasinée dans le film, due à une différence de paramètre de maille entre le substrat et le film, qui causerait des défauts dans le film. Ces défauts agiraient alors comme des sites de nucléation hétérogènes. Le mode de croissance mixte existe dans des systèmes métal/métal ou métal/semi-conducteur, tels que des films d'indium déposés sur des substrats monocristallins de Si <100> (Figure III-1).

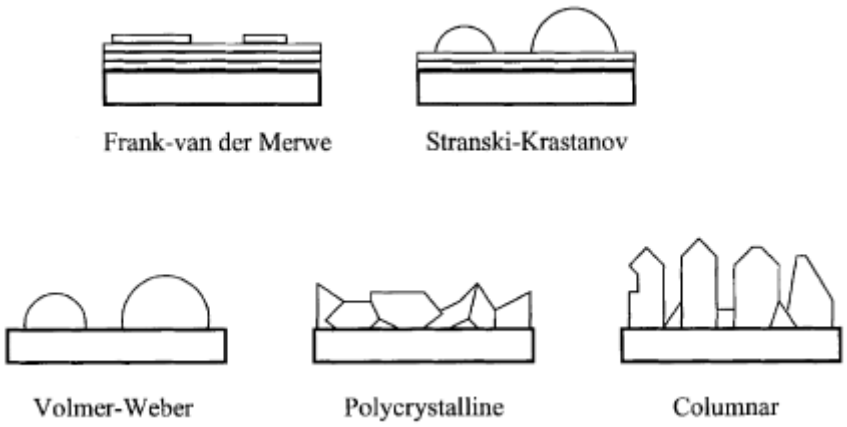


Figure III-1. *Représentation des différentes méthodes de croissance [GILMER G H.et al.].*

A la base des ces structures il y a des effets cinétiques (le taux de croissance, le taux de transport sur la surface). La structure polycristalline correspond à une couche dense sans lacunes, avec des liaisons entre les grains. Généralement, le substrat est amorphe ou polycristallin. La croissance colonnaire est différente de la croissance polycristalline parce qu'elle présente un tau de diffusion de surface très bas. Cela mène à des cristaux bien définis séparés par des espaces. La densité des croissances colonnaire peut représenter 50% du matériau.

III.1.2. Nucléation et croissance

La croissance des couches minces est un phénomène qui a lieu dans un état de non-équilibre et qui est gouverné par une compétition entre la cinétique et la thermodynamique. La nucléation et la croissance se compose de 3 phases :

- production des espèces ioniques, moléculaires ou atomiques dans la phase gazeuse ;
- transport des ces espèces jusqu'au substrat par un gaz vecteur ;
- condensation sur le substrat directement ou par une réaction chimique ou électrochimique.

Les vapeurs d'atomes se déposent en continu sur le substrat. Cela dépend de l'énergie de l'atome et de la position d'arrivée sur le substrat, s'il va s'évaporer de nouveau ou s`il va être adsorbé et devenir un atome ajouté. L'adsorption se fait soit par physisorption (formation d`une liaison Van der Waals entre l'atome qui arrive et un atome de la surface), soit par chimisorption (formation d`une liaison ionique ou covalent entre l'atome qui arrive et un atome de la surface).
Dans la littérature, il est mentionné que pendant la physisorption les atomes peuvent se déplacer sur la surface et interagir avec les autres atomes et les atomes de la surface. Ce sont ces interactions qui déterminent la morphologie de la couche à déposer.
Le taux d'absorption suit une équation de type Arrhenius et c'est proportionnel a :

$$\vartheta_a \times \exp\left[\frac{E_a}{kT}\right]$$

ϑ_a = fréquence de l`adsorption
E_a = énergie d`adsorption
k = constante de Boltzmann
T = température du substrat

La plupart des substrats ont une surface structurées, non lisse. Ceci explique l'adsorption plus importante dans certains sites et moins importante dans d'autres [BHAKTA R.K et al.].

La formation d'une couche mince s'effectue par une combinaison de processus de nucléation et de croissance. La croissance d'une couche mince s'effectue en plusieurs étapes (Figure III-2) :

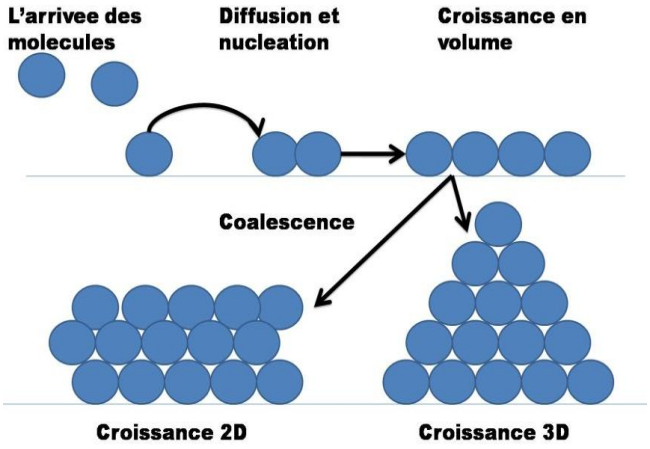


Figure III-2. *Nucléation et croissance des couches minces [HAFDALLAH A.].*

L'arrivée des atomes (ou molécules) sur la surface du substrat.
Les atomes, au moment de l'impact sur le substrat, perdent leur composante de vitesse de déplacement et sont absorbées physiquement sur la surface du substrat.

La diffusion en surface des atomes et la nucléation de la couche.
Initialement, les atomes absorbées ne sont pas en équilibre thermodynamique avec le substrat, et se déplacent donc sur sa surface. Lors de sa diffusion de surface, si l'atome rencontre un site favorable, il se lie chimiquement avec le substrat, ce qui lui permet de se fixer sur la surface (chimisorption). Ce type de site est appelé site de germination. Lorsqu'un atome ajouté rencontre un de ces sites déjà occupé, il peut se lier au germe en formation, en formant des ilots qui deviennent thermodynamiquement [LOEBL P. et al.].

La croissance en volume.
Les ilots continuent de croitre en nombre et en dimension jusqu'à la saturation. La densité de saturation et la taille des ilots dépendent de plusieurs paramètres comme la quantité d'atomes incidents par unité de temps et unité de surface, les énergies d'activation, d'absorption, de désorption, la diffusion thermique, la température, la topologie et la nature chimique du substrat.
Un ilot peut croitre parallèlement à la surface du substrat par diffusion superficielle des atomes absorbés ou perpendiculaire par impact direct des atomes incidents sur l'ilot. En général, la vitesse de croissance latérale est bien plus grande que la vitesse de croissance perpendiculaire.

La coalescence.
Les ilots commencent à s'agglomérer et réduire la surface du substrat non couverte. Les ilots deviennent des iles qui continuent de croitre, ne laissant que des trous ou des canaux de faibles dimensions entre elles. Dans cette étape, la structure de la couche passe du type discontinu au type poreux. Une couche continue se forme lorsque les trous et les canaux se remplissent. L'évolution de la densité de nuclei avec le temps est présentée dans la Figure III-3 ci-dessous.

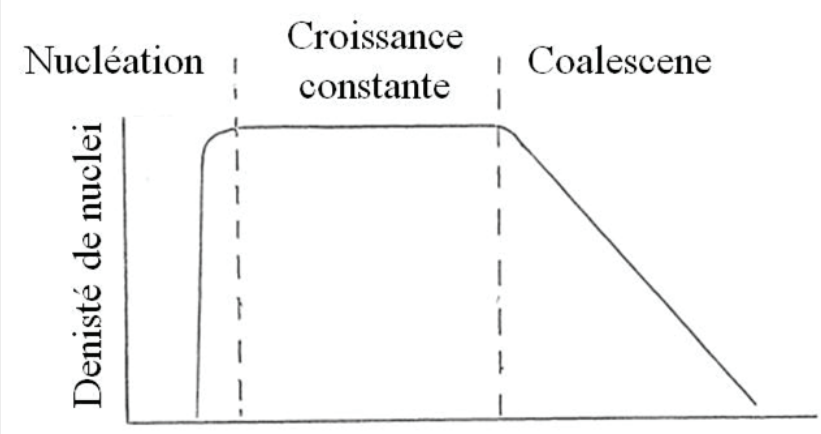


Figure III-3. *Evolution de la densité des nuclei dans le temps [VENABLES J.A.et al.].*

Pendant le dépot CVD, un haut degré de super saturation des espèces à déposer est atteint. Cela signifie qu'une grande densité de nuclei est formée. Sur la Figure III-4 l'évolution de ces nuclei est présentée en fonction du temps de déposition.

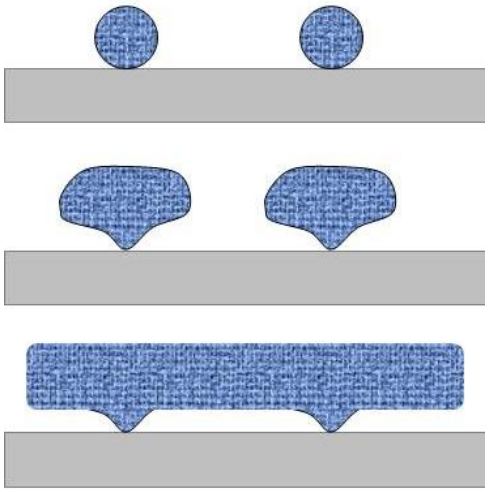


Figure III-4. *Evolution de la saturation des espèces à déposer en fonction du temps [JEHN A. et al.].*

A partir d'un certain moment, n'apparaissent plus de nouveaux nuclei et les atomes arrivant à la surface sont captés par les structures déjà existantes. L'interface crée par l'impacte est la limite de grain. La taille finale du grain est dépendante du taux de nucléation et du taux de croissance.

III.1.3. Points de vue thermodynamique et cinétique

III.1.3.1. Thermodynamique

Les facteurs thermodynamiques qui gouvernent une croissance sont les conditions d'équilibre et l'énergie libre Gibbs. Ils répondent à la question : Est-ce que la phase solide désirée peut se former à la température de croissance ?

Pour le model atomique, l'énergie d`activation de la diffusion et les énergies des liaisons entre couche-couche et couche-substrat sont très importantes. Nous pouvons différencier trois énergies de liaison différentes :

- L'énergie adsorbé sur le substrat : E_a ;
- L'énergie sur une couche déjà déposée : $E`_a$;
- L'énergie entre deux atomes adsorbés : E_2.

Sur la Figure III-5, les différents types d'énergies d'atomes adsorbés sur un substrat de symétrie triangulaire sont présentés.

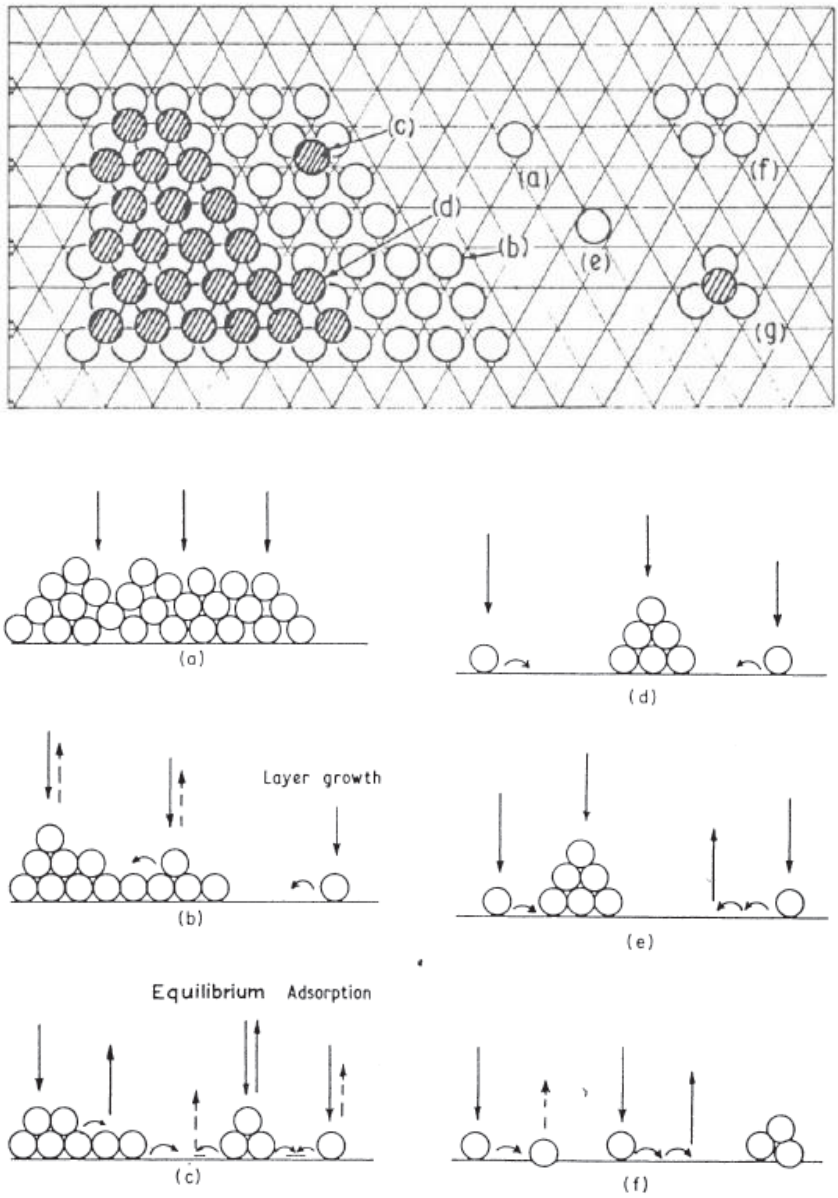


Figure III-5. *Tous les types d'énergies d'atomes rencontrés pendant une croissance :* ***a*** *: atomes isolés (E_a) ;* ***b*** *: atome ajouté dans le coin de site (E_a+3 E_2) ;* ***c*** *: atome ajouté sur couche ($E`_a$ = 3 $E_2$) ;* ***d*** *: atome ajouté dans le coin, sur couche ($E`_a$+ 3 E_2= 6 E_2) ;* ***e*** *: atome diffusé (E_a – E_d) ;* ***f :*** *cluster (2D) bidimensionnelle (4 E_a + 5 E_Z) ;* ***g*** *: cluster (3D) (3 E_a+ 6 E_2)[JEHN H et al.].*

Un élément important est le rapport : R/No^2D, où R est le taux d'arrivée ; No est le nombre de sites sur la surface et D le coefficient de la diffusion à la surface.

Dans le cas (a) où $R/No^2D \geq 1$ (Figure III-5 a). Pour des températures basses du substrat et des taux d'arrivée élevés, les atomes qui arrivent restent sur leur site de condensation. Le résultat est une couche avec une structure désordonnée. Dans ce cas, si entre les atomes existe une liaison fort directionnelles, des grands films amorphes se forment (ex : C ; Si ; SiO_2 ; ZrO_2). Les semi-

conducteurs présentent des liaisons covalentes fortement orientées, particulièrement les semi-conducteurs avec une structure tétraédrique. La liaison covalente est directionnelle, c'est-à-dire qu'elle ne se forme que dans des directions déterminées de l'espace. Si les liaisons ne sont pas directionnelles une couche polycristalline avec des grains fins va être formée (ex : des métaux).

Dans le cas (b) où $R/No^2D >> 1$ (Figure III-5 b). Pour des températures plus hautes et des taux d`arrivée bas et une énergie d`adsorption élevé ($E_a > E_a$'), des couches atomiques se forment. La désorption d'un deuxième atome est relativement facile. Dès que le nombre des couches augmente, E_a' va diminuer. Cette liaison forte entre atome ajouté et le substrat entraine une « croissance couche par couche » (Frank-van der Merwe).

Dans le cas (c) où $E_2 > E_a$' (Figure III-5 c). Dans le cas d'une énergie de liaison d'un atome ajouté plus forte que l'énergie d`adsorption dans les couches plus élevées, des ilots se forment sur la première couche (Stranski-Krastanov). A des températures de dépôt plus hautes et des taux de dépôt plus bas, une concentration d'équilibre apparaît, limitant la croissance des cristaux.

Dans le cas (d, e) où l'énergie de liaison entre les atomes ajoutés est plus grande que l'énergie d'adsorption du substrat ($3\ E_2 > E_a$) (Figure III-5 d et e) : des nuclei 3D se forment, même si initialement il avait un nucléus 2D. Pour $E_2 > E_a$, le nucléus est en 3D, formation de type Volmer-Weber.

Dans le cas (f), nous pouvons observer que la taille du nuclei est déterminée par l'énergie de liaison E_2' (Figure III-5 f). La taille diminue avec l'augmentation du E_2. Si E_a et E_2 sont plus bas que l'énergie thermique des atomes ajoutés, les défauts de la surface ayant des énergies d'adsorption plus hauts deviennent des centres de nucléation.

III.1.3.2. Cinétique

Les facteurs cinétiques qui gouvernent une croissance sont le : taux de matière introduites, la diffusion. La question qui se pose est : Quelle est la vitesse d'arrivée et de diffusion des matériaux ?

La majorité des paramètres a une influence sur la nucléation et la croissance et par conséquent, sur la morphologie de la couche déposée. La structure des couches minces déposées à partir de vapeurs est forcement contrôlée par le procès de nucléation. Dans la littérature nous trouvons qu'une couche de 2 nm est suffisante pour déterminer ses propriétés [BOUKHICHA R. et al.]. C`est pourquoi la croissance peut être comprise en étudiant les premières phases de la nucléation.

Des descriptions basées sur des théories thermodynamiques et cinétiques avec un traitement atomique sont présentées. Vue la quantité restreinte d'atomes participantes dans la croissance d'un nuclei stable, la théorie cinétique peut paraitre le meilleur choix pour la description des interactions.

III.1.3.3. Ombrage et réémission

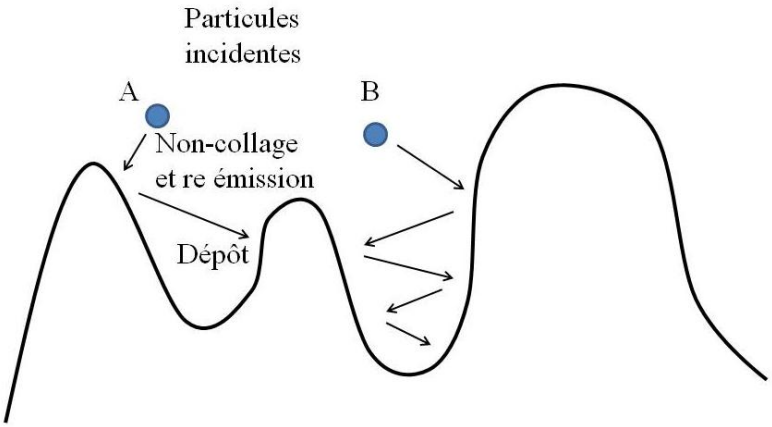


Figure III-6. *Schéma de l'effet d'ombrage et de réémission des atomes. Les particules sont attrapées plutôt par les bosses à cause d'effet d'ombrage. [KARABACAK et al.].*

L'effet d'ombrage peut être décrit par le fait que les atomes qui arrivent sont captés par les parties plus hautes de la surface comme présenté dans la Figure III-6. Cela a comme résultat une structure colonnaire et cela donne à l'échantillon une morphologie de type rugueuse. Cet effet est visible sur la Figure III-7, où la croissance d'Al est présentée. La croissance est faite à 1000 µm/min. Ce taux de dépôt génère une croissance rugueuse. Nous pouvons observer l'effet d'ombrage, les zones supérieures captent plus d'atomes ayant comme résultat une croissance de type colonnaire [VICKA D. et al.].

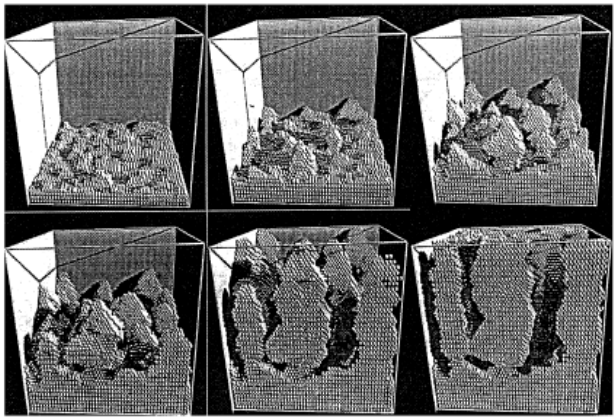


Figure III-7. *Croissance simulée pour Al déposé à 1000 µm/min à une température de 300K sur un substrat plan [KARABACAK T. et al.].*

L'effet de réémission est caractérisé par le fait que les atomes arrivent sur la surface et rebondissent. Cet effet dépend d'un coefficient de collage (s) qui représente la probabilité d'un atome/molécule d'être collé à la surface après un procédé chimique ou physique difficile. Il représente une propriété statistique de l'interaction du flux incident avec le substrat et dépend de la température du dépôt, de l'angle du flux, de l'énergie de la particule incidente et de la

morphologie du substrat. La réémission a aussi un effet de lissage. Celui-ci apparait quand les atomes rebondis restent collés à des parties inferieures.

La simulation Monte Carlo réalisée par Karaback a montré que si les coefficients de collage sont petits (s_0< 0,5), l'effet de réémission est plus grand que l'effet d'ombrage et la croissance sera plus lisse. A des coefficients de collage plus grands (s_0>0,5) c'est l'effet d'ombrage qui est plus fort, donnant une croissance rugueuse de type colonnaire [KARABACAK T. et al.], [VICKA D. et al.] [GILMER G.H. et al.].

III.2. Nucléation et croissance des couches de TiO_2

Dans la littérature, la croissance du TiO_2 cristalline fait souvent référence au modèle présenté par Kolmogorov. Ce modèle propose une description de la formation de la couche de TiO_2 cristalline en PECVD basse pression [BORRAS A. et al.] [JUNG S.C. et al.][HEON L. et al.]. D'après ce modèle, une croissance colonnaire en quatre phases, a lieu (Figure III-8.)

- La germination ;
- La coalescence ;
- La formation de premières colonnes ;
- Le développement des colonnes.

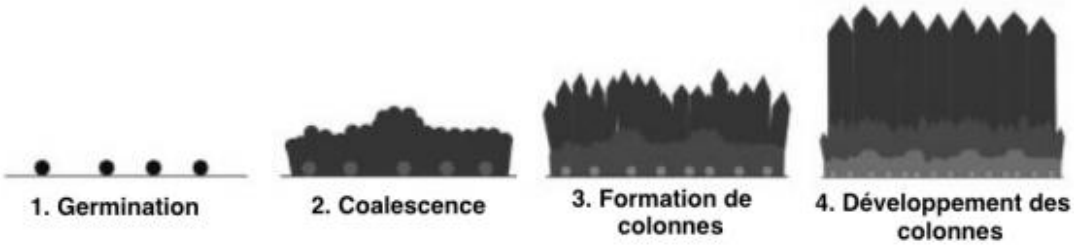


Figure III-8 *Modèle de croissance de couches cristallines de TiO_2 d'après Kolmogorov obtenu par PECVD [GAZAL Y.].*

Dans la première phase, la germination, des nuclei cristallins se forment sur le substrat. Dans la phase de coalescence, ces nuclei croissent et s'agglomèrent par diffusion de surface. Quand cette couche atteint une certaine épaisseur, les nuclei s'agglomèrent sous forme des colonnes. Elles sont perpendiculaires à la surface de la couche qui était formée dans la phase antérieure. Dans la dernière phase, les colonnes deviennent plus grandes et plus larges. Borras et son équipe [BORRAS A. et al.] ont montré que les premières colonnes se forment quand la couche a 45 nm d'épaisseur. Quand l'épaisseur atteint 150 nm ou plus, les colonnes croissent comme dans la dernière phase décrite par Kolmogorov, avec une tête prismatique (Figure III-9). Les auteurs observent aussi une augmentation de la rugosité de la surface avec l'épaisseur de la couche. En concernant l'orientation préférentielle, Borras A. et son équipe [BORRAS A. et al.] ont montré qu'elle est orientée suivant (112) et que plus la vitesse de croissance est rapide, plus la croissance sera orientée.

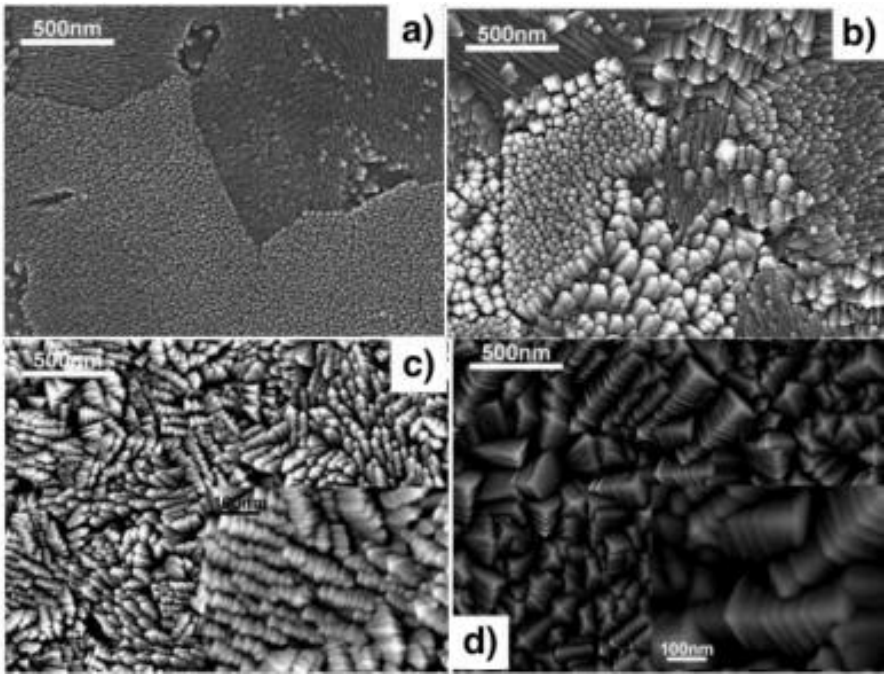


Figure III-9 *Images MEB (vue de la surface) : Croissance colonnes TiO_2 cristallines en fonction de l'épaisseur de la couche :* ***a*** *: épaisseur = 150 nm ;* ***b*** *: épaisseur = 420 nm ;* ***c :*** *épaisseur = 660 nm ;* ***d*** *: épaisseur = 2 µm. Travaux [BORRAS A. et al.].*

Heon L. [HEON L. et al.] a déposé du TiO_2 par LPMOCVD à 773K à partir du TiP sur silicium. Il a observé que des colonnes de TiO_2 croissent perpendiculairement au substrat avec une orientation préférentielle (112). Les auteurs expliquent également la formation de ses structures aussi par le modèle Kolmogorov.

La croissance des colonnes de TiO_2 a été expliquée par Woo [WOO J.A. et al.] comme une fonction de la température et du diamètre des particules. Il a observé trois formes du TiO_2 : le type colonnes, le type arbre branché et le type granulaire (Figure III-10). Si la température du substrat est élevée ou si les particules qui arrivent se décomposent rapidement, la structure finale va être de type colonnaire. Si la température n'est pas suffisamment haute ou si les particules qui arrivent sont trop grandes, le temps de décomposition est plus grand que le temps de déplacement de particules. Cela va entrainer dans le dépôt des particules semi décomposée et une structuration finale de type granulaire. La structuration de type arbre branché est à la base une croissance de type colonnaire, mais avec l'augmentation de l'épaisseur, la température à la surface de dépôt baisse. Cela va donner des colonnes branchées [WOO J.A. et al.]. Une représentation schématique est présentée sur l'image suivante (Figure III-10).

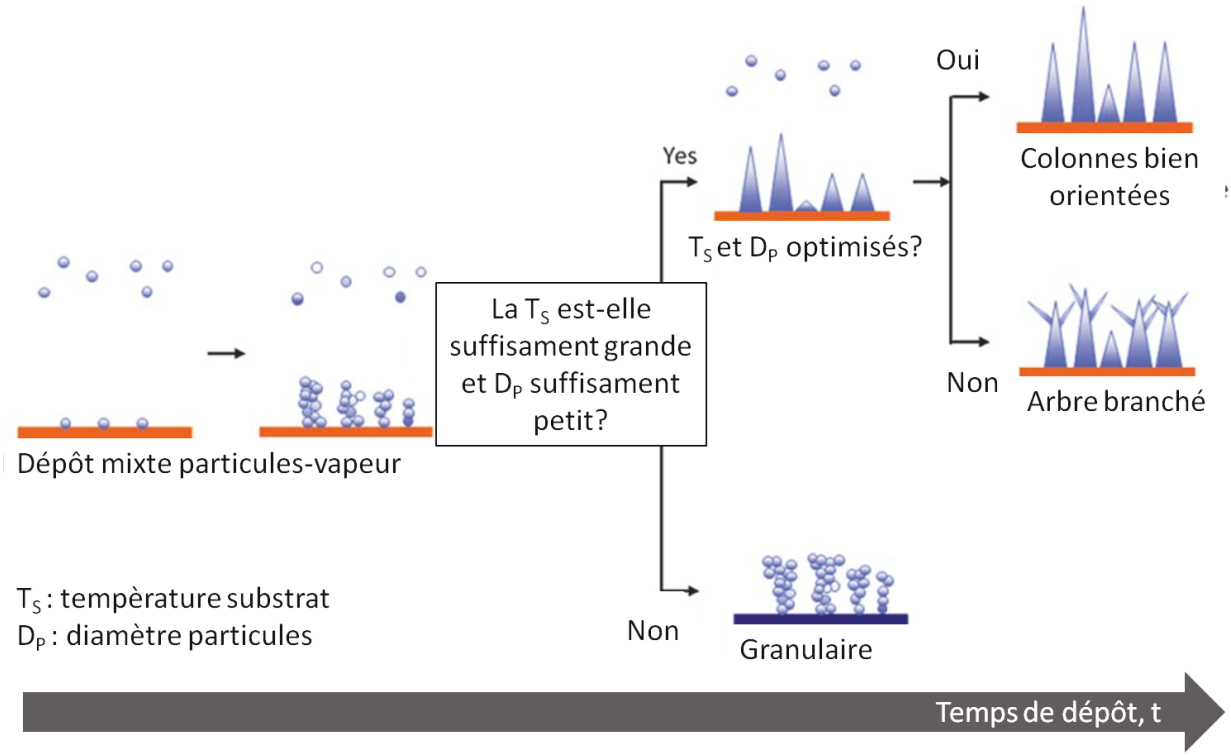


Figure III-10. *Modèle de croissance des structures de TiO_2 dans le régime de particules de vapeur mixtes de type :* ***haut*** *: colonnaire ;* ***milieu :*** *arbre branché ;* ***bas :*** *granulaire ; d'après [WOO J.A. et al.].*

D'autres études sur le procédé de croissance de TiO_2 et les paramètres qui influencent cette croissance, ont été effectuées. Quelques résultats sont résumés ci-dessous.
L'équipe de Bernardi [BERNARDI M.I.B. et al.] a analysé l'influence du substrat sur la croissance de TiO_2 par MOCVD. Les paramètres de la croissance sont visibles dans le Tableau III-2 :

Matériaux substrats	Si <100> et verre
Temps de dépôt	60 et 14 min
Température de dépôt	400°C et 550°C
Pression de réacteur	0,5 Torr
OM source	TiP
OM source température	90°C et 120°C
Débit gaz porteur (O_2)	7 $sccm^3$

Tableau III-2. *Paramètres de dépôt de TiO_2 par MOCVD dans l'étude de [BERNARDI M.I.B. et al.].*

Les résultats ont montré que la structure amorphe du substrat en verre va donner du dioxyde de titane dans un état amorphe. Par contre, la structure cristalline du substrat de silicium a conduit à une croissance cristalline de TiO_2.

La nature du substrat, cristallin ou amorphe, a une influence sur la densité et l'épaisseur de la couche obtenue. Ce phénomène est dû à la mobilité des atomes qui est différente suivant la nature des surfaces. Ils ont observé que la couche sur substrat en verre n'est pas aussi rugueuse que sur du Si<100>. L'explication trouvée par cet auteur est que les vapeurs de TiO_2 qui se déposent sur des substrats avec une structure bien organisée formeront des couches cristallines. Sur un substrat qui n'est pas organisé, la couche de TiO_2 sera amorphe.

Les liaisons chimiques des substrats influencent aussi la croissance et les cinétiques de croissance qui dépend de la température du substrat et du taux de la déposition [BERNARDI M.I.B. et al.].

Thompson et son équipe expliquent que dans les premières étapes de croissance, les différentes morphologies sont très similaires, tant que l'équilibre n'est pas perturbé. Une fois, l'équilibre interrompu, des clusters et des lacunes se forment. C'est à partir de là que les modèles des croissances « polycristallines » et « colonnes » commencent à se distinguer [THOMPSON C.V. et al.].

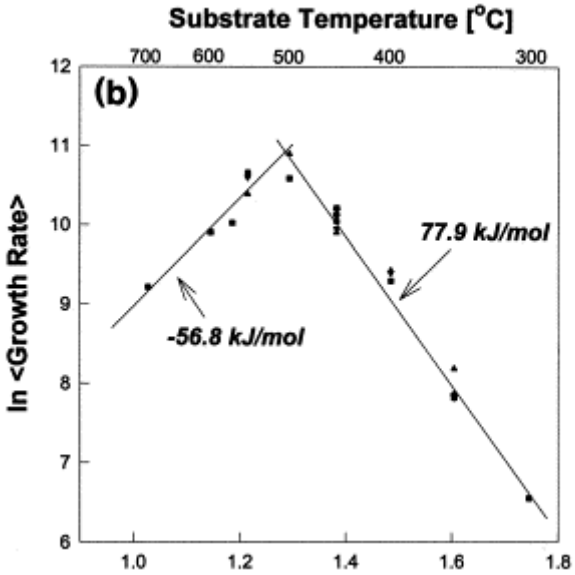


Figure III-11. *Dépendance taux de croissance de la température de substrat [KANG et al.].*

L'équipe de Kang [KANG et al.] a déposé du TiO_2 par MOCVD sur Si<100>. Pour une température de croissance entre 300°C et 500°C, le taux de croissance augmente exponentiellement avec l'augmentation de la température du substrat. Ce taux suit la loi d'Arrhenius (Figure III-11). Cela veut dire que le taux de croissance est limité par la température du substrat et cela confirme que le procès de croissance est contrôlé cinétiquement. Au contraire, ils ont observé qu'à partir de 500°C le taux de croissance ne montre aucune dépendance avec la température du substrat. La même tendance s`observe dans les résultats MEB et DRX où environ de 500°C l`épaisseur de la couche, la taille des cristaux et la direction de la croissance changent.

Chapitre IV : Croissances catalysées de couches minces et de nanostructures de TiO_2 en réacteur CVD

L'objectif de la thèse est la croissance de couches minces et nanostructures de TiO_2 avec une grande surface spécifique et dopées pour des applications photocatalytique et photovoltaïques. Pour cela, les couches minces et nanostructures de TiO_2 ont été déposées par la technique MOCVD en présence des catalyseurs métalliques et moléculaires (métallocènes). La température est un autre moyen d'activer des réactions chimiques et d'accélérer les cinétiques.

IV.1. Par utilisation de catalyseurs métalliques

La CVD et la MOCVD sont des procédés qui permettent l'obtention de couches minces d'une haute pureté. Des catalyseurs métalliques déposés sur des substrats sont souvent utilisés. Parmi les matériaux utilisés comme catalyseur, nous pouvons citer le Fe, Ni, Co, Au, Pt…
Le catalyseur a deux rôles : il permet d'influencer la température de dépôt et de servir de site de nucléation. La température de dépôt est diminuée en présence de catalyseurs.
Pour la croissance de nanofils bien alignés et ordonnés, les particules métalliques sont déposées sur le substrat suivant l'alignement désiré. Les nanofils croissent à partir de ces particules et suivent l'alignement [HAROON R et al.]. Ce procédé est utilisé pour la croissance des nanofils, des nanostructures et de nanotubes de carbone (CNT).
Le mécanisme de croissance VLS (Vapor Liquid Solid) utilise des billes d'or pour la décomposition du précurseur de carbone et l'orientation du dépôt.

Plus généralement, comme nous l'avons vu dans les mécanismes de croissance, la nature de la surface du substrat influence la structure du dépôt formé. Sur un même substrat formé de plusieurs matériaux judicieusement choisis (métaux, oxydes, amorphe…), on observe après dépôt, une couche superficielle présentant des zones de texture différente, de hauteur différente, de cristallinité différente traduisant parfaitement les zones de présence des différents matériaux substrat.

Quelques modèles de croissance qui utilisent de catalyseurs métalliques sont présentés ci-dessous.

IV.1.1. VLS (Vapor-Liquid-Solid)

La méthode Vapor-Liquid-Solid (VLS) est le mécanisme de croissance le plus utilisé pour des nanofils. Elle a été mentionnée la première fois en 1964 par Wagner [WAGNER R.S. et al.]. Dans ce travail, des microfils de Si ont été déposés sur un substrat de Si (111) catalysés par des gouttelettes d'or. Ces dernières sont des sites préférentiels pour le dépôt en phase vapeur. Les gouttelettes sont saturées par le Si et des fils croissent par précipitation du Si à partir de la gouttelette (Figure IV-1). Dans le mécanisme de croissance VLS, une particule métallique est déposée comme première étape. Cette particule favorise la décomposition du précurseur. Le précurseur gazeux entre dans la particule liquide par l'interface vapeur-liquide jusqu'à la sursaturation. A ce point la croissance commence à l'interface des trois phases VLS [GLAS F. et al.].

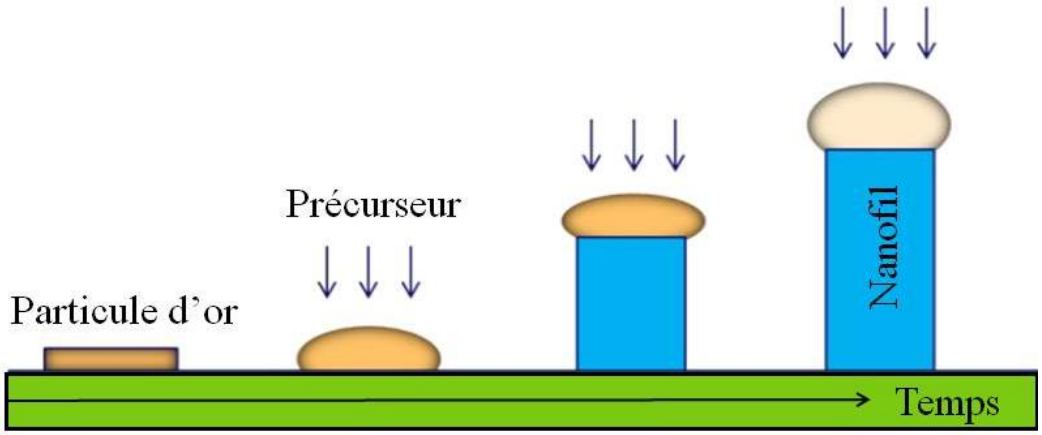


Figure IV-1. *Les différentes étapes de croissance de nanofils par VLS (de gauche à droite) La particule d'or est déposée sur le substrat ; La particule va former un alliage à des températures élevées ; Quand la particule est sursaturée avec du précurseur, la croissance du nanofil va commencer ; Avec plus de précurseur, le nanofils va continuer à croitre. [WANG J. et al.].*

La sursaturation est maintenue par un débit constant de matériau dans la particule. Cette particule reste liquide pendant la croissance et le diamètre de nanofil est dicté par sa taille [WANG J. et al.].

IV.1.2. *Croissance OAG (Oxide Assisted Growth)*

En 1998 Zhank et al. [ZHANK R.Q. et al.] ont montré qu'à 900°C le catalyseur métal du mécanisme VLS peut être remplacé par SiO_2 ou une poudre de SiO_2 pure ou le silicium du substrat, pour déposer des nanofils de Si. C'est le mécanisme OAG.

Ils ont calculé que les clusters de SiO_x en forme de vapeurs insaturés préfèrent former des liaisons Si-Si avec d'autres clusters de SiO_2. Ainsi, un cluster de SiO_x est déposé initialement sur la surface et quelques atomes de Si qui sont très actifs se lient aux atomes de Si de la surface [CHU T.S. et al.]. Ils sont ainsi immobilisés sur la surface. Ces clusters sur la surface du substrat seront les catalyseurs du mécanisme VLS assisté par un oxyde. Ils servent également de guide pour la croissance des nanofils de Si [QUITORIANO N.J. et al.].

IV.1.3. *VSS (Vapor-Solid-Solid)*

La croissance VSS est de plus en plus utilisée dans le dépôt des nanofils de Si. En comparaison avec le modèle VLS, le modèle VSS évite l'inclusion du matériau du métal dans le nanofil [CUI H. et al.].

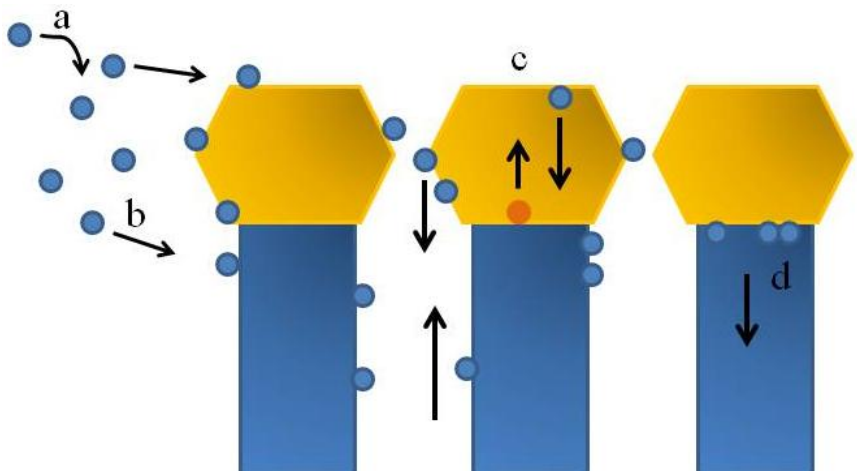


Figure IV-2. *Les étapes de la croissance de nanofils par VSS (de la gauche à droite) :* ***a :*** *Distribution des précurseurs ;* ***b :*** *Décomposition de ce précurseur ;* ***c :*** *Les atomes sont livrés vers l'interface catalyseur/nanofil par diffusion de surface ;* ***d :*** *Les atomes de précurseur et du catalyseur sont incorporés dans le nanofil produisant une croissance anisotropique. [DALLUHN F. et al.].*

La théorie de ce mécanisme VSS est moins connue que celle du VLS (Figure IV-2). C'est un mécanisme anisotrope catalysé par un métal. Les quatre phases sont : a) La distribution du précurseur sur le substrat ; b) La décomposition du précurseur ; c) La diffusion dans ou sur le catalyseur ; d) L'incorporation des atomes ajoutés dans la croissance du nanofil. L'avantage du VSS par rapport au VLS est l'utilisation des températures moins haute, donc l'utilisation de précurseurs moins stables [MOHAMMAD S.N. et al.].

IV.2. Par utilisation de catalyseurs moléculaires : métallocènes

Il est possible d'utiliser des catalyseurs moléculaires apportés par le gaz vecteur dans la chambre de réaction. Dans ce travail de thèse, nous avons utilisé des métallocènes.

Un métallocène est composé d'un métal de transition et de deux ligands cyclopentadiényl sur des plans parallèles avec des longueurs et des forces de liaison égales. Selon la définition [IUPAC] ils sont coordonnés dans une structure sandwich. Les termes sandwich moléculaire ou structure sandwich, proposés par Wilkinson [WILKINSON G. et al.] en 1952, ainsi que Dunitz et Orgel [DUNITZ J.D. et al.] ont été acceptés presque immédiatement [PAUSON P.L. et al.][EILAND P. et al.]. Le premier métallocène découvert était le ferrocène. Il a été accidentellement découvert par Sam Miller en essayant de former des amines à l'aide d'un catalyseur à base de fer à la fin des années 1940. Les résultats sur l'obtention de ce composé orange ont été publiés seulement en 1951 [Werner H et al.]. Séparément, il a été découvert par Kealy et Pauson en 1951 quand ils ont tenté de synthétiser le fulvalène. En 1952, Woodward a suggéré le nom de ferrocène pour le composé [Fe $(C_5H_5)_2$] [LASZLO P. et al.]. Peu de temps après, en 1953, le Nickelocene a été préparé par Fischer [FISCHER E. O. et al.]. Les deux structures sont visibles dans la Figure IV-3 ci-dessous.

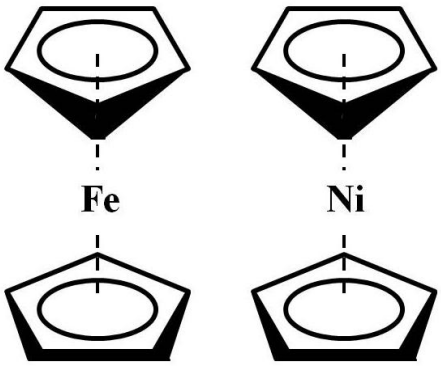


Figure IV-3. *Structure de ferrocène et nickelocène*

En chimie de polymérisation, c'est le titanocène et le zirconocène qui sont utilisés. Ce sont des catalyseurs permettant de produire avec 1 gramme de complexe, 1 tonne de polymères en une heure [SPITZ R et al.].
Dans la littérature, nous trouvons également de nombreux articles utilisant les metallocenes comme catalyseurs dans la synthèse de CNT.

Le ferrocène

Un des catalyseurs moléculaires utilisés dans notre étude est le ferrocène. C'est un composé organométallique de formule chimique $Fe(C_5H_5)_2$, appartenant à la famille des métallocènes. Il est composé d'un atome central de fer, Fe, sur lequel sont rattachés deux cycles pentadiènyl.
Propriétés du ferrocène :

- Aspect : poudre orange ;
- Point de sublimation : 100° C ;
- Point de fusion : 172 - 174° C ;
- Point d'ébullition : 249° C ;
- Décomposition thermique : > 400° C ;
- Solubilité : Insoluble dans l'eau ; Soluble dans benzène, méthanol, kérosène, diesel...

Le nickelocène

Le deuxième catalyseur moléculaire utilisé dans cette étude, est un composé organonickel de formule $Ni(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2$, connu sous le nom de bis(cyclopentadiényl)nickel ou $NiCp_2$. Comme le ferrocène, il satisfait à beaucoup des critères pour être un précurseur idéal en MOCVD. Il est volatil, pas cher et il est facile à purifier. C'est un matériau stable de point de vue thermodynamique et cinétique dans des atmosphères inertes jusqu'à 300°C. Dans des atmosphères réductrices (sous H_2) il peut former du nickel et les ligands cyclopentadienyl forment du cyclopentadiene C_5H_6, du cyclopentene C_5H_8 ou du cyclopentane C_5H_{10}. En l'absence d'hydrogène, les températures de déposition sont élevées (550°C) [PARK J.H. et al.]. Différentes études ont montré que dans le cas du nickelocène comme précurseur, comme dans les cas des autres métallocènes, il se produit des incorporations de carbone dans la couche déposée [Kang J.K. et al.].

Propriétés du nickelocène :

- Aspect : solide vert brillant ;
- Point de sublimation : 100° C ;

- Point de fusion : 171 - 173° C ;
- Solubilité : Insoluble dans l'eau.

Avantages des métallocènes

Le choix du catalyseur moléculaire est très important. Il est important de considérer leur température de sublimation, leurs températures de décomposition, le mode de fragmentation, mais aussi les caractéristiques cinétiques et leur réactivité.
Les metallocenes se subliment dans une large gamme de températures (100 – 300 °C). La température de sublimation pour le ferrocène est 150°C pour la synthèse de CNT [MUELLER C et al.]. La concentration du métallocène dans la phase gazeuse peut être contrôlée par la température des récipients de sublimation (bulleurs) traversés par le gaz porteur avant l'entrée dans la chambre de réaction. Des températures plus hautes entrainent plus des métallocène dans la phase gazeuse.
Lors des synthèses MOCVD, la température de décomposition doit être compatible avec la température de décomposition du précurseur organométallique. Dans notre étude, nous avons étudié plus précisément les dégradations du précurseur de Ti (Isopropoxyde de Titane, TIP) et du catalyseur ferrocène.

Le ferrocène est utilisé pour la synthèse de CNT (Carbon NanoTubes).
Le ferrocène est généralement utilisé comme catalyseur et comme source partielle de Carbone pour la synthèse de CNT (à haute température >800°C). Leur diamètre et le nombre des coquilles de carbone change en fonction de la concentration de métallocène. Ils sont également utilisés pour la réalisation de nanotubes de carbone remplis de métal pur (Fe, Ni ou Co) ou mélange de métaux par utilisation de plusieurs métallocènes en même temps (Fe-Co et Fe-Ni) [MO Y. et al.].

IV.3. Par couplage de catalyseurs ferromagnétiques (Fe Co Ni) / chauffage par induction

Ce mode de catalyse est une originalité de ce travail de thèse.
Nous utilisons un système MOCVD entièrement fait maison et possédant un système de chauffage des substrats (sur suscepteur) par induction magnétique. Dans ce réacteur, nous utilisons également des catalyseurs métalliques et moléculaires à base de fer, de cobalt et de nickel. Ces métaux sont ferromagnétiques.
Ainsi, lors des croissances en réacteur MOCVD, nous bénéficions d'une double catalyse métallique et thermique localisée.

Chauffage par induction

Le chauffage par induction est une méthode électromagnetothermique qui permet de chauffer un matériau sans contact direct. A la base de ce type de chauffage, les deux principes physiques : l'induction électromagnétique et l'effet joule.
Les caractéristiques essentielles du chauffage par induction sont :

- la création de la chaleur au sein même du matériau à chauffer ;
- la faible inertie thermique (souplesse) par rapport au chauffage avec un four électrique classique par exemple ;
- la densité de puissance élevée (rapidité de chauffe) [WANSER et al.].

L'induction électromagnétique : Un champ magnétique alternatif, variable est créé par un inducteur (Figure IV-5). D'après la loi de Fraday-Lenz, tout conducteur d'électricité, s'il se trouve dans un champ magnétique variable, est le siège de forces électromotrices d'induction, donc de courants électriques induits dans le matériau. A la circulation de ces courants induits (courants de Foucault) s'oppose la résistivité du matériau. Ainsi une partie de l'énergie sera dissipée sous forme de chaleur (effet Joule) dans la substance même où ils ont pris naissance [DEVELEY G. et al.].
La puissance dissipée au sein du matériau est donnée par la formule :

$$P = RI^2 \quad (W)$$

La profondeur de pénétration suit l'expression :

$$\delta = \sqrt{\frac{\rho}{\pi \mu f}}$$

Avec :
δ = profondeur de pénétration [m]
ρ = résistivité [Ω.m]
μ = perméabilité magnétique [$H.m^{-1}$] avec $\mu = \mu_0 \mu_r$ et H = hauteur du cylindre

Il est important de remarquer que cette expression de la profondeur de pénétration dépend des caractéristiques électriques (résistivité) et des caractéristiques magnétiques du corps à chauffer. Suivant la nature magnétique du matériau, le chauffage sera plus ou moins à la surface [DELEVEY G]. Plus le métal sera résistif, plus il y aura des pertes par effet joule et par conséquent, le métal chauffera d'avantage.

Dans le cas du chauffage d'un matériau par solénoïde, pour calculer la puissance dissipée par le matériau chauffé, il faut tenir compte des paramètres magnétiques du matériau et de l'installation.
La puissance dissipée (effet joule) dans le matériau est donnée par l'expression :

$$P_J = \pi \, d \, h \, H^2 \, (\pi \, \rho \, \mu_0 \, \mu_r \, f)^{(1/3)} \, CF$$

Avec :
H : intensité du flux magnétique
H la hauteur du cylindre
d diamètre du cylindre
ρ résistivité électrique du matériau
μ_0 perméabilité du vide
μ_r perméabilité du matériau
f fréquence du champ magnétique
C acteur de couplage applicateur magnétique
F facteur de transmission de puissance

Un autre paramètre important est la forme du solénoïde. Un courant alternatif i parcourant un solénoïde de longueur L ayant N spires donne un champ magnétique (Figure IV-4) :

$$b_0 = \mu_0 \frac{N}{L} i$$

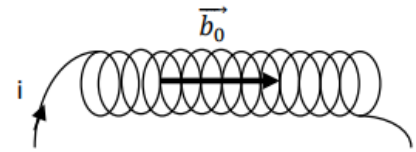


Figure IV-4. *Schéma inducteur [WANSER et al.]*

L'avantage de l'inducteur en forme de solénoïde vient du fait que le champ magnétique est créé par chaque spire et le champ total est une somme des tous ces champs, faisant l'induction électromagnétique de l'intérieure de la spire très intense. L'inducteur est toujours en cuivre et a un profil creux pour être refroidi à l'eau, de l'intérieur.

Chauffage par induction et matériaux ferromagnétiques. « Points chaud »

Les matériaux magnétiques sont les métaux les plus faciles à chauffer du fait du chauffage par hystérésis magnétique qui vient s'ajouter au chauffage par effet joule que nous venons de décrire.

En effet, dans les matériaux résistant naturellement au champ magnétique alternatif de l'inducteur, il se passe un phénomène comparable à l'effet joule en électricité. Par analogie avec l'électricité, la « perméabilité magnétique μ_r » désigne la résistivité magnétique du matériau. Plus celle-ci sera élevée, plus les pertes par hystérésis augmenteront.

De ce fait, dans la famille des matériaux magnétiques, les matériaux les plus faciles à chauffer par induction seront les ferromagnétiques ($\mu_r >> 1$).

Il y a deux types des matériaux ferromagnétiques : les ferromagnétiques durs, et les ferromagnétiques doux.

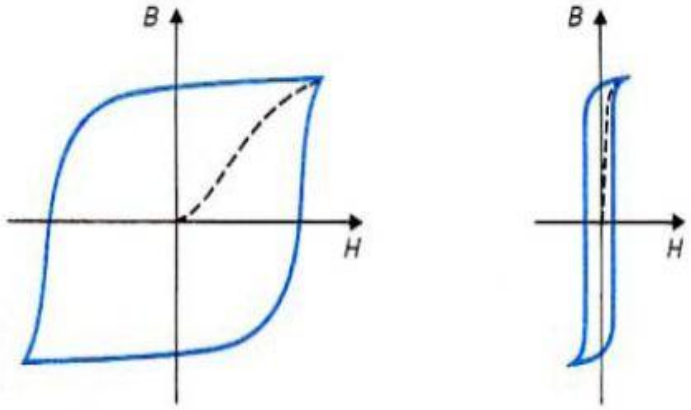


Figure IV-5 *Cycle d'hystérésis des ferromagnétiques* ***gauche*** *: durs ;* ***droite :*** *doux [LEPRINCE-RINGUET F.].*

Le ferromagnétique dur se caractérise par leur perméabilité magnétique qui est plus faible, et leur cycle d'hystérésis très large (Figure IV-5).

Le ferromagnétique doux possède la perméabilité magnétique la plus élevée parmi les ferromagnétiques, et le cycle d'hystérésis est étroit.

La puissance dissipée par hystérésis magnétiques sont proportionnelles au cycle et données par l'expression :

$$P_H = 4B_S H_C f V$$

Avec :
B_s le champ induction
H_c le champ coercitif
f la fréquence du champ
V le volume

Ainsi, le chauffage par induction de matériaux ferromagnétiques repose les deux phénomènes : les pertes par effet joule et le chauffage par hystérésis. L'expression de la puissance dissipée totale est donnée par l'expression :

$$P_T : P_J + P_H$$

Ces métaux ferromagnétiques sont les mieux adaptés au chauffage par induction. Ces éléments correspondent dans le tableau périodique des éléments au Fer (Fe), Cobalt (Co), Nickel (Ni) et ce sont des matériaux que nous utilisons pendant cette thèse comme catalyseurs métalliques ou dans les catalyseurs moléculaires.

Afin d'avoir une meilleure idée de ces trois matériaux, nous allons présenter leurs propriétés magnétiques dans le tableau (Tableau IV-1) suivant.

Matériaux	μ_{max}	**Tc (K)**	**ρ (10^{-8}Ωm)**	**B_S (T)**	**H_C (Am^{-1})**
Fer	180 000	1 043	10	2,15	144
Cobalt	250	1 404	6,24	1,79	1 600
Nickel	1 000	631	6,84	0,675	800

Tableau IV-1 *Caractéristiques magnétiques des matériaux ferromagnétiques*.

Les résultats des travaux précédents [MAXO P.] laisse interpréter que ça serait le cobalt qui chauffe le plus par induction.

Ainsi dans le réacteur MOCVD-Nanoform, des « points chaud » localisés sur les sites de regroupement des atomes de métal issus du catalyseur moléculaire (métallocènes) ou sur les dépôts de catalyseurs métalliques (Fe, Ni).

Influence sur la trajectoire, l'agrégation

Le champ magnétique peut influencer la formation de nanostructures.
Nous avons étudié, dans les conditions expérimentales de formation de nanostructures de notre système MOCVD-Nanoform, les différentes influences apportées par ce type de chauffage en présence de catalyseurs ferromagnétiques moléculaires (métallocènes) et solides (plots, bandes, couches minces).

En ce qui concerne la trajectoire des particules de fer (ferrocène supposé décomposé en phase gazeuse), elle est très faiblement perturbée.
En ce qui concerne l'agrégation des particules pour la formation des nanostructures, le champ magnétique est suffisant pour induire des forces orientant les particules magnétiques [EL

ALLAM K.]. Les interactions entre moments magnétiques sont renforcées et influencent l'attraction des atomes de fer ente eux.

Température de Curie

Nous venons de voir que les matériaux ferromagnétiques sont plus simples à chauffer par induction car, à l'effet Joule, s'ajoute l'hystérésis magnétique. Mais cela est vrai uniquement si le matériau ferromagnétique est chauffé en dessous de sa température Curie. Car le ferromagnétisme disparaît à la température de Curie. Les oscillations thermiques surmontent l'orientation due à l'interaction d'échange. Cela va entraîner un groupement aléatoire des particules atomiques. Lorsqu'un matériau ferromagnétique est placé dans un champ électromagnétique, les pertes d'hystérésis dans le matériau provoquent une augmentation de la température, atteignant finalement sa température Curie. A ce point, le réseau cristallin de matériau subit un changement dimensionnel, provoquant une perte réversible de dipôles magnétiques. Une fois que les dipôles magnétiques sont perdus, les propriétés ferromagnétiques cessent [MARVIN A. et al.] [HOUZET J. et al.].

Chapitre V : Techniques des caractérisations

Dans les travaux de recherche sur les matériaux et nanomatériaux, de nombreuses techniques de caractérisation sont utilisées. Toutes ces techniques aident les chercheurs à comprendre les propriétés des matériaux, à observer le lien entre les propriétés et les paramètres de fabrication et permettent d'ouvrir des voies de recherche vers des applications nouvelles et variées.

Nous présentons dans ce chapitre les techniques utilisées pendant ces travaux de thèse. Elles permettent la détermination de différents paramètres structuraux et physico-chimiques :

- la morphologie (dimension, forme).
- la structure (cristalline, amorphe...) ;
- la composition chimique (éléments, groupements fonctionnels) .
- les propriétés de surface (charge, surface spécifique...) ;

V.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

V.1.1. Principe générale

La microscopie électronique à balayage MEB (ou « Scanning Electron Microscopy » ; SEM) est une technique puissante d'observation de la topographie des surfaces. Elle permet d'observer la topographie de la surface avec une vision de relief. La résolution latérale est de l'ordre 3 à 10 nm et le grandissement de 10000 à 40000. Il fonctionne dans un vide ordinaire (10^{-5} à 10^{-6} mbar); les échantillons peuvent être massifs, de dimension de quelques microns (particules) à une dizaine de cm de diamètre, voire plus (prélèvements industriels). Les exigences par rapport aux échantillons ne sont pas compliquées : ils doivent supporter le vide sans le polluer et être conducteurs.

L'image MEB est une image reconstituée : une sonde, le faisceau d'électrons, balaye la surface de l'échantillon, un détecteur récupère de manière synchrone un signal induit par cette sonde pour en former une image, cartographie de l'intensité de ce signal. Une source d'électrons est focalisé sur un diaphragme. Une deuxième lentille refocalise ce faisceau sur l'échantillon dans une zone précise. Les bobines de déflexion déplacent le faisceau et donc permet de balayer la surface de à analyser de l'échantillon.

Le détecteur de base du MEB récupère un mélange en proportion variable d'électrons secondaires et d'électrons rétrodiffusés, proportion dépendant de l'énergie primaire, de la distance échantillon-objectif, de l'angle d'incidence du faisceau primaire, du matériau observé. D'autres détecteurs permettent de discriminer les électrons secondaires des électrons rétrodiffusés (Figure V-1).

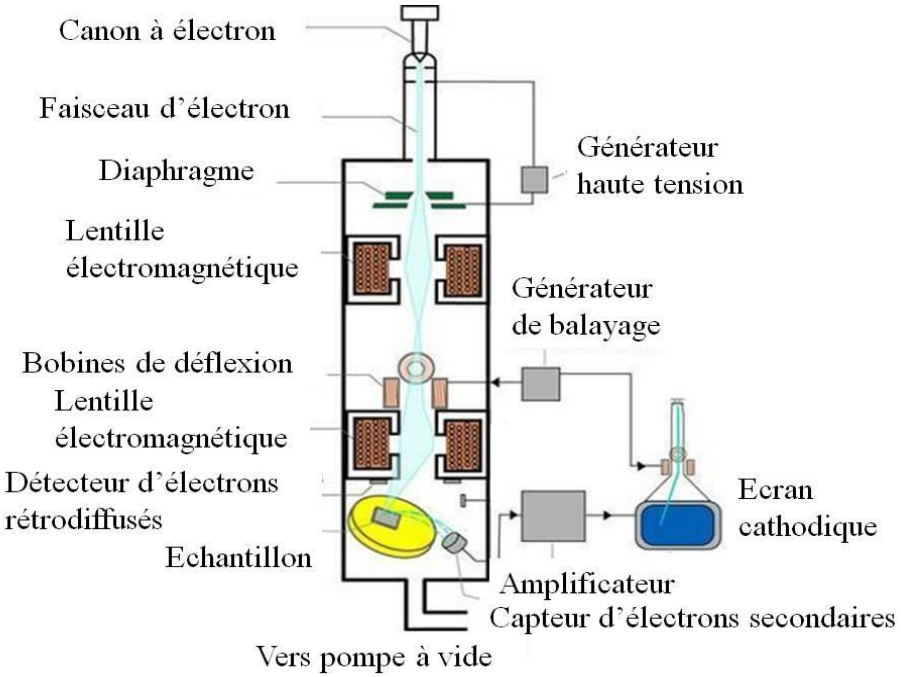


Figure V-1. *Schéma du microscope électronique à balayage [LAZAR A.M. et al.].*

Pour les images de routine, les électrons secondaires forment l'image de la surface. Ce sont des électrons à faible énergie (< 50 eV) formés par diffusion inélastique. Ils sont collectés simplement du a leur faible énergie. Ceci est réalisé en plaçant une grille positivement polarisée sur le devant du détecteur SE, qui est positionné sur un côté de l'échantillon. La grille détecte les électrons arrivant. C'est le cas du détecteur Everhart-Thornley qui est le plus couramment utilisé. L'influence majeure sur le signal des électrons secondaires est la topographie de l'échantillon. Les électrons secondaires fournissent des détails sur les bords des échantillons. Les bords (et souvent les pièces pointues) sont plus lumineux que le reste de l'image car ils produisent plus d'électrons. Le Tableau V-1 résume les principales interactions électron-matière.

Type de collision	**Effets**	**Applications**
Elastique	Electrons rétrodiffusés	Contraste atomique Effets de diffraction
Inélastique	Electrons Auger	Analyse de surface
	Effets radiatifs	Cathodoluminescence
	Emission d'électrons secondaires	Topographie
	Electrons transmis	Etat cristallin - Composition
	Electrons absorbés	Topographie - Composition

Tableau V-1. *Classification des différents évènements intervenant dans le MEB*

V.1.2. Dans cette étude

Au laboratoire nous avons utilisé le JEOL 6400F SEM qui fonctionne à 20kV, présenté sur la Figure V-2.



Figure V-2. *JEOL 6400F SEM. [LAZAR AM. et al.].*

Avant l'observation au MEB, les échantillons ont été métallisés : une couche fine de chrome a été déposée sur l'échantillon par évaporation par bombardement d'électrons. Pour observer la surface du dépôt, l'échantillon est observé par-dessus. Le port-échantillon est incliné pour avoir des détails sur les nanostructures de TiO_2 au dessus de la couche de colonnes de TiO_2. Pour mesurer l'épaisseur de la couche, la hauteur des nanostructures, pour savoir d'où les nanostructures partent ; les échantillons ont été clivés et nous avons regardé au MEB leurs tranches.

V.2. Microscopie électronique à transmission (MET) et Microscopie électronique à balayage par transmission (MEBT)

V.2.1. Principe générale

Le MET est une technique de microscopie où un faisceau d'électrons est transmis et pénètre un échantillon très mince (< 100 nm) ou une suspension de particules déposées sur une grille de cuivre de 3 mm diamètre, recouverte d'un film mince de carbone amorphe. Certains électrons sont retenus par la matière, d'autres passent à coté et atteignent le détecteur : l'image MET est ainsi formée. Le MET est capable d'obtenir des images a des résolutions plus hautes que les microscopes traditionnels, ceci grâce aux longueurs d'ondes plus petites de Broglie. Cette technique peut atteindre un grossissement de x5000000 et une résolution jusqu'à 0,08 nm [Williams D.B et al.].
Le principe du MET a été démontré par Max Knoll et Ernst Ruska en 1931 et dans leur groupe, ils ont développé le premier appareil en 1933. Ruska a reçu le Prix Nobel en 1986 en physique pour le développement de la microscopie électronique à transmission.

Modes d'imageries

Il y a plusieurs modes d'imageries : le mode champ clair et champ sombre et le mode diffraction. Les images en champ claire sont faites avec l'écran de détection placé dans le plan image. Un diaphragme d'objectif est mis dans le plan focal pour recevoir juste le faisceau transmis en ligne droite. L'image sera formée par les électrons non diffractés. Les zones les plus sombres sont celles qui diffractent le faisceau fortement.

Pour imager dans le champ sombre, le diaphragme est mis dans le plan focal. Ces électrons diffractés forment cette image. Les zones sombres sont celles qui diffractent à des angles différents.

Pour le mode diffraction, le diaphragme sera plutôt dans le plan focal et l'image enregistrée est l'image de diffraction des électrons par la structure. Pour des échantillons fins et monocristallins, le résultat sera une image des points. Dans le cas de matériaux polycristallins et épais, l'image est constituée de cercles concentriques [REIMER L et al.].

Microscope électronique à balayage par transmission (MEBT) ou STEM (*Scanning Transmission Electron Microscopy)*
Le STEM est un détecteur dont le principe de fonctionnement mélange des aspects du microscope électronique à balayage et du microscope électronique en transmission. Un faisceau d'électrons traverse un échantillon et un système de lentilles magnétiques permet à ce faisceau de balayer la surface de l'échantillon [NELLIST PD et al.].

Spectroscopie dans le STEM
Electron Energy Loss Spectroscopy (EELS)
Cette technique est utilisée pour déterminer la structure atomique et les propriétés chimiques d'un spécimen, y compris : le type et la quantité d'atomes présents, et les interactions collectives des atomes avec leurs voisins. Pendant le passage de faisceau au travers de l'échantillon, quelques électrons perdent de l'énergie à cause des interactions non élastiques. Ces pertes d'énergie sont mesurées par un spectromètre d'électron [HOFER F et al.]. Les spectres obtenus sont comparés avec la littérature.

Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy (EDX/ EDS) dans le STEM
Un faisceau d'électrons ionise un échantillon et un spectromètre de rayons X détecte les rayons X spécifiques qui sont émis par chaque atome de l'échantillon. Dans le STEM, l'EDX est utilisé pour l'analyse compositionnelle et pour la cartographie chimique [FRIEL JJ et al.].

V.2.2. Dans cette étude

Les analyses MET ont été réalisées sur un JEOL JEM-2100F qui opère à 200 kV. Les échantillons ont été grattés avec un scalpel et une grille de cuivre avec le film de carbone est passée au dessus de l'échantillon gratté. Des petits morceaux de l'échantillon gratté se collent au film de carbone et ce sont ces morceaux qui sont analysés au MET.
Nous avons analysé la cristallinité des colonnes de TiO_2 par tous les modes d'imageries présentées dessus.
Pour avoir des détails sur les différents matériaux présents dans les nanostructures de TiO_2 le STEM avec les techniques de spectroscopie (EELS- Gatan GIF Tridiem et EDS - Bruker XFlash Detector 5030 spectrometer) ont été employées.

V.3. Diffraction de rayon X (DRX)

V.3.1. Principe générale

La diffraction de rayon X est une technique qui donne des informations sur l'organisation de la matière. Le rayon X est une onde électromagnétique et les photons X réagissent avec le nuage électronique des atomes. Ils interagissent avec l'échantillon en étant diffusés par chacun atome de l'échantillon. Les interférences qui apparaissent entre les faisceaux diffusés sont constructives si les atomes sont ordonnés (dans un cristal) et donnent le phénomène de diffraction. Donc, pour certains angles de déviation 2θ du faisceau, nous allons observer des pics sur le diffractogramme (résultat graphique de la DRX). Ces angles de diffraction sont caractéristiques de l'organisation cristalline des atomes. La ligne de fond du signal apparait dans les cas ou nous n'observons pas les rayons X.

Si l'on calcule les directions dans lesquelles on a du signal, on s'aperçoit que l'on obtient une loi très simple :

$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

où n est ordre de diffraction (nombre entier) ; λ est longueur d'onde des rayons X ; d est la distance inter réticulaire (distance entre deux plans cristallographiques) et θ est le demi-angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur) (Figure V-3 gauche).

.

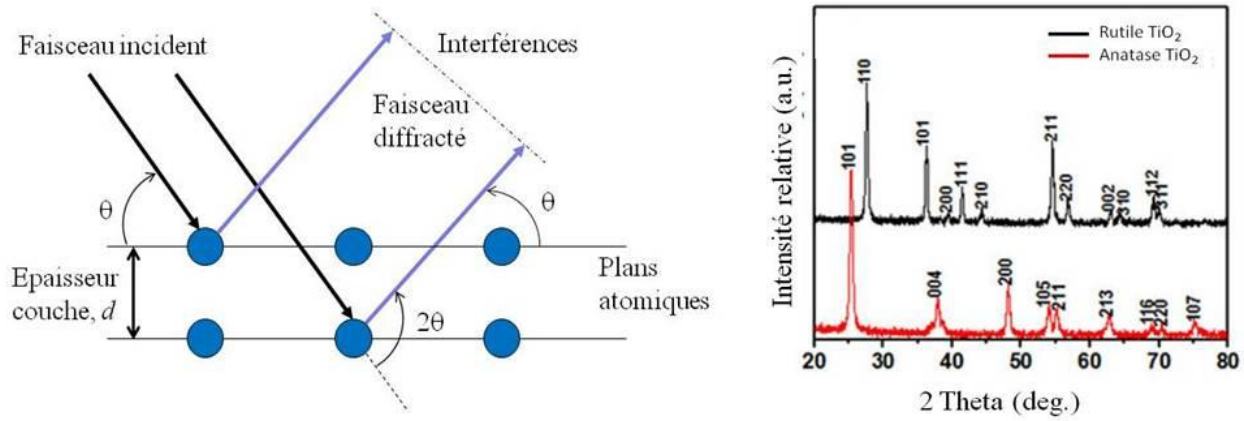


***Figure V-3. gauche** : Le principe de Bragg avec le déphasage qui apparaît ; **droite :** un diffractogramme I=f(Teta) de TiO_2 Rutile et Anatase.*

Chaque structure cristalline produit un diffractogramme unique caractéristique de la nature et de la position de ses atomes (Figure V-3 droite). Ainsi par comparaison avec des fiches (intensité et positions des pics) de structures dans des bases de données cristallographiques, il est possible d'identifier les phases cristallines d'un matériau sous certaine conditions (matériaux cristallins, tailles des phases pas trop petites, proportions non négligeable…).

Il est possible de faire varier la profondeur d'analyse (entre quelques nanomètres et quelques micromètres) en changeant l'angle d'incidence du faisceau X sur la surface d'échantillon à analyser. L'indice de réfraction des solides et inferieur à l'unité dans la gamme de RX. C'est pour cela qu'une grande réflexion ou quasi-totale a lieu pour des angles d'incidence de quelques

dixièmes de degré. A de tels angles, une onde évanescente se déplace parallèlement à la surface et la profondeur de pénétration est faible [ANDREAZZA P. et al.].

V.3.2. Dans cette étude

Nous avons utilisé pour l'étude un appareillage DRX D8 Discover BRUKER. Il permet l'identification des différentes phases de TiO_2 et également la quantification de ces phases après traitement des données par un logiciel.

V.4. Spectrométrie photoélectronique X (XPS)

V.4.1. Principe générale

La technique de spectroscopie de photoélectrons X (XPS) consiste à analyser l'énergie des photoélectrons émis par les atomes à la surface d'un matériau quand celui-ci est soumis à un faisceau de rayon X monochromatique. L'énergie de ces photoélectrons est en effet liée à l'environnement chimique de l'électron et à l'état d'oxydation de l'atome. Donc, la technique XPS est une technique de spectroscopie qui identifie la composition, la formule empirique, l'état chimique et électronique des éléments existant dans l'échantillon.

Un faisceau des photons X va irradier l'échantillon (Figure V-4 gauche.). Ces photons provoquent l'ionisation des atomes en leur cédant toute leur énergie E_{photon}. Une partie de cette énergie arrache l'électron à l'atome (énergie de liaison). Le reste est transmis comme énergie cinétique. Parce que l'énergie d'un rayon X d'une longueur d'onde précise est connue et parce que les énergies cinétiques des électrons émis sont mesurées, l'énergie de liaison de chaque électron émis peut être déterminée par l'équation d'Ernest Rutherford (1914):

$$E_{liaison} = E_{photon} - (E_{cinétique} + \emptyset)$$

Où $E_{liaison}$ est l'énergie de liaison d'électron ; E_{photon} est l'énergie des photons de rayons X ; $E_{cinétique}$ est l'énergie cinétique mesuré par l'instrument et $\emptyset$ est une correction d'instrument [HUEFNER S et al.].

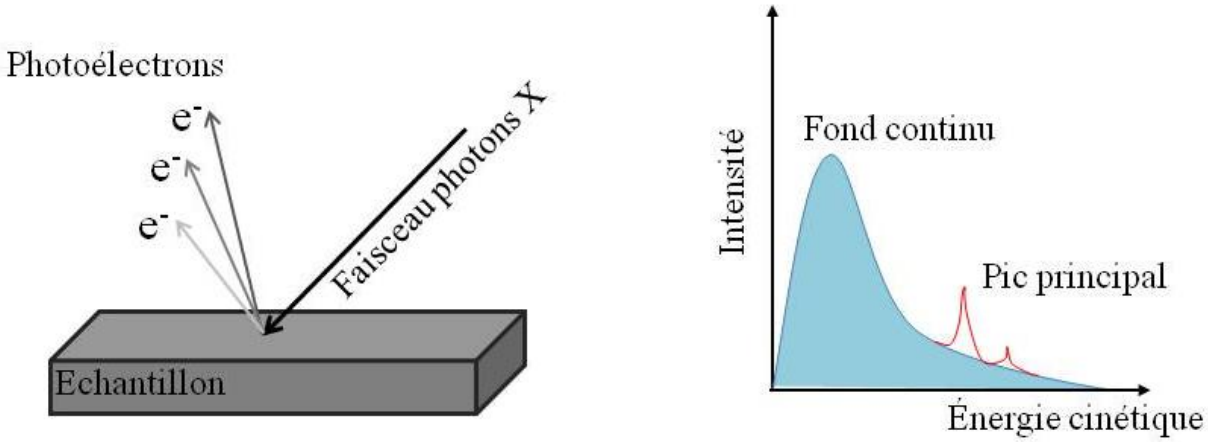


***Figure V-4. gauche** : Les photoélectrons sont émis avec des énergies cinétiques différentes ; **droite** : Pics principale et fond continu d'un spectre XPS.*

Chaque élément produit des pics XPS caractéristiques pour des énergies caractéristiques (I=f(eV) spectre XPS) [PETITO SC et al.]. Ces pics correspondent à la configuration d'électrons (1s, 2s, 2p, 3s, etc.) dans chaque atome. Le spectre XPS permet non seulement d'identifier les atomes présents, mais aussi de donner des informations sur leur environnement au sein du matériau.

On peut schématiquement classer les photoélectrons en deux catégories :

- photoélectron (I) émis par l'atome A avec l'énergie cinétique E0 et atteignant la surface du solide avec cette même énergie ;
- photoélectron (II) émis par l'atome A avec l'énergie cinétique E0 et atteignant la surface du solide avec une énergie inférieure parce qu'il a interagi avec d'autres atomes en provoquant par exemple l'émission d'électrons secondaires.

Les photoélectrons de type II et principalement les électrons secondaires contribuent au fond continu du spectre tandis que les photoélectrons de type I sont à l'origine des pics spécifiques à la spectroscopie XPS (Figure V-4 droite)

Pour déterminer la composition chimique de la surface (ou plus exactement de la couche superficielle analysée), il est indispensable par un traitement informatique de soustraire le fond continu pour ne conserver que les pics photo électroniques. L'aire d'un pic est proportionnelle à l'abondance de l'élément chimique considéré.

V.4.2. Dans cette étude

La technique XPS est utilisée pour déterminer la composition élémentaire de la surface (0 -10 nm) et les éléments qui contaminent la surface. Nous avons étudié par cette technique XPS, les couches de cobalt déposées sur verre dans le but de suivre l'oxydation du cobalt (avant de déposer le TiO_2) [HASSEL M et al.]. Il est possible de réaliser des profils de composition et de l'oxydation du cobalt.
L'appareil utilisé est le PHI 5000 VersaProbe Scanning ESCA Microprobe de ULVAC-PHI Inc.

V.5. Système de mesure de tension de surface

V.5.1. l'angle de mouillage

Le goniomètre mesure l'angle de contact entre une goutte d'un liquide et une surface, afin d'avoir des détails sur la mouillabilité de la surface.

Angle de contact	Mouillage	Forces	
		Solide/Liquide	Liquide/Liquide
$\theta = 0$	parfait (hydrophillique)	fortes	faibles
$0 < \theta < 90°$	haut (hydrophillique)	fortes faibles	fortes faibles
$90° < \theta < 130°$	bas (hydrophobique)	faibles	fortes
$130° < \theta < 180°$	aucun (superhydrophobique)	faibles	fortes

Tableau V-2. *Liaison entre l'angle de contact, le mouillage et les forces intramoléculaires solide/liquide, liquide/liquide.*

La forme de la goutte est déterminée l'équilibre entre les forces adhésives et cohésives [YUAN Y et al.]. Dans le Tableau V-2 les liaisons entre ces forces, l'angle de contact et le dégrée de mouillabilité est présenté.

L'étude de l'angle de mouillage renseigne sur la nature de la surface et comme cela est indiqué au chapitre IX.4. sur la nanostructuration de la surface.

V.5.2. Principe générale

La technique de mesure d'angle de contact la plus utilisée est une mesure directe de l'angle tangent au point de contact triphasé sur le profil d'une goutte. Bigelow et son équipe [BIGELOW W.C. et al.] ont mis en place un instrument simple et pratique, le "télescope-goniomètre", pour mesurer les angles de contact de différents liquides sur des surfaces. Plus tard, le premier goniomètre à angle de contact commercial, conçu par W.A. Zisman, a été fabriqué par la société d'instruments ramé-hart au début des années 1960.

L'équipement consistait en un support horizontal pour poser un échantillon solide ou liquide, une pipette micrométrique pour former une goutte de liquide, une source d'éclairage et un télescope équipé d'un oculaire. La mesure a été réalisée simplement par aligner la tangente du profil de la goutte au point de contact avec la surface et lisant l'angle à travers l'oculaire. Avec les années, des modifications ont été faites a ce système, une camera a été installe pour mieux mesurer l'angle de contact et une seringue motorisée à été installée pour mieux contrôler le taux du liquide. Le dépôt automatique de la goutte a été développé en 1991 et a permis l'obtention de résultats bien reproductibles [ŻENKIEWICZ M et al.].

Cette méthode optique directe est avantageuse en raison de sa simplicité et du fait que seulement de petites quantités de liquide (quelques microlitres) et de petits substrats en surface (quelques millimètres carrés) sont nécessaires. En revanche, il existe des risques qui concernent l'influence des impuretés en raison de la petite taille du liquide et du substrat. En ce qui concerne l'exactitude et la reproductibilité, la mesure repose sur la cohérence de l'opérateur dans l'attribution de la ligne tangente, ce qui peut entraîner une erreur significative et l'incohérence entre plusieurs utilisateurs.

IV.5.3. Dans cette étude

Pour mesurer le mouillage sur les échantillons de TiO_2 que nous préparons par MOCVD, nous avons utilisé le système DIGIDROP (DIGItizer of DROPlets) goniomètre présenté dans l'image ci-dessous (Figure V-5).

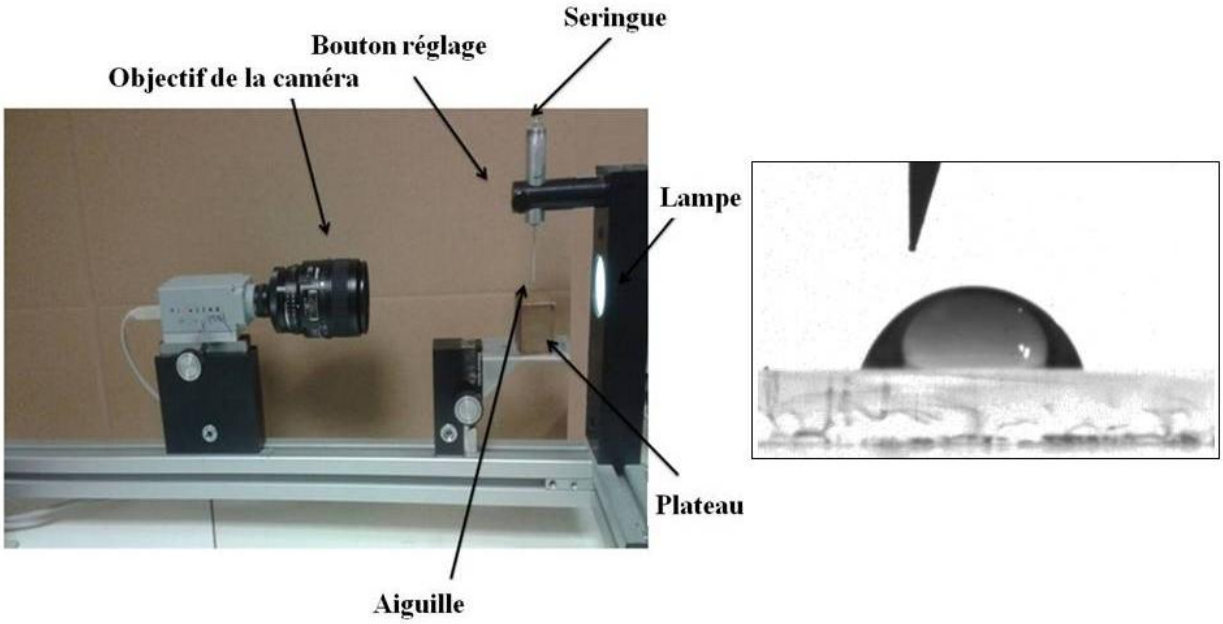


Figure V-5. gauche *DIGIDROP Goniomètre ;* ***droite*** *: Image prise par logiciel Capture OEM : goutte d'eau sur FF15-44*.

L'échantillon est posé sur le plateau. La seringue dépose une goutte de l'eau sur l'échantillon. La camera enregistre une image de la goutte sur le substrat et cette image est analysée avec le logiciel afférent, Capture OEM. Nous pouvons mesurer l'angle de contact entre la goutte et le substrat avec ce logiciel. Il est également possible de réaliser des mesures successives pour observer l'évolution de la goutte sur le substrat.

Objectifs de la thèse

Compte tenu des éléments bibliographiques et conceptuels précédents, un premier objectif de ce travail consiste en l'identification de la structure des nouvelles morphologies obtenues avec l'installation MOCVD-Nanoform et ses spécificités. Un travail d'identification des paramètres expérimentaux pertinents et d'optimisation des conditions de croissances doit être mené. Des protocoles expérimentaux précis devront être définis pour obtenir de surfaces nanostructurées reproductibles et évolutives en fonction de leurs applications potentielles. Des caractérisations (chimique, structurale, texturale) les plus abouties possibles devront être menées à la fois sur les nanostructures, sur les substrats et couches intermédiaires et sur l'évolution des catalyseurs utilisés (moléculaires et métalliques).

L'analyse bibliographique réalisée révèle l'absence de modèle satisfaisant qui permettrait de décrire la formation des nanostructures composites obtenues avec ce système MOCVD-Nanoform. Le second objectif consistera donc, à partir de protocoles expérimentaux judicieusement choisis et en utilisant les concepts présentés dans la littérature, à proposer des modèles de croissance des différentes nanostructures obtenues dans ce travail, à proposer des modes d'action des catalyseurs utilisés : catalyseurs moléculaires et catalyseurs métalliques. Ce travail devra également prouver et expliquer les modes d'action catalytiques du couplage catalyseur ferromagnétique / chauffage par induction.

Enfin, le dernier objectif de ce travail consistera d'une part, à présenter et développer de nouvelles applications de ces nanostructures de TiO_2 et d'autre part, à identifier le potentiel de ce dernier mode de catalyse (couplage catalyseur ferromagnétique / chauffage par induction).

PARTIE II : Travail expérimental, discussions et valorisation

Au sein de la thématique Nanoform, nous obtenons des couches minces et nanostructures de TiO_2 présentant des morphologies particulières par MOCVD. Ces structures sont jusqu'au présent peu ou pas rencontrées dans la littérature et leurs modes de formation restent inconnus.

Le travail expérimental consistera à identifier les paramètres expérimentaux pertinents, de manière à réaliser des nanostructures et à maîtriser parfaitement leur formation et variantes.

Ce travail expérimental, complété par les études bibliographiques, permettra de proposer des modèles de formation de ces nanostructures et de préciser les modes d'action des systèmes catalytiques employés.

Enfin, seront présentés les développements d'applications déjà réalisés ou envisageables de ces nanostructures ainsi que le potentiel de ce mode de chauffage couplé à des catalyseurs ferromagnétiques.

Chapitre VI : Conditions expérimentales de la croissance de TiO_2 par MOCVD

VI.1. Description du système MOCVD de l'équipe Nanoform

Dans l'équipe Nanoform, une installation MOCVD-Nanoform, entièrement conçue et réalisée au laboratoire, est utilisée. Elle a été complètement réhabilitée et optimisée au début de la thèse. Son schéma est présenté ci-dessous (Figure VI-1).

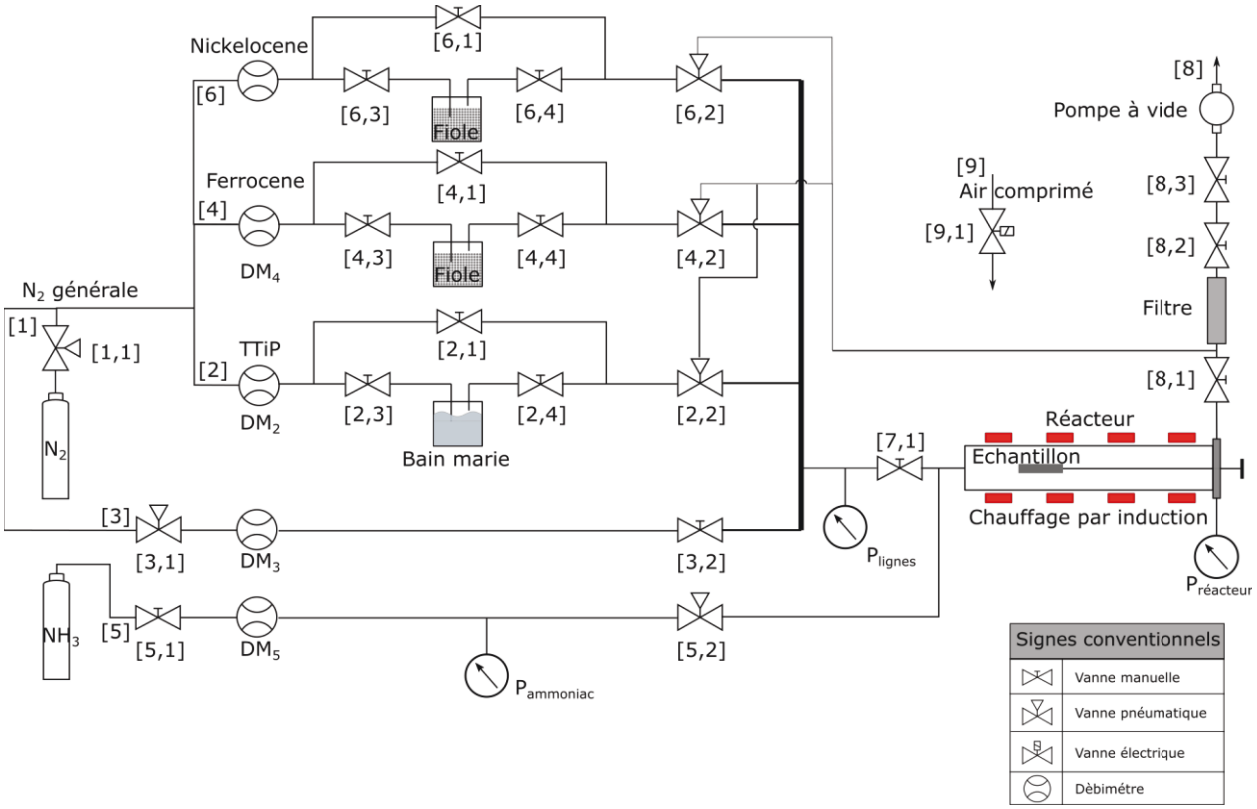


***Figure VI-1**. Schéma de l'installation MOCVD-Nanoform.*

Cette installation MOCVD-Nanoform est composée (de gauche à droite) : des sources de précurseur (ligne 2 : isopropoxide de titane, TIP) et catalyseurs (lignes 4 et 6 : ferrocène, nickelocène) entrainées par le gaz vecteur (ligne 1 : N_2), vers le réacteur contenant l'échantillon placé sur un suscepteur chauffé par induction et d'un système de pompage qui assure un vide primaire dans le réacteur. Le système comprend également une ligne de nitruration (ligne 5 : utilisant NH_3) pour former TiN_xO_{1-x}.

VI.1.1. Le précurseur

L'isopropoxide de titane

Le précurseur de titane utilisé dans le cadre de ce travail est l'isopropoxide de titane, TTIP ou TIP, ayant la formule chimique $Ti(OC_3H_7)_4$ (99.999% metals basis) de Sigma Aldrich. C'est un métal-organique vu que l'atome de titane n'est pas directement lié à un carbone. Mais il rentre

tout de même dans la catégorie de précurseurs de MOCVD. C'est le précurseur, à la fois, du titane mais aussi de l'oxygène, il peut donc être utilisé seul.
Etudier le processus de décomposition de ce précurseur dans le réacteur MOCVD est important pour la compréhension de la croissance de TiO_2. C'est l'objet du paragraphe suivant.

La décomposition d'isopropoxide de titane (TIP) en phase gazeuse

Lors d'un dépôt par MOCVD, le précurseur va se décomposer thermiquement à proximité du substrat chauffé en donnant des molécules ou des radicaux moléculaires selon la réaction :

$$Ti(OC_3H_7)_4 gaz \rightarrow TiO_2 solide + effluents\ gazeux$$

Ces molécules de TiO_2 se combinent pour former, dans ce cas, le dépôt de TiO_2 sur le substrat.

Dans la littérature, beaucoup d'études sur la décomposition du TIP en phase liquide ont été menées [SIDORENKO G.V. et al.], [PURDY A. P. et al.]. Les études en phase gazeuse sont beaucoup plus rares. La concentration des espèces est beaucoup plus faible et nécessite l'utilisation d'une méthode de détection hautement sensible. Les méthodes de détection les plus souvent utilisées sont la spectrométrie de masse à jet moléculaire et la spectrométrie infrarouge à transformée de Fourrier**,** [SIDORENKO G.V.et al.], [GLEIZES A.N. et al.].

Afin de pouvoir examiner des espèces intermédiaires de la décomposition du TIP en fonction de la température, Bhakta [BHAKTA R.K.] a utilisé une technique d'isolement en matrice. Malheureusement, peu de détails sur les conditions opératoires de Bhakta sont indiqués. Ces résultats sont reportés sur la Figure VI-2. [KONDO M.C.E.]

La thermolyse s'effectue entre 20°C et 400°C par pas de 20°C, ce qui permet d'observer assez finement l'apparition ou la disparition des différentes espèces.
Les résultats mettent en évidence que dès 100°C, le TIP subit des dégradations et disparait complètement à 390°C. La décomposition du TIP va avoir comme résultat principal la formation du dioxyde de titane (TiO_2), du propène (C_3H_6) et de l'eau (H_20).
En dessous de 330°C, apparaissent également l'isopropanol (HOC_3H_7) ainsi que de l'acétone (C_3H_6O) et de l'eau (H_2O) provenant de la décomposition de l'isopropanol.
Un composé issu de l'oxydation partiel du TIP est également mis en évidence : $OTi(OC_3H_7)_2$.
Au dessus de 330°C, les produits de décomposition du TIP sont le dioxyde de titane, le propène et de l'eau.

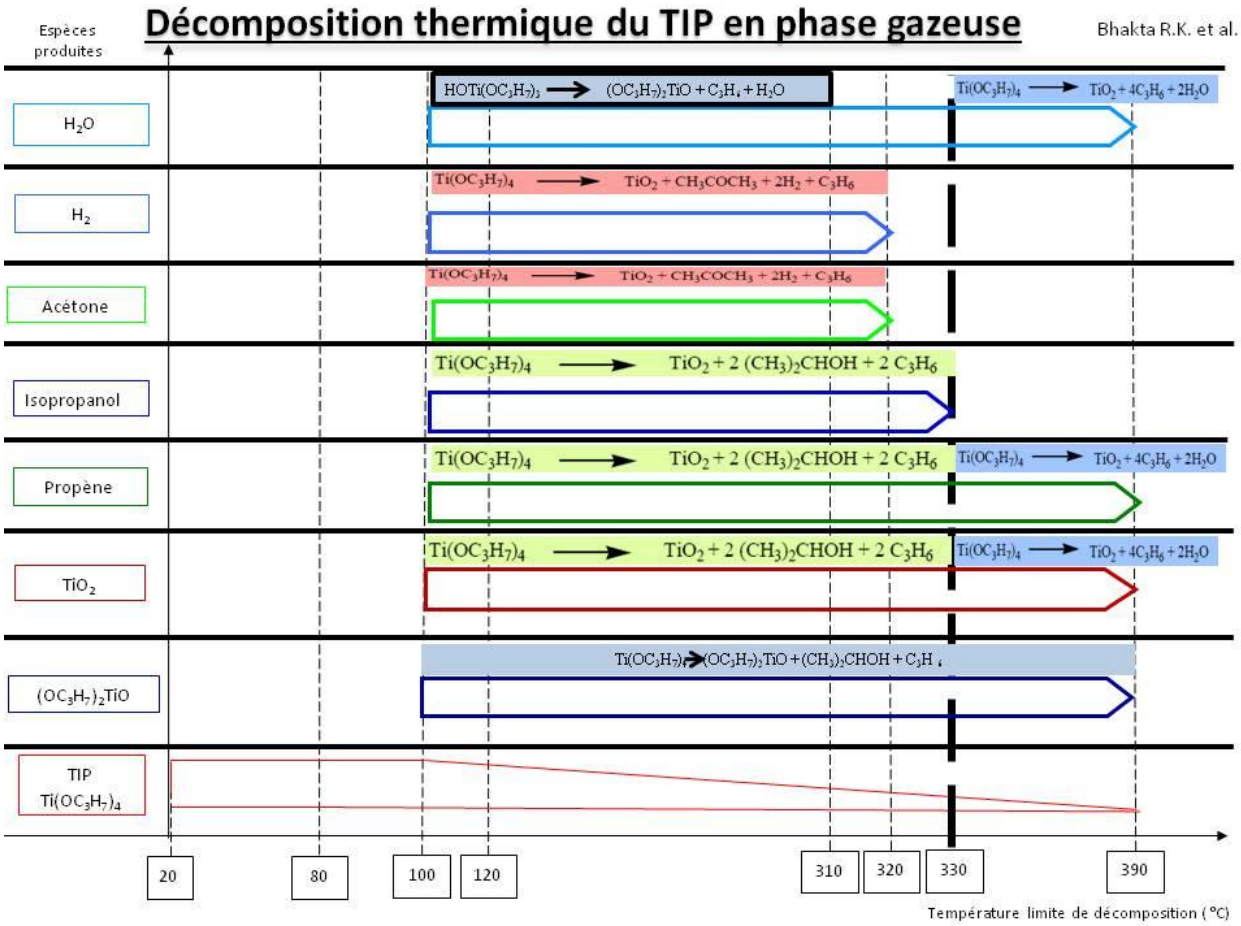


Figure VI-2. *Bilan de la décomposition thermique du TIP sous atmosphère d'argon reconstruit d'après les résultats donnés par Bhakta R. K. [KONDO M.C.E.]*

La décomposition d'isopropoxide de titane (TIP) sur une surface

Cho et son équipe [CHO S.I. et al.] ont étudié le mécanisme de décomposition de TIP et de la formation de TiO_2 sur une surface. Les produits de décomposition et les températures de décomposition sont semblables à ceux obtenues en phase vapeur. Le précurseur TIP n'est pas entièrement décomposé à 477°C. Les produits de réactions étant volatils, ils libèrent les sites d'adsorption de la surface.

Dans la littérature, les études cinétiques indiquent que la réaction de décomposition de TIP et la formation de TiO_2 sont dépendantes des conditions opératoires (température, pression, gaz vecteur). Dans les conditions opératoires du système MOCVD-Nanoform (P= 5,33 10^3 Pa, T=550°C, gaz vecteur N_2), l'ordre de la réaction est 1 [SIEFERING K.L. et al.] [GOKOGLU S.A. et al.] [SARANTOPOULOS C.].

La réaction de décomposition de TIP pour la formation de TiO_2 est la suivante :

$$\text{TIP surface} \rightarrow TiO_2 \text{ solide} + \text{effluents gazeux}$$

Comme la concentration en précurseur TIP dans le réacteur est élevée, on peut considérer qu'elle est identique en surface : [TIP] gaz = [TIP] surface

Dans le cas d'une cinétique d'ordre 1, la vitesse de réaction est donnée par :

$$V = - d [TIP] / dt = d [TiO_2] / dt = k [TIP]^1$$

Cette loi de vitesse peut être intégrée pour obtenir :

$$[TIP] = [TIP]_0 \exp(-kt)$$

Avec $[TIP]_0 = [TIP]$ à $t = 0$

Ou encore, avec $[TiO_2]$:

$$V = d [TiO_2] / dt = - d [TIP] / dt = - d ([TIP]_0 \exp(-kt)) / dt = k [TIP]_0 \exp(-kt)$$

D'ou :

$$d [TiO_2] = k [TIP]_0 \exp(-kt) dt$$

Par intégration on obtient :

$$[TiO_2] = [TIP]_0 (1-\exp(-kt))$$

Une zone linéaire sur une graphique $Ln [TiO_2] = f(t)$ vérifie l'ordre 1 de la réaction.

Le système MOCVD-Nanoform utilisé est un réacteur à paroi froide. Le suscepteur est chauffé par induction magnétique et la chaleur est diffusée au substrat déposé sur celui-ci. La proportion de nanoparticules de TiO_2 provenant de la décomposition en phase gazeuse de TIP est faible et négligeable. Ainsi, la croissance des nanostructures de TiO_2 sur le substrat est due uniquement à la décomposition des précurseurs au contact des zones chaudes.

VI.1.2. Les catalyseurs. Métallocènes

Les métallocènes utilisés dans cette étude sont : le ferrocène ($Fe(C_5H_5)_2$) (98%), Sigma Aldrich et le Nickelocène ($C_{10}H_{10}Ni$) (>98%), TCI- Europe.

Le ferrocène est généralement utilisé pour la synthèse des nanotubes de carbone [MOISALA A. et al.], [BARREIRO A. et al.], [NASIBULLIN A. G. et al.]. Des études récentes ont montré que l'utilisation du ferrocène comme catalyseur pour la croissance de couches minces de TiO_2 par MOCVD favorise l'obtention de structures colonnaires polycristallines [THUSSEAU A.]. Le rôle joué par le fer en tant que catalyseur dans la croissance de TiO_2 n'a pas encore été établi.
Pour comprendre le mode d'action du ferrocène, il serait intéressant de savoir sous quelle forme (molécule de ferrocène, atome de Fer^0, ion fer, intermédiaire de décomposition du ferrocène…) il intervient lors de son action sur la croissance de nanostructures de TiO_2. Pour cela, une étude de la décomposition thermique du ferrocène semble intéressante.

La décomposition thermique du ferrocène en phase gazeuse

Elihn et al. [ELIHN K. et al.] proposent des mécanismes de décomposition thermique du ferrocène en phase gazeuse. Il est stable jusqu'à 400°C, mais la température de sa décomposition dépend de l'atmosphère et la méthode employée pour le décomposer. Ainsi, en présence d'oxygène la température de décomposition du ferrocène est inférieure à 500°C. A des

températures plus hautes que 500°C la décomposition du ferrocène est la suivante [LEONHARDT A] :

$$Fe(C_5H_5)_2 \rightarrow Fe + H_2 + CH_4 + C_5H_6 + \ldots.$$

En effet, l'oxygène se comporte comme un catalyseur qui va couper les chaînes de molécules et favoriser une décomposition à plus basse température. Fischer [FISCHER E.O.] a montré que la température de décomposition du ferrocène dans un bloc de cuivre est estimée à 470°C. Johns et al. [JOHNS I.B. et al.] ont étudié la décomposition thermique du ferrocène par une méthode qui utilise le composé à l'état solide ou liquide. Cette étude a montré que le ferrocène était stable au-dessous 454°C et se décomposait à cette même température pour former le composé diferrocényle par perte d'hydrogène. Selon Nasibulin [NASIBULIN A. G.], sous atmosphère d'azote la décomposition thermique du ferrocène débute à 300°C et s'achève à 650°C. Les principaux produits libérés sont le CO_2 et l'H_2O. Ils ont observé que l'azote utilisé dans le réacteur contenait des impuretés d'oxygène. Sans oxygène ou par pyrolyse, la température de décomposition du ferrocène est supérieure à 500°C. La pyrolyse par jet moléculaire du ferrocène à une température du four supérieure à 800°C produit des radicaux cyclopentadiényles (C_5H_5 ou Cp.) [ZANDSTRA P.J] et al. Durston et al. [DURSTON P.J. et al.] révèlent une décomposition thermique du ferrocène se produisant à 1007°C avec formation de particules de fer (Fe) sans carbone. Dans leurs travaux Elihn et al. [ELIHN K.] ont montré qu'à 727°C et 1027°C, le ferrocène se décompose en produisant dans l'ordre les fragments : H, C, C-H, C-C, Fe-C et Fe.
La Figure suivante (Figure VI-3) est un bilan de ces études et représente les domaines d'existences de différents produits de réaction et précurseurs en fonction de la température.

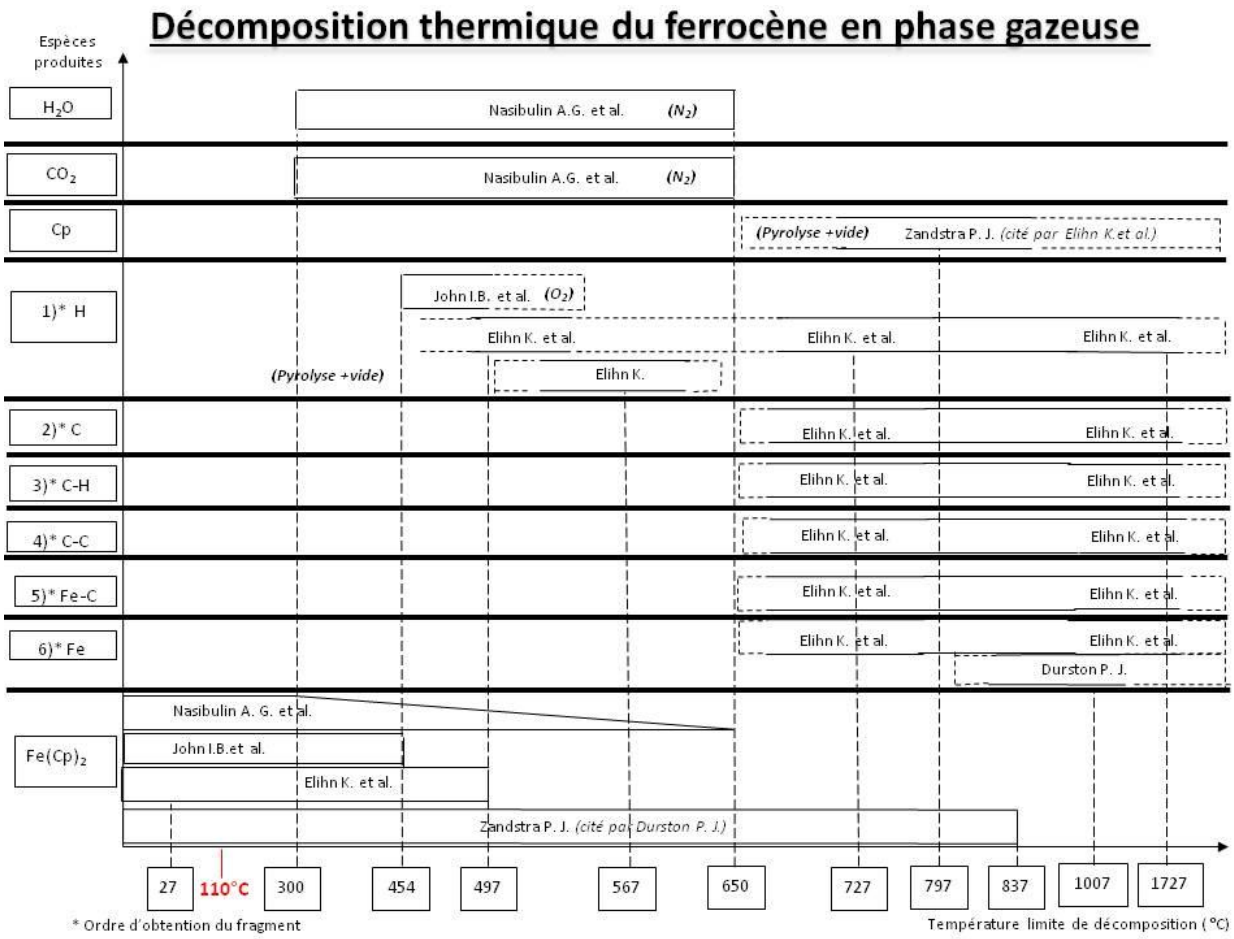


Figure VI-3. *Bilan de la décomposition thermique du ferrocène en phase gazeuse reconstruit d'après les auteurs indiqués [KONDO M.C.E.]*

Il apparaît clairement que la décomposition du ferrocène doit encore être étudiée. On notera que les conditions expérimentales (pression dans le réacteur, atmosphère, protocole de chauffe, palier isothermes, conditions expérimentales dans la chambre de l'analyseur…) ne sont pas toujours précisées dans les différentes études ce qui explique très probablement la grande variabilité des résultats des études.

Nous avons donc décidé de réaliser une étude de la décomposition de ferrocène en poudre dans des conditions opératoires connues.
Une étude thermogravimétrique (ATG) de quelques mg de la poudre du ferrocène a été réalisée (Figure VI-4). Elle a été réalisée sous atmosphère d'azote dans un premier temps, puis sous air dans un second temps en variant la température de 20°C à 900°C (5°C/min).
Quel que soit l'atmosphère, le ferrocène va se sublimer complètement entre 60°C et 140°C. Aucune décomposition du ferrocène avant sa sublimation totale n'est observable.

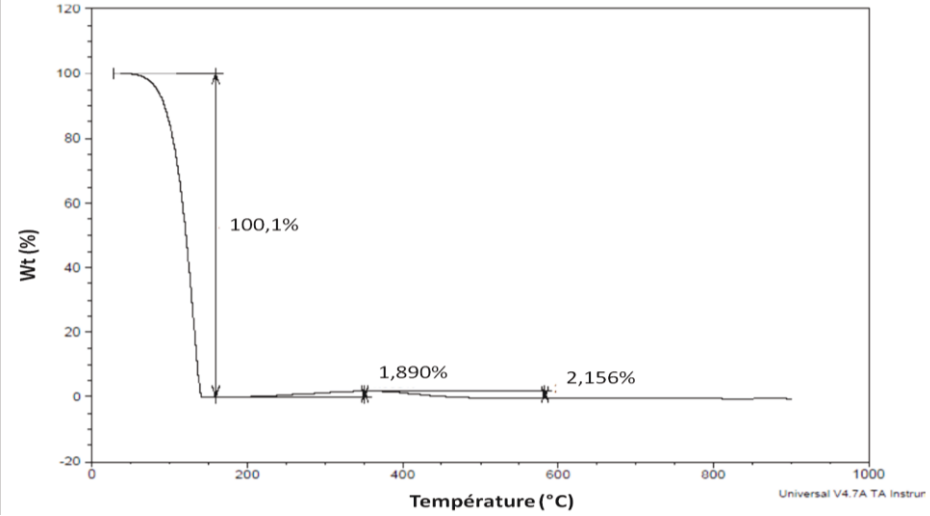


Figure VI-4. *Analyse thermogravimétrique de la poudre de ferrocène sous atmosphère d'azote*

La décomposition du ferrocène se produit donc lorsqu'il est sous forme moléculaire en phase vapeur dans le réacteur MOCVD au voisinage ou au contact de la surface chaude du substrat pour des températures supérieures à 300°C (cf. Figure VI-3).

VI.1.3. Le bain marie et les rubans chauffants

La source organométallique est mise dans un bain marie. La température de ce bain fixera sa pression de vapeur dans la source et la quantité de précurseur amenée par le gaz vecteur jusqu'au réacteur. La pression de vapeur de TIP en fonction de la température du bain marie est représentée dans le graphique suivant, selon la loi (Figure VI-5) [FABREGUETTE F.] :

$$\log_{10} \mathrm{P(Torr)} = 8{,}325 - \frac{2750}{\mathrm{T(K)}}$$

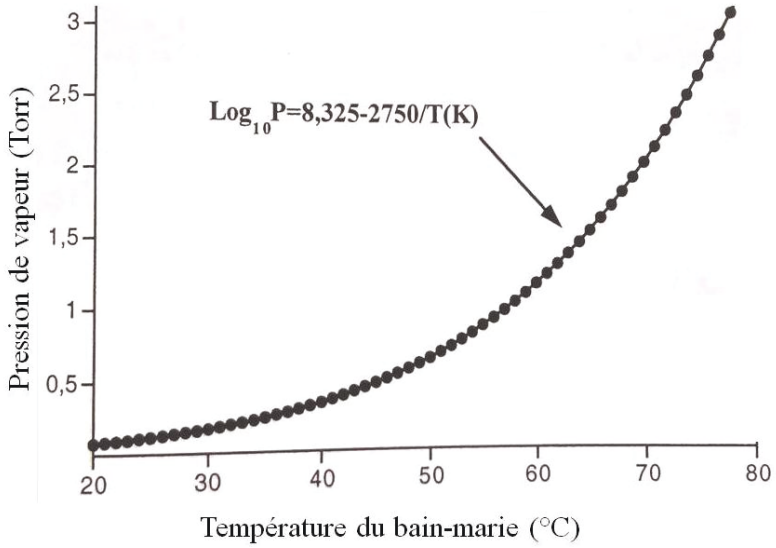


Figure VI-5. *L'évolution de la pression de vapeur en fonction de la température du bain-marie [FABREGUETTE F.].*

La température de bain-marie est de 40°C (pression de vapeur de 0,35 Torr, pour que le TIP ne se dégrade pas [FABREGUETTE F.]). La source est ainsi maintenue à une température suffisante pour obtenir une pression de vapeur du précurseur satisfaisante.

Pour éviter les « points froids » dans le circuit qui entraineraient la condensation des vapeurs dans les canalisations, toutes les tubulures sont entourées de rubans chauffants. Ils maintiennent les canalisations à une température entre 40 et 60°C (Figure VI-6).

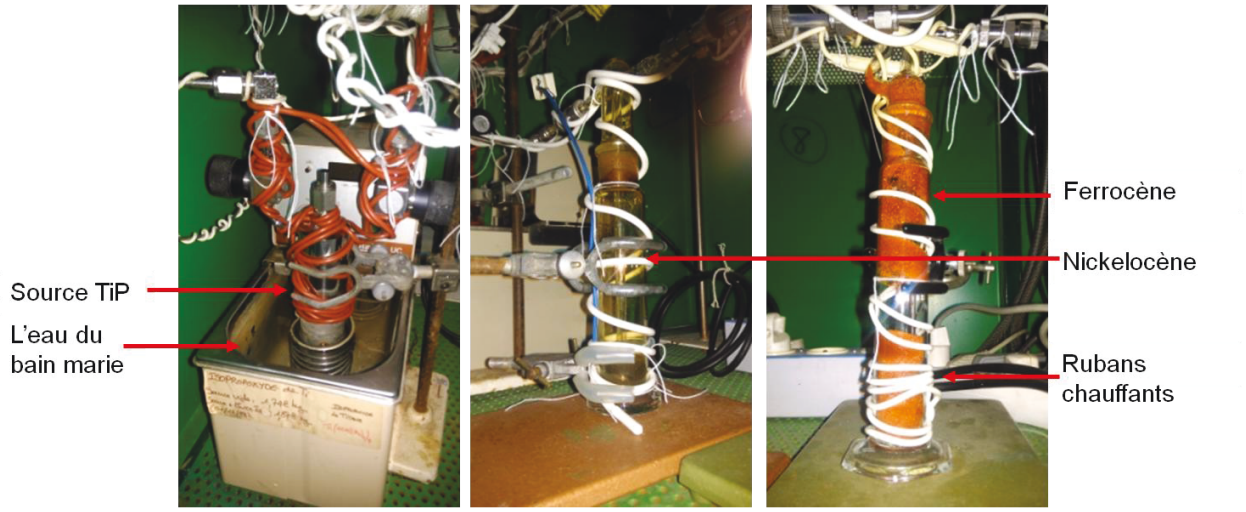


***Figure VI-6. gauche** : Source de précurseur TIP ; **centre** : nickelocène et **droite** : ferrocène.*

VI.1.4. La circulation des différents réactifs

Dans chaque ligne source, la circulation du gaz vecteur est contrôlée par un régulateur de débit massique (DM2, DM4, DM6 sur Figure VI-1). Le réglage des différents débits permet de jouer sur la vitesse de dépôt. Dans cette étude, les débits de N_2, de TIP et des catalyseurs sont réglés à 0,6 l/min (Figure VI-7).



***Figure VI-7.** Débitmètres massiques de TIP, ferrocène et azote.*

VI.1.5. Le système de pompage

Une pompe à palette classique (sur ligne 7, Figure VI-1) permet de maintenir la chambre du réacteur du système MOCVD-Nanoform sous vide primaire (10^{-2} Torr ou 1,33 Pa).
En présence de gaz de balayage, les croissances s'effectueront avec une pression totale dans le réacteur de -720 mm/Hg (pression relative) ou 5,33 10^3 Pa.

VI.1.6. La vanne d'équilibrage des pressions

La vanne de réglage 7.1 sur la Figure VI-1 a un rôle primordial dans l'équilibre des pressions dans le système MOCVD-Nanoform. Elle permet de maintenir en amont (dans les lignes de précurseur) une pression voisine de 1 atmosphère et en aval, (dans le réacteur) un vide constant 5,33 10^3 Pa. Et ceci quelque soit le débit des gaz vecteurs programmé et quelque soit le pompage appliqué.
Il est ainsi possible de faire varier les débits des gaz sans changer la pression dans le réacteur

VI.1.7. La chambre de réaction (réacteur MOCVD)

Le réacteur du système MOCVD-Nanoform utilisé est un réacteur en silice, fabriqué par la société « Dijon Verre Labo» à Asnières les Dijon. Il a une longueur de 600 mm et un diamètre de 50 mm. D'un coté, une ouverture (diamètre 50 mm) permet l'introduction de l'échantillon sur le suscepteur de graphite et centré sur l'axe du réacteur tubulaire ainsi que l'évacuation des gaz vers le système de pompage. De l'autre, une canalisation permet l'introduction du gaz vecteur amenant les molécules de précurseur et de catalyseur moléculaire (Figure VI-8).
Le réacteur est horizontal pour des raisons de simplicité.
Les parois du réacteur restent froides du fait du mode de chauffage : par induction.

VI.1.8. Le suscepteur et le chauffage par induction

Le substrat à recouvrir est déposé sur un suscepteur porte échantillon. Le suscepteur est un bloc de graphite disposé au bout d'une canne en acier lui assurant le centrage axial dans le réacteur tubulaire et un positionnement au centre des spires chauffantes de l'inducteur. Deux ergots sur le réacteur en silice et deux rainures latérales sur le suscepteur assurent le positionnement identique du suscepteur à chaque introduction.
Le chauffage est assuré par un générateur HF apériodique 6kW fonctionnant à 400kHz de marque FIVE CELES (Figure VI-8).

Le graphite du suscepteur chauffe dans le champ inductif et transmet la chaleur à l'échantillon. Le chauffage est rapide puisqu'il n'y a pas d'inertie de four. Le chauffage est localisé uniquement sur le suscepteur et l'échantillon. Les parois du réacteur de silice ne chauffent que par le rayonnement thermique du suscepteur et finissent pas devenir opaque du fait du dépôt de précurseurs partiellement décomposés.
La lecture de température du suscepteur se fait grâce à un thermocouple introduit dans la canne. La validité de la mesure affichée à l'aide d'un pyromètre optique travaillant à 1,6µm.



Figure VI-8. *Générateur HF Célès et le réacteur entouré par les spires en cuivre de la bobine du chauffage par induction.*

Cette géométrie de réacteur (chambre, arrivée des gaz et suscepteur) ne permet pas un dépôt totalement homogène, bien souvent les croissances sont plus denses sur le substrat du coté de l'arrivée des gaz. L'utilisation d'un support incliné en graphite permet d'améliorer efficacement l'homogénéité des dépôts.

VI.2. Conditions expérimentales et protocole de dépôt

Les conditions expérimentales générales du système MOCVD-Nanoform pour la réalisation des couches minces et nanostructures de TiO_2 sont présentées dans le tableau suivant (Tableau VI-1).

Précurseur (Source d'oxyde de titane)	$Ti(OCH(CH_3)_2)_4$ "TIP"
Catalyseurs	Métallocènes : $Fe(C_5H_5)_2$, $Ni(C_5H_5)_2$ Métaux : Co, Ni, Fe, Si, Ag, Au, Ti
Gaz porteur	N_2
Débit gaz / ligne	0,6 L/min
Pression réacteur	-720 mm/Hg (pression relative) ou $5{,}33\ 10^3$ Pa
Source chaleur	Induction
Substrats	Métaux, Oxydes, Verres
Température	300 – 750°C
Temps	3 – 100 min

Tableau VI-1. *Liste générale de paramètres des dépôts*

La simplicité et la stabilité du système MOCVD-Nanoform utilisé permet de maitriser parfaitement tous les paramètres de croissance et d'assurer ainsi une excellente reproductibilité des dépôts.

Ces qualités du système ont permis, en jouant sur ces paramètres expérimentaux, d'une part d'obtenir une grande variété de nanostructures (fils, COHN, creusets, arbres, feuilles, couches, colonnes…) et d'autre part, d'élaborer précisément des modes opératoires permettant de comprendre les modes de formation de ces dernières.

Les principaux paramètres variés sont les suivants :

Les Substrats :

Des Wafers de silicium <100> polis (Siltronix) principalement, des wafers de silicium <111>, des lames de verre borosilicate de microscope, des lames de verre avec une couche de ITO conductrice, des lames de verre de silice.

Les couches métalliques :

Sur les wafer de silicium et les lames de verres des couches des différents matériaux (Co, Fe, Ni, Ag, Au, Si, Ti) ont été déposées par évaporation par faisceau d'électron ou par pulvérisation cathodique.

La Température de dépôt :

La température de dépôt varie entre 300°C et 750°C.

En dessous de 300°C, la formation de dépôts de TiO_2 est quasiment nulle. Au delà de 750°C, les substrats en verre borosilicate ne sont pas utilisables et les structures obtenues ne présentent pas un intérêt novateur.

Le temps de dépôt :

Il varie entre 3 minutes et 120 minutes avec une référence à 20 minutes.

Pour analyser les premiers instants de la croissance, des durées de dépôt courtes de 3 min (pour les feuilles), 5 min (pour les colonnes et les COHN) sont réalisées. La limite supérieure a été de 100 min pour observer le dégrée de saturation des nanostructures de TiO_2 sur un échantillon.

Le temps d'exposition au précurseur et catalyseurs et leur ordre :

Pour mieux observer l'influence des précurseurs ou des catalyseurs sur les croissances, nous avons imaginé des modes opératoires où les temps et l'ordre d'exposition aux gaz sont inversés : TIP seul puis ferrocène seul ; TIP + ferrocene puis TIP + nickelocène ; ou l'inverse…

Tous ces différents protocoles et leurs résultats sont présentés ci-après.

Protocole de dépôt de référence :

Pour assurer le bon remplissage des lignes et la stabilité de l'installation MOCVD-Nanoform, celle-ci est mise en température (lignes, bain marie), les pressions équilibrées dans les lignes (p = 1 bar) et dans le réacteur (p = 5,33 10^3 Pa) et un premier dépôt est systématique réalisé lors de sa mise en route.

Le substrat est déposé sur le suscepteur de carbone et chauffé par induction magnétique. Du fait de ce type de chauffage, la mise en température est rapide (quelques minutes pour atteindre 550°C. La position du substrat est précisément repérée dans l'enceinte. Lorsque l'appareil n'est pas utilisé, les lignes sont conservées sous vides.

Chapitre VII : Obtention et caractérisation de Couches Minces et Nanostructures de TiO_2

Ce chapitre présente et décrit la formation des différentes couches minces et nanostructures de TiO_2 pour une large variation de conditions expérimentales.
Ces structures sont classées suivant l'absence ou la présence de catalyseur métallique moléculaire (métallocène) lors de leur dépôt.

VII.1. Couches minces de TiO_2 obtenues sans catalyseur moléculaire

Différents dépôts de TiO_2 sont réalisés dans le système MOCVD-Nanoform avec les conditions opératoires suivantes :

- Température : 300°C - 750°C
- Temps du dépôt : 5 min - 120 min
- Débit N_2 : 0,6 l/min
- Débit TIP : 0,6 l/min
- Sans catalyseur gazeux
- Substrats : Silicium, ITO/verre, Cuivre

Les images MEB de la Figure VII-1 montrent la structure (surface et tranche) d'un dépôt de TiO_2 sur substrat de silicium avec les conditions opératoires précédentes à 550°C, 20 minutes sur silicium. Dans la suite de ce rapport, cet échantillon servira de référence.

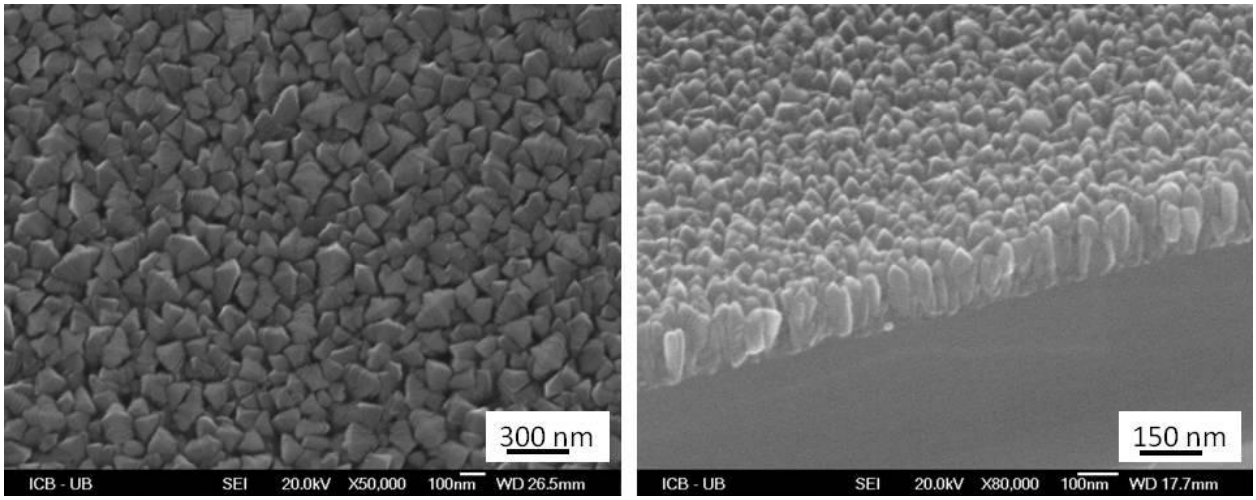


Figure VII-1. *. Couche Mince de TiO_2 observée par MEB :* ***gauche*** *: vue de dessus ;* ***droite*** *: vue de la tranche. (Echantillon FF12-61Si : 550°C, 20 min, sans catalyseur moléculaire, Si).*

La vue de dessus révèle un dépôt homogène. Les cristaux ont un diamètre moyen de 41 nm.
La vue sur la tranche donne des informations sur la morphologie de la couche. Sur le substrat de silicium s'est formée une premièrement couche désorganisée (amorphe) d'une épaisseur de 20 nm. Au dessus de cette couche, des colonnes d'une forme légèrement conique sont observables. Ces colonnes sont parfaitement alignées verticalement. Leurs surface est lisse, sans germination ou branches latérales. Ces colonnes ne fusionnent pas. Un espace est toujours présent entre elles. La hauteur de la couche entière de TiO_2 (couche désordonnée et colonnes) est en moyenne de

174 nm. Pour les études des paramètres, c'est la hauteur totale qui est considérée. Le diamètre de colonnes a été mesuré dans l'endroit le plus large. Un schéma de ces colonnes est présenté sur la Figure VII-2.

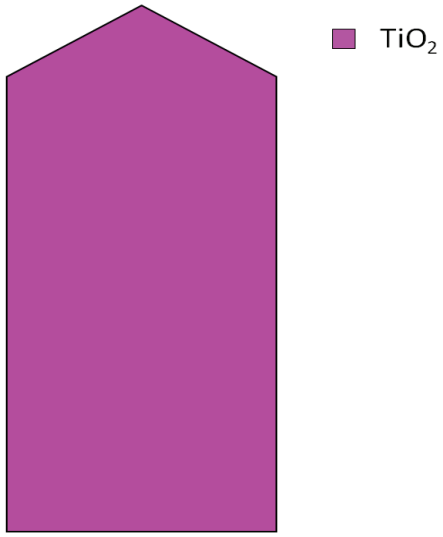


Figure VII-2. *Schéma colonne lisse de TiO_2 obtenue par décomposition du précurseur TIP en réacteur MOCVD.*

Remarque : il est indiqué plus haut que, du fait de la géométrie du réacteur, le dépôt de TiO_2 n'est pas d'épaisseur homogène sur toute la surface de l'échantillon. Pour les études comparatives, le relevé les épaisseurs (ou hauteurs de colonnes) sur les échantillons est toujours réalisé dans la même zone de dépôt.

Ces structures de couches minces colonnaires de TiO_2 réalisés avec le précurseur TIP seul, sans catalyseur moléculaire correspondent aux couches de TiO_2 classiques obtenues par CVD décrites dans la littérature.

VII.1.1. Caractérisation texturale de la couche désordonnée et des colonnes de TiO_2

Pour bien connaitre la structure et la nature des colonnes, des études plus poussées ont été menées. Des analyses par TEM et par DRX révèleront la cristallinité de la couche de TiO_2, puis des colonnes de TiO_2.

VII.1.1.1. Couche désordonnée

Un phénomène qui est constant dans tous ces dépôts, c'est le fait qu'il y a toujours une couche désordonnée de TiO_2 en dessous des colonnes. L'analyse MEB a montrée que cette fine couche est désorganisée, composée de petites entités.
Il n'a pas été possible d'obtenir des dépôts constitués uniquement de cette couche. Pour des temps très courts, aucun dépôt n'est visible. Pour des temps un peu plus longs (5 min), des colonnes sont déjà présentes sur cette première couche. Sur l'image MEB (Figure VII-14) apparaissent des colonnes (121 nm de hauteur et 35 nm de diamètre).

Une étude par DRX du dépôt à 550°C, 5 minutes, est réalisé (Figure VII-3).

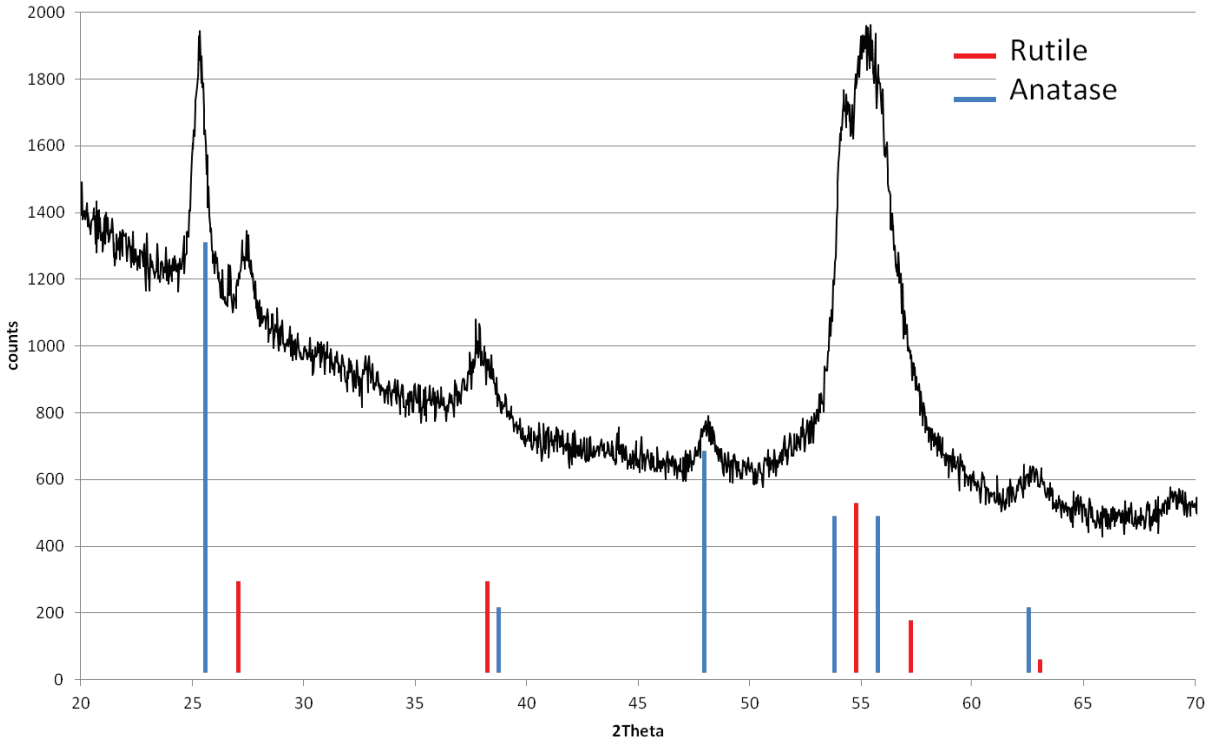


***Figure VII-3**. Résultat DRX TiO_2 déposé pour 5 min, 550°C (FF14-35).*

Le diffractogramme indique la présence des phases rutile et anatase ainsi qu'un fond amorphe. La largeur des pics de diffraction traduisent la présence cristallites de petite taille.

Cette analyse cristallographique n'est pas effectuée uniquement sur la couche amorphe désordonnée mais sur cette couche et sur les petites colonnes cristallisées. La couche au contact du substrat est donc probablement amorphe ou nettement moins bien cristallisée.

VII.1.1.2. Transition Anatase-Rutile

Dans la première partie de ce document, l'étude bibliographique présente les résultats des différents travaux sur la température de transition anatase-rutile. Des températures de dépôts très différentes ressortent de ces travaux : 400°C, 550°C et 750°C. Nous avons réalisé des dépôts à ces températures et étudiés la cristallinité des couches par DRX.
Les diffractogrammes de ces trois échantillons sont présentés sur la Figure VII-4.

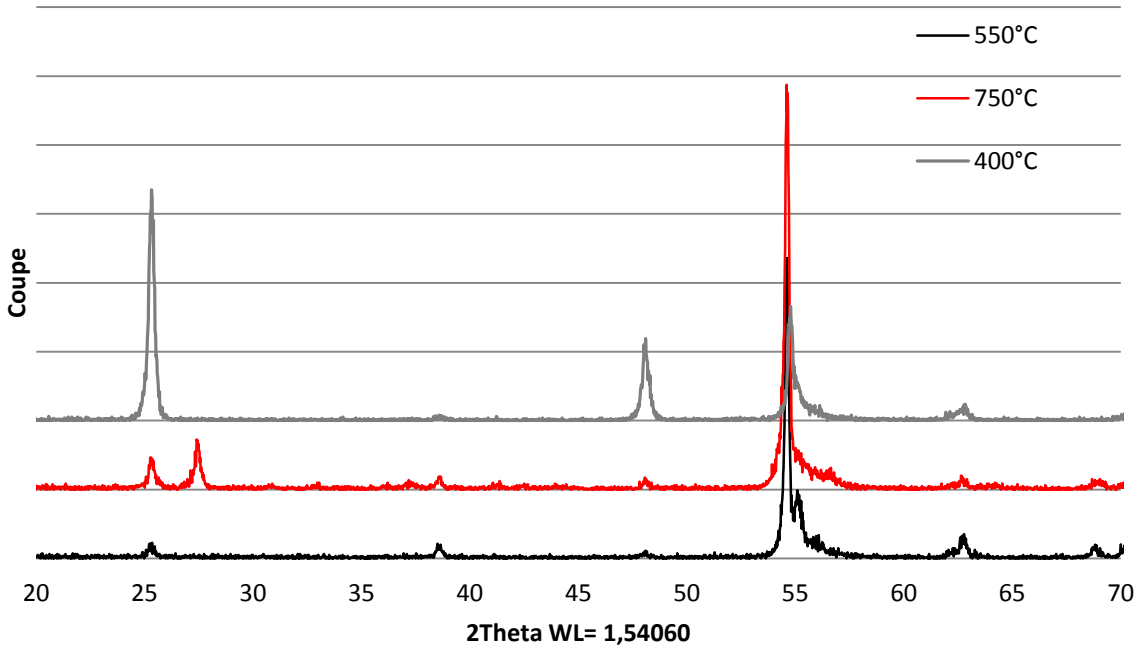


Figure VII-4. *Résultat DRX TiO_2 déposé:* ***gris*** *: à 400°C (FF15-18);* ***noir*** *: à 550°C (FF15-15) et* ***rouge*** *: à 750°C (FF15-16).*

Sur les échantillons à 400°C et à 550°C les pics visibles sont à 25° et 48°, ce qui confirme la présence du TiO_2 sous forme d'anatase.

Pour l'échantillon déposé à 750°C un grand pic a 55° est constatable, ce qui confirme la présence du rutile, en plus de l'anatase. Sur ce dernier, l'orientation préférentielle des cristaux a été analysée suivant deux méthodes : le model orientation préférentielle Harmonique Sphérique (anatase : 71,1% et rutile : 28,9%) et le model orientation préférentielle March Dollase (anatase : 71,9% et rutile : 28,1%).

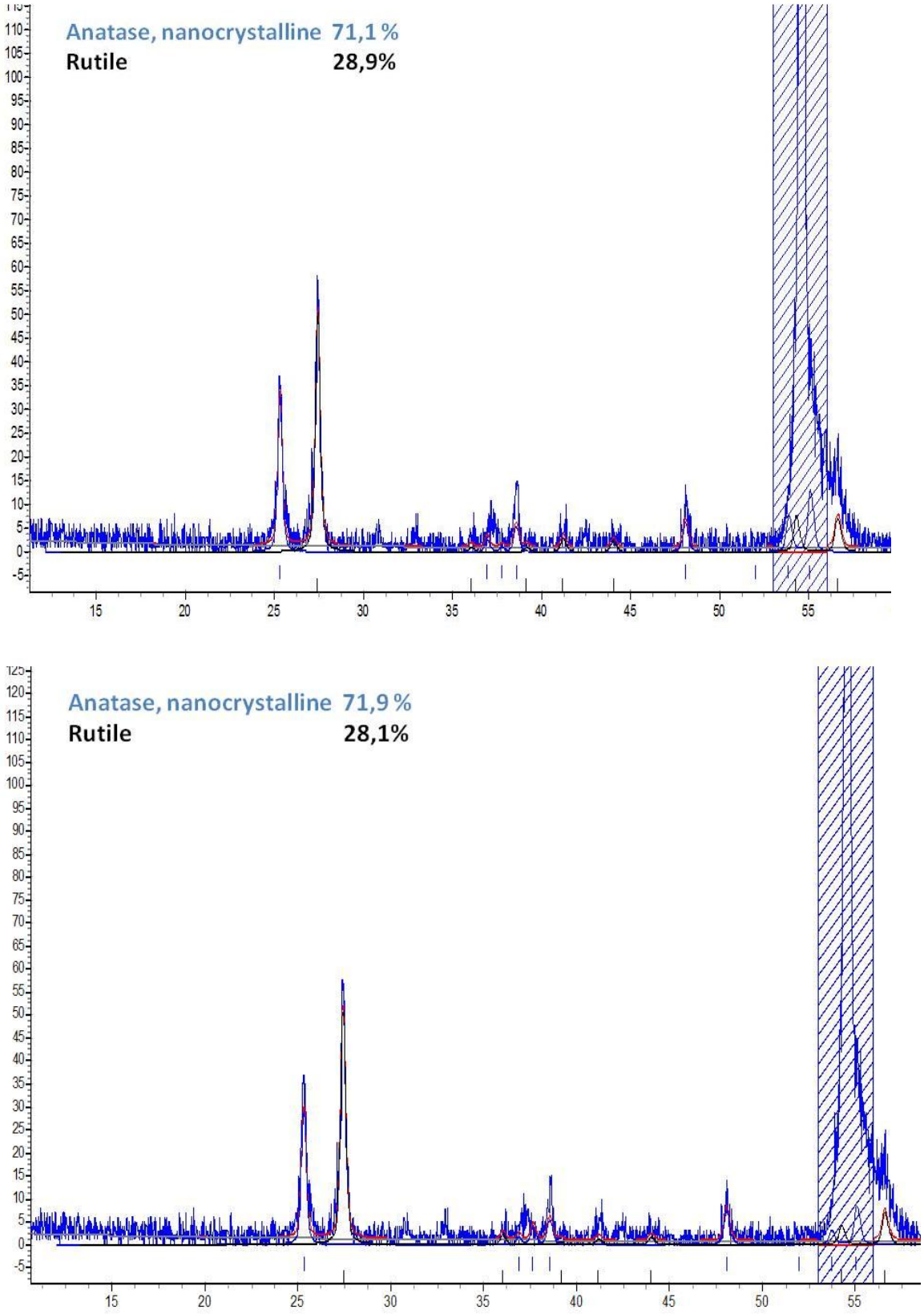


Figure VII-5. haut : *Model orientation préférentielle Harmonique Sphérique ;* ***bas :*** *Model orientation préférentielle March Dollase (FF15-16).*

Ces résultats confirment la présence des deux phases anatase et rutile pour des dépôts à 750°C.

En conclusion, des cristaux d'anatase apparaissent dès 400°C et sont encore visibles à 750°C. A 750°C, apparaît également du rutile en quantité moins importante sur l'échantillon. La température à laquelle le rutile commence à se former ne peut être déterminée.

VII.1.1.3. Cristallinité des colonnes de TiO_2

Dans ce qui précède, la cristallinité de la couche a été décrite. Qu'en est-il de la cristallinité individuelle des colonnes de TiO_2 ?
Pour avoir de réponses, dans un premier temps, des colonnes réalisées à plus haute température et pour des temps long (650°C, 1 heure) sur silicium sont étudiées.

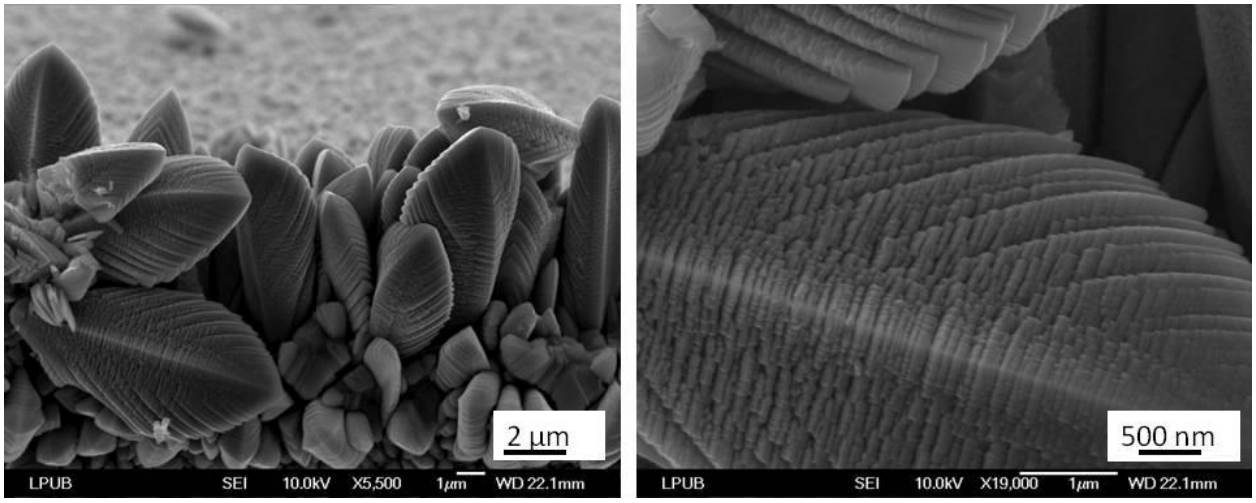


Figure VII-6 : *Dépôt de TiO_2 sur Si à 650°C, pendant 60min avec TIP (FF06-01).*

Sur les arêtes, se forment de gros cristaux, avec de larges têtes, qui ont pu pousser librement sans être gêné par leurs voisins. Des stratifications apparaissent sur le haut des colonnes, comme des couches cristallines qui s'arrêtent. Les colonnes sont constituées de couches successives, comme un oignon. Il semblerait que les colonnes soient monocristallines. Observées de dessus, un axe de symétrie d'ordre 2 est visible.

Des colonnes de TiO_2 extraites, isolées des couches minces sont observées par TEM. Les échantillons sont grattés avec un scalpel et les débris détachés sont récupérés sur une grille de TEM carbone-cuivre.

Croissance à 550°C :
La Figure VII-7 présente les images TEM et clichés de diffraction électronique d'une colonne détachée de la couche.

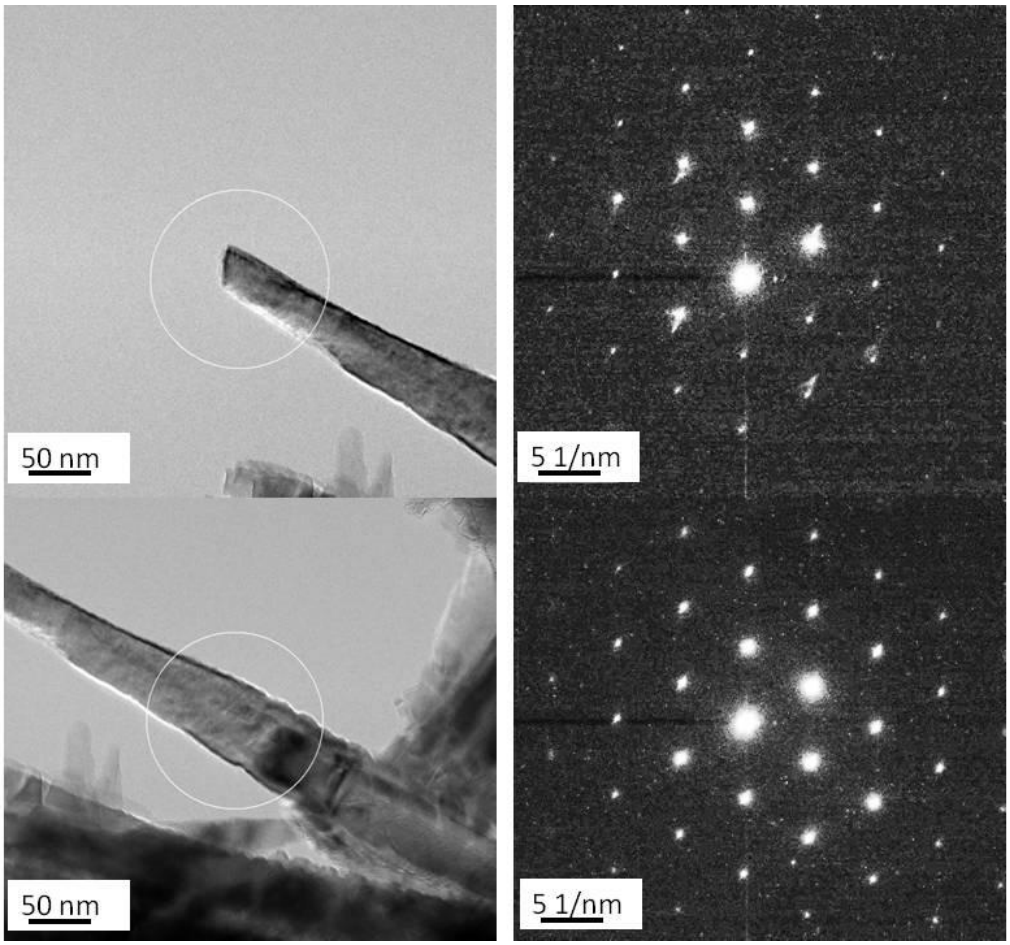


Figure VII-7. ***gauche*** *: Images MET d'une colonne de TiO_2 ;* ***droite*** *: les clichés de diffraction correspondant aux zones cerclées (FF15-15).*

Les clichés de diffraction montrent clairement que les zones observées sur la colonne sont monocristallines. De plus, les clichés de diffraction sont identiques en haut et en bas de la colonne traduisant la présence de la même phase cristallographique tout le long de la colonne.

Pour établir de quelle phase il s'agit, une image haute résolution est choisie, Figure VII-8.

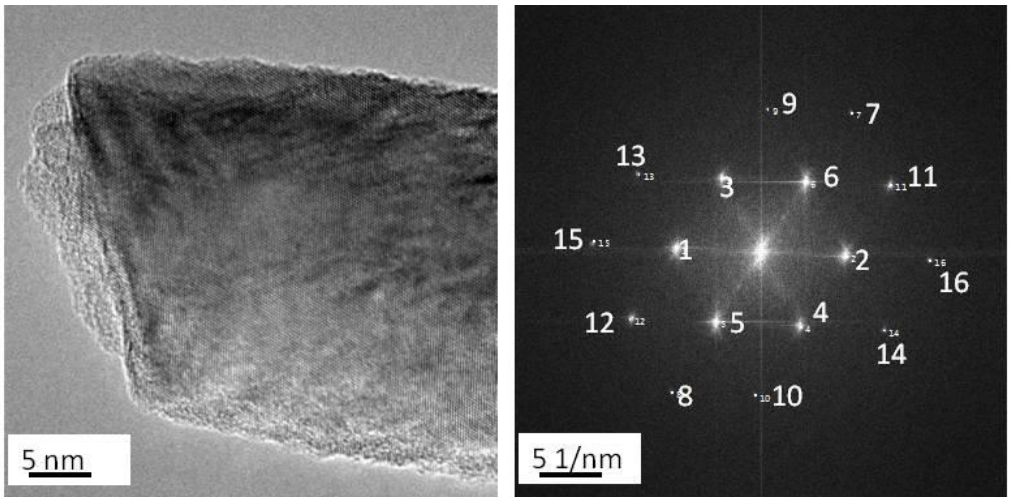


Figure VII-8. ***gauche*** *: Images MET d'une colonne de TiO_2 ;* ***droite*** *: le cliché de diffraction électronique haute résolution correspondant (FF15-15).*

Chaque tache de cliché est numérotée (Figure VII-8 droite) et la fréquence spatiale (nm-1) est déterminée. Cette fréquence donne des informations sur la distance (nm) des plans diffractant associés (Tableau VII-1) :

Spot#	d-Spacing (nm)	Rec. Pos. (1/nm)	Degrees to Spot 1	Degrees to x-axis	Amplitude
1	0.2311	4.326	0	177.23	2E+07
2	0.2305	4.338	179.79	-2.98	2E+07
3	0.2331	4.29	59.29	117.94	1.2E+07
4	0.2317	4.315	120.69	-62.08	1.2E+07
5	0.235	4.255	59.99	-122.78	2.5E+07
6	0.2338	4.277	120.04	57.19	2.2E+07
7	0.1178	8.49	120.12	57.11	591244
8	0.1177	8.495	60.02	-122.74	591244
9	0.1369	7.304	89.81	87.42	541475
10	0.1366	7.32	90.34	-92.43	541475
11	0.1339	7.469	149.94	27.3	5218236
12	0.1329	7.522	29.62	-153.15	831182
13	0.1346	7.432	29.63	147.6	924376
14	0.1342	7.451	150.33	-32.44	924376
15	0.1166	8.573	0.9	176.33	285539
16	0.1156	8.651	179.94	-2.83	1505810

Tableau VII-1. *Donnés expérimentaux sur les distances des plans diffractant associes. (FF15-15).*

A partir de la fiche ICCD (Figure VII-9), les plans correspondant aux diverses taches de diffraction peuvent être identifiés.

Pattern : 03-065-5714 **Radiation =** 1.788920 **Quality :** High

TiO_2

Titanium Oxide
Anatase, syn

Lattice : Body-centered tetragonal **Mol. weight =** 79.90
S.G. : I41/amd (141) **Volume [CD] =** 136.30

a = 3.78500 **Dx =** 3.894
c = 9.51400
Z = 4 **I/Icor =** 5.04

NIST M&A collection code: A 50867 ST1243 1. Sample Preparation: Commercial pigmentary material was used. Calculated Pattern Original Remarks: Anatase-synthetic. Temperature Factor: TF Isotropic TF given by author. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.
Data collection flag: Ambient.

d (Å)	i	h	k	l
3.51690	999	1	0	1
2.43085	56	1	0	3
2.37850	175	0	0	4
2.33256	71	1	1	2
1.89250	238	2	0	0
1.70006	148	1	0	5
1.66653	146	2	1	1
1.49330	23	2	1	3
1.48092	103	2	0	4
1.36421	49	1	1	6
1.33820	49	2	2	0
1.27917	4	1	0	7
1.26470	74	2	1	5
1.25072	20	3	0	1
1.18925	3	0	0	8
1.17230	5	3	0	3
1.16628	35	2	2	4
1.16074	15	3	1	2
1.05979	5	2	1	7
1.05152	17	3	0	5
1.04344	19	3	2	1
1.01815	11	1	0	9
1.00694	7	2	0	8
0.99659	5	3	2	3
0.95531	24	3	1	6
0.94625	12	4	0	0
0.92467	2	3	0	7
0.91917	22	3	2	5
0.91375	13	4	1	1
0.89644	35	2	1	9
*0.89644	35	1	1	10
0.88894	6	2	2	8
0.88180	5	4	1	3
0.87923	15	4	0	4
0.87685	10	3	3	2
0.84635	20	4	2	0
0.84317	5	1	0	11
0.83081	3	3	2	7
0.82680	19	4	1	5
0.81257	1	4	0	6
0.81028	7	3	0	9

Figure VII-9. *La fiche ICCD de TiO_2 anatase*.

La diffraction expérimentale est également comparée avec une simulation. Cette comparaison est présentée sur la Figure suivante (Figure VII-10).

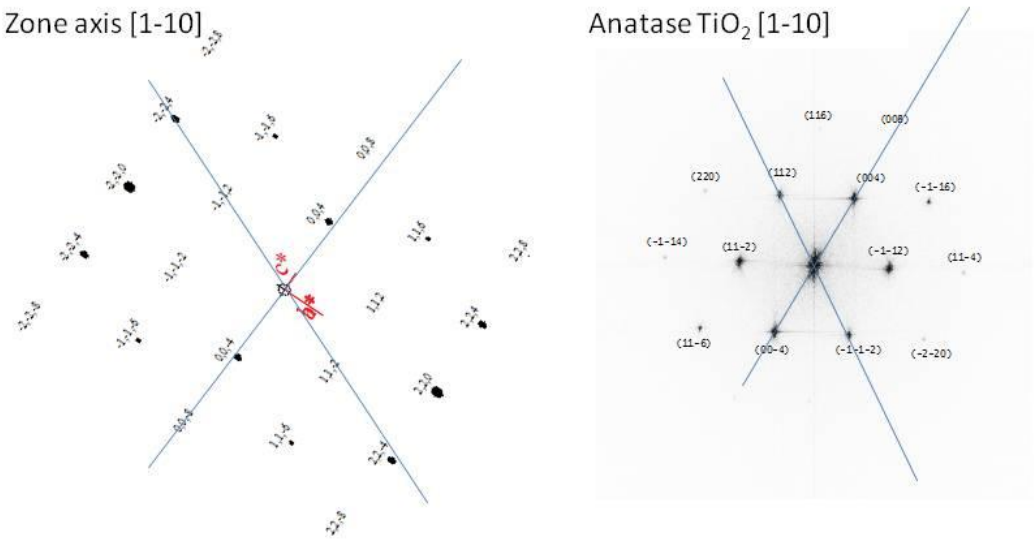


Figure VII-10. ***gauche*** *: Cliché diffraction simulée ;* ***droite*** *: Cliché diffraction expérimental (FF15-15).*

Ce travaille sur les clichés de diffraction électronique et la simulation révèlent que les colonnes de la couches de TiO_2 de l'échantillon déposé à 550°C sont constituées de TiO_2 anatase uniquement.

D'autre part, les paquets des colonnes arrachés à la couche et déposés sur la grille de TEM, ont été observés en champ clair et en champ sombre. (Figure VII-11).

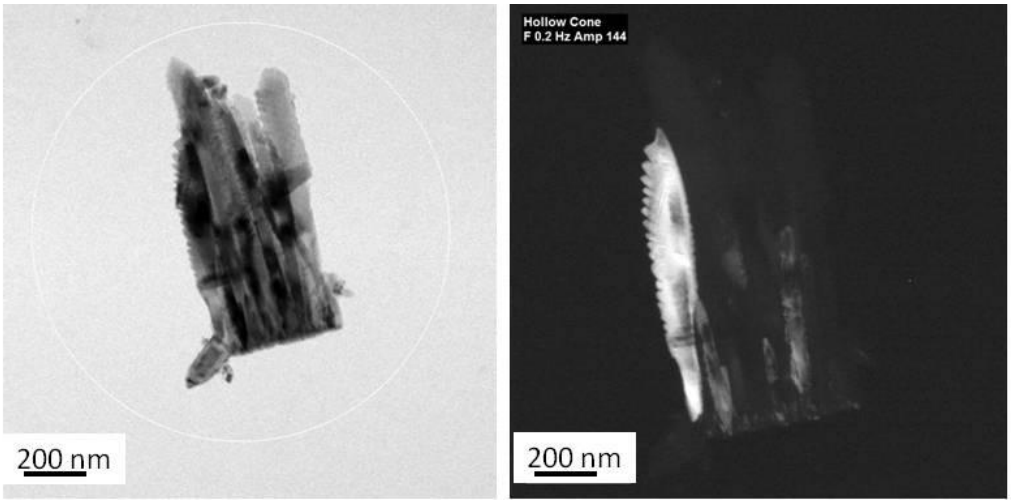


Figure VII-11 *Images TEM de colonnes TiO_2 déposées à 550°C en :* ***gauche*** *: Champ clair ;* ***droite*** *: Champ sombre (FF15-15).*

Les images acquises en champ sombre montrent des colonnes « éclairées » d'un bout à l'autre, sur toute leur hauteur. Ceci indique qu'elles sont composées d'un seul cristal et sont parfaitement monocristalline d'un bout à l'autre. Lors de croissance à 550°C, toutes ces colonnes parfaitement monocristallines de TiO_2 anatase poussent perpendiculairement à la surface du substrat.

Croissance à 750°C :
Des paquets des colonnes arrachés à la couche (FF15-16) et déposés sur la grille de TEM, ont été observés en champ clair et en champ sombre. (Figure VII-12).

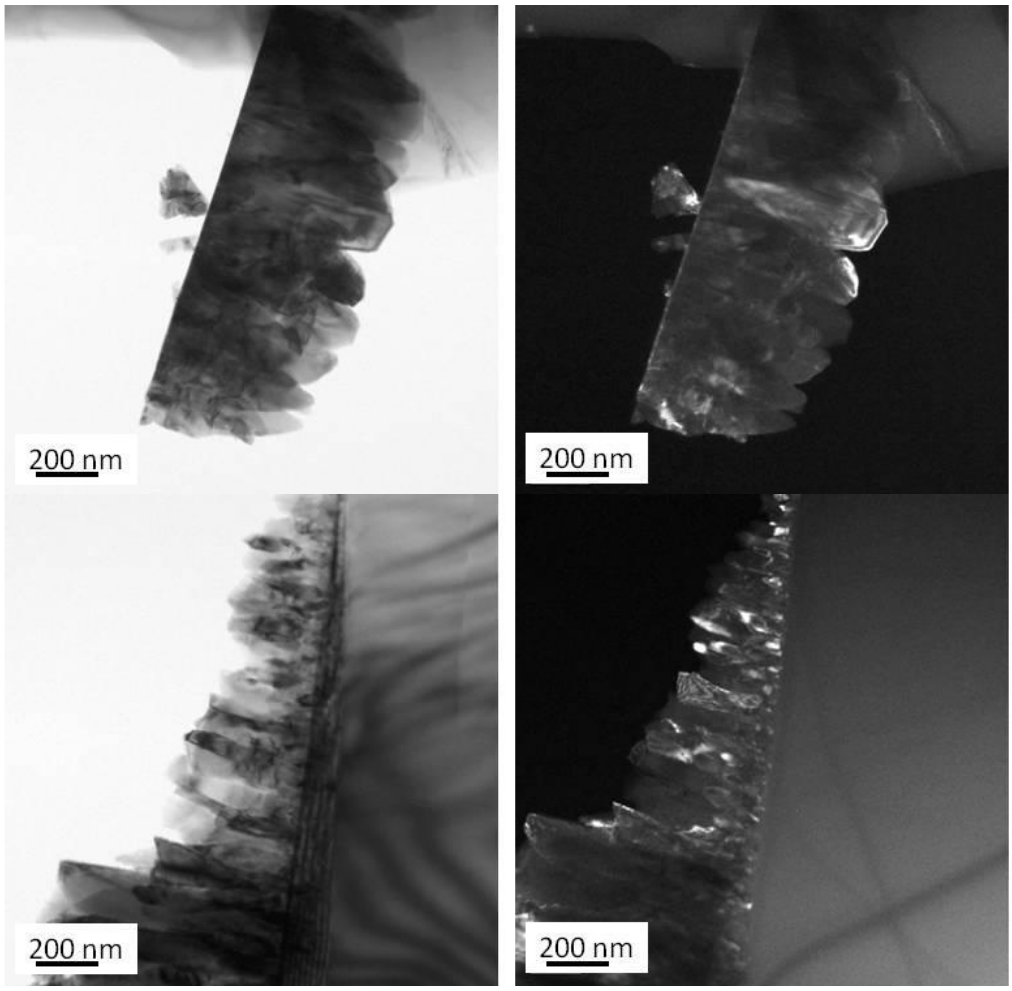


Figure VII-12. *Images TEM de colonnes TiO_2 déposées à 750°C en :* ***gauche*** *: Champ clair ;* ***droite*** *: Champ sombre (FF15-16).*

Bien que l'échantillon étudiés soit épais (les colonnes se superposent), on peut clairement observer qu'elles sont constituées de petits cristaux associés les uns sur les autres mais on voit aussi des colonnes entièrement éclairé (Figure VII-12 haut droite).
La question à considérer est de savoir si ces colonnes sont monocristallines ou polycristallines. Dans la littérature, Potin [POTIN V.] observe que la structure colonnaires déposé à une température inférieure ou égale à 650°C est monocristalline, mais au dessus de 700°C les colonnes sont polycristallines.
Au niveau du substrat, les images en champ sombre mettent en évidence de nombreuses cristallites. Ceci laisse supposer que de nombreux germes existent sur le silicium mais tous n'ont pas eu la place de croitre et seuls certains donneront naissance à des colonnes dont la tête est ainsi plus large que le pied.

Donc, pour l'échantillon déposé à 750°C, vu que l'analyse DRX indique la présence des deux phases et que l'analyse TEM en champ sombre semble révèle des colonnes monocristallines, cela signifie que dans la couche proche du substrat les deux phases coexistent, mais que les colonnes sont composée d'une seule phase.

Malheureusement, il n'a pas été possible d'arracher une colonne unique qui aurait permis de lever l'ambiguïté.

VII.1.2. Influence des paramètres de dépôts

Pour mettre en évidence l'influence des paramètres de dépôts sur les caractéristiques des couches de TiO_2, les conditions expérimentales ont été variées.

VII.1.2.1. Le substrat

Des dépôts de colonnes de TiO_2 à partir de TIP dans le réacteur MOCVD-Nanoform sont réalisés sur différents substrats : silicium, ITO/verre et cuivre. Les paramètres de dépôt sont présentés dans le tableau ci-dessous (Tableau VII-2).
Les hauteurs moyennes des colonnes sont mesurées à partir du substrat. Les diamètres moyens des colonnes sont les diamètres de têtes. Les mesures sont répétées sur 5 zones différentes.

Nom échantillon	Substrat	Précurseur	Catalyseur	Température (°C)	Temps (min)	Résultats	
						Hauteur moyenne (nm)	Diamètre moyen (nm)
FF14-30	**Si**	TIP	Sans	550	20	174	41
FF11-66	**ITO /verre**	TIP	Sans	550	20	450	60
FF11-18	**Cu**	TIP	Sans	550	20	282	72

Tableau VII-2. *Conditions de dépôt de TiO_2, paramètre variable est le substrat.*

La Figure VII-13 met en évidence l'influence du substrat sur la structure de la couche de TiO_2 déposée.

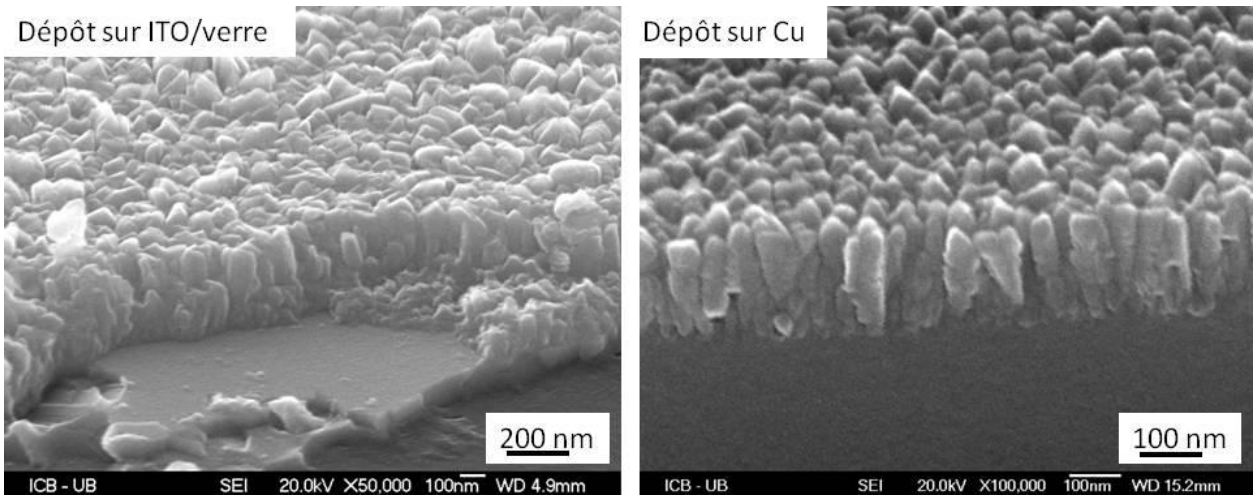


Figure VII-13. *Images MEB : Vue sur la tranche des colonnes de TiO_2 déposés sur* ***gauche*** *: ITO/verre (FF11-66) ;* ***droite*** *: cuivre (FF11-18).*

L'observation comparative des colonnes de TiO_2 déposées sur silicium (Figure VII-1), sur ITO/verre et sur cuivre (Figure VII-13), révèle dans tous les cas, la formation de la structure colonnaire du dépôt. Ce sont les dimensions des colonnes qui varient. Les colonnes sur ITO/verre sont plus larges que les colonnes de référence sur silicium (72 nm en comparaison avec 41 nm). Sur cuivre la hauteur double par rapport à la référence sur silicium (450 nm en comparaison avec 174 nm).

VII.1.2.2. Le temps de dépôt

Le premier paramètre étudié est le temps du dépôt : il varie entre 5 et 120 minutes. Le dépôt de référence est réalisé durant 20 min. Les paramètres sont visibles dans le Tableau VII-3.

Nom échantillon	Substrat	Précurseur	Catalyseur	Température (°C)	Temps (min)	Résultats			
						Hauteur moyenne (nm)	Diamètre moyen (nm)	Aspect ratio	Taux croissance (nm/min)
FF15-81	Si	TIP	Sans	550	**5**	121	34	3,6	24,2
FF14-30	Si	TIP	Sans	550	**20**	174	41	4,2	8,7
FF15-93	Si	TIP	Sans	550	**30**	199	47	4,2	6,6
FF14-34	Si	TIP	Sans	550	**40**	205	52	3,9	5,1
FF15-15	Si	TIP	Sans	550	**60**	576	76	7,5	9,6
FF14-05	Si	TIP	Sans	550	**120**	445	73	6,0	3,7

Tableau VII-3*. Conditions de dépôt de TiO_2, paramètre variable est le temps.*

La Figure VII-14 montre l'influence du temps de dépôt sur la structure de la couche de TiO_2 déposée.

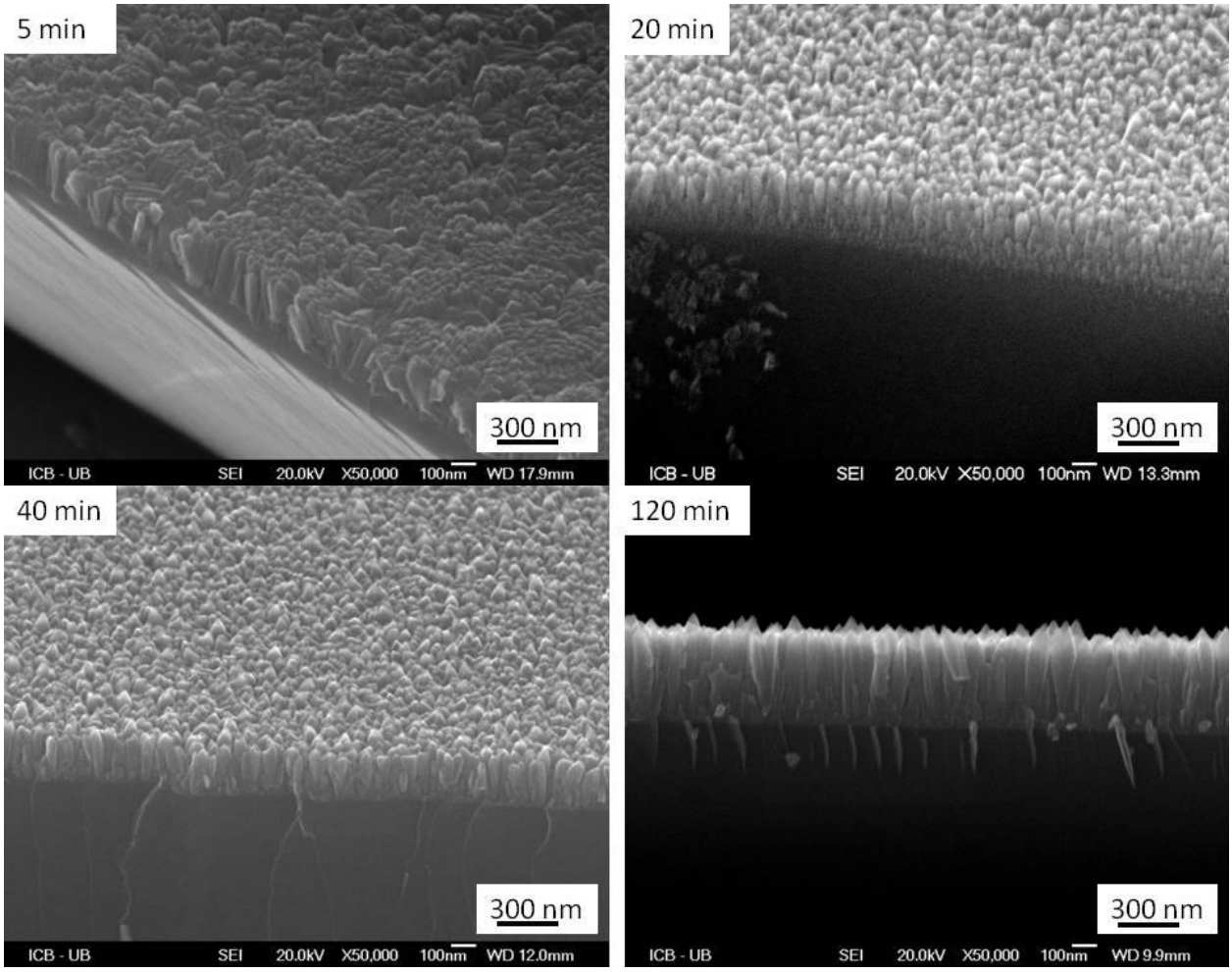


Figure VII-14. *Images MEB de la tranche des couches mince de TiO_2 obtenues pour des temps de dépôt de 5min (FF15-81), 20min (FF14-30), 40 min (FF14-34) et 120 min (FF14-05).*

Pour des temps de dépôt courts, les colonnes de TiO_2 sont déjà bien définies (Figure VII-14).
A 5 minutes de dépôt, les couches sont homogènes et composées de colonnes d'une hauteur moyenne de 121 nm et 34 nm de diamètre moyen.
Pour 20 minutes de temps de dépôt, la couche de TiO_2 a une épaisseur de 174 nm et la largeur des colonnes est de 41 nm.
Pour 40 minutes de dépôt, la couche est déjà plus épaisse en mesurant 205 nm et la largeur des colonnes est de 52 nm.
Pour le temps de dépôt le plus long réalisé, 120 minutes, la couche a une épaisseur de 445 nm de hauteur en moyenne et des colonnes de 73 nm de largeur.

Les évolutions de la hauteur et du diamètre des colonnes sont représentées sur le graphique de la Figure VII-15.

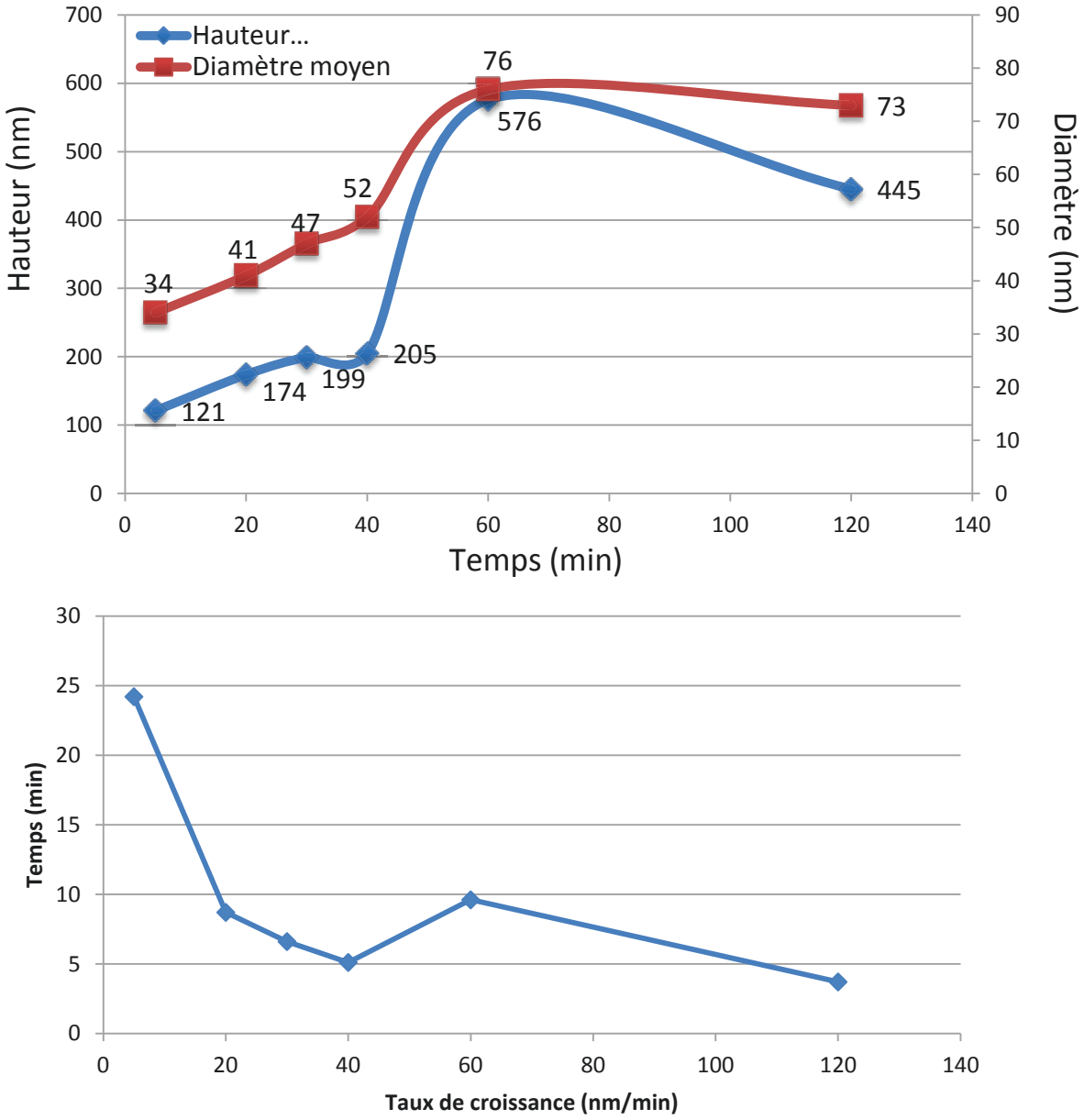


Figure VII-15. haut : *Dimensions (hauteur et diamètre) des colonnes en fonction du temps du dépôt (t=5min, 20min 30min, 40min, 60min, 120min ; (cf. Tableau VII-3) à 550°C ;* ***bas :*** *L'évolution du taux de croissance des colonnes en fonction du temps du dépôt (t=5min, 20min 30min, 40min, 60min, 120min ; (cf. Tableau VII-3) à 550°C.*

La hauteur et le diamètre des colonnes évoluent de manière identique. A 5 min, les colonnes Sont déjà formées. Si l'on calcule le taux de croissance, on constate qu'il diminue avec l'augmentation du temps de dépôt, sauf pour les 60 minutes où il y a une augmentation. Mais le taux de croissance semble avoir tendance à se stabiliser à une valeur d'environ 4 nm / min à partir de 1 h de déposition. Cette diminution peut être expliquée par la difficulté d'accès vers les zones chaudes (substrats).

Nous observons que le précurseur donne naissance aux colonnes et à partir de ce point elles croissent. Il y a un équilibre entre l'augmentation de la surface et l'apport de matière. Apres l'apparition des colonnes, leurs têtes se comportent comme des obstacles pour les précurseurs arrivant. Elles sont plus hautes que le reste et facilitent l'effet d'ombrage. C'est pour cela que Vicka et son équipe [VICKA D et al.] disent que la tête arrête un grand nombre des précurseurs arrivant et continuent à croitre.

VII.1.2.3. La température de dépôt

L'étude de l'influence du paramètre température de dépôt est étudiée sur deux gammes de températures : 200°C - 450°C sur verre borosilicate et 400°C - 750°C sur silicium.

Aux plus basses températures (200°C - 450°C) :
Le Tableau VII-4 indique les conditions expérimentales des échantillons étudiés.

Nom échantillon	Substrat	Précurseurs	Catalyseur	Température (°C)	Temps (min)
FF11-46	verre	TIP	Sans	**200**	10
FF11-47	verre	TIP	Sans	**250**	10
FF11-48	verre	TIP	Sans	**300**	10
FF11-49	verre	TIP	Sans	**450**	10

Tableau VII-4. *Conditions de dépôt de TiO_2, paramètre variable est la température*

Sur la Figure VII-16, des images MEB montrent l'état de surface après dépôt.

Les images MEB (Figure VII-16) de 200°C et 250°C ne révèlent aucun dépôt sur le substrat de verre, contrairement à 300°C et 450°C. L'échantillon FF11-48, à 300°C, fait apparaître des « zones » de dépôt de plusieurs centaines de nanomètre de surface. L'échantillon FF11-49, à 450°C, présente des cristaux de TiO_2, les colonnes vues de dessus précédemment décrites.

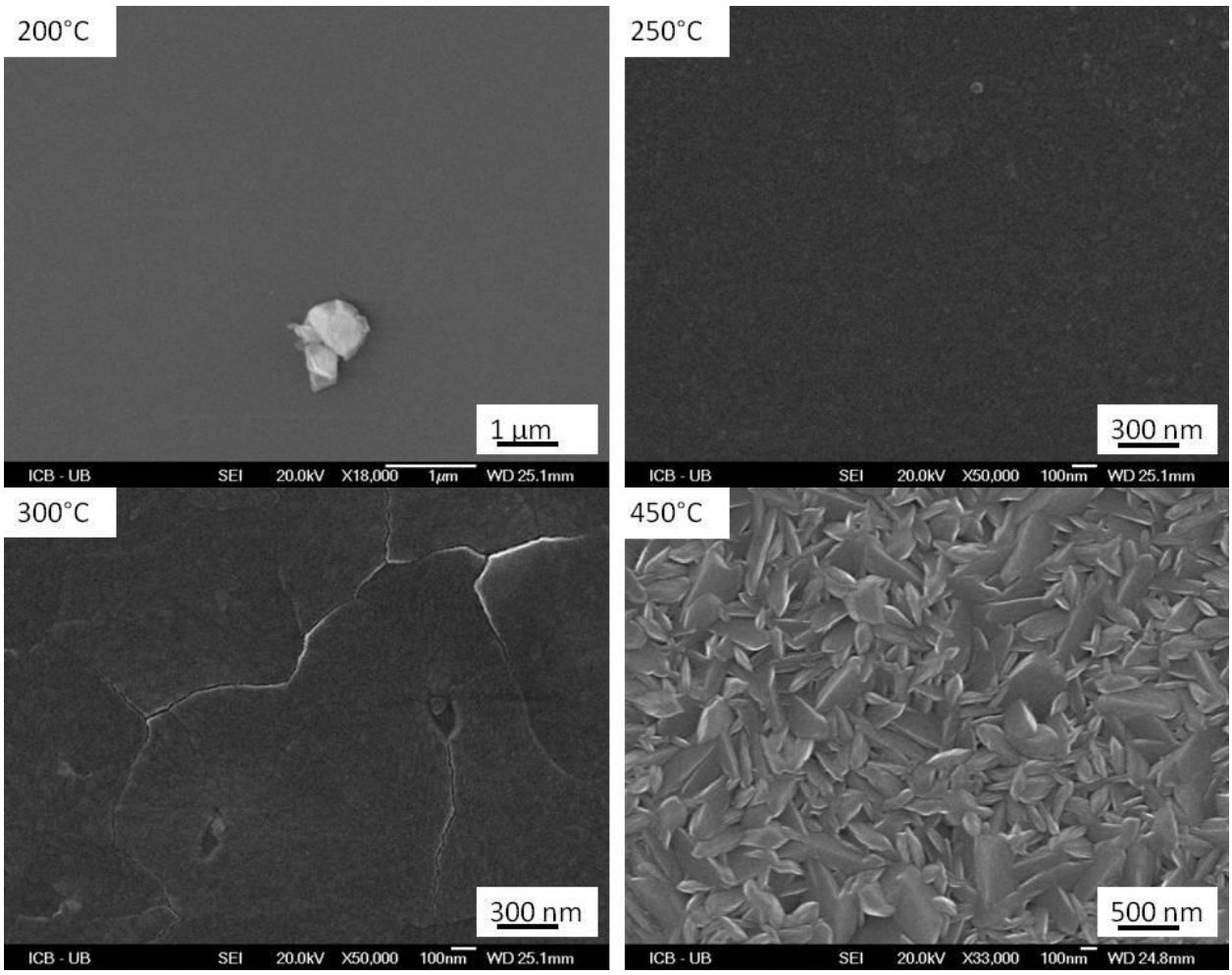


***Figure VII-16**. Images MEB dépôt TiO_2 à : 200°C (FF11-46), 250°C (FF11-47), 300°C (FF11-48), 450°C (FF11-49).*

Pour une température de dépôt de 250°C et 300°C, la décomposition du TIP en surface est incomplète et lente et ne produit aucun dépôt. Ceci est en accord avec l'étude de la décomposition du TIP (cf. Chapitre VI.).

Pour une température de dépôt de 300°C des craquelures anguleuses sont visibles. Une étude précédente a montré que cette couche est amorphe ou composée de cristaux de quelques nanomètres non orientés. Les molécules partiellement décomposées du précurseur, la faible énergie thermique ne permet pas un arrangement des molécules, une cristallisation importante.

Pour une température de dépôt de 450°C, des cristaux non homogènes apparaissent. Cela ressemble à des colonnes cristallines de TiO_2 non orientées. Dans la suite de cette étude, on prendra 400°C comme température de transition entre un dépôt de TiO_2 amorphe et TiO_2 cristallisé [THUSSEAU A.].

Aux plus hautes températures (400°C - 750°C) :

Le Tableaux VII-5 indique les conditions expérimentales des échantillons étudiés.

Nom échantillon	Substrat	Précurseurs	Catalyseur	Température (°C)	Temps (min)	Résultats			
						Hauteur moyenne (nm)	Diamètre moyen (nm)	Aspect ratio	Taux croissance (nm/min)
FF15-18	Si	TIP	Sans	**400**	60	282	42	6,7	4,7
FF15-15	Si	TIP	Sans	**550**	60	576	76	7,6	9,6
FF15-16	Si	TIP	Sans	**750**	60	784	234	3,4	13

Tableau VII-5. *Conditions de dépôt de TiO_2, paramètre variable est la température*

Sur la Figure VII-17, des images MEB montrent l'état de surface après dépôt.

Les différences entre les couches sont visibles sur les images MEB. La taille, la forme et le diamètre des colonnes évoluent avec la température de dépôt. Jusqu'à 550°C, les colonnes semblent filiformes et font toute la hauteur de la couche. A 750°C, certaine colonnes font toute la hauteur de la couche et ont une forme conique (grande taille vers le haut) et d'autres colonnes, plus courtes, semblent s'arrêter pour laisser la place aux premières. On n'observe jamais de « fusion » entre deux colonnes.

A 400°C (Figure VII-18) les colonnes ont une hauteur moyenne de 282 nm. Elles semblent moins bien alignées que pour l'échantillon de référence (cf. Figure VII-1). Ceci est confirmé par la vue de dessus qui laisse apparaître des zones de colonnes d'orientations différentes et larges (car couchées) (25-200 nm). Nous pouvons faire un rapprochement entre ces zones et celles observées pour des basses températures 300°C (zones amorphes). Il semblerait donc que les premières couches formées influencent la cristallisation et l'orientation des colonnes de TiO_2 pour la suite du dépôt.

A 550°C les colonnes sont régulières avec une hauteur moyenne de 576 nm avec des diamètres moyens de 76 nm. Elles sont parfaitement alignées perpendiculairement à la surface. Vue de dessus, les têtes des colonnes ont une forme de tétraèdre régulier.

A 750°C les colonnes sont plus grandes et plus larges. Vue de dessus, les têtes des colonnes ont la forme d'une pyramide régulière à base rectangulaire. Elles ont une hauteur de 784 nm et un diamètre de 234 nm.

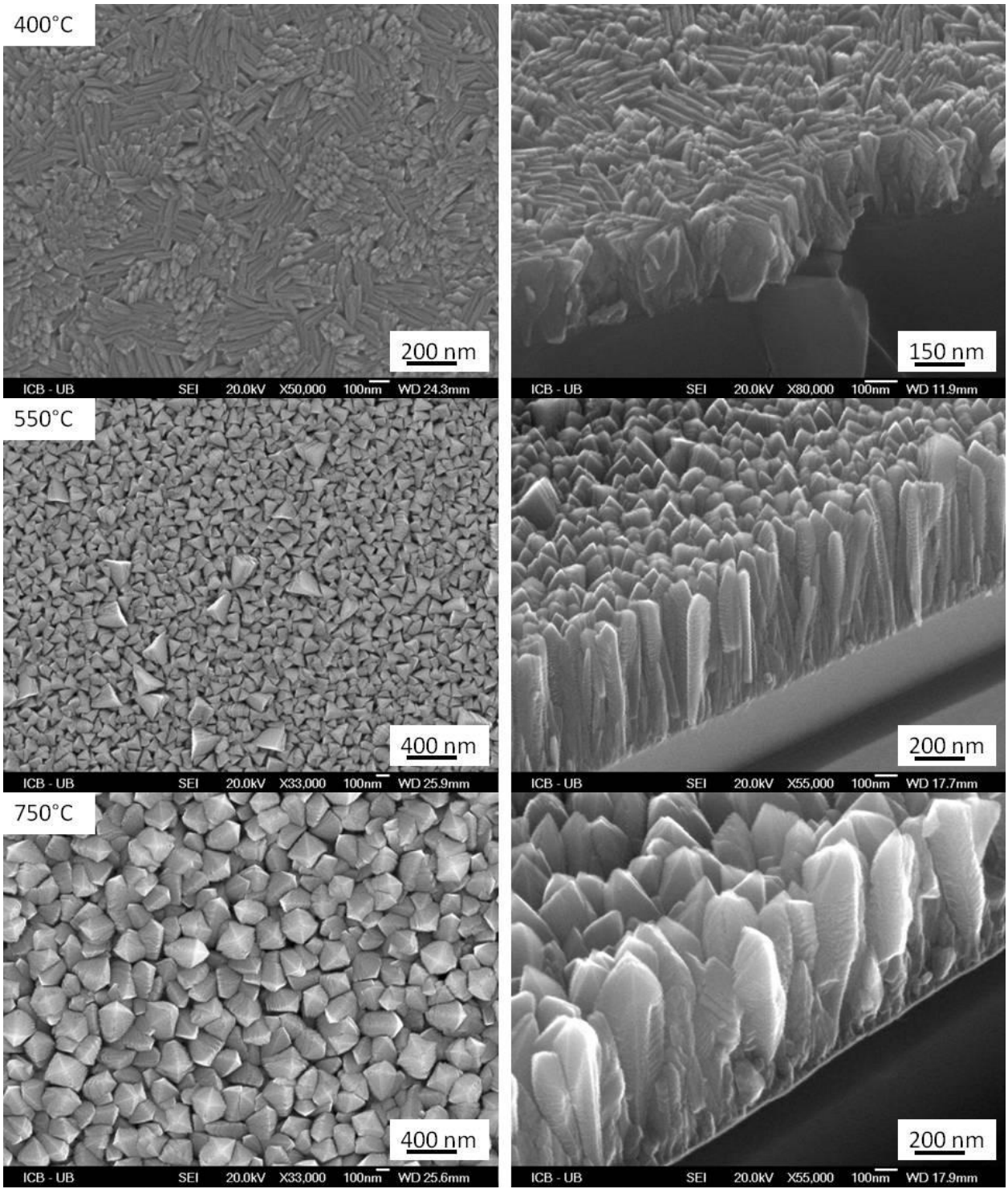


Figure VII-17. *Images MEB : Colonnes de TiO_2 déposé sans catalyseurs moléculaire à 400°C (FF15-18), à 550°C (FF15-15) et à 750°C (FF15-16) :(gauche) vue de dessus et (droite) vue sur la tranche.*

La hauteur et le diamètre des colonnes augmentent avec la température (Figure VII-18). Dans la littérature, plusieurs explications à cette augmentation importante des dimensions des colonnes réalisées à 750°C sont proposées. Woo-Jin et son équipe [WOO-JIN et al.] ont montré qu'à une température supérieure à 600°C, la réaction de décomposition du précurseur est accélérée et produit plus de particules. Un grand nombre de particules augmente le taux de collision entre elles, entrainant la formation de particules plus grandes. Celles-ci prennent plus de temps à diffuser vers le bas des colonnes. Ceci expliquerait l'élargissement des colonnes. Popescu [POPESCU S.] attribue l'élargissement des colonnes à la nature cristallographique des colonnes à 750°C : elles ne sont plus composées d'anatase, mais de rutile. Enfin, il est envisageable que cet élargissement soit lié à la polycristallinité des colonnes de TiO_2. Potin [POTIN V.], observe que la structure colonnaires formée à une température inférieure ou égale à 650°C est monocristalline. Au dessus de 700°C les colonnes sont polycristallines.

L'évolution de croissance des colonnes de TiO_2 (hauteur et diamètre) en fonction de la température de dépôt est reportée sur le graphique Figure VII-18. Les colonnes croissent en hauteur et en diamètre avec la température.

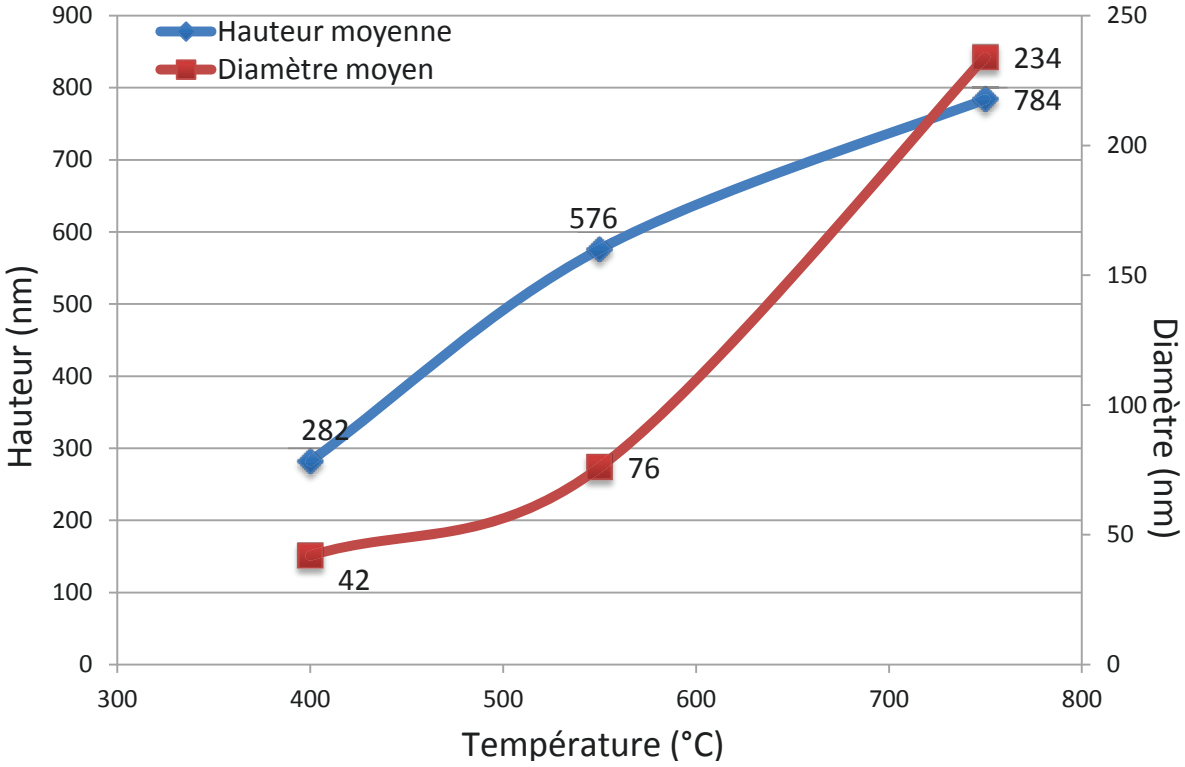


Figure VII-18. *L'influence de la température sur les structures colonnaires de* TiO_2.

D'après le tableau (Tableau VII.5), l'évolution du taux de croissance augment fortement (de 4,7 nm/min à 13 nm /min) avec l'augmentation de la température de dépôt.

A ce stade de l'étude, il est montré que la structure (morphologie) des colonnes de TiO_2 est une caractéristique fortement liée aux paramètres de synthèse des couches dans le système MOCVD-Nanoform.

VII.1.3. Conclusion

Les échantillons formés en présence de TIP seul, sont constitués d'une couche mince désordonnée de TiO_2 surmontée de colonnes de TiO_2. Ces colonnes ont des dimensions (hauteur et diamètre) homogènes. A partir de 550°C, les colonnes sont toutes parallèles et perpendiculaires à la surface du substrat. Elles sont monocristallines sur toute la longueur et composées d'anatase

A 750°C, il n'a pas été possible de conclure sur la mono ou polycristallinité des colonnes. La phase anatase est la phase principale mais du rutile est également présent.

VII.2. Nanostructures de TiO_2 obtenues en présence d'un catalyseur moléculaire : métallocène

Les dépôts de TiO_2 réalisées en présence d'un métallocènes en réacteur MOCVD-Nanoform, présentent d'étonnantes morphologies de nanostructures de TiO_2 (Figure I-1) bien éloignées des structures de TiO_2 décrites dans la littérature, au dessus d'un tapis de colonnes de TiO_2 recouvrant tout le substrat. En l'absence de métallocène, seule la couche de colonnes de TiO_2 est présente.

Nous présentons ici l'analyse de ces structures types :

- la couche mince ou tapis de colonnes de TiO_2 recouvrant tout le substrat et toujours présente ;
- les nanostructures de type « tiges » (qui après analyse se sont révélées être des structures composites de type COHN (COaxiales Hetero Nanostructures)) qui dominent la couche de colonne de TiO_2 sous certaines conditions expérimentales de croissance ;
- les nanostructures de type « feuilles » qui dominent la couche de colonne de TiO_2 sous certaines conditions expérimentales de croissance.

Nous étudierons les paramètres influençant la formation et la croissance de ces nanostructures de TiO_2.

VII.2.1. Couche de colonnes de TiO_2

VII.2.1.1. Description

A la base des nanostructures se forme toujours une couche mince de colonnes de TiO_2 au premier abord assez semblable aux couches obtenues sans ferrocène. Les paramètres de dépôts de TiO_2 réalisés dans le système MOCVD-Nanoform sont présentés ci-dessous :

- Température : 300°C - 750°C ;
- Temps du dépôt : 5 min - 100 min ;
- Débit N_2 : 0,6 l/min ;
- Débit TIP : 0,6 l/min ;
- Débit catalyseur gazeux : 0,6 l/min ;
- Substrat : wafer Silicium <100>.

Sur l'image MEB (Figure VII-19), échantillon FF16-68 (en présence de ferrocène, 550°C, 100 min sur silicium), la morphologie et la hauteur de la couche de colonnes de TiO_2 est observable sur une tranche obtenue par clivage de l'échantillon.

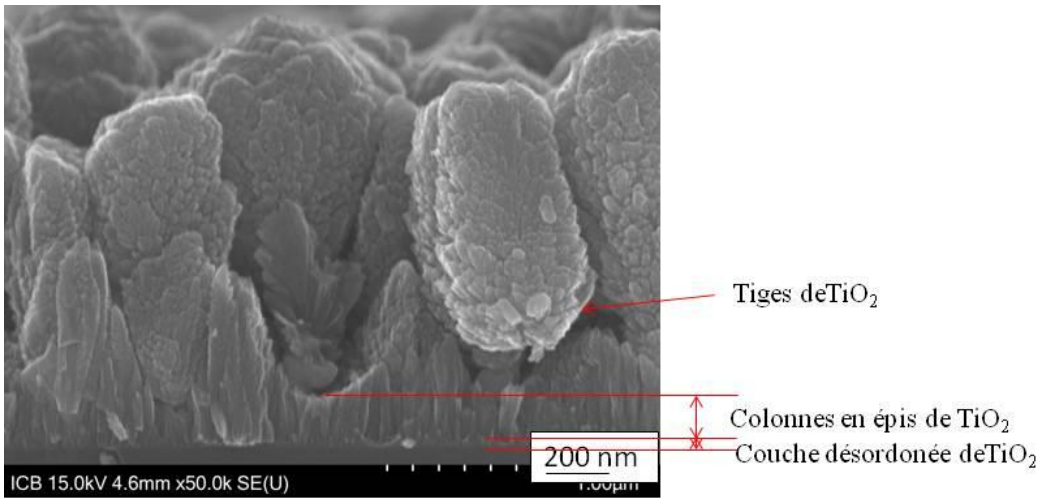


Figure VII-19. *Couche Mince de TiO_2 observée par MEB. Echantillon FF15-40Si/FF16-68 (550°C, 20 min/100 min, ferrocène).*

Le dépôt de TiO_2 est composé d'une couche désordonnée de TiO_2 surmontée de colonnes de TiO_2.
Sur l'image Figure VII-19, les variations de hauteur des colonnes de TiO_2 sont provoquées par la présence de structures tiges qui font ombrage et limite la croissance du tapis de colonnes sous elles.

Déposées à 550°C pendant 20 min la couche de colonnes a une hauteur moyenne de 232 nm (couche désordonnée et colonnes en épis) et un diamètre de 58 nm. Elles sont toujours bien alignées verticalement. Elles ne fusionnent jamais. Les espaces entre les colonnes permettent aux précurseurs (TIP et catalyseur moléculaires) de diffuser.

En présence de catalyseur moléculaire, les colonnes de TiO_2 présentent de nombreuses structurations sur les cotés qui les font ressembler à des « épis » (Figure VII-20). Ces colonnes ne sont pas lisses comme les colonnes obtenues sans ferrocène.
Il probable que les atomes de fer dans le cas du ferrocène (ou de nickel dans le cas du nickelocène) soient à l'origine de la croissance en épis des colonnes de TiO_2.

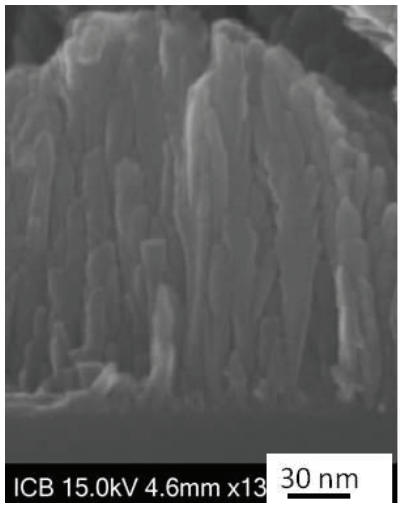


Figure VII-20. *Dépôt de TiO_2 à 550°C, 100 min, avec $FeCp_2$ (FF16-68).*

Des analyses DRX ont été effectuées sur les dépôts (couches et nanostructures) obtenus en présence de métallocène (Figure VII-21).

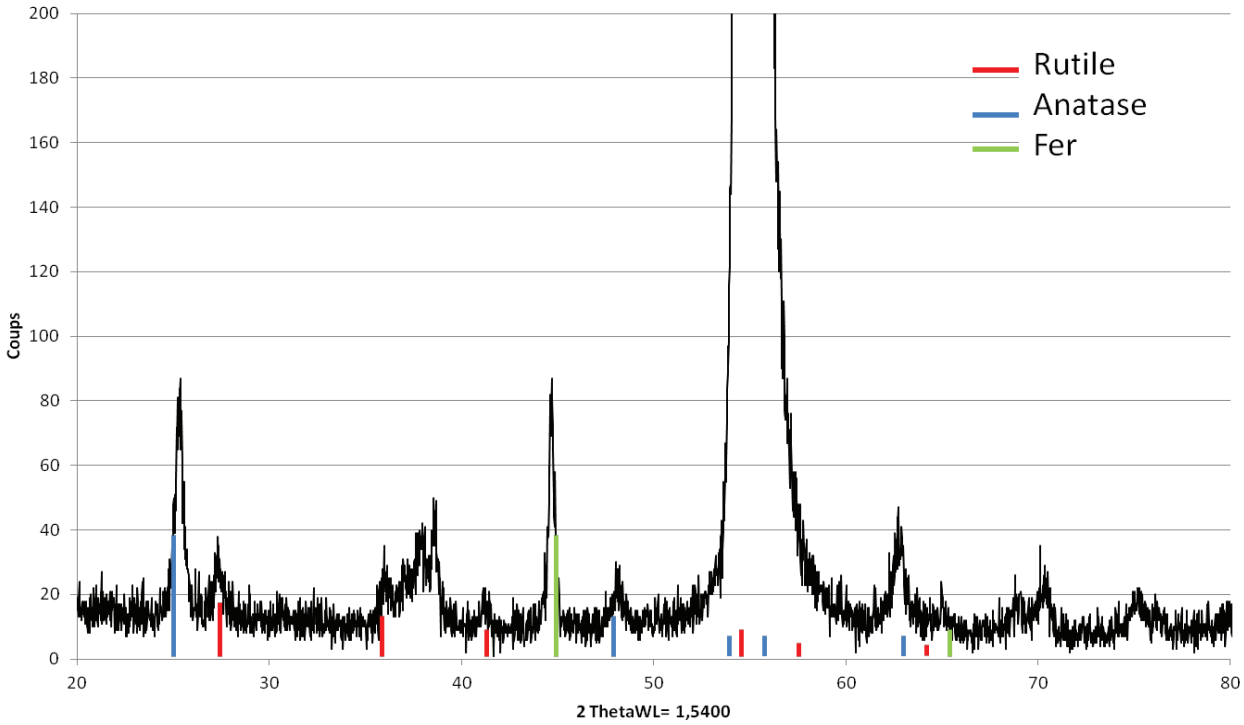


Figure VII-21. *Diffractogramme d'échantillon FF17-48 déposé à 550°C, 20min avec TIP et $FeCp_2$*

L'analyse DRX révèle la présence de TiO_2 anatase et rutile. Les pics à 2θ = 45° et 2θ = 64° révèlent la présence du fer. Cependant, et nous le verrons plus tard, les nanostructures tiges

observées sur la couche de colonnes de TiO_2 contiennent du fer. Donc, il n'est pas possible de confirmer ou d'infirmer la présence de fer dans la couche de colonnes de TiO_2.
Il n'a pas été possible d'isoler une colonne en épis pour une analyse élémentaire en microscopie électronique à transmission. Cela aurait indiqué la présence ou l'absence de métal dans ces colonnes de TiO_2.

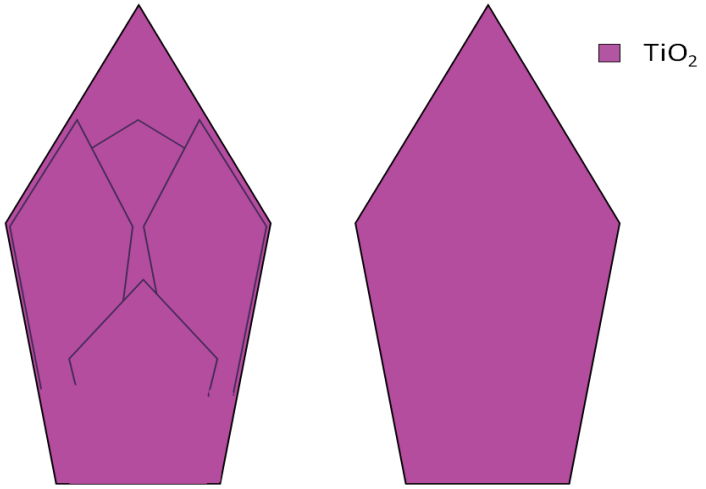


Figure VII-22. *Schéma :* ***gauche*** *: colonnes en épis de TiO_2 ;* ***droite*** *: schéma utilisé pour la suite*.

Dans la suite de ce travail, les colonnes de TiO_2 en épis seront représentées comme indiqué ci-dessus.

VII.2.1.2. Influence des paramètres de dépôt

VII.2.1.2.a. Le temps de dépôt

Dans le but d'observer l'influence du temps sur la couche des colonnes en épis, le temps de dépôt est varié entre 5 min (premiers instants de la croissance ?) et 100 min (saturation de la surface ?). Dans le tableau suivant (Tableau VII-6) sont présentés les paramètres des dépôts ainsi que les valeurs des dimensions mesurées.

Nom échan-tillon	Sub-strat	Précur seur	Cata-lyseur	Tempéra-ture (°C)	Temps (min)	Résultats			
						Hauteur moyenne (nm)	Diamètre moyen (nm)	Aspect ratio	Taux croissance (nm/min)
FF15-74	Si	TIP	$FeCp_2$	550	**5**	92	38	2,4	18,4
FF15-65	Si	TIP	$FeCp_2$	550	**10**	153	47	3,3	15,3
FF15-49	Si	TIP	$FeCp_2$	550	**20**	230	55	4,2	11,5
FF15-48	Si	TIP	$FeCp_2$	550	**40**	253	61	4,1	6,3
FF15-47	Si	TIP	$FeCp_2$	550	**60**	317	65	4,9	5,2
FF15-64	Si	TIP	$FeCp_2$	550	**80**	469	76	6,2	5,8
FF15-73	Si	TIP	$FeCp_2$	550	**100**	266	75	3,5	2,6

Tableau VII-6. *Paramètres de dépôt de TiO_2 avec ferrocène en variant le temps de dépôt.*

L'évolution de l'hauteur de la couche de colonne en épis de TiO_2 est présentée dans le graphique ci-dessous (Figure VII-23).

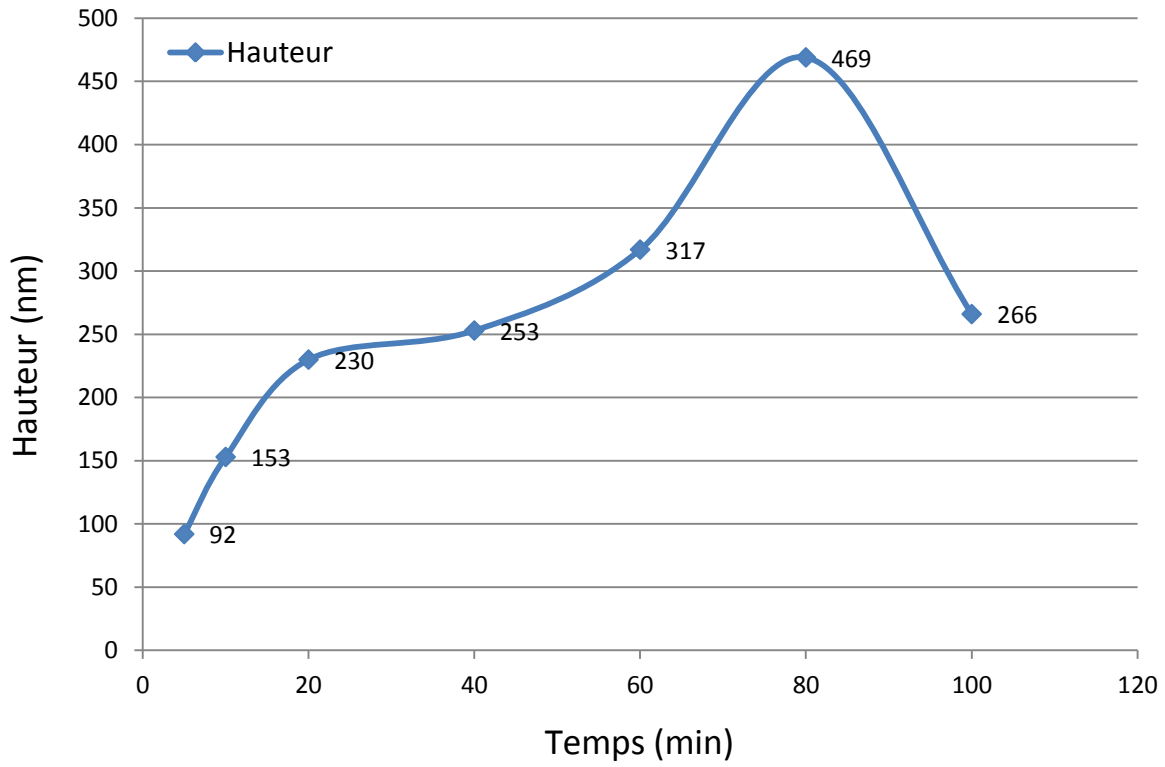


Figure VII-23. *Graphique d'évolution dimension couche de colonnes en épis de TiO_2 en présence de ferrocène*

Pour des temps inférieurs à 80 minutes, la hauteur de couche de colonnes en épis augmente avec le temps de dépôt, elle monte de 92 nm à 469 nm.

Pour dépôt de 100 minutes, la hauteur moyenne mesurée de la couche est faible (266 nm) , presque la moitie de l'hauteur à 80 min. Le taux de croissance diminue avec l'augmentation du temps de croissance. Ce phénomène peut être expliqué par l'effet d'ombrage [VICKA D.] fait par des tiges surdéveloppées comme cela qui sont visible sur l'image MEB de la Figure VII-41. Les colonnes de TiO_2 en épis sont ainsi plus courtes par manque de précurseur.

VII.2.1.2.b. Le substrat (non structuré)

Un dépôt de TiO_2 à partir de TIP, en présence de ferrocène à 550°C pendant 20 min est réalisé sur un substrat verre. Les résultats sont visibles dans l'image suivante (Figure VII-24).

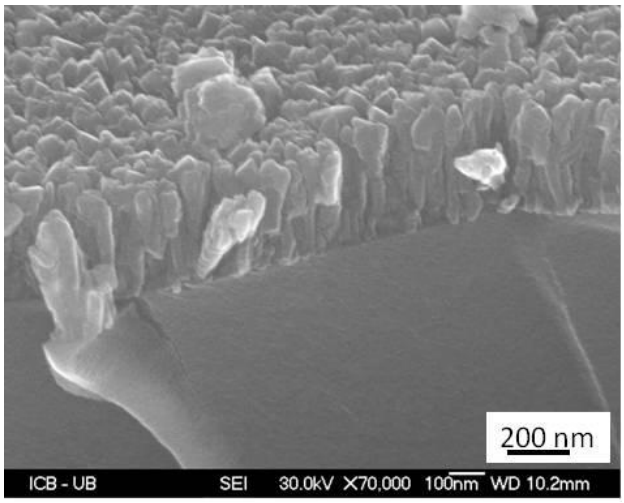


Figure VII-23. *Dépôt de TiO_2 à 550°C pendant 20 min avec TIP et ferrocène (FF17-42).*

Une structure identique à celle observée sur un substrat silicium est obtenue : une fine couche de TiO_2 désordonnée surmontée de colonnes de TiO_2 en épis et des nanostructures de TiO_2.

VII.2.1.2.c. Le substrat non continu (ou couche structurée)

Quelque soit le substrat non structuré (wafer de silicium ou verre), le TiO_2 forme une couche de colonnes en épis (en présence des précurseur TIP et catalyseur moléculaire ferrocène).
Pour structurer le substrat de dépôt, le substrat de silicium est recouvert d'une matrice de motifs de cobalt déposés par lithographie par faisceau d'électrons (cf. chapitre II.1.2.1). Différents dimensions, hauteurs et espacements entre ces plots de cobalt sont réalisés.

L'influence de la taille des plots de cobalt

Des plots cylindriques de Co de diamètres initiaux différents (100 nm, 220 nm, 500 nm) sont réalisés sur silicium par lithographie électronique. Dans l'image suivante (Figure VII-25) les caractérisations MEB du dépôt de TiO_2 sur ces plots sont présentées.

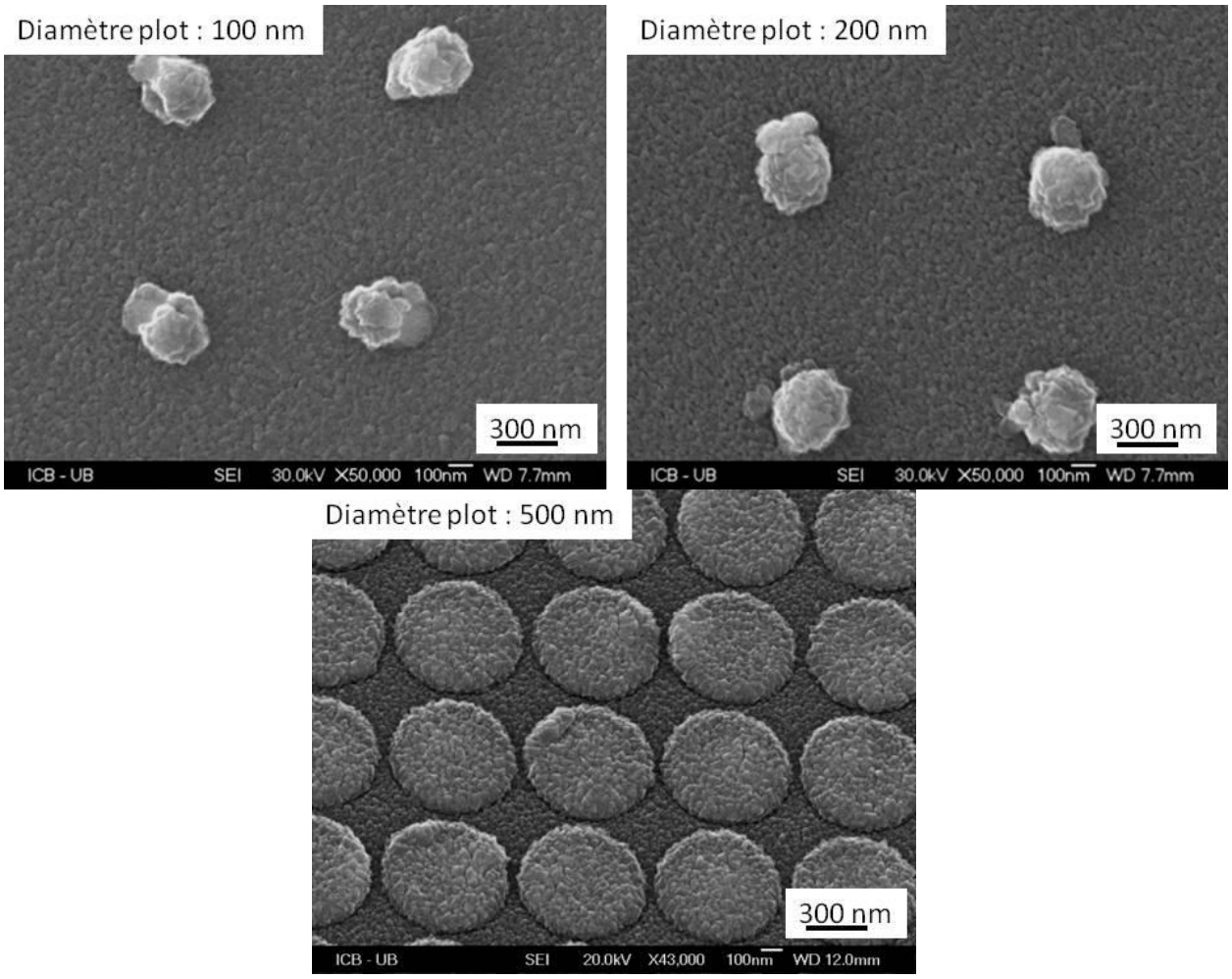


Figure VII-25 : *Images MEB : Couche de TiO_2 déposé sur des plots de Co de diamètre initiale de* ***haut-gauche*** *: 100 nm ;* ***haut-droite*** *: 200 nm ;* ***bas*** *: 500 nm (FF14-28).*

Sur des plots de diamètres initiaux de 100 - 220 nm, le TiO_2 se dépose comme une sphère au-dessus du plot.
Sur les plots de grand diamètre, 500 nm, le TiO_2 forme une couche, qui n'est pas différente de celles du tapis sur silicium. En fait, la couche de colonnes en épis de TiO_2 couvre et suit la topologie du substrat.

Le diamètre final des structures augmente après dépôt de TiO_2 : 190 nm sur des plots de 100 nm ; 350 nm sur des plots de 220 nm ; 750 nm sur des plots de 500 nm.

L'influence de la forme des plots de cobalt

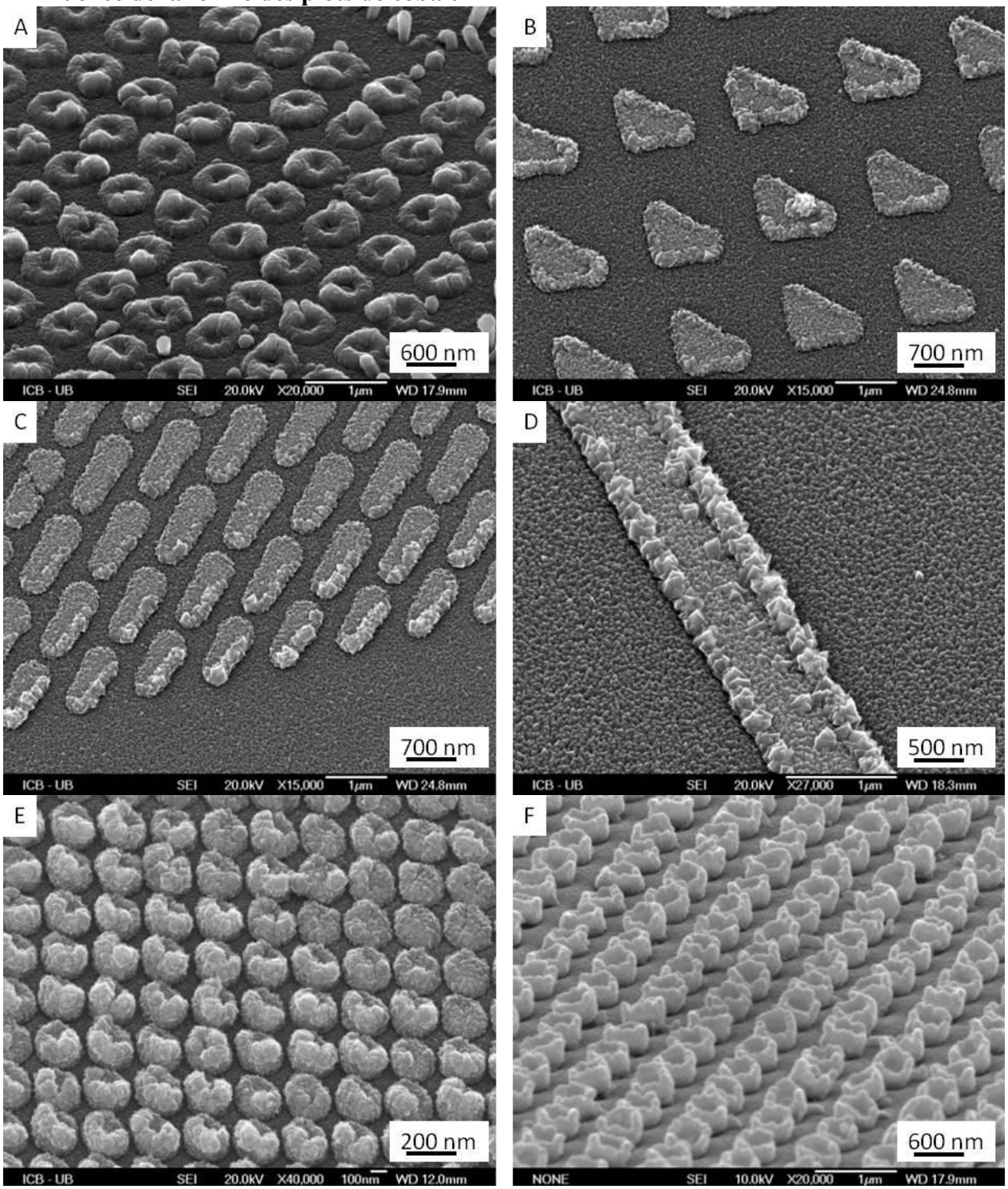


Figure VII-25: *Images MEB : Structures de TiO_2 déposé à 550°C pendant 20 min avec TIP et ferrocène sur des plots de Co de différentes formes :* ***A*** *: Anneaux (FF15-45) ;* ***B*** *: Grands triangles (FF10-54) ;* ***C*** *: Bâtonnets (FF10-54);* ***D*** *: Lignes (FF10-54) ;* ***E*** *: Petits triangles (FF15-45) ;* ***F*** *: Base de cône avec des bords haut (FF08-11).*

Le substrat et les plots sont couverts par du TiO_2 (Figure VII-26).
Dans le cas d'un anneau de cobalts lithographié sur le substrat (A), le TiO_2 recouvre l'ensemble du substrat en épousant la topologie.
Dans le cas des dépôts (B) (C) et (D), les structures présentent des cristaux de TiO_2 plus grands et plus larges que ceux au centre. Ces grands cristaux se développent sur des arrêtes vives comme nous l'avons observé Figure VII-6 (croissance avec TIP, sans ferrocène). Sur certains bords, l'absence de gros cristaux est du à une arrête émoussée.
Dans le cas du dépôt (E), les plots de cobalt obtenus par lithographie électronique ont une forme de pyramide tronquée. Les colonnes en épis de TiO_2 poussent sur les arrêtes et sur le plan incliné pour donner un bord plus haut qu'on centre du plot. L'effet d'ombrage limite l'accès du TiO_2 au centre de la structure de TiO_2. La forme « creuset » apparaît. Lorsque le diamètre de la pyramide diminue, le centre disparaît pratiquement pour donner les formes visibles dans le cas du dépôt (F).

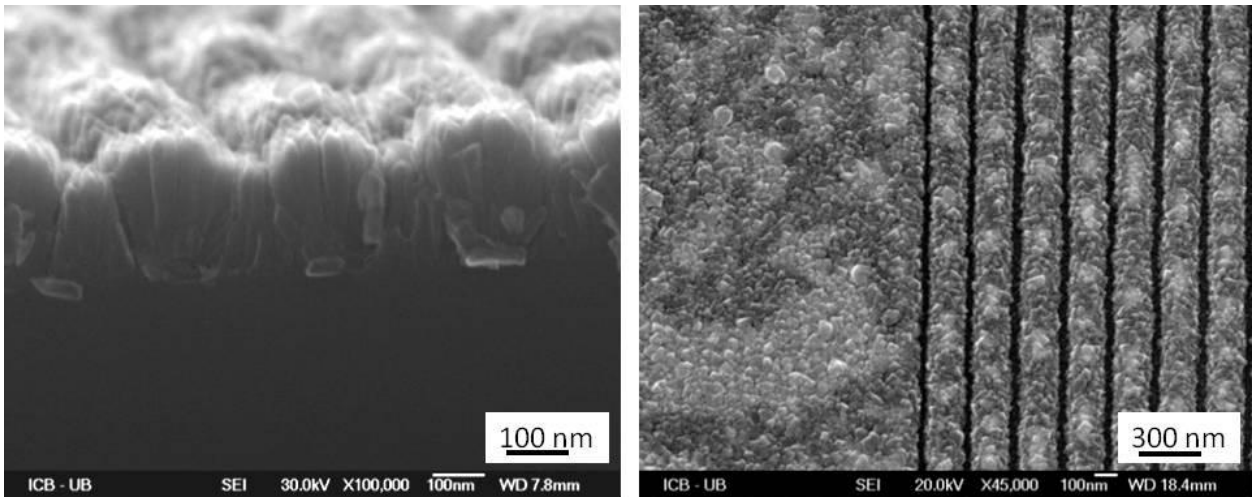


***Figure VII-27** : Images MEB : Structures de TiO_2 déposées à 550°C pendant 20 min avec TIP et ferrocène sur des lignes de cobalt (FF15-66Co).*

Les structures de TiO_2 déposées sur les lignes de cobalt (Figure VII-27) peuvent être intéressantes pour des applications dans le domaine optique. Etant donné que la lithographie permet d'avoir un espace précis et faible entre les lignes de cobalt, les cristaux de TiO_2 ne fusionnent pas. Ainsi, des espaces fins entre les lignes de cristaux de TiO_2 se forment et la structure peut servir de guide d'ondes.

L'influence du temps de dépôt sur les plots de cobalt
Les paramètres des dépôts sont présentés dans le tableau VII-7.

Nom échan-tillon	Substrat	Précurseurs	Catalyseur	Température (°C)	Temps (min)	Résultats Diamètre (μm)
FF17-41	TiO_2/ plots Co/Si	TIP	$FeCp_2$	550	**20**	190
FF17-43	TiO_2/ plots Co/Si	TIP	$FeCp_2$	550	**40**	590

Tableau VII-7: *Dépôt des structures de TiO_2 sur plots de Co/ Si à différents temps*

Un temps plus long de dépôt va donner des structures plus grandes. Dans les images MEB (Figure VII-28), pour des temps doublés, les diamètres des structures de TiO_2 ont triplés : à 20 minutes elles ont un diamètre de 190 nm et à 40 min 590 nm.
En observant de plus près ces structures, il semblerait que les têtes ont des orientations différentes même si elles partent du même endroit. C'est possible que ces structures soient surélevées par un pied.

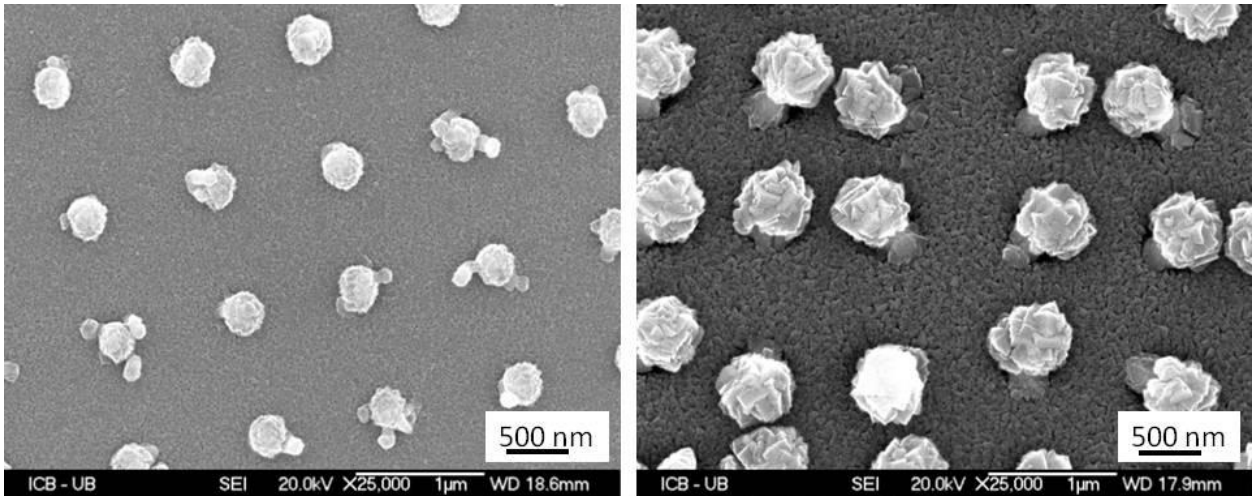


Figure VII-28 : *Images MEB : Couche de TiO_2 déposé à 550°C avec TIP et ferrocène sur des plots de Co* ***gauche*** *: pendant 20 min (FF17-41) ;* ***droite*** *: pendant 40 min (FF17-43).*

L'influence de la distance entre les plots de cobalt
La distance entre les plots a une influence sur les structures qui poussent entre elles. Les images MEB suivantes (Figure VII-28) montrent deux matrices des plots de cobalt recouvertes par du TiO_2. Avant dépôt de TiO_2, ces deux matrices sont composées des plots de cobalt d'un diamètre de 100 nm. La distance entre les plots est de 500 nm (Figure VII-29 gauche) et 1 µm Figure VII-29 droite).

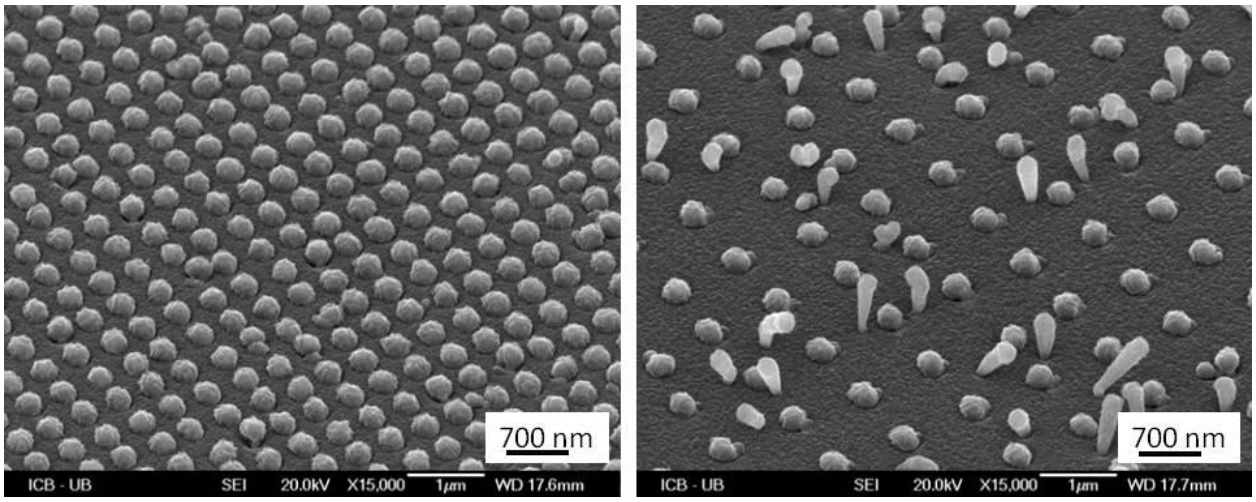


Figure VII-28 : *Images MEB : TiO_2 déposé à 550°C pendant 20 avec TIP et ferrocène sur des plots de cobalt/silicium à des distances différentes entre les plots* ***gauche*** *: 500 nm ;* ***droite*** *: 1 µm (FF17-41).*

Après le dépôt par MOCVD de TiO_2, les boules apparentes ont un diamètre de 370 nm et une hauteur de 260 nm. Leur taille ne change pas en fonction de la distance entre les plots de cobalt lithographiés.

Il est intéressant de remarquer sur la Figure VII-29 droite, pour des plots plus espacés, la formation de nanostructures en forme de tiges entre les plots.
Ce phénomène est visible et accentué lorsque le temps de dépôt de TiO_2 est prolongé à 40 min (Figure VII-30).

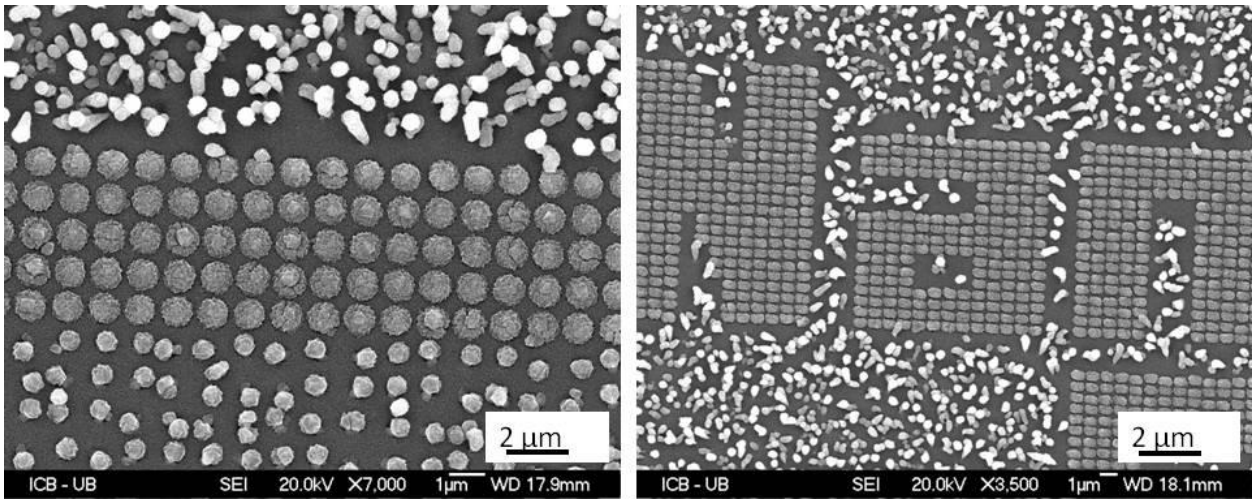


Figure VII-30. *Images MEB : TiO_2 déposé à 550°C pendant 40 avec TIP et ferrocène sur des plots de cobalt/silicium à des distances différentes entre les plots FF17-43.*

La distance entre les plots de cobalts influence la formation de ces structures tiges. Au voisinage des plots de cobalt, la formation des tiges est annihilée.

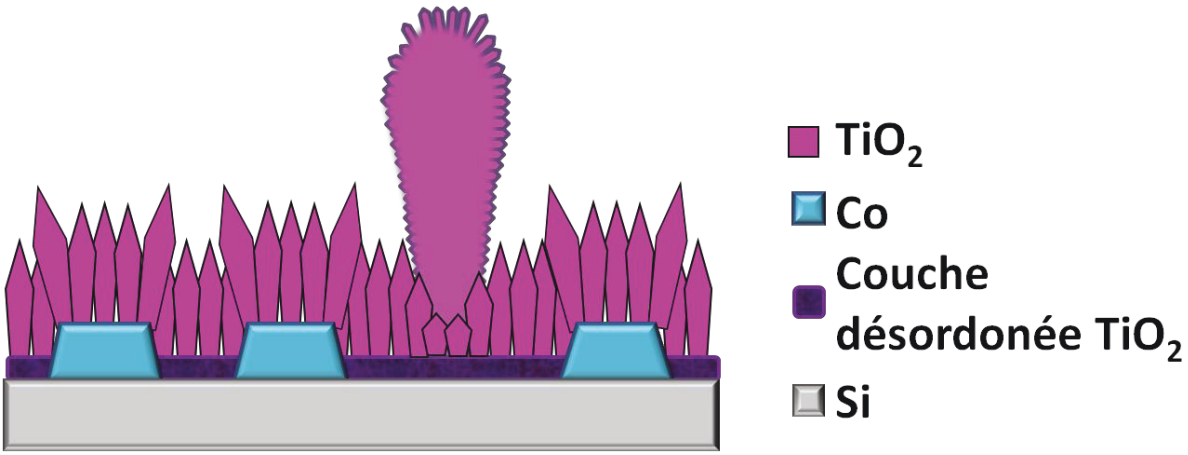


Figure VII-31 : *Schéma dépôt de TiO_2 sur plots de Co à distances différentes*

Ces tiges qui apparaissent, ont été déjà observées sur les échantillons classiques de référence (550°C, 20 min, TIP et $FeCp_2$). Vu leurs densité sur les échantillons elles sont intéressants à étudier.

VII.2.2. COHN (COaxial Hetero Nanostructures)

Les nanostructures « tiges » (Figure VII-32) sont apparues sur certains échantillons lors des croissances MOCVD. Les structures 1D sur substrat étant d'un grand intérêt technologique, nous nous sommes intéressés à leur formation. Nous avons optimisé les conditions expérimentales de manière à obtenir des tiges longues et en grande quantité. Nous avons mené des études structurales qui ont mis en évidence leur structure composite de type COHN (Nanostructure composite coaxiale composé d'un cœur métallique Me entouré d'une peau TiO_2 notée : $Me@TiO_2$).

Pour avancer dans la compréhension de la formation de ces COHN, nous avons fait varier le métallocène.

VII.2.2.1. $Fe@TiO_2$ COHN

Les $Fe@TiO_2$ Coaxial Hetero Nanostructures (COHN) sont des structures filiformes (tiges), qui se forment avec une distribution uniforme sur des substrats de silicium par MOCVD en présence du catalyseur moléculaire ferrocène (Figure VII-32).

VII.2.2.1.a. Description

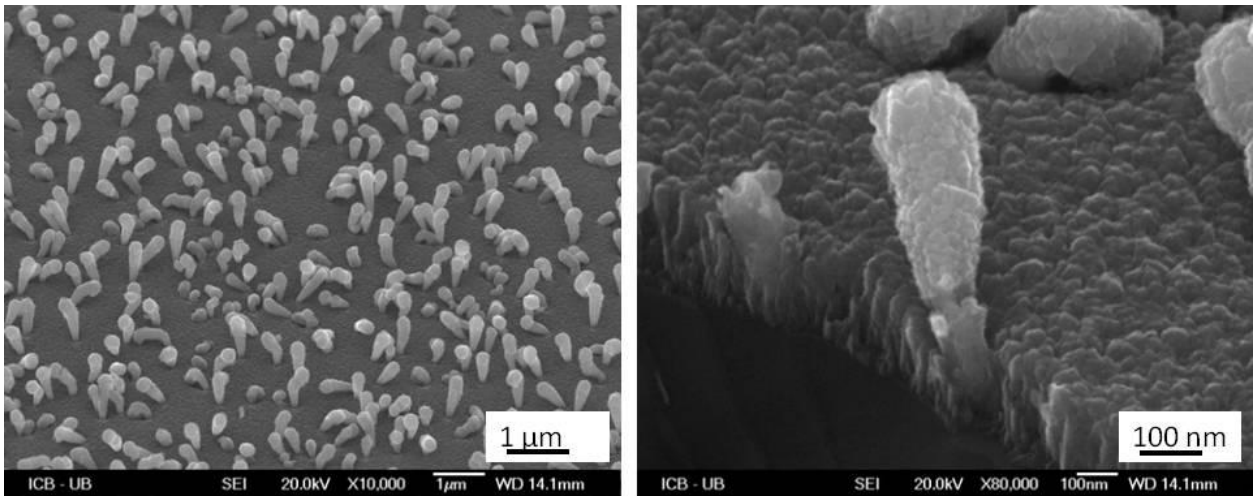
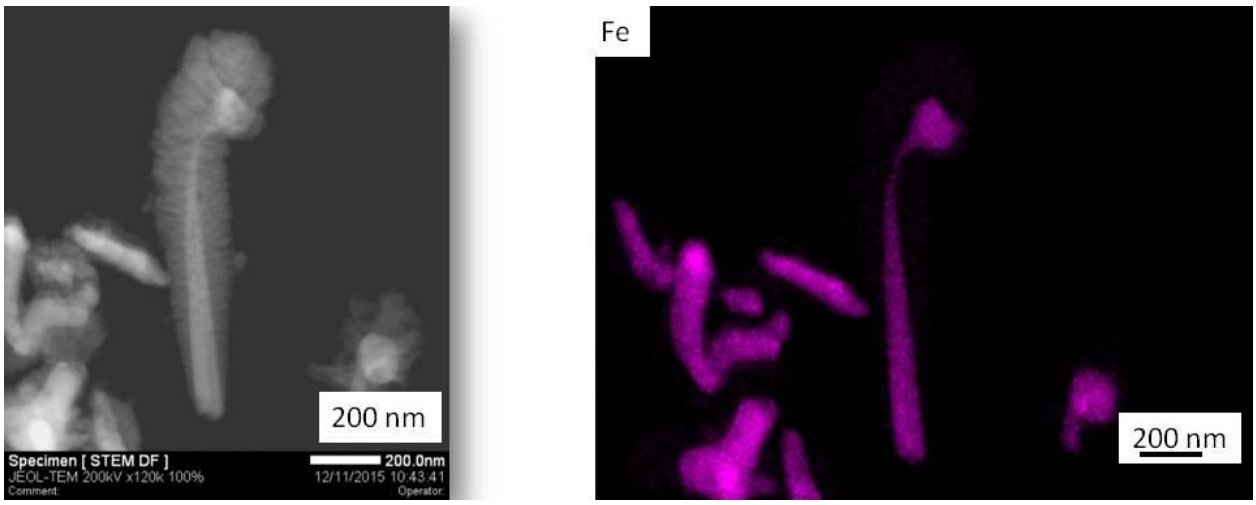


Figure VII-32. *Image MEB :* ***gauche*** *: Distribution uniforme des Fe@TiO_2 COHN sur substrat ;* ***droite*** *: Fe@TiO_2 COHN déposé à 550°C, 20min avec TIP et $FeCp_2$ (FF15-40Si).*

Les images MEB indiquent que ces tiges sont coniques et toutes de hauteur à peu près semblable. Elles poussent perpendiculairement au substrat. Certaines sont courbées. Aucun croisement ou tiges qui poussent sur une autre ne sont observables.
La surface est granuleuse (cristaux) dans la partie haute alors qu'elle semble plus lisse, constituée de cristaux plus fin, vers le pied. Leur pied semble prendre racine au niveau de la couche désordonnée sous la couche de colonnes de TiO_2. La couche de colonnes de TiO_2 est plus fine sous la nanostructure (formation de cratères sous les tiges).

Ces structures sont étudiées par STEM (Scanning Transmission Electron Microscopy) et EDS. (Energy Dispersive Spectroscopy) Figure VII-33.



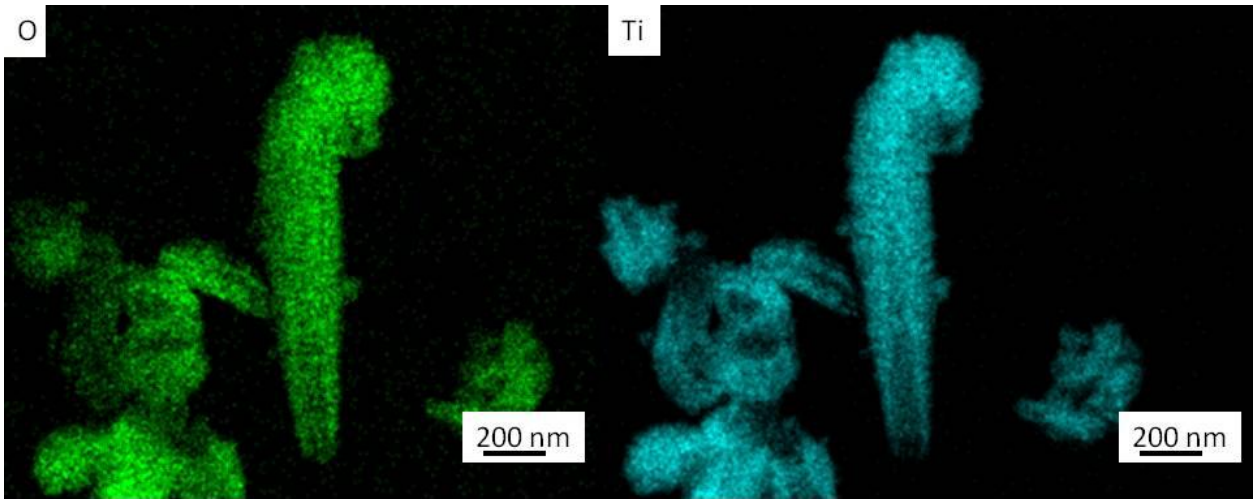


Figure VII-33. *Image STEM HAADF de Fe@TiO_2 COHN et cartographie chimique de Fe@TiO_2 COHN (Fe-K_a, O-K_a et Ti-K_a) (FF15-39Si).*

Les analyses STEM révèlent la structure coaxiale COHN (Coaxial Hetero Nanostructures) des tiges : un cœur et une peau autour.
Le cœur ne présente pas de rugosité sur sa surface, et a une forme de cône avec une boule à l'extrémité. La peau entoure le cœur, semble constituée de cristaux perpendiculaires à l'axe du cœur et présente une haute rugosité (Figure VII-33 gauche). Les images STEM sont dépendantes du numéro atomique (Z) et de l'épaisseur. Les deux couleurs suggèrent une composition chimique différente pour cœur et peau. Le cœur sera un élément plus lourd (Fe ?) parce que le contraste est plus clair.

L'analyse dispersive en énergie EDS donne des informations chimiques sur ces deux zones. La cartographie chimique EDS est présentée sur la Figure VII-33 droite. Elle révèle la présence des deux éléments Ti et O dans la peau des COHN et de l'élément Fe dans le cœur.
Une analyse chimique EDS quantitative a été extraite de cette cartographie. Les résultats sont visibles dans la Figure VII-34 et le Tableau VII-8.

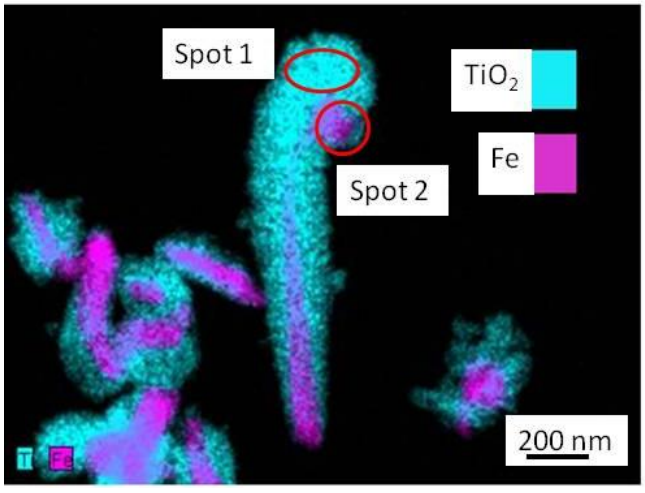


Figure VII-34. *Cartographie chimique de Fe@ TiO_2 COHN : Ti et Fe (FF15-39Si).*

Pourcentage atomique [at. %]	Spot 1	Spot 2
O	72.6	53.0
Ti	26.0	15.5
Fe	1.4	31.5

Tableau VII-8. *Analyse quantitative d'oxygène, titane et fer dans deux zones différentes de Fe@ TiO_2 COHN (spot 1 : extrémité bleue ; spot 2 : boule violette).*

L'analyse chimique EDS indique que, au niveau du spot 1, l'extrémité bleue n'est constituée que d'oxygène et de titane, soit probablement TiO_2 bien que le rapport atomique (O/Ti = 2,8) soit différent de 2. Les 1,4% de Fe viennent surement de la préparation de l'échantillon : le grattage des ces structures de la surface.
Dans la zone du spot 2, le pourcentage de Ti diminue jusqu'à 15% et celui du Fe augmente jusqu'à 32%. Le cœur contient du fer. A cause de la peau de TiO_2 qui entoure le cœur au niveau du spot 2, il est difficile de conclure exactement sur la nature du cœur (fer ou oxyde de fer). Les extrémités basses suggèrent que le cœur est constitué de fer pur.
Si on suppose que l'oxygène est en excès (du fait de la pollution de l'échantillon qui a été au contact de l'air), l'analyse quantitative au spot 1 donnerait : 20,6% O de pollution ; 52,0% O dans TiO_2 ; 26,0% Ti dans TiO_2 ; et 1,4 % Fe. L'analyse au spot 2 donnerait alors : 20,6% O de pollution (supposée constante) ; 31,0% O dans TiO_2 car 15,5% Ti dans TiO_2 ; 31,5 % Fe et 1,4 % O restant. Donc le cœur est très probablement constitué de Fe^0. La peau est bien en TiO_2.

Des analyses cristallographiques par diffraction électroniques ont été réalisées pour identifier la phase de TiO_2 présente et vérifier la nature de fer.
La peau a été analysée dans différentes zones et les trois phases cristallographiques du TiO_2 sont présentes : anatase, rutile et brookite. La Figure VII-35 montre les images TEM des cristallites de la peau et les clichés de diffractions respectifs. Cette analyse confirme la présence des cristallites de rutile (fiche ICDD 01-086-0148), d'anatase (fiche ICDD 03-065-5714) et de brookite (fiche ICDD 01-076-1934) dans la peau de Fe@TiO_2 COHN.

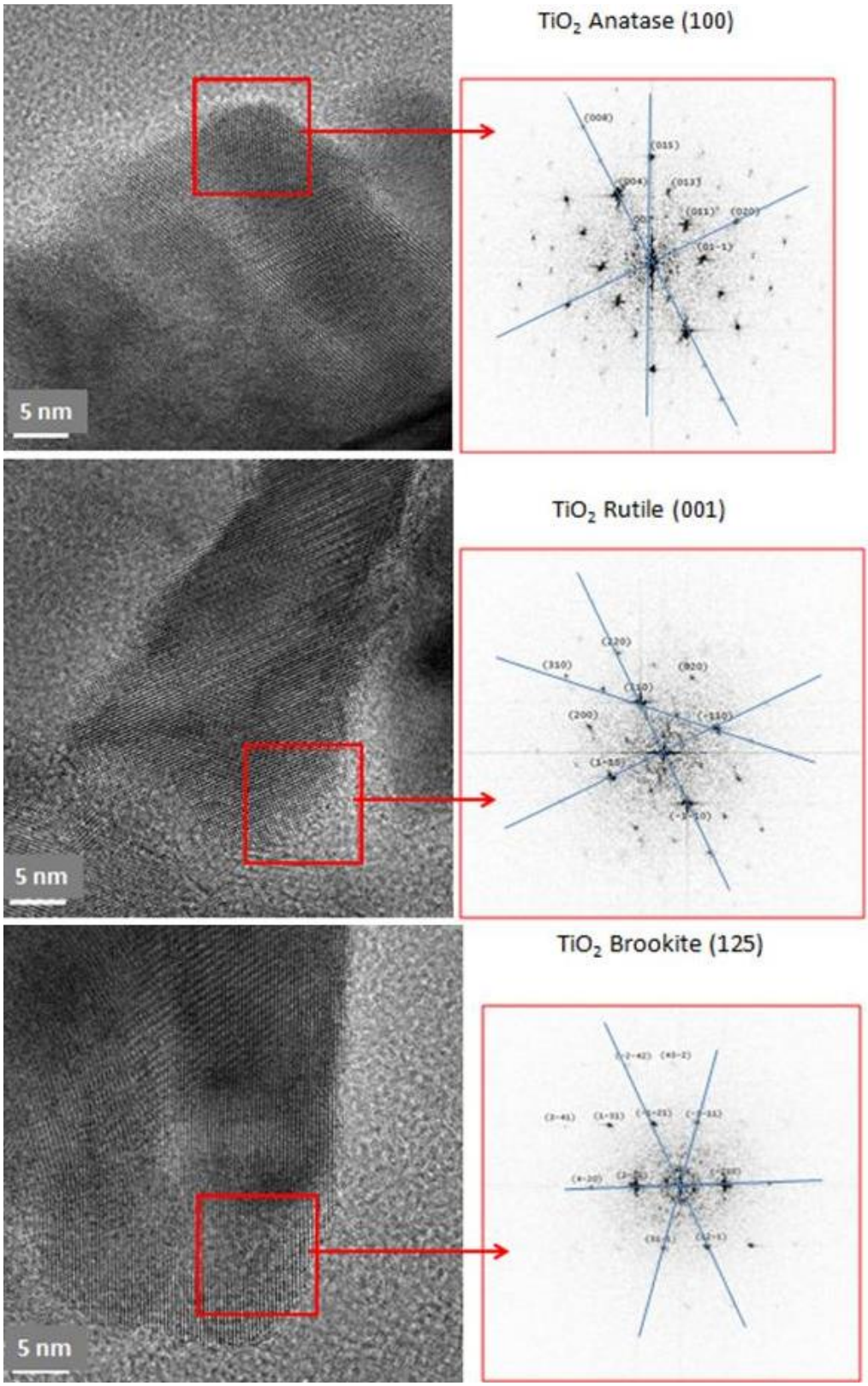


Figure VII-35. *Analyse cristallographique:* ***gauche*** *: cristallites analyses ;* ***droite*** *: les clichés de diffraction expérimentaux de TiO_2 anatase, rutile et brookite (FF15-39Si).*

Le cœur a aussi été analysé par TEM et diffraction électronique pour confirmer la nature du fer. La zone analysée et le cliché expérimental du Fe (Cubique Centré) (fiche ICDD 00-006-0696) sont présentés dans l'image suivante (Figure VII-36).

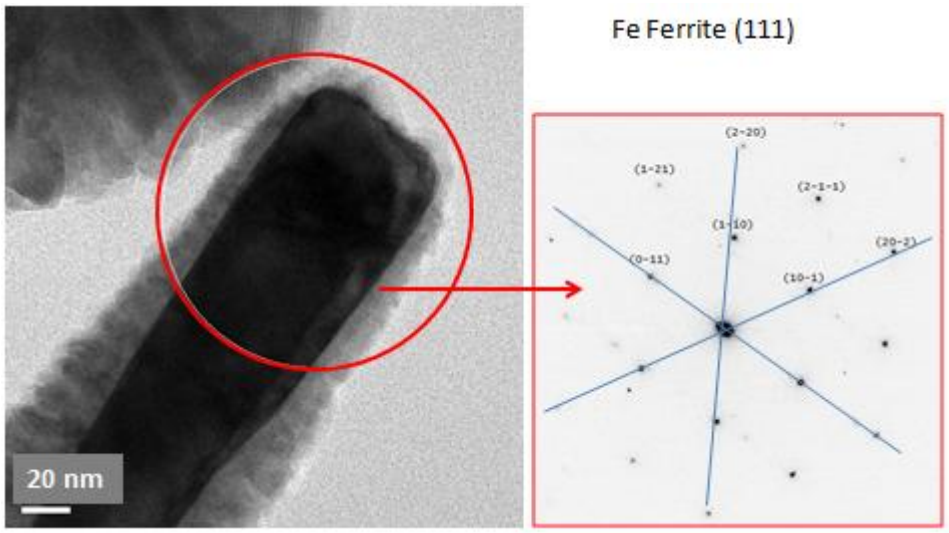


Figure VII-36. *Analyse cristallographique:* ***gauche*** *: cristallite analysé ;* ***droite*** *: le cliché de diffraction expérimental de la ferrite (FF15-39Si).*

Cette analyse met en évidence que le cœur est constitué d'une phase pure de fer.

La Spectroscopie des pertes d'énergie (EELS - Electron energy loss spectroscopy) a été utilisée pour confirmer la phase de fer existante dans le cœur. Intégrée dans un MET, cette méthode peut fournir des informations sur un solide. La Figure VII-37 montre la zone analysée et le spectre EELS respectif extrait du bruit de fond.

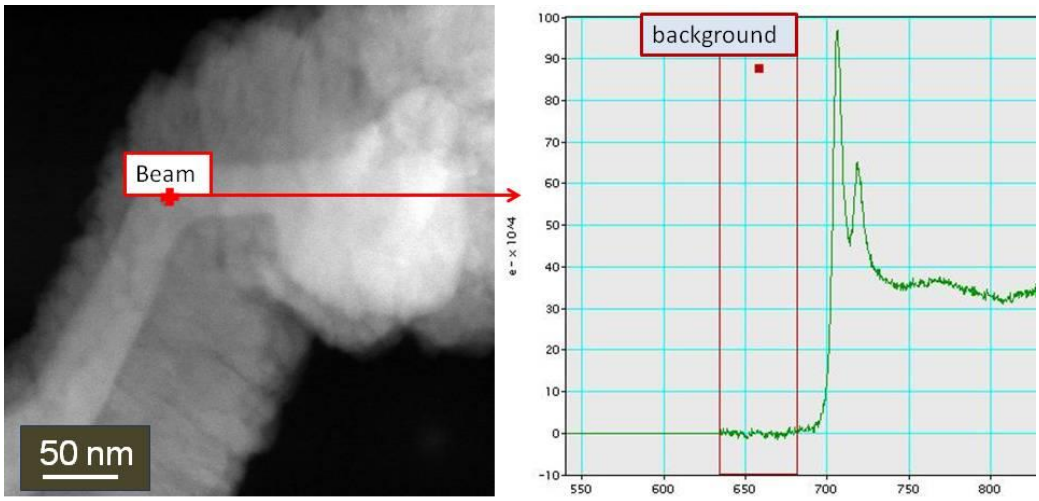


Figure VII-37. *Analyse EELS :* ***gauche*** *: la zone analysée ;* ***droite :*** *le spectre EELS (FF15-39Si).*

Sur la Figure VII-38, sont reportés les spectres EELS (L_{23} Fe) de différents oxydes de fer de la littérature, celui du fer pur ainsi que le spectre expérimentale de notre échantillon.

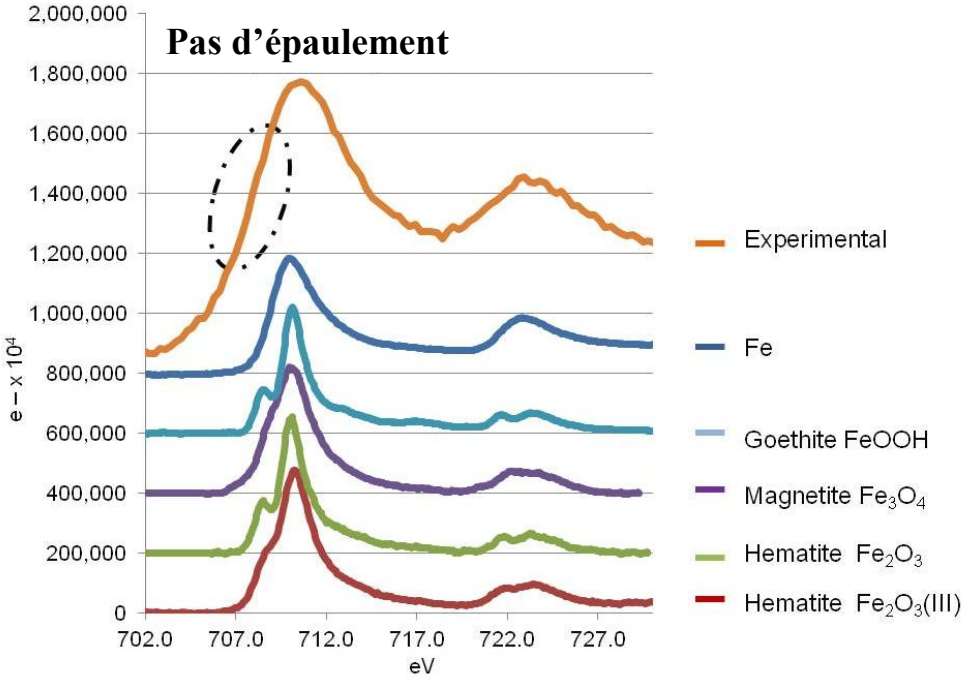


Figure VII-38. *Comparaison entre le spectre expérimental EELS et les spectres trouvés dans la littérature de fer (Fe) [FELDHOFF A.], goethite (FeOOH) [GLOTER A.], magnétite (Fe_3O_4) [GLOTER A.], hématite (Fe_2O_3) [GLOTER A.], hématite (Fe_2O_3) (III) [PAN Y.].*

L'épaulement observable entre 707 eV et 710 eV est caractéristique des oxydes. Il est absent du spectre EELS de la phase fer de la littérature. Le spectre de notre échantillon ne présentant pas d'épaulement, cela confirme que le cœur des Fe@ TiO_2 COHN est constitué de fer pur.

Enfin, par une méthode indirecte mais très révélatrice, la présence de fer au cœur des structures Fe@ TiO_2 COHN est mise en évidence par un traitement d'abrasion par RIE (Reactive Ion Etching cf. chapitre II.1.3.1) sur des Fe@ TiO_2 COHN. Ce type d'abrasion permet de graver l'oxyde de titane sans enlever le fer. Le mélange de gaz n'a attaqué que le TiO_2 et pas le fer parce que c'est une méthode purement chimique et très sélective dû au mélange de gaz choisi.
La Figure VII-39 montre le résultat de la gravure RIE sur l'échantillon (FF16-78 (550°C, 20 min, TIP et $FeCp_2$)).

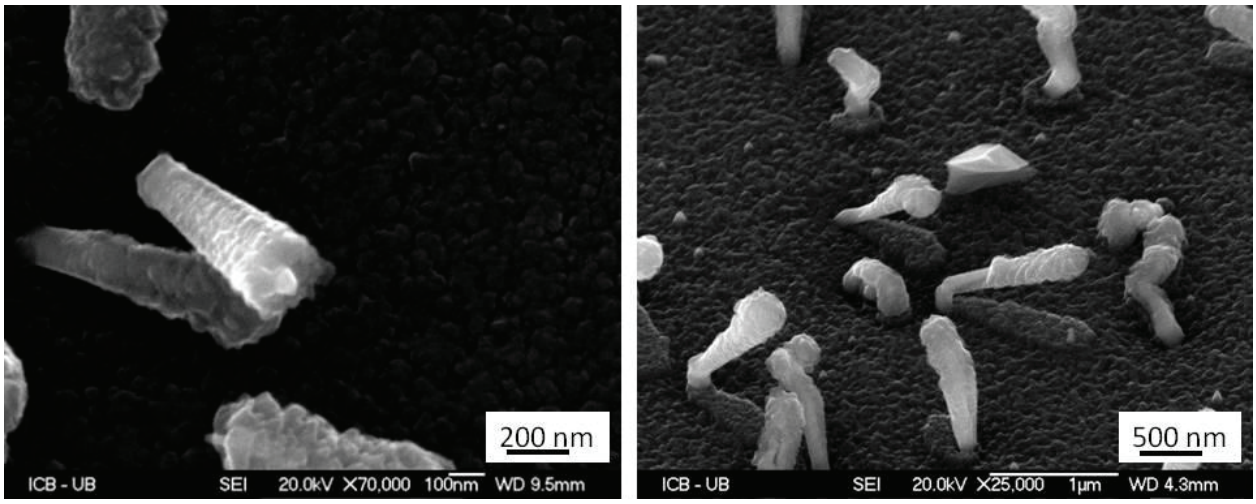


Figure VII-39. *Images MEB : FF16-78 (550°C, 20 min, TIP et $FeCp_2$) gravé par RIE. Le cœur de fer peut être observé.*

Sur l'image de gauche, la peau de TiO_2 du Fe@TiO_2 COHN a été en partie gravée : sa surface est moins granuleuse et sa section n'est plus circulaire, mais carrée. La tête de TiO_2 est cassée ou a été enlevée par la gravure et l'extrémité de la tige de fer et visible dénudée.
Sur l'image de droite la gravure était plus intense. La couche de colonne de TiO_2 est presque entièrement décapée. Des tiges apparaissent couchées sur une surépaisseur. Il s'agit en fait du cœur de fer dénudé (surface lisse) déposé sur un ilot de TiO_2 qui n'a pas été décapé par effet d'ombrage. Ceci confirme bien la présence de fer (et pas d'oxyde de fer) dans le cœur du COHN et d'une peau de TiO_2.

Les tiges ou Fe@TiO_2 COHN peuvent être schématisées de la manière suivante (Figure VII-40). Elles sont constituées d'un cœur de fer pur en forme de cône surmonté d'une sphère. Ce cœur de fer est entouré de carbone et recouvert de cristaux de TiO_2 anatase, rutile et brookite perpendiculaires au cœur. Ces cristaux sont plus petits sur le bas du pied.

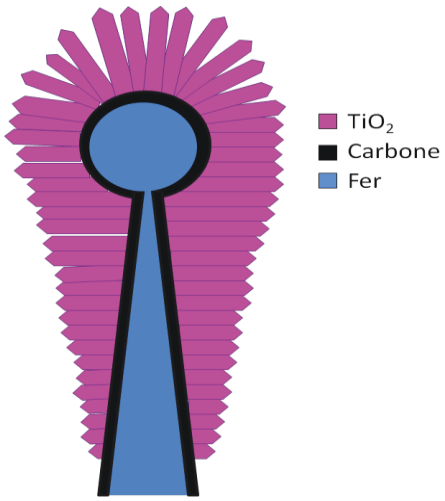


Figure VII-40. *Schéma Fe@TiO_2 COHN (Coaxial Hetero Nanostructure)*

Rappelons que ces surprenante Fe@TiO_2 COHN se forment en une seule étape dans le réacteur MOCVD-Nanoform alimenté en précurseur TIP et ferrocène.

VII.2.2.1.b. Influence des paramètres de dépôt

Dans le but d'observer la variabilité des structures des Fe@TiO_2 COHN obtenus, d'optimiser les condition de synthèse et de comprendre leur mode de formation, les paramètres du protocole de dépôt de référence sont modifiés : le temps de dépôt, la température, puis la nature du substrat (l'orientation cristalline du wafer de silicium, la présence d'une couche SiO_2, d'une couche intermédiaire, sur un de surface de TiO_2 avec ou sans Fe@TiO_2 COHN) et enfin le cycle d'injection des précurseurs gazeux.

Analyse des échantillons obtenus à longs temps de dépôt

Quelque soit le temps de dépôt appliqué, les dépôts sont toujours constitués de nanostructures d'une couche de colonnes de TiO_2 sur laquelle les Fe@TiO_2 COHN croissent. Cela est bien visible sur les Figure VII-31 (pour t=20min) et Figure VII-41 (pour t=100min)).

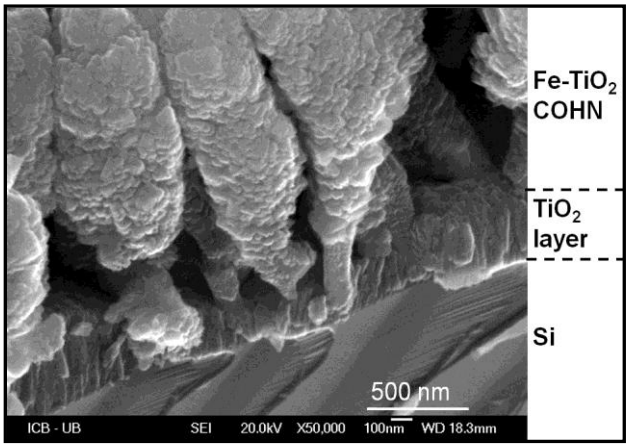


Figure VII-41. *Images MEB : Couche de colonnes en épis de TiO_2 et Fe@TiO_2 COHN déposés sur wafer de silicium, T=550°C, t = 100 min (FF15-73).*

Pour des temps de croissance courts (<60 minutes), les dimensions des nanostructures Fe@TiO_2 COHN augmentent tous en gardant la même forme de tige conique.
Pour des temps de croissance longs (80 et 100 minutes), les nanostructures Fe@TiO_2 COHN ont un aspect modifié : la partie haute sphérique est transformée en un énorme panache tel un arbre, beaucoup plus grand que le pied.
On notera également que pour les grands temps, les têtes des Fe@TiO_2 COHN sont très proches mais ne fusionnent pas.

La cartographie chimique de nanostructures Fe@TiO_2 COHN pour des temps de dépôt long (100 minutes) est présentée en Figure VII-42.
Elle met en évidence comme précédemment, la présence de nanostructure de type Fe@TiO_2 COHN. Avec une différence notable : alors que le pied est toujours constitué d'un cœur de fer et d'une peau de TiO_2, la partie haute est un énorme panache tel un arbre de TiO_2, sans cœur de fer.

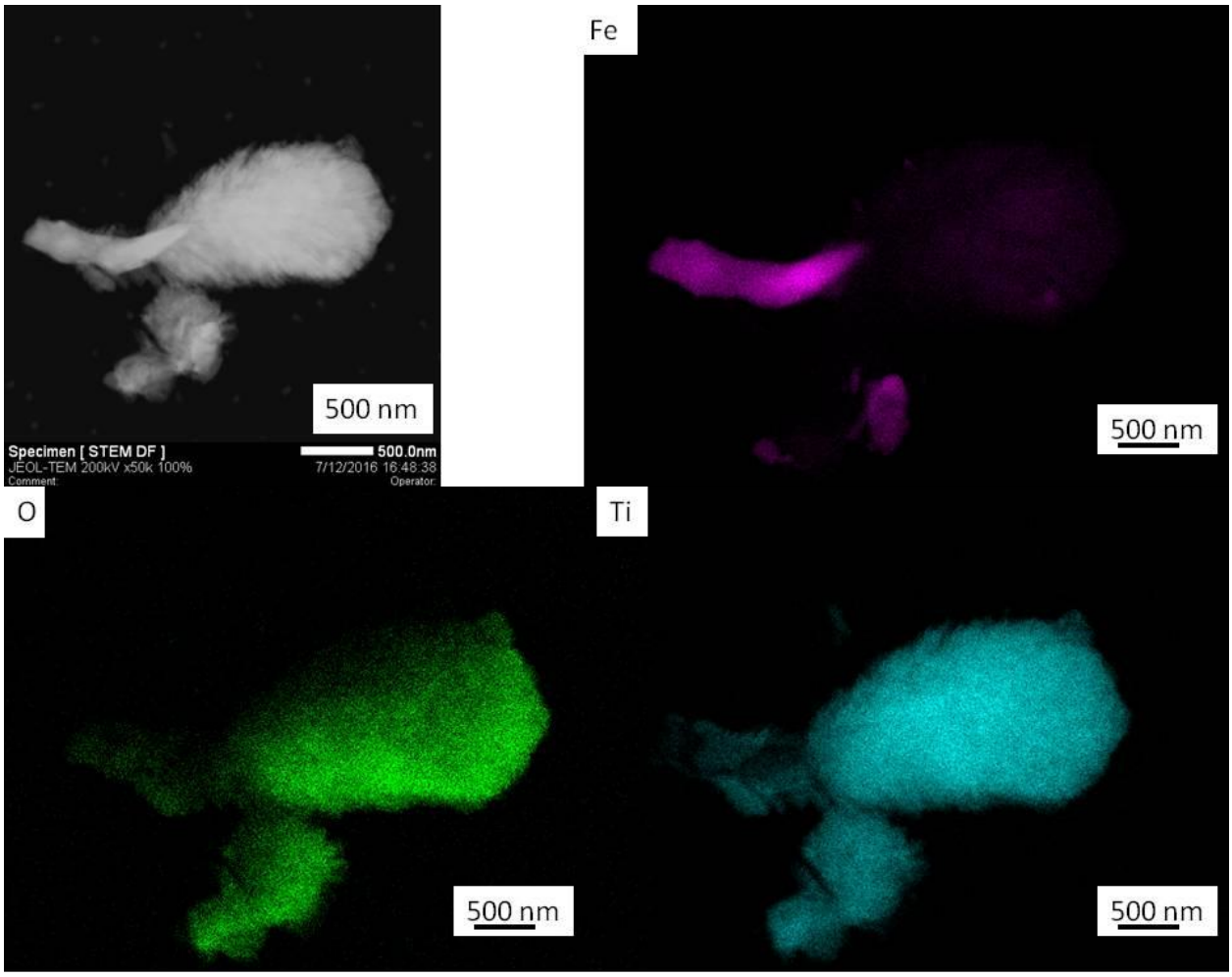


Figure VII-42. *Image STEM HAADF de Fe@TiO_2 COHN et cartographie chimique de Fe@TiO_2 COHN déposé à 100 min (Fe-K_a, O-K_a et Ti-K_a) (FF15-73).*

On notera l'absence totale de fer ailleurs que dans le pied de ces Fe@TiO_2 COHN. Bien qu'il soit apporté, comme le précurseur TIP, par le gaz vecteur dans le réacteur, tout au long du dépôt, on ne l'observe pas en surface des nanostructures, mais simplement dans le pied, sous le TiO_2.

Le temps de dépôt

En gardant tous les autres paramètres constants, le temps de dépôt est varié comme présenté dans le Tableau VII-7. Le nombre est une moyenne entre trois mesures prises à trois endroits différentes sur chaque échantillon. La surface utilisée est de 3 μm^2. Les valeurs du nombre / μm^2 sont présentées dans le tableau (Tableau VII-9). Le tableau indique les dimensions moyennes, les dimensions mini et maxi relevés sur les clichés ainsi que la dispersion des valeurs.

Nom échan -tillon	Sub-strat	Pré-cur-seurs	Cata-lyseur	Tempé-rature (°C)	Temps (min)	Résultats				
						Hauteur moyenne [min – max] (nm) dispersion %	Diamètre tête moyen [min –max] (nm) dispersion %	Nombre (COHN/ μm^2)	Aspect ratio moyen	Taux crois sance (nm/min)
FF15-74	Si	TIP	$FeCp_2$	550	**5**	127 [21 – 221] 79%	74 [63 – 83] 27%	24	1,7	25,4
FF15-65	Si	TIP	$FeCp_2$	550	**10**	230 [200 – 296] 42%	118 [104 – 138] 29%	25	1,9	23
FF15-49	Si	TIP	$FeCp_2$	550	**20**	711 [567 – 855] 56%	244 [177 – 356] 73%	8	2,9	35,6
FF15-48	Si	TIP	$FeCp_2$	550	**40**	1013 [650 – 1244] 58%	542 [489 – 578] 16%	6,6	1,9	25,3
FF15-47	Si	TIP	$FeCp_2$	550	**60**	1453 [1133 – 1756] 43%	688 [578 – 911] 48%	6	2,1	24,2
FF15-64	Si	TIP	$FeCp_2$	550	**80**	1827 [1556 – 2156] 32%	1067 [777 – 1467] 64%	5	1,7	22,8
FF15-73	Si	TIP	$FeCp_2$	550	**100**	2050 [1978 – 2200] 11%	1276 [867 – 1822] 75%	7,3	1,6	20,5

Tableau VII-9. *Les paramètres de dépôt de TiO_2 avec ferrocène en variant le temps et les dimensions des $Fe@TiO_2$ COHN en fonction du temps de dépôt.*

La Figure VII-43 rassemble les images MEB (en haut : vue de dessus surface ; en bas : vue de coté tranche) des nanostructures obtenues pour des temps variant entre 5 minutes et 100 minutes.

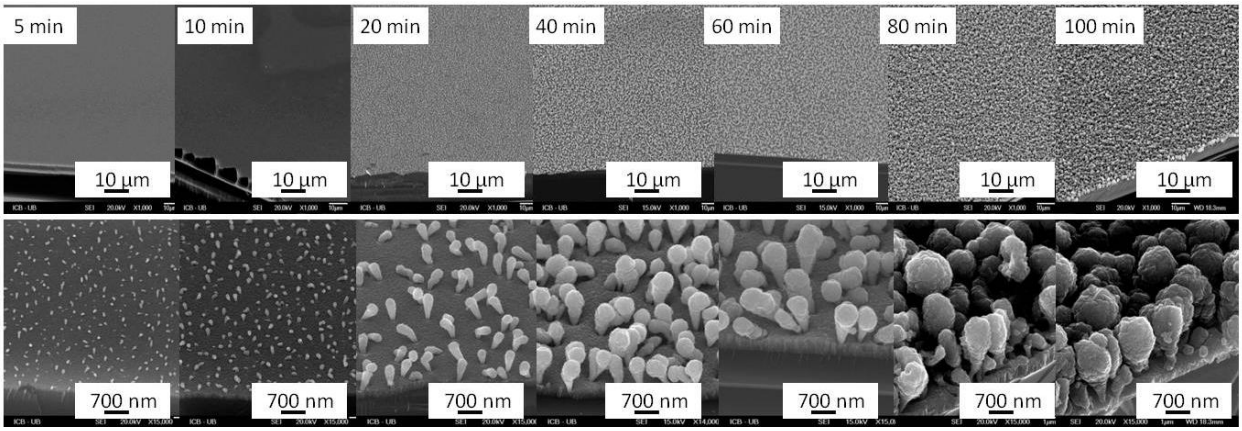


Figure VII-43. *Images MEB:* ***haut*** *: Distribution des Fe@TiO_2 COHN sur la surface du substrat;* ***bas*** *: évolution de la taille des Fe@TiO_2 COHN en fonction du temps (échantillons présentés dans Tableau VII-9).*

Pour chaque temps de dépôt étudié, une distribution homogène sur la surface, de Fe@TiO_2 COHN peut être observée (Figure VII-43).

Le nombre des COHN pour des croissances de 5 et 10 minutes est de 24-25 Fe@TiO_2 COHN / μm^2 alors qu'il est constant et égal à 5-8 COHN/ μm^2 pour les temps plus longs de 20 à 100 minutes.
Pour un même échantillon, les dimensions des Fe@TiO_2 COHN sont assez homogènes. La dispersion de tailles varie entre 16% et 80%.
Entre 20 et 100 minutes de dépôt, le nombre constant et la faible distribution de tailles indique que la germination des Fe@TiO_2 COHN n'est pas un phénomène continu mais se produit en début de dépôt.
Le nombre plus élevé (24-25 Fe@TiO_2 COHN /μm^2) mais constant pour les temps de croissance plus courts (5 et 10 min), peut s'expliquer de la manière suivante : les Fe@TiO_2 COHN crées ne pouvant disparaître, la baisse du nombre apparent est due à l'arrêt de la croissance d'une partie des Fe@TiO_2 COHN naissants qui sont ensuite recouverts par la couche de colonnes de TiO_2.

La tendance de l'aspect ratio est à diminuer pour les grands temps (ça monte au départ). Ce paramètre traduit un équilibre du diamètre, lié à la diminution de la décomposition du précurseur quand on e plus loin du cœur chaud, et la croissance des COHN par le bas, liée au passage du précurseur par la couche / accessibilité réduite a cause de l évolution de la couche TiO_2.

Le taux de croissance diminue légèrement dans l'ordre de 8%. Ca veut dire que le passage du précurseur n'est pas bloqué, il se décompose à la surface du COHN (cœur de fer est chaud).

Les dimensions des Fe@TiO_2 COHN augmentent et la dispersion de tailles restant constante. Cela confirme le non concomitance des étapes de germination et de croissance.

Une analyse quantitative des dimensions (hauteur et diamètre des têtes) de ces structures a été faite et est présentée dans la Figure VII-44 suivante.

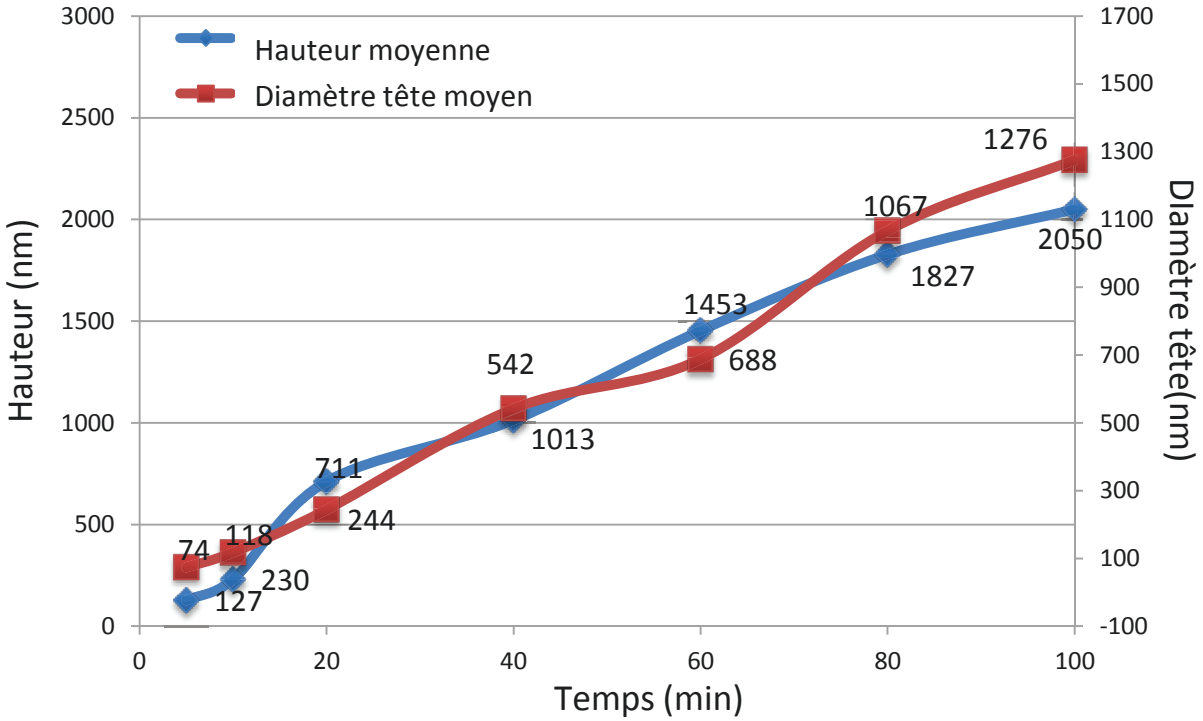


Figure VII-44. *Evolution de hauteur et diamètre de têtes de Fe@TiO_2 COHN en fonction du temps (échantillons présentés dans le Tableau VII-9).*

Dans le tableau VII-9 l'évolution de la quantité de TiO_2 déposé sur les Fe@TiO_2 COHN par μm^2 de surface de substrat et notée [TiO_2] dans le temps est représentée. La quantité de TiO_2 est calculée en supposant les Fe@TiO_2 COHN cylindriques.

$$[TiO_2] = n\,(\pi\, h\, D^2/4)$$

Avec n le nombre des COHN/ μm^2 ; h la hauteur des COHN, D leur diamètre.

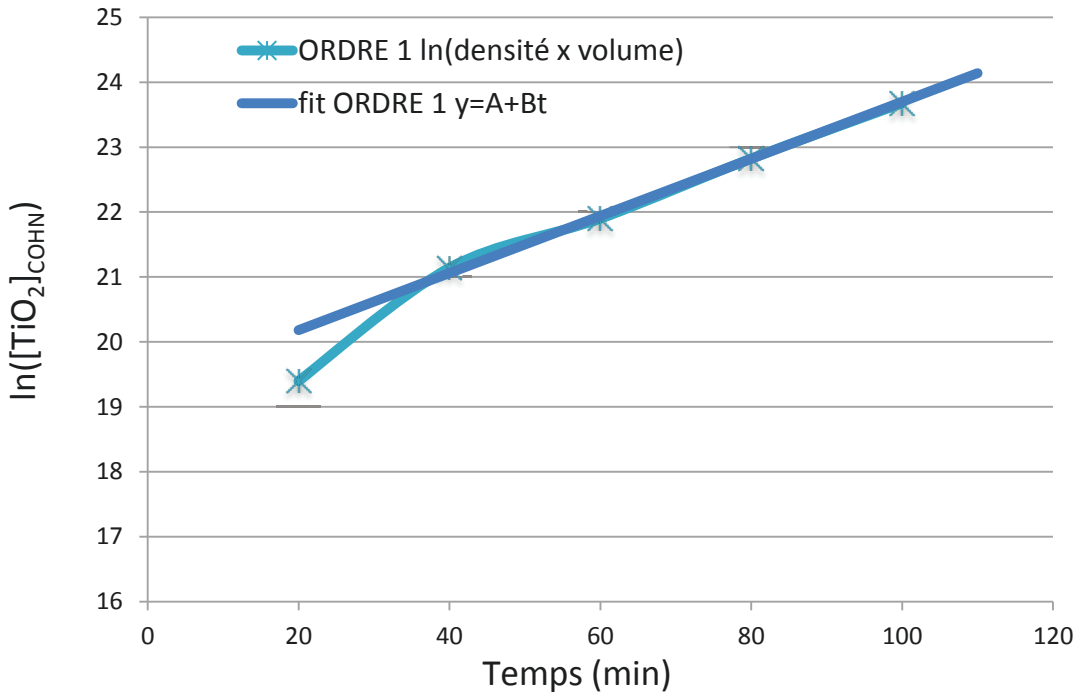


Figure VII-45. *Evolution de ln($[TiO_2]_{COHN}$) = f (t) et droite y = 19,3 + 0,044t .*

Les deux échantillons à 5 et 10 minutes présentant un nombre des COHN plus élevées ne sont pas pris en compte.

La quantité de TiO_2 déposée sur les Fe@TiO_2 COHN par μm^2 de surface de substrat varie suivant une loi de type :

$$\ln [TiO_2] = 19,3 + 0,044\ t$$

Comme indiqué au chapitre VI.1.1. la cinétique de dépôt de TiO_2 est bien une relation d'ordre 1 [SIEFERING K.L. et al.].

La réaction de dépôt de TiO_2 sur les Fe@TiO_2 COHN ne semble pas être gênée par la proximité des têtes pouvant induire un effet d'ombrage pour des longs temps. Elle n'est pas non plus influencée par l'augmentation de la surface de dépôt accessible due à l'augmentation des dimensions des têtes.

La température de dépôt

En gardant tous les autres paramètres constants, la température de dépôt est variée entre 400°C et 750°C par pas de 50°C (Tableau VII-10).

Les mesures de hauteur ont été faites sur 5 COHN sur chaque échantillon. Pour le diamètre de tête, 10 COHN ont été mesurés. La valeur minimale, la valeur maximale, la valeur moyenne ainsi que la dispersion des mesures sont présentées dans le tableau. Les valeurs moyennes sont ensuite utilisées pour tracer des graphiques. Les diamètres des pieds, pour toutes les températures, se trouvent dans le même intervalle [50 – 80 nm]. Les nombres ont été mesurés sur une surface de $3\mu m^2$.

Nom échan-tillon	Sub-strat	Précur-seurs	Cata-lyseur	Tempé-rature (°C)	Temps (min)	Résultats		
						Hauteur moyenne [min – max] (nm) dispersion %	Diamètre tête moyenne [min – max] (nm) dispersion %	Nombre (COHN/ μm^2)
FF15-90	Si	TIP	$FeCp_2$	**400**	20	/	/	0
FF15-89	Si	TIP	$FeCp_2$	**450**	20	128 [63 – 200] 107%	71 [42 – 106] 90%	10
FF15-95	Si	TIP	$FeCp_2$	**500**	20	318 [193 – 364] 53%	181 [107 – 264] 86%	12
FF15-49	Si	TIP	$FeCp_2$	**550**	20	664 [489 – 820] 50%	268 [191 – 340] 56%	8
FF15-96	Si	TIP	$FeCp_2$	**600**	20	678 [277 – 1114] 123%	210 [128 – 298] 81%	7,6
FF15-88	Si	TIP	$FeCp_2$	**650**	20	1481 [596 – 2383] 120%	275 [191 – 357] 60%	3
FF15-97	Si	TIP	$FeCp_2$	**700**	20	/	/	0
FF15-87	Si	TIP	$FeCp_2$	**750**	20	/	/	0

Tableau VII-10. *Evolution $Fe@TiO_2$ COHN en fonction de la température de dépôt*.

La Figure VII-46 rassemble les images MEB (en haut : vue de dessus surface ; en bas : vue de coté tranche) des nanostructures obtenues pour des températures variant entre 400°C et 750°C.

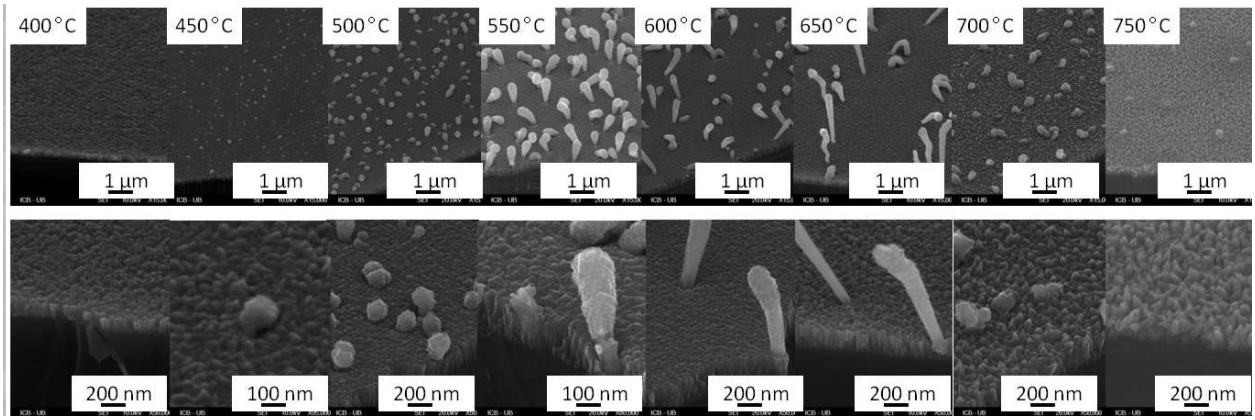


Figure VII-46. *Images MEB: Evolution Fe@TiO_2 COHN en fonction de la température de dépôt :* ***haut*** *: vue globale;* ***bas*** *: vue sur tranche (échantillons présentés dans Tableau VII-8).*

A 400°C une couche colonnes de TiO_2 peut être observée, mais pas de nanostructures au dessus.
A 450°C, des débuts des têtes et des petits Fe@TiO_2 COHN apparaissent sur la couche de TiO_2.
A 500°C les COHN sont mieux formés.
A 550°C, les pieds des Fe@TiO_2 COHN sont bien dégagés de la couche de colonnes de TiO_2.
A 600°C et 650°C, les nanostructures Fe@TiO_2 COHN apparaissent plus fines avec une hauteur plus grande.
A partir de 700°C, la morphologie de la couche de colonnes de TiO_2 change complètement (composée des grands cristaux de TiO_2). Des entités plus claires parsèment sa surface sans qu'il soit possible de dire si ce sont des COHN.
A 750°C, aucune nanostructure Fe@TiO_2 COHN n'apparaît.
La dispersion en tailles (hauteur) est forte pour les plus faibles températures et pour les plus hautes températures.

Donc, une température dans la gamme 500°C et 650°C est nécessaire pour obtenir des Fe@TiO_2 COHN. A des températures inférieures à 450°C, le catalyseur moléculaire ferrocène n'est pas encore bien décomposé (stable en dessous de 300°C ou 454°C suivant les auteurs (cf. Figure VI-3)), les structures coaxiales ne se forment pas. A des températures supérieures à 750°C, le fer est proche de sa température Curie (770°C). Il perd ainsi sa nature ferromagnétique, ce qui diminue les forces de couplage qui tendaient à assembler les atomes de fer pour former les Fe@TiO_2 COHN.

Les évolutions quantitatives de la hauteur et du diamètre de tête sont présentées sur le graphique de la Figure VII-47.

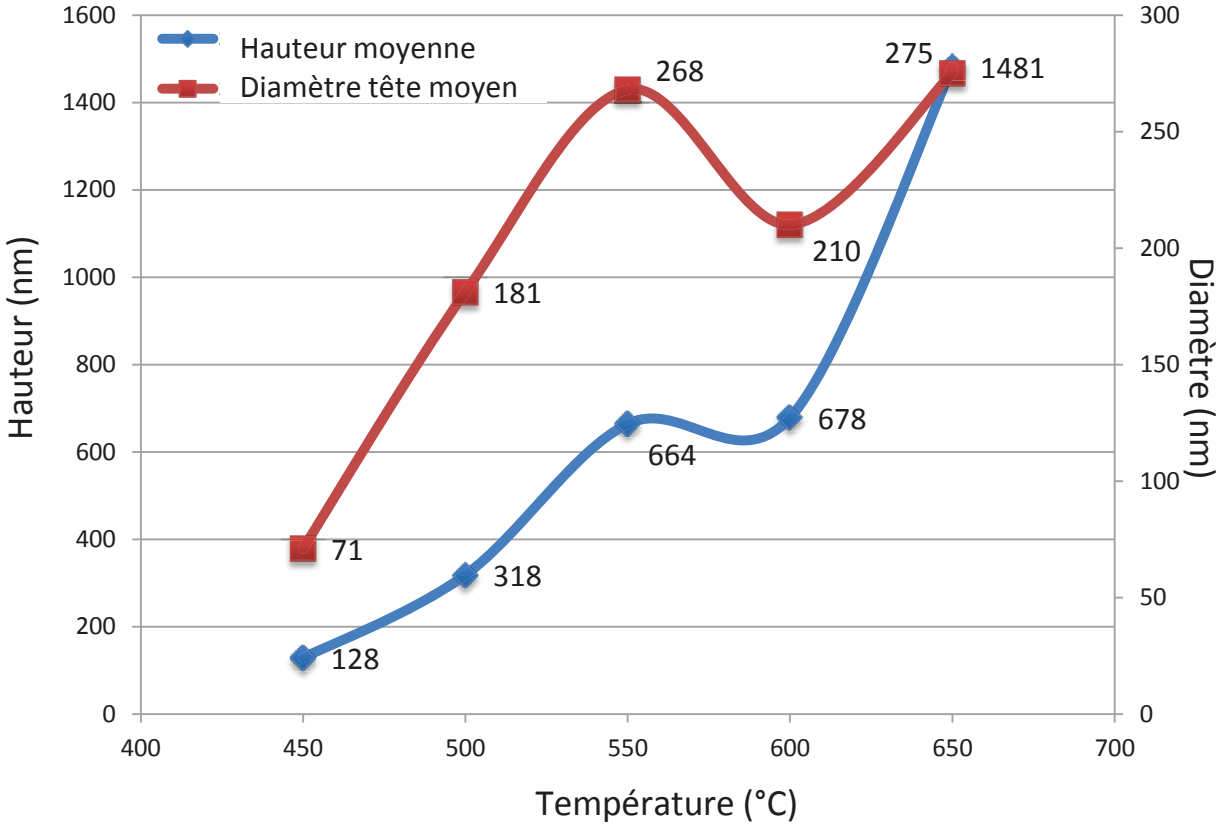


Figure VII-47. *Evolution Fe@TiO_2 COHN en fonction de la température de dépôt (échantillons Tableau VII-10).*

Sur les courbes des évolutions des dimensions des Fe@TiO_2 COHN en fonction de la température, en faisant abstraction des dimensions des Fe@TiO_2 COHN pour l'échantillon réalisé à 600°C, la hauteur croit avec la température alors que la dimension des têtes tend à se stabiliser au dessus de 550°C.

Sur la figure VII-48 est représentée l'évolution de logarithme népérien de la quantité de TiO_2 déposé sur les Fe@TiO_2 COHN par μm^2 surface de substrat et notée [TiO_2] en fonction de 1/Température de dépôt.

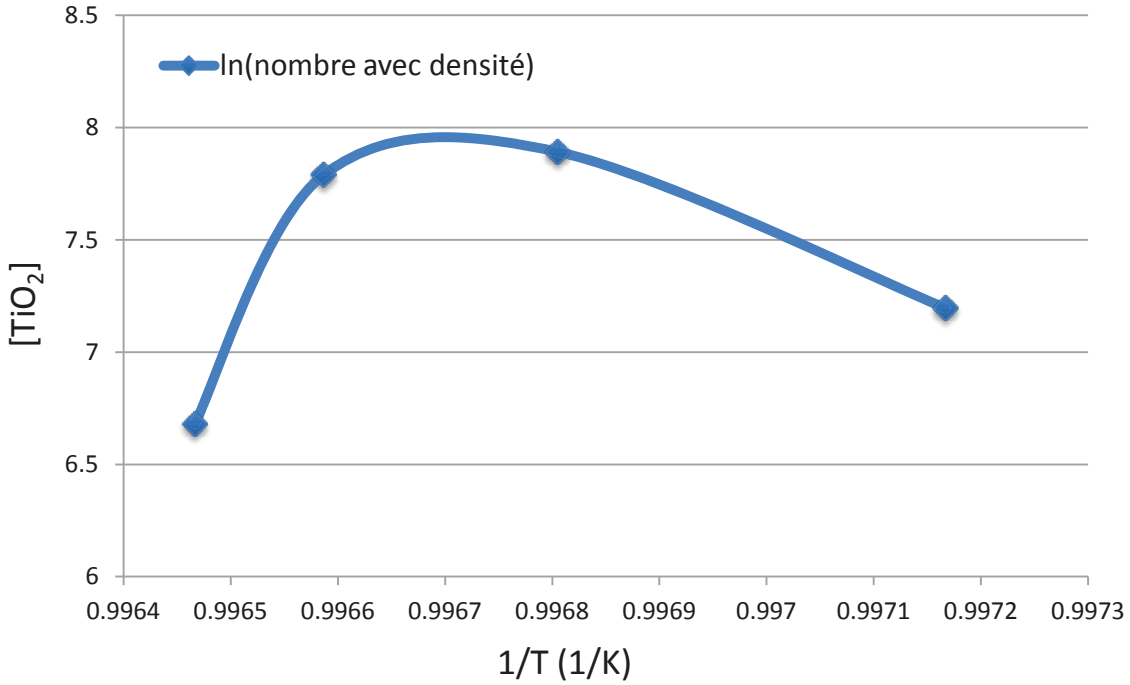


Figure VII-48. *L'évolution de logarithme népérien de la quantité de TiO_2 déposé sur les Fe@TiO_2 COHN par μm^2 de surface de substrat et notée [TiO_2] en fonction de 1/Température de dépôt.*

Cette évolution indique que la croissance des Fe@TiO_2 COHN ne suit pas la loi d'Arrhenius sur toute la gamme de température étudiée, lorsque les COHN sont présents. La température n'est pas le seul facteur qui gouverne la croissance des Fe@TiO_2 COHN.

La nature du substrat : orientation cristalline du wafer de silicium

Des croissances sur deux types de substrat de silicium cristallin présentant des orientations cristallographiques différentes (silicium <100> et de silicium <111>), dans les mêmes conditions sont réalisées (tableau VII-11) afin de définir si l'orientation cristalline du substrat a une quelconque influence sur la croissance des nanostructures de TiO_2.

Nom échantillons	Substrat	Précurseur	Catalyseur	Température	Temps
FF15-23	Si <100>	TIP	$FeCp_2$	550°C	60 min
FF15-27	Si <111>	TIP	$FeCp_2$	550°C	60 min

Tableau VII-11. *Paramètres de dépôt de TiO_2 en variant l'orientation cristalline du silicium.*

Les résultats sont visibles dans les images MEB VII-49.

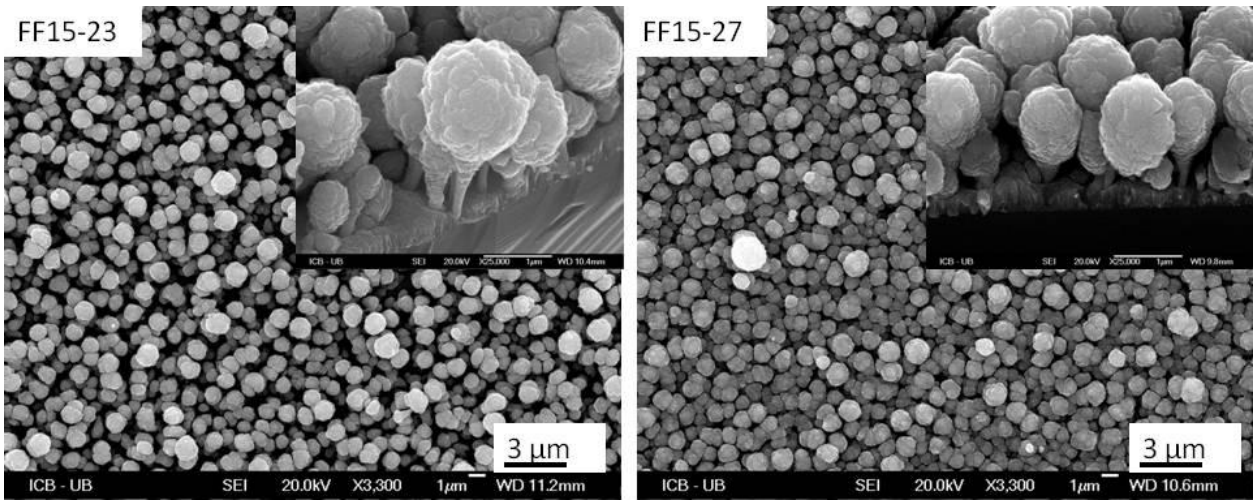


Figure VII-49. *Images MEB TiO_2 déposé à 550°C, 60 min avec TIP et $FeCp_2$ sur* ***gauche*** *: Si<100> FF15-23;* ***droite*** *: Si<111> (FF15-27).*

Sur les images MEB (Figure VII-48) des deux échantillons on observe des nanostructures Fe@TiO_2 COHN.
Sur Si<100>, les dimensions moyennées sur quelques structures sont h = 2,4 µm et diamètre de tête d = 1,4 µm. Pour Si(111), les dimensions moyennées sur quelques structures sont h = 1,8 µm et diamètre de tête d = 1,1 µm.

On n'observe pas de différences flagrantes des dimensions ou du nombre dans les deux échantillons. En conséquent l'orientation du substrat n'influence pas la croissance des Fe@TiO_2 COHN.

La nature du substrat : présence d'une sous-couche SiO_2
Les surfaces des wafers de silicium sont généralement oxydées au contacte de l'air. Il est important de bien maîtrise ce paramètre pour comprendre le processus de formation des nanostructures. Dans le cas d'une surface oxydée, une croissance de type « Oxide Assisted Growth » pour être favorisée.

Les différents substrats suivants ont ainsi été préparés (tableau VII-10) :

- Si sans SiO_2 : la couche native de SiO_2 a été enlevée du wafer par pulvérisation ionique à canon d'argon.
- verre SiO_2 : un verre de silice (SiO_2 amorphe) est utilisé.
- couche amorphe SiO_2/Si : couche amorphe de SiO_2 déposée par PVD sur le silicium a température ambiante.
- îlots cristallins SiO_2/Si (Wafer de Si) : wafer de silicium sans traitement (est donc recouverts d'îlots cristallins de SiO_2).
- couche cristalline SiO_2/Si : le substrat de Si subit un traitement thermique sous oxygène à 950°C pendant 60 min.

Les paramètres expérimentaux sont présentés dans le tableau suivant (VII-12).

Nom échan-tillon	Substrat	Précurseurs	Catalyseur	Température (°C)	Temps (min)
FF15-59	**Si sans SiO_2**	TIP	$FeCp_2$	550	20
FF15-71	**verre SiO_2**	TIP	$FeCp_2$	550	20
FF16-35Si	**couche amorphe SiO_2/Si**	TIP	$FeCp_2$	550	20
FF15-40Si	**îlots cristallins SiO_2/Si (wafer Si)**	TIP	$FeCp_2$	550	20
FF16-34	**couche cristalline SiO_2/Si**	TIP	$FeCp_2$	550	20

Tableau VII-12. *Les différents substrats et les paramètres de croissance utilisés.*

Les Figure VII-50 et Figure VII-50 regroupent les images MEB des différents dépôts de TiO_2 sur les substrats préparés comme indiqué dans le tableau précédent.

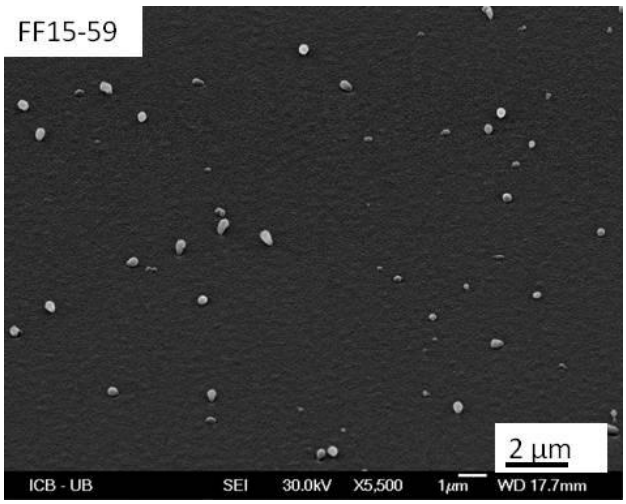


Figure VII-50. *Images MEB : Dépôt de TiO_2 sur Si sans SiO_2 (t = 20 min; T = 550°C) (FF15-59).*

Lorsque le substrat est réellement du silicium nettoyé sans SiO_2 (FF15-59), sur la couche de colonnes de TiO_2 formée, très peu de nanostructures Fe@TiO_2 COHN croissent sur la surface (Figure VII-50).

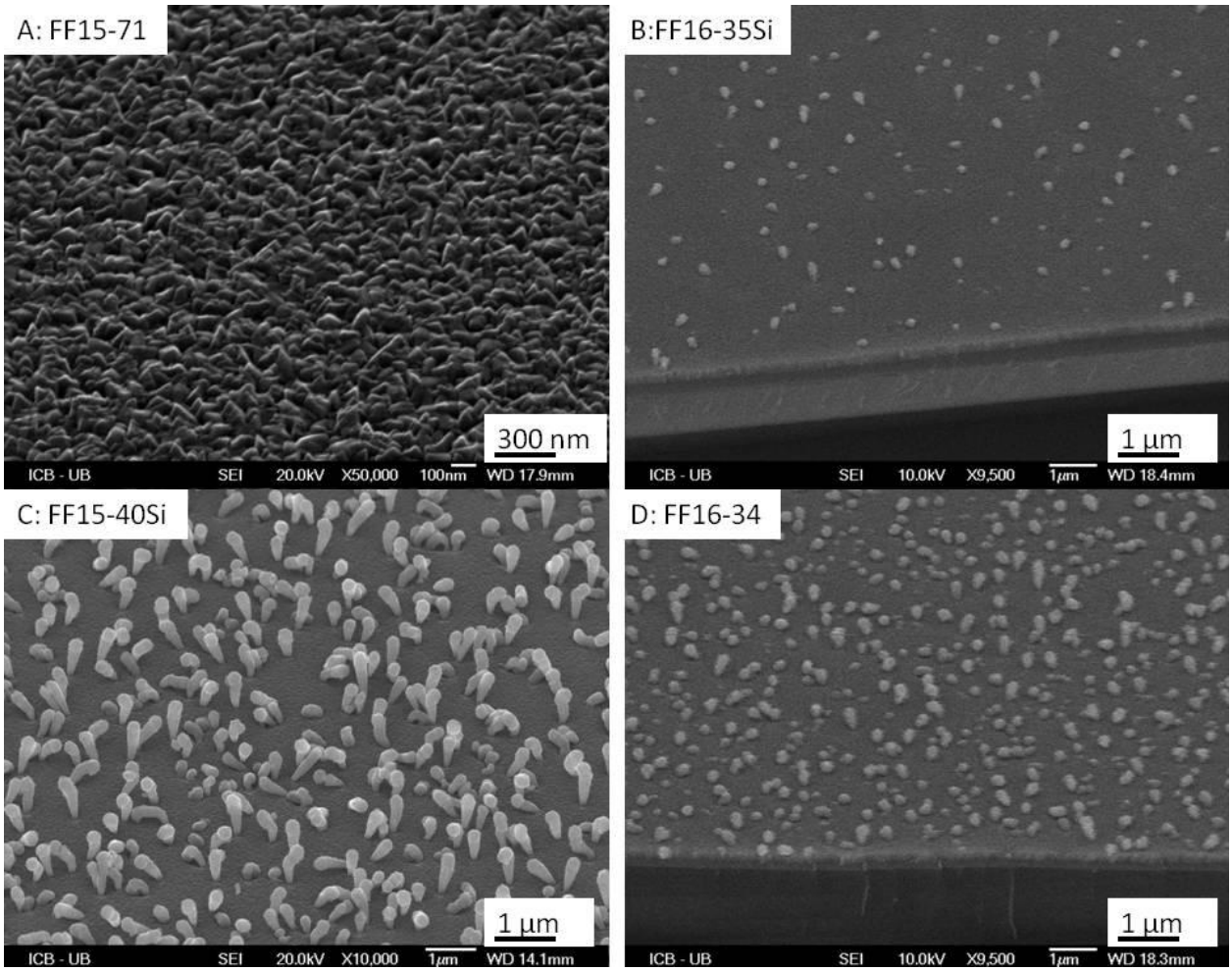


Figure VII-51. *Images MEB: Dépôts de TiO_2 sur **A** : verre SiO_2 (FF15-71) ; **B** : couche amorphe SiO_2/Si (FF16-35Si) ; **C** : ilots cristallins SiO_2/Si – wafer (FF15-40Si) ; **D :** couche cristalline SiO_2/Si (FF16-34) (t = 20 min; T = 550°C).*

Les croissances sur SiO_2 amorphe (verre SiO_2, couche amorphe SiO_2/Si) sont présentées sur la Figure VII-51 A et B. La couche de colonnes de TiO_2 est visible mais il n'y a pas de formation de nanostructures Fe@TiO_2 COHN (Figure VII-51 A). Sur la Figure VII-51 B, quelques départs de nanostructures Fe@TiO_2 COHN sont observables.

Les croissances sur SiO_2 cristallin (ilots cristallins SiO_2/Si – wafer et couche cristalline SiO_2/Si) sont présentées sur la Figure VII-51 C et D. Les nanostructures Fe@TiO_2 COHN foisonnent sur le wafer de silicium non nettoyé et apparaissent également sur le wafer recouvert volontairement d'une couche de silice cristallisée. Dans ce second cas, les Fe@TiO_2 COHN sont naissant ou plus petits.

Ainsi, la présence de SiO_2 cristallin est nécessaire pour la croissance de Fe@TiO_2 COHN. Le SiO_2 sous forme d'îlots est plus efficace pour la formation des Fe@TiO_2 COHN.
Dans la littérature, le modèle de croissance OAG explique que la croissance est provoquée par l'oxyde et pas par le catalyseur métallique [ZHANG R.Q. et al.] [SIVASANKAR B.], l'oxyde

étant sous forme de poudre. Des autres articles montrent que la couche de SiO_2 pourra guider la croissance des nanofils [QUITORIANO N.J. et al.].

La nature du substrat : présence d'une couche intermédiaire

Différentes couches minces de métaux et de carbone ont été déposées sur les wafer de silicium par PVD, afin d'analyser leur influence sur la croissance de Fe@TiO_2 COHN. La liste avec ces matériaux et les paramètres de croissance MOCVD est présentée ci-dessous (tableau VII-13).

Nom échantillons	Substrat	Précurseurs	Catalyseur	Température (°C)	Temps (min)
FF15-68	**filmSi**/Si	TIP	$FeCp_2$	550	20
FF12-15	**filmC**/Si	TIP	$FeCp_2$	550	20
FF17-23	**filmCo**/Si	TIP	$FeCp_2$	550	20
FF16-63	**filmNi**/Si	TIP	$FeCp_2$	550	20
FF16-59	**filmFe**/Si	TIP	$FeCp_2$	550	20
FF15-80	**filmAu**/Si	TIP	$FeCp_2$	550	20

Tableau VII-13. *Les différentes couches intermédiaires utilisées et les paramètres de dépôt.*

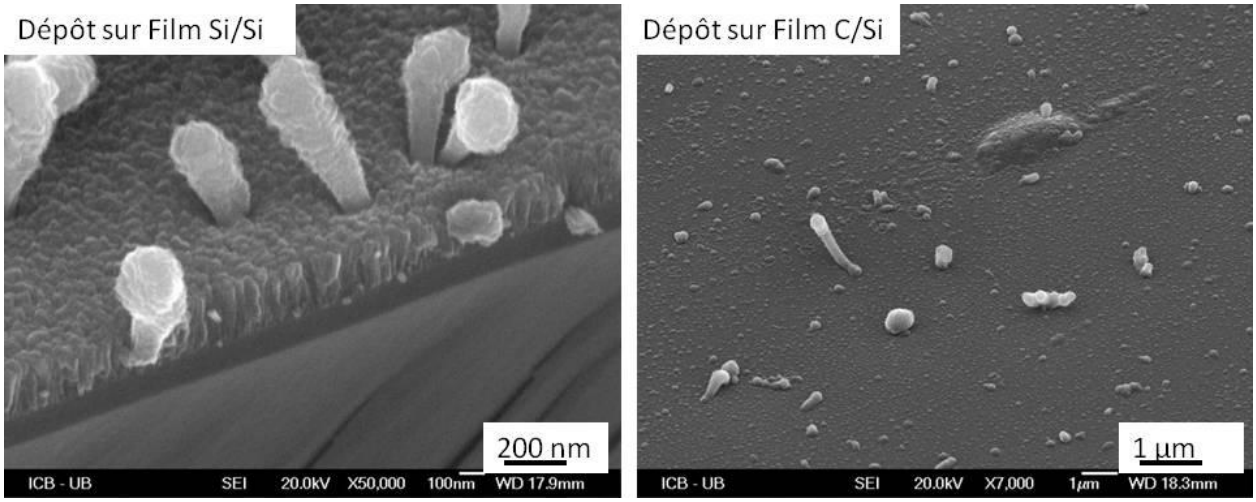


Figure VII-52. *Images MEB :* ***gauche*** *: Fe@TiO_2 COHN déposés sur film Si/Si – (FF15-68) ;* ***droite*** *: structures déposées sur film C/Si (FF12-15).*

La seule couche intermédiaire qui permet la formation de Fe@TiO_2 COHN est la couche de Si (épaisseur de 200 nm). On notera la présence de quelques rares grandes structures de Fe@TiO_2 COHN sur la couche de C comme le montre la Figure VII-52.

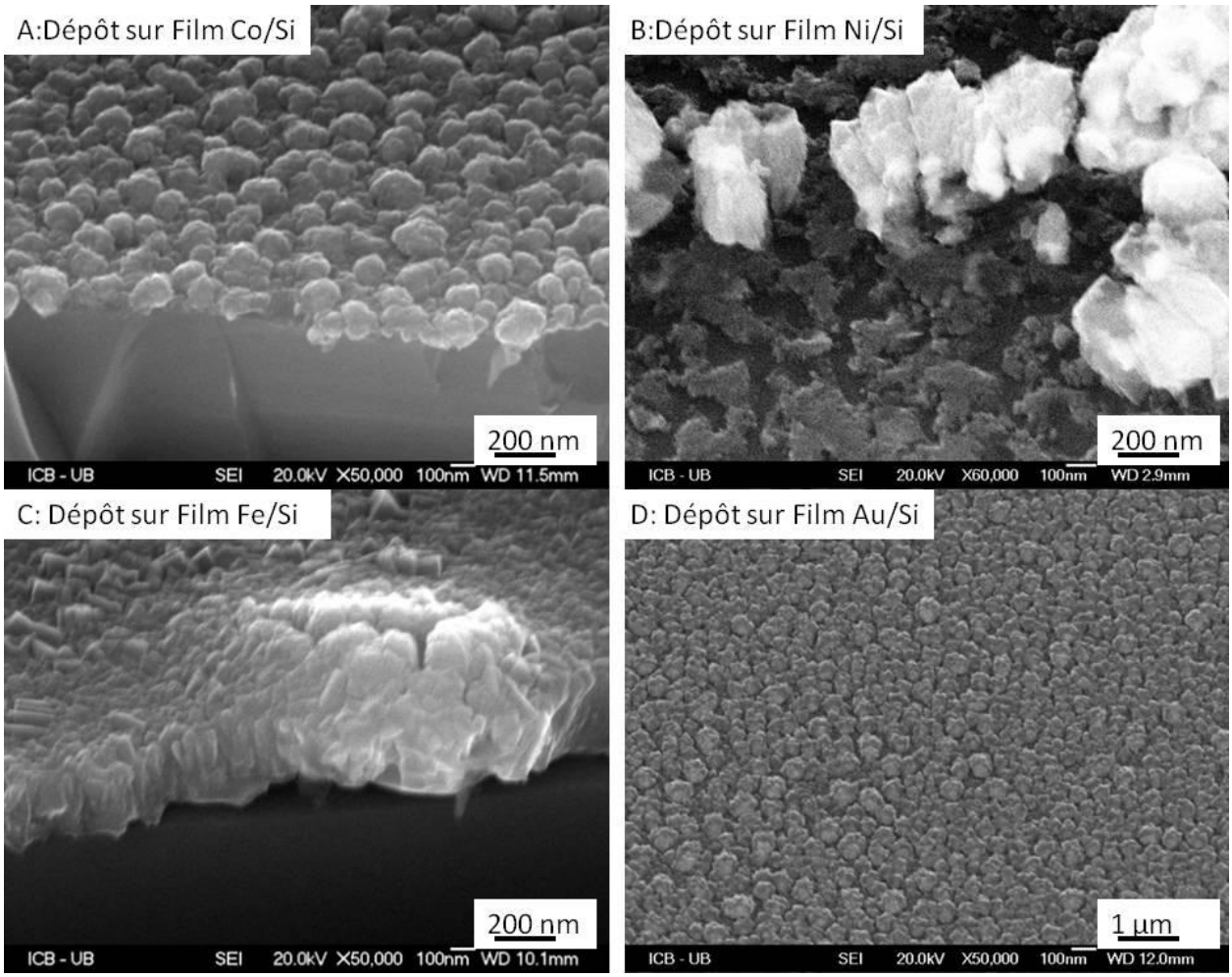


Figure VII-53. *Images MEB : **A** : TiO_2 déposé sur film Co/Si (FF17-23) ; **B :** film Ni/Si (FF16-63) ; **C** : film Fe/Si (FF16-59) ; **D** : film Au/Si (FF15-80).*

Les couches intermédiaires formées des nanoparticules de Co, Ni, Fe et Au ne permettent pas la formation de nanostructures Fe@TiO_2 COHN mais influencent la formation de la couche de colonnes de TiO_2 comme le montre les images MEB de la Figure VII-53.

Les nanoparticules de différentes couches intermédiaires subissent un traitement thermique dans la MOCVD-Nanoform et se réorganisent. Durant ce traitement elles se rassemblent et forment des petits îlots qui ne se touchent pas (Figure VII-53. B). Ces îlots favorisent la croissance de TiO_2. En fonction de la forme et de la taille des îlots, le TiO_2 qui est déposé au dessus forme des petits boules (dans les cas A et D) ou des « dents » (cas B).
Le cas de la couche intermédiaire de fer est particulier : la couche intermédiaire s'est détachée du substrat de silicium formant des cloques sur toute la surface. Le TiO_2 déposé dessus est ainsi lui aussi déformé et fissuré.

La nature du substrat : sur une surface de TiO_2 avec ou sans Fe@TiO_2 COHN
Des « anciens » échantillons de TiO_2 déposé par MOCVD ont été pris comme nouveaux substrats. L'un (FF15-90) réalisé à 400°C est une couche de TiO_2 sans COHN. L'autre (FF15-89) réalisé à 450°C fait apparaître des Fe@TiO_2 COHN naissantes (Figure VII-54).

Le Tableau VII-14 donne les conditions expérimentales de dépôt.

Nom échantillon	Substrat	Précurseurs	Catalyseur	Temps (min)	Température (°C)
FF15-99	FF15-90 (400°C)	TIP	$FeCp_2$	20	550
FF15-98	FF15-89 (450°C)	TIP	$FeCp_2$	20	550

Tableau VII-14. *Paramètres de dépôts de TiO_2 sur des substrats déjà recouverts de TiO_2 de structure différente (sur FF15-90 et sur FF15-89)*

Sur la Figure VII-54 gauche, l'image MEB du substrat de TiO_2 (Echantillon FF15-90) avant la phase de dépôt et l'image MEB après le dépôt de TiO_2.

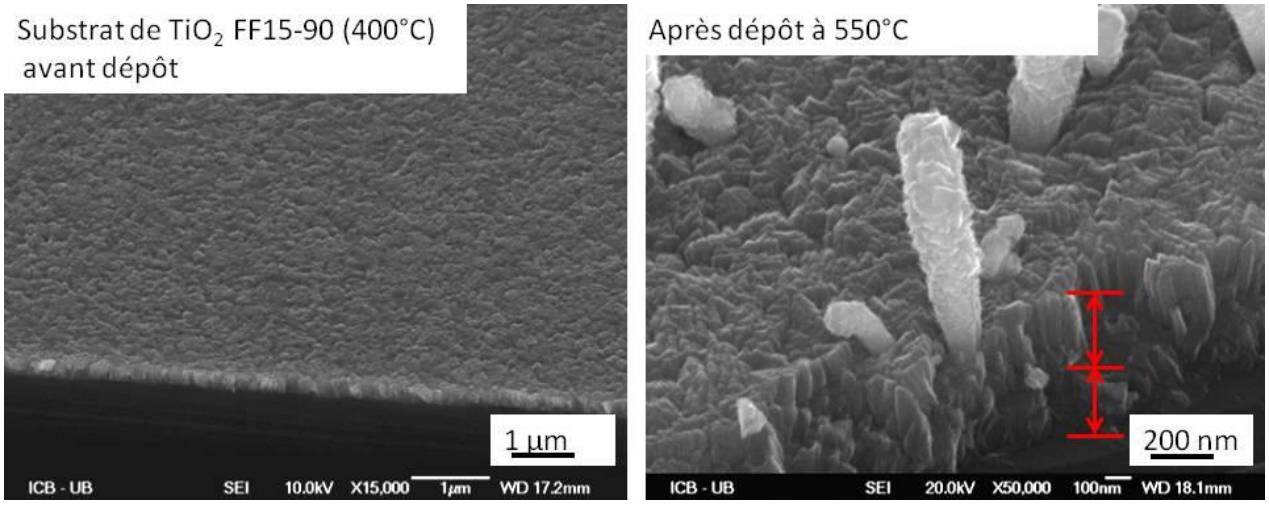


Figure VII-54. ***gauche*** *: Substrat de TiO_2 (F15-90 réalisé à 400°C) ;* ***droite*** *: dépôt de TiO_2 réalisé à 550°C pendant 20 min TIP et $FeCp_2$ sur ce substrat de TiO_2 (FF15-99).*

Avant dépôt, le substrat présente une couche de colonnes en épis TiO_2 de 160 nm mais pas de COHN.
Après dépôt à 550°C, l'épaisseur de la couche de colonnes de TiO_2 est plus grande (530 nm) et les deux couches de colonnes de TiO_2 successives sont bien visibles. Des Fe@TiO_2 COHN sont présents sur la couche de colonnes de TiO_2. Une vue plus large (non représentée) montre une hétérogénéité de tailles et une densité inférieur des Fe@TiO_2 COHN en comparaison avec une croissance sur silicium. Il n'a pas été possible d'identifier clairement la base, le point de départ des Fe@TiO_2 COHN.
La couche désordonnées de colonnes de TiO_2 obtenu par MOCVD à basse température 400°C ne bloque pas le processus de croissance des COHN, mais gène considérablement la germination des Fe@TiO_2 COHN.

Sur la Figure VII-55 gauche, l'image MEB du substrat de TiO_2 (Echantillon FF15-89) avant la phase de dépôt et l'image MEB après le dépôt de TiO_2.

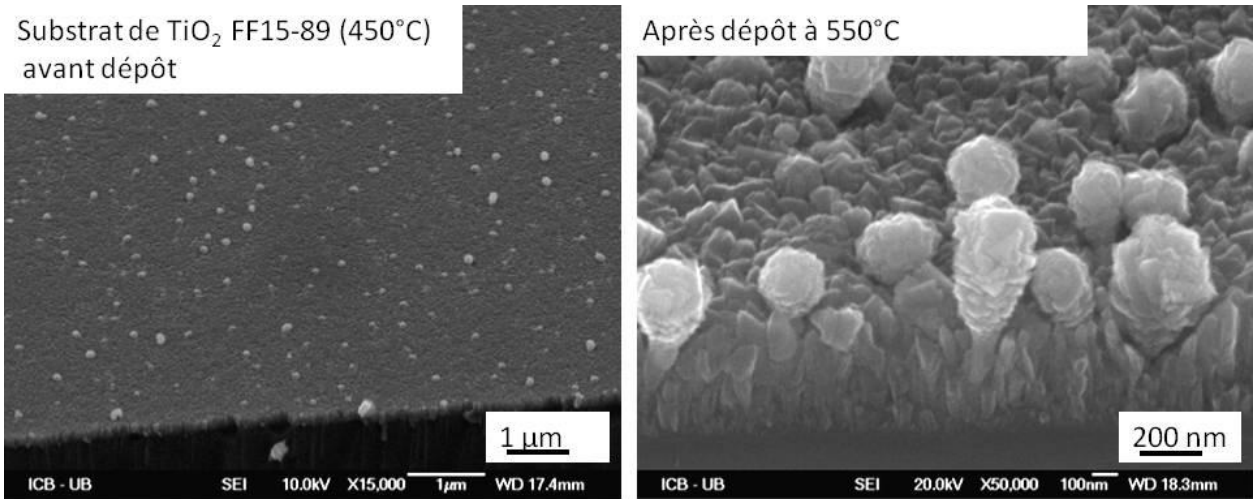


Figure VII-55. ***gauche*** *: Substrat de TiO_2 (F15- 89 réalisé à 450°C) ;* ***droite*** *: dépôt se TiO_2 réalisé à 550°C pendant 20 min TIP et $FeCp_2$ sur ce substrat de TiO_2 (FF15-98).*

Avant dépôt, le substrat présente une couche de colonnes TiO_2 ainsi que des têtes de Fe@TiO_2 COHN clairsemées.
Après dépôt de TiO_2, le nombre des Fe@TiO_2 COHN reste identique. Les anciennes nanostructures Fe@TiO_2 COHN déjà présentes sur le substrat poursuivent leur croissance, ce ne sont pas des nouvelles qui germent et croissent.
Le fait d'exposer le substrat à l'air entre les deux étapes de dépôt ne nuit pas au mécanisme de formation des COHN.

Le cycle d'introduction des précurseurs gazeux
Le Tableau VII-15, indique les différents cycles réalisés dans le but d'alimenter la réflexion sur le mode d'action du catalyseur moléculaire ferrocène et sur le mécanisme de formation des COHN. Ces cycles (température, débit de gaz) sont appliqués à l'échantillon sans refroidissement ni sortie du réacteur de l'échantillon entre les étapes.

Nom échantillon	Substrat	Précur-seurs	Cataly-seur	Temps – Précurseur/ catalyseur (min)	Tempé-rature (°C)
FF15-54	Si	TIP	$FeCp_2$	**40 – TIP+ $FeCp_2$**	**380**
FF15-55	Si	TIP	$FeCp_2$	**20 – $FeCp_2$** **20 – TIP+ $FeCp_2$**	**380**
FF15-58	Si	TIP	$FeCp_2$	**20 – $FeCp_2$** **02 – $FeCp_2$** **20 – TIP+ $FeCp_2$**	**380** **380->550** **550**
FF15-49	Si	TIP	$FeCp_2$	**20 – TIP+ $FeCp_2$**	**550**
FF15-52	Si	TIP	$FeCp_2$	**20 – TIP** **20 – TIP+ $FeCp_2$**	**550**
FF15-53	Si	TIP	$FeCp_2$	**20 – $FeCp_2$** **20 – TIP+ $FeCp_2$**	**550**
FF15-62	Si	TIP	$FeCp_2$	**20 – TIP** **20 – $FeCp_2$**	**550**
FF16-90	Si	TIP	$FeCp_2$	**20 – TIP+ $FeCp_2$** **20 – $FeCp_2$**	**550**
FF17-16	Si	TIP	$FeCp_2$	**20 – TIP+ $FeCp_2$** **60 – $FeCp_2$**	**550**
FF17-15	Si	TIP	$FeCp_2$	**140 – TIP+ $FeCp_2$ (*)**	**550**

Tableau VII-15. *Paramètres de dépôts de TiO_2 et cycles d'introduction des précurseurs gazeux. Les lignes grises représentent des dépôts de référence.*
(*) : *problème technique sur la ligne de TIP. En fait : X min TIP + $FeCp_2$ puis Y min TIP débit réduit progressivement + $FeCp_2$.*

La température de 380°C, dans la première partie du tableau (FF15-54, FF15-55 et FF15-58), est utilisée pour la raison suivante. Alors que pour une température de dépôt de 450°C, le ferrocène se décompose (comme l'indique l'étude préliminaire cf. chapitre VI) et induit la formation de COHN, il a été vu précédemment que le dépôt d'une couche de fer déposée préalablement sur le substrat ne permettait pas la formation de COHN. Saupoudrer du ferrocène (solide) directement sur un substrat de silicium (essai non présenté) avant le dépôt ne provoque pas non plus la formation de COHN. Il se sublime complètement entre 60 et 140°C (cf. chapitre VI). Cette température de 380°C permettra de montrer s'il est possible de faire croitre des nanostructures de type COHN en présence de ferrocène partiellement ou non décomposé.

La Figure VII-56 rassemble les images MEB des trois échantillons (FF15-54, FF15-55 et FF15-58), réalisés partiellement ou totalement à 380°C.

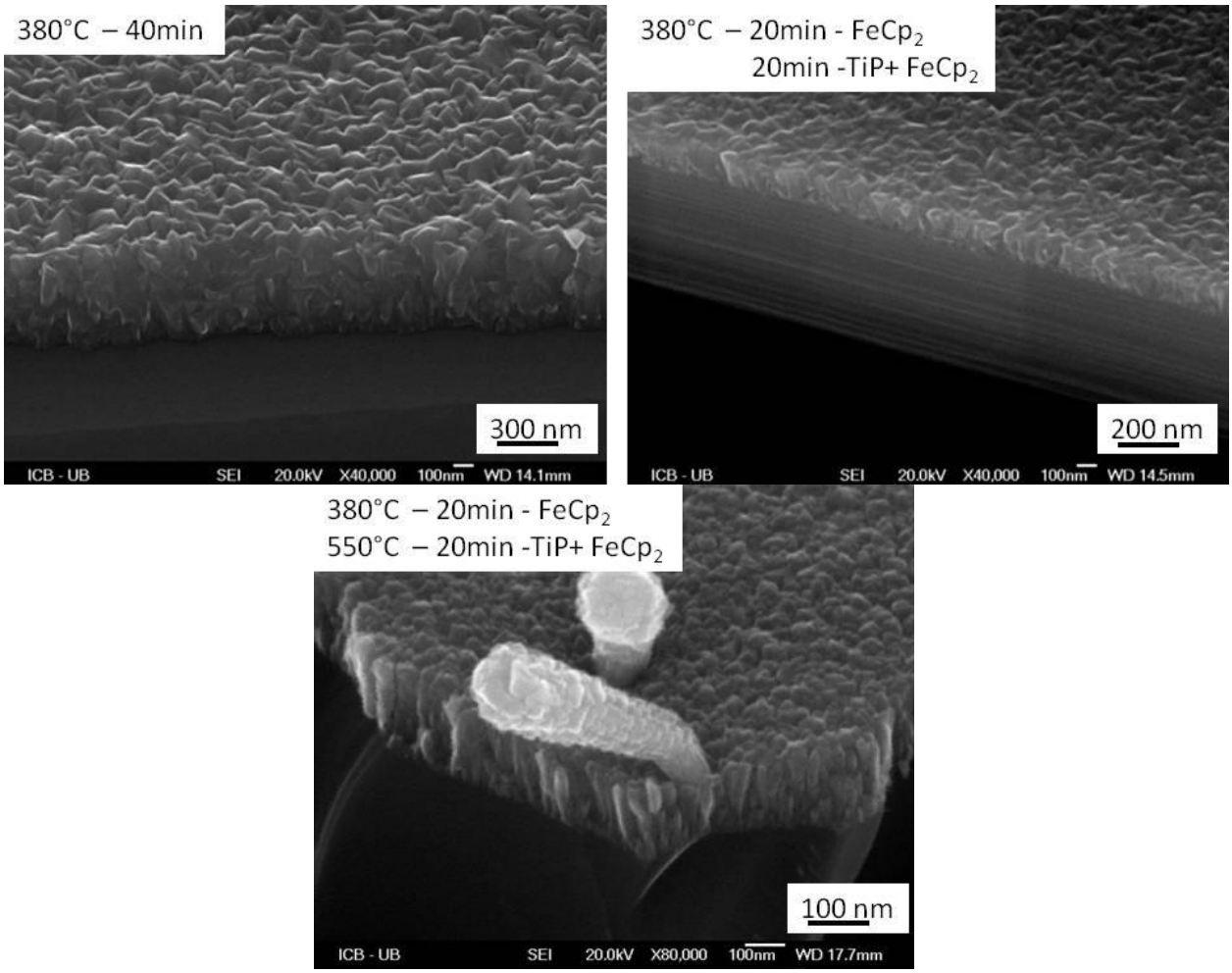


Figure VII-56. *Couche de TiO_2 déposée à* ***haut-gauche*** *: 380°C pendant 40 min sur Si (FF15-54) ;* ***haut-droite*** *: déposée à 380°C pendant 20 min juste $FeCp_2$ et 20 min TIP et $FeCp_2$ (FF15-55) ;* ***bas*** *: déposée 20 min juste $FeCp_2$ à 380°C et 20 min TIP et $FeCp_2$ à 550°C (FF15-58).*

Pour 40 min de dépôt à 380°C (Figure VII-56, FF15-55), la couche est composée de colonnes de TiO_2 (hauteur 400 nm, diamètre 200 nm). Ces colonnes apparaissent peu organisées : ceci peut être dû à la basse température de dépôt (décomposition incomplète de TIP, cf. chapitre VI). Aucune structure de type COHN n'apparaît. Le ferrocène n'est donc pas ou trop peu décomposé.
Pour le cycle à 380°C (20min $FeCp_2$ + 20 min TIP+ $FeCp_2$, FF15-55), la couche est identique à FF15-54 mais environ deux fois plus fine, ce qui correspond à un temps de dépôt deux fois plus court (Chapitre VII.2.1.). Aucune structure de type COHN n'apparaît.
Pour le cycle comprenant un prétraitement à 380°C, 20 minutes $FeCp_2$ puis une croissance à 550°C 20 minute TIP+ $FeCp_2$ (FF15-58), apparaît la structure classique (couche de colonnes en épis de TiO_2 et $Fe@TiO_2$ COHN) des croissances durant 20 minutes de dépôt à 550°C (FF15-49) en présence de ferrocène.

Ces essais indiquent clairement que la formation de nanostructures $Fe@TiO_2$ COHN est due à la présence du catalyseur moléculaire métallocène ferrocène nécessairement décomposé.

Il est intéressant de rappeler que le fer, déposé sur le substrat préalablement, ne produit pas de COHN.

La Figure VII-57 présente les images MEB des échantillons (FF15-52, FF15-53).

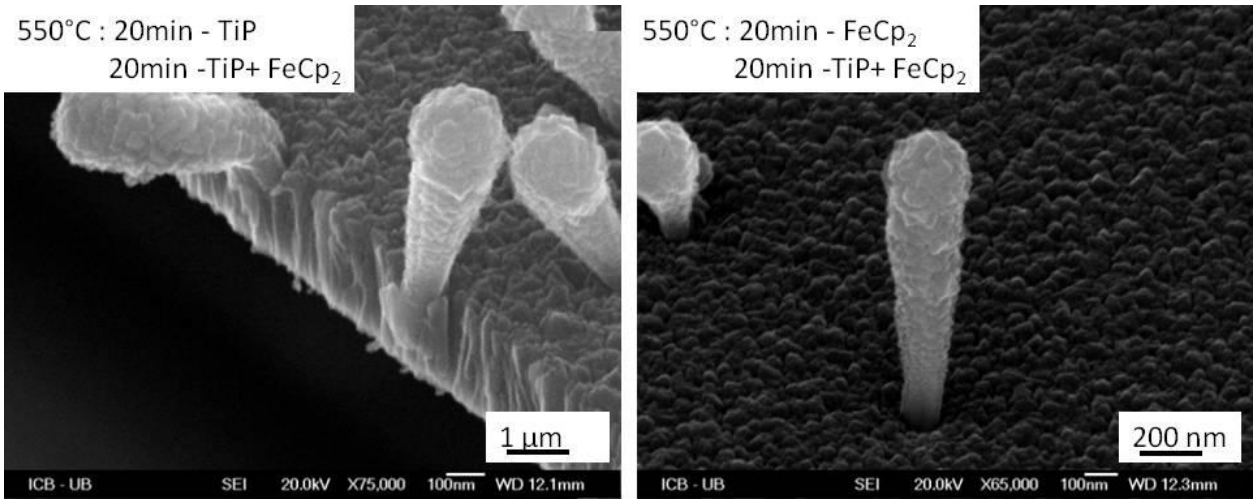


Figure VII-57. *Couche de TiO_2 déposée à 550°C pour 40 min en total sur Si :* ***gauche****: 20 min juste TIP et 20 min TIP + $FeCp_2$ (FF15-52) ;* ***droite****: 20 min $FeCp_2$ et 20 min TIP + $FeCp_2$ (FF15-53).*

Pour l'échantillon FF15-52 (550°C, 20 min TIP suivi de 20 min TIP+ FeCp2), on devrait observer le premier dépôt, une couche de colonnes régulières de TiO_2 (typique des croissances sans ferrocène à 550°C) surmontée du deuxième dépôt, une couche de colonnes en épis de TiO_2. Des Fe@TiO_2 COHN se sont formés. Le premier dépôt n'est pas très visible. On en conclu que le premier dépôt de TiO_2 sans ferrocène ne bloque pas complètement la formation de Fe@TiO_2 COHN.
Ceci confirme le résultat déduit de l'observation de la formation/croissance de Fe@TiO_2 COHN sur des « anciens » échantillons de TiO_2 et Fe@TiO_2 COHN obtenus par MOCVD utilisés comme substrat et réintroduit dans le réacteur (paragraphe : La nature du substrat : sur une de surface de TiO_2 avec ou sans Fe@TiO_2 COHN).

Pour l'échantillon FF15-53, (550°C, 20 min $FeCp_2$ suivi de 20 min TIP+ $FeCp_2$), apparaît une couche de colonnes en épis de TiO_2 avec des Fe@TiO_2 COHN en dessus, conforme à un dépôt classique à 20 min (FF15-49).
Donc le ferrocène décomposé sur le silicium à 550°C, avant l'arrivée du précurseur TIP, ne laisse aucun résidu susceptible de modifier la formation des Fe@TiO_2 COHN par la suite.

Pour les trois derniers échantillons FF15-62, FF16-90 et FF17-16, après dépôt de TiO_2 (avec ou sans ferrocène), le ferrocène est introduit seul dans le réacteur. Les images MEB sont représentées en Figure VII-58.

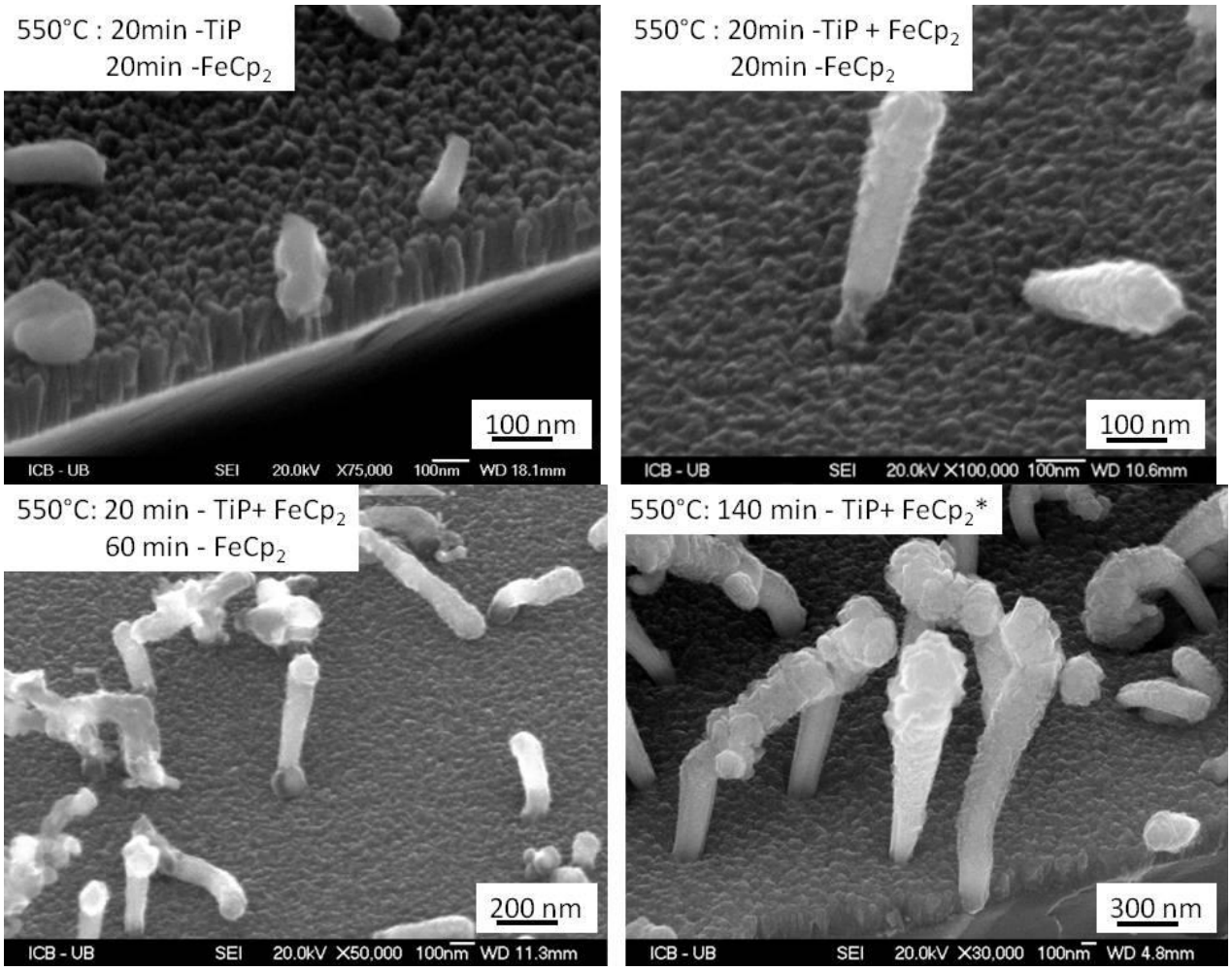


Figure VII-58. *Couche de TiO_2 déposée* ***haut- gauche*** *: à 550°C, 20 min TIP seul puis 20 min $FeCp_2$ seul (FF15-62) ;* ***haut- droite*** *: 20 min TIP + $FeCp_2$ puis 20 min $FeCp_2$ seul (FF16-90) ;* ***bas-gauche*** *: 20 min TIP + $FeCp_2$ puis 60 min $FeCp_2$ seul (FF17-16) ;* ***bas-droite*** *: 140 min TIP + $FeCp_2$ (*FF17-15)*

Pour l'échantillon FF15-62 (550°C, 20min TIP puis 20min $FeCp_2$), on observe (Figure VII-57 – haut-gauche) une couche de colonnes de TiO_2 déposée par le TIP. Par dessus se sont formés des sortes de « vers » lisses plus ou moins enroulés (hauteur moyenne de 254 nm et diamètre moyen de 108 nm). Leur aspect ne correspond pas aux structures de TiO_2 (granuleuses en surface) observées jusqu'à présent. En revanche, ils ressemblent aux cœurs de fer des structures Fe@TiO_2 COHN dénudées après le traitement de décapage RIE (cf. Figure VII-38). Ce serait donc des structures de fer.

Pour l'échantillon FF16-90 (550°C, 20min TIP+$FeCp_2$ puis 20min $FeCp_2$), des nanostructures Fe@TiO_2 COHN un peu particulières se forment : à la base de la structure recouverte de TiO_2 apparaît un pied plus fin (diamètre 42 nm), lisse semblable au cœur de fer dénudé, qui aurait poussé vers le haut les nanostructures. Lorsque le temps de la deuxième étape ferrocène seul est augmenté à 60 minutes (FF17-16), on observe une accumulation (diamètre 152 nm) de matière lisse à la base des COHN.

Donc, le fer amené par le ferrocène, s'accumule au pied des COHN, sans peau de TiO_2 puisque le TIP est coupé, pour surélever ces dernières en les prolongeant par la base.

Ce phénomène est encore plus visible sur l'échantillon FF17-15 (550°C, 140 min TIP+$FeCp_2$ (*)). Durant le dépôt de cet échantillon, un incident technique s'est produit : la ligne de précurseur TIP s'est progressivement obstruée (chute du débit observé sur cette ligne) à partir d'un temps X minutes. Ainsi, seul le $FeCp_2$ a réellement été introduit dans le réacteur durant les 140 minutes prévues de dépôt. Le cycle réel a donc été le suivant : X min TIP + $FeCp_2$ puis Y min TIP débit réduit progressivement totalement + $FeCp_2$ pour un total de 140 minutes de dépôt. Sur l'image MEB Figure VII-57 bas droite, les structures Fe@TiO_2 COHN sont poussées vers le haut et perchées sur un pied filiforme, très légèrement granuleux en surface (dégradé de l'aspect granulaire en allant du haut vers le bas). Ceci s'explique par un débit de TIP constant au départ (formation de Fe@TiO_2 COHN) puis décroissant dans le temps pour ne former à la base qu'un CNT rempli de Fe et très légèrement recouvert de TiO_2. A la base du pied, l'enveloppe de carbone existe et permet de maintenir le fer dans la structure. Contrairement à l'échantillon FF16-90 ou le manque d'enveloppe de carbone laisse apparaître le fer sous forme de renflement.

Ces résultats indiquent clairement que le fer pénètre dans les Fe@TiO_2 COHN par le pied, donc la croissance de ses structures suit un mode de croissance de type « bottom growth » pour le remplissage de fer. Ce résultat sera détaillé dans le chapitre VIII.

VII.2.2.2. Ni@TiO_2 COHN

Nous venons de voir que le ferrocène était à l'origine des COHN alors que le fer ne le permettait pas. Pour avancer dans la compréhension de la formation de ces COHN, nous avons fait varier le métallocène et utilisé le nickelocène. Pour cela, une nouvelle ligne de précurseur a été ajoutée au système MOCVD-Nanoform.

VII.2.2.2.a. Description et caractérisation

Sur la Figure VII-59, les images MEB des dépôts de TiO_2 en présence de catalyseur moléculaire nickelocène font apparaître des nanostructures tiges sur dépôt de colonnes en épis de TiO_2. La tête de ces tiges est constituée de gros cristaux (diamètre têtes mini-maxi). Les dimensions de ces tiges sont assez hétérogènes (hauteur mini-maxi).

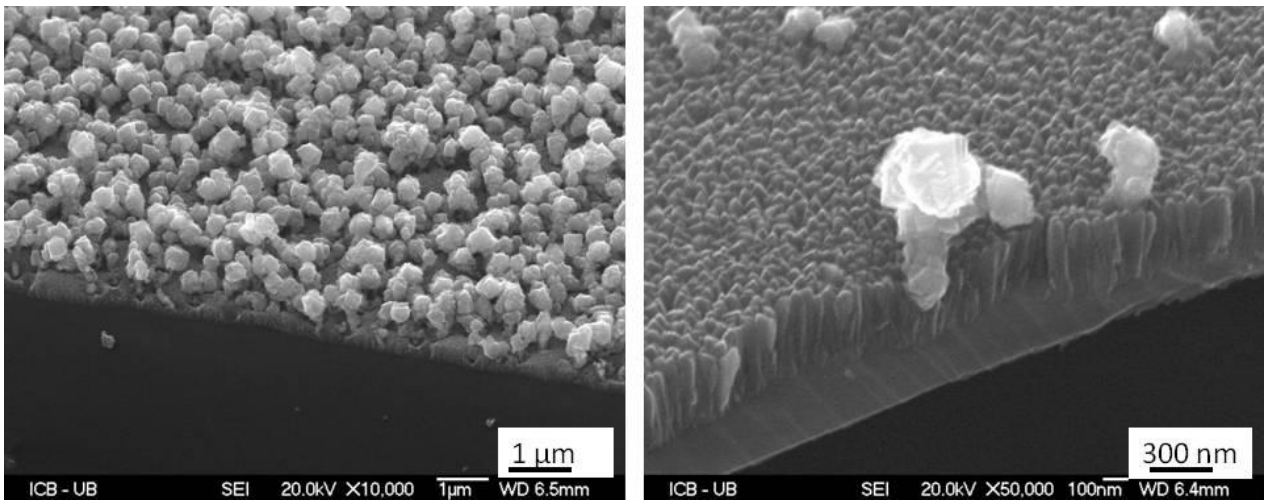


Figure VII-59. *Images MEB : Ni@TiO_2 COHN déposés sur wafer de silicium à 550°C pendant 20 min :* ***gauche*** *: vue de dessus ;* ***droite*** *: vue de la tranche (FF16-82).*

Des échantillons réalisés en présence de nickelocène ont été grattés avec un scalpel et les débris déposés sur des grilles de MET, afin d'être caractérisés.
Sur la Figure VII-60 les images STEM des nanostructures arrachées sur l'échantillon FF16-83.

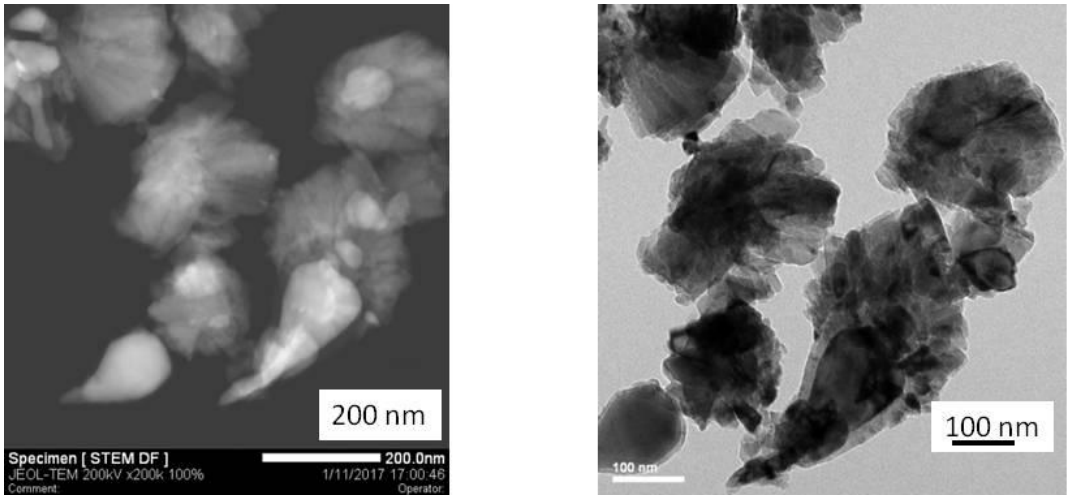


Figure VII-60. *Image STEM HAADF et TEM: Structures composées d'un cœur et une peau (FF16-83).*

La Figure VII-60 révèle la structure composite axiale de ces tiges : pied conique entouré d'une peau et tête polycristalline. A noter que le pied est parfois dénudé (Figure VII-59).

Sur la Figure VII-61 les images STEM HAADF et cartographie chimique des nanostructures arrachées sur l'échantillon FF16-83.

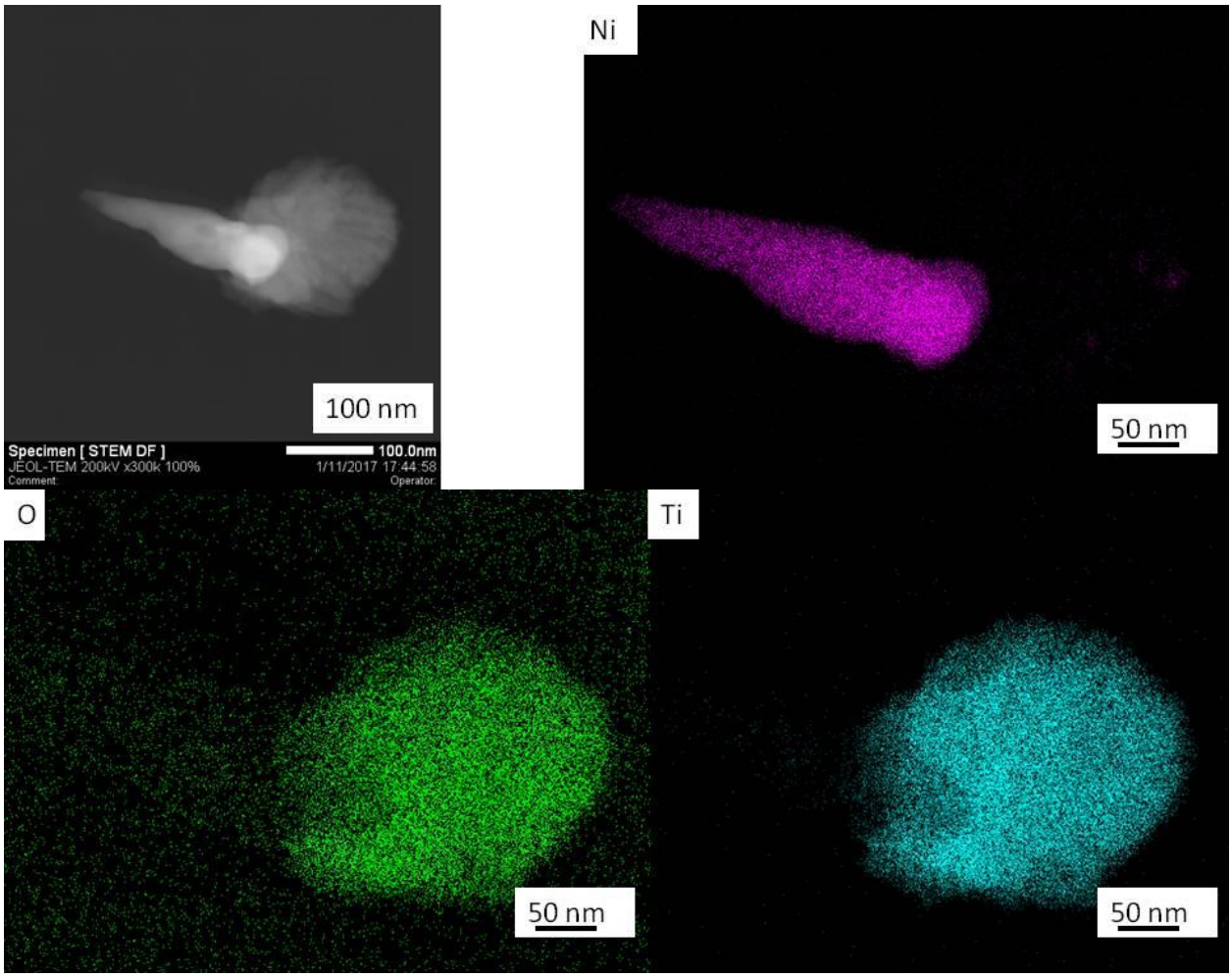


Figure VII-61. *Image STEM HAADF de Ni@TiO_2 COHN et cartographie chimique de Ni@TiO_2 COHN (Ni-K_a, O-K_a et Ti-K_a) (FF16-83).*

L'analyse chimique (Figure VII-61) indique la présence d'un pied conique formé de nickel seul et d'une tête (et peau) contenant du Ti et O, très certainement du TiO_2.

Donc, la présence de catalyseur moléculaire nickelocène entraine la formation de nanostructures de type Ni@TiO_2 COHN (Figure VII-62).

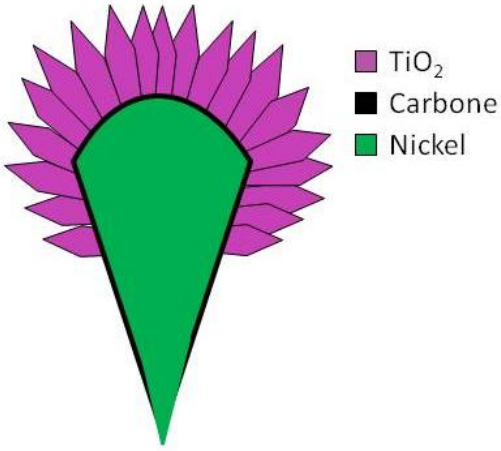


Figure VII-62. *Schéma Ni@TiO_2 Coaxial Hetero Nanostructure (COHN)*

Ceci met en évidence le rôle primordial de la présence d'un catalyseur moléculaire de type métallocène pour la formation de Me@TiO_2 COHN.

VII.2.2.2.b. Influence des paramètres de dépôt

Pour améliorer la compréhension de la formation de ces Ni@TiO_2 COHN, certains des paramètres du protocole de dépôt de référence ont été variés : le temps de dépôt et la température de dépôt.

Du fait que les propriétés des métallocènes sont assez semblables (cf. Annexe A-2), les conditions expérimentales restent semblables aux croissances avec ferrocène.

Le temps de dépôt :

L'observation par MEB des dépôts réalisés pour des temps de croissance variant entre 10 minutes et 80 minutes à 550°C ne permet pas de tracer une quelconque évolution des valeurs des dimensions des nanostructures Ni@TiO_2 COHN. En effet, comme nous l'avions noté plus haut, il existe une importante hétérogénéité des dimensions des nanostructures obtenues (Figure VII-58). Les valeurs relevées et moyennes ne sont donc pas significatives.

On note globalement des tendances : une augmentation de la dimension et du nombre des Ni@TiO_2 COHN, ainsi qu'une augmentation de la hauteur de la couche de colonnes de TiO_2.

La température de dépôt :

La température a été varié afin d'observer les différences de croissance. Les paramètres de dépôt sont présentés dans le tableau suivant (tableau VII-16).

Nom échantillon	Substrat	Précurseur	Catalyseur	Temps (min)	Température (°C)
FF16-87	Si	TIP	$NiCp_2$	20	300
FF16-86	Si	TIP	$NiCp_2$	20	350
FF16-107	Si	TIP	$NiCp_2$	20	400
FF16-83	Si	TIP	$NiCp_2$	20	550

Tableau VII-16. *Paramètres de dépôt en changeant la température de dépôt.*

Les morphologies de ces dépôts sont visibles sur la Figure VII-63.

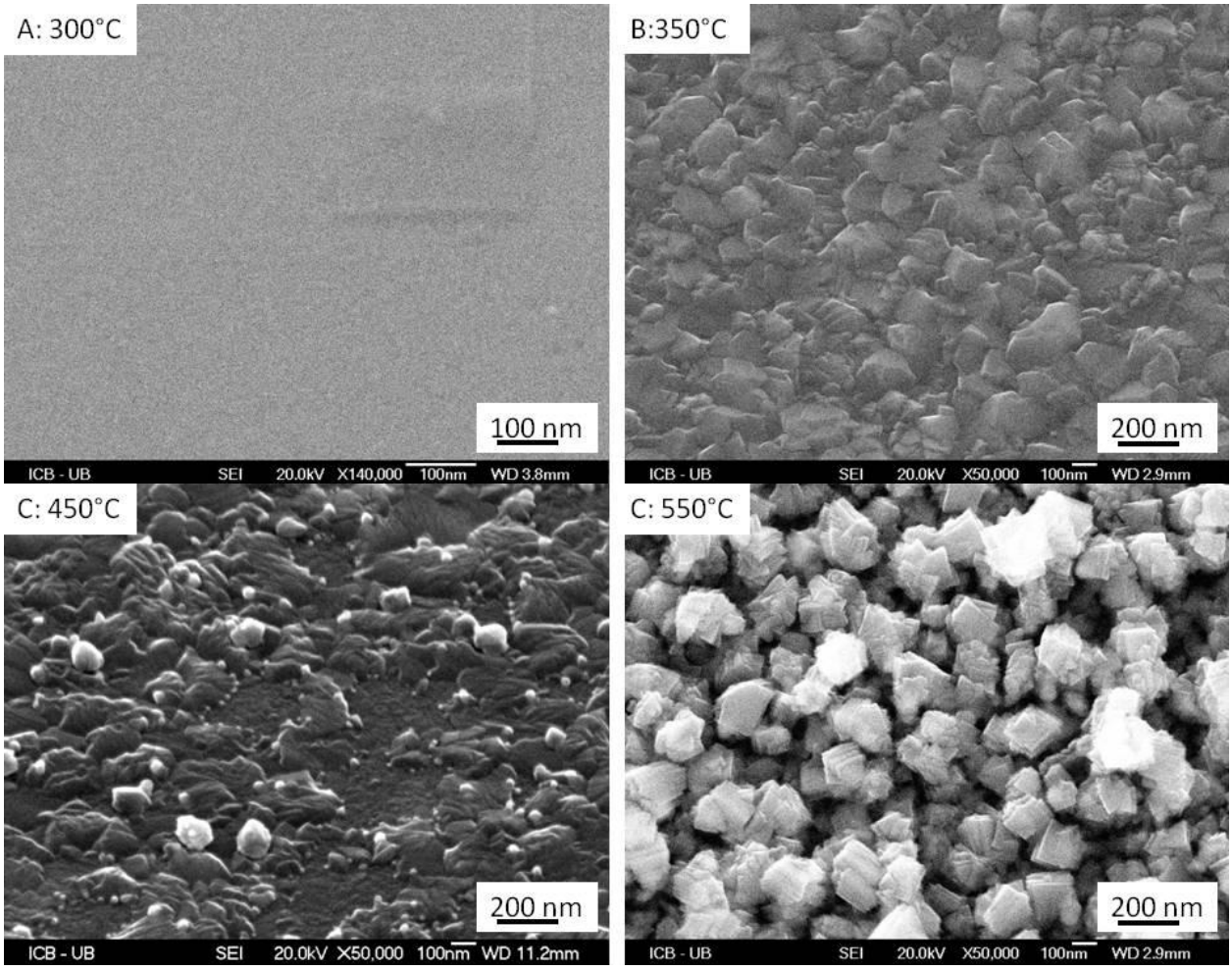


Figure VII-63. *Images MEB : Couche de TiO_2 déposée sur Si avec $NiCp_2$ pendant 20 min à des températures : **A**: 300°C (FF16-87); **B** : 350°C (FF16-86); **C** : 400°C (FF16-107); **D** : 550°C (FF16-83).*

A 300°C (FF16-87) la rugosité de la surface traduit la présence d'un fin dépôt sur le substrat probablement mal cristallisé.
A partir de 350°C (FF16-86), des zones désorganisées de TiO2 apparaissent.
A 400°C (FF16-107), des embryons de nanostructures de morphologie faisant penser à des Ni@TiO_2 COHN sont présents à la surface de la couche de colonnes de TiO_2.
A 550°C, la présence de Ni@TiO_2 COHN est clairement observée et surtout, avec un nombre de structures très importante à certains endroits.

L'importante hétérogénéité dans les dimensions des Ni@TiO_2 COHN peut être reliée à la basse température de curie du Nickel : 358°C. Au dessus de cette température, 400°C et 550°C, les interactions ferromagnétiques entre atomes de nickel sont inexistantes. Ainsi les atomes de Nickel n'ont pas une forte tendance à se rassembler aux pieds des COHN pour ensuite former le cœur métallique, mais peuvent former des germes, tout au long de la croissance, qui donnerons naissance à des COHN. Ce qui explique la polydispersité des tailles et le nombre variant dans le temps.
On note également la forte influence du nickel sur la cristallisation de TiO_2 à la fois sur les colonnes de la couche de TiO_2 que sur les COHN.

VII.2.2.3. Fe@TiO_2-Ni@TiO_2 COHN

Toujours dans le but d'améliorer la compréhension de la formation de ces Me@TiO_2 COHN, nous avons réalisé des dépôts en utilisant successivement les deux précurseurs métallocène à base de fer et de nickel.

Les paramètres et les protocoles de dépôt sont regroupés dans le Tableau VII-17.

Nom échantillon	**Substrat**	**Précur-seurs**	**Catalyseur**	**Temps-précurseur/ catalyseur (min)**	**Température (°C)**
FF17-08	FF15-43b (Fe@TiO_2 COHN)	TIP	**$NiCp_2$**	20 **–TIP+ $NiCp_2$**	550
FF16-88	Si	TIP TIP	**$FeCp_2$** **$NiCp_2$**	20 **–TIP+ $FeCp_2$** 20 **–TIP+ $NiCp_2$**	550
FF16-81	Si	TIP TIP	**$NiCp_2$** **$FeCp_2$**	20 **–TIP+ $NiCp_2$** 20 **–TIP+ $FeCp_2$**	550

Tableau VII-17. *Paramètres et protocoles de dépôt montrant l'ordre de précurseurs métallocènes.*

Les résultats sont visibles dans les images MEB suivantes (Figure VII-64).

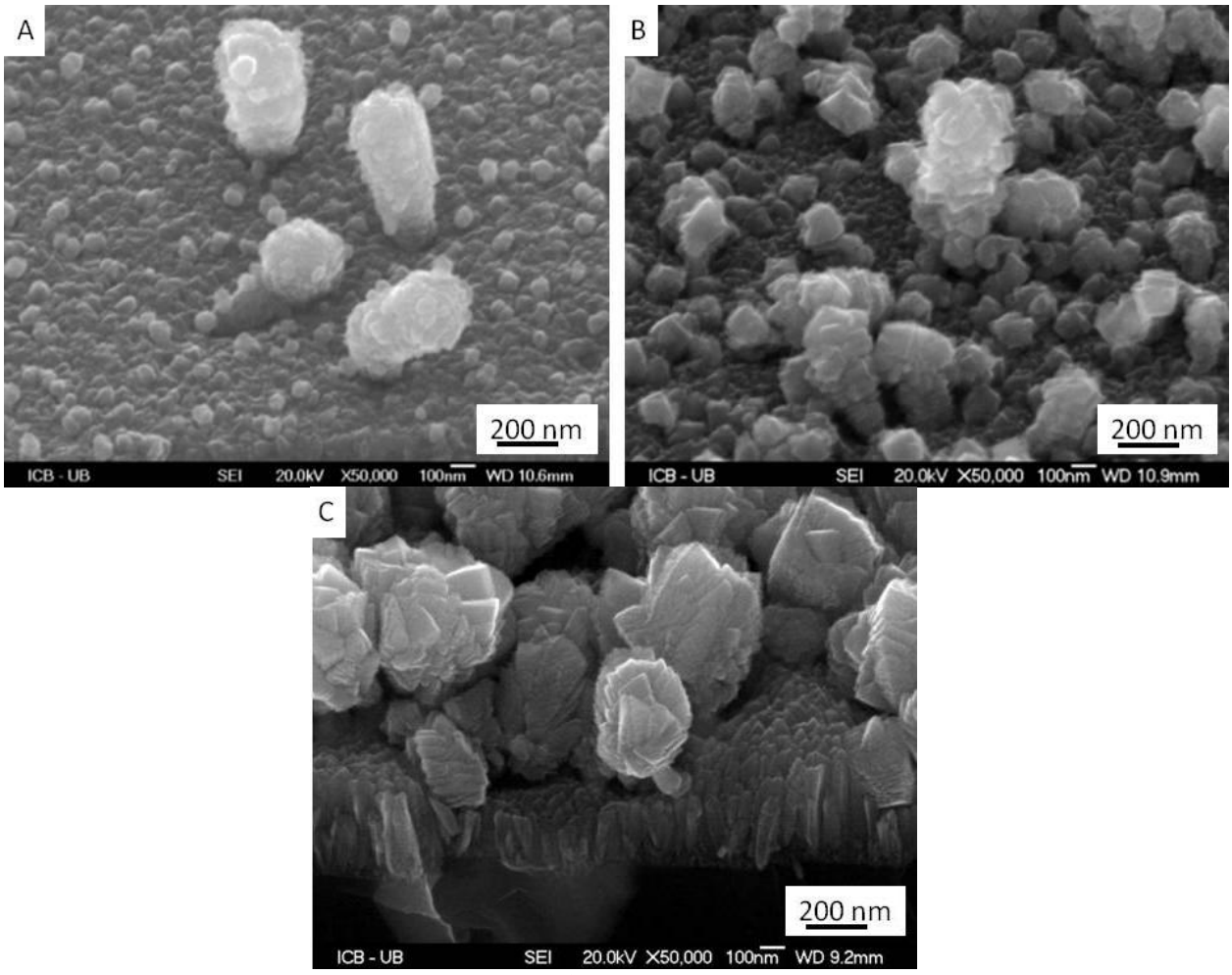


Figure VII-64. *Images MEB : Couche de TiO_2 déposée sur Si :* ***A*** *:TIP + $NiCp_2$ sur l'échantillon FF15-43b (FF17-08) ;* ***B****: TIP + $FeCp_2$ et après TIP + $NiCp_2$ (FF16-88);* ***C****: TIP + $NiCp_2$ et après TIP + $FeCp_2$ (FF16-81).*

Echantillon FF17-08 (Figure VII-64) : Lorsqu'un substrat comportant Fe@TiO_2 COHN est utilisé pour le dépôt de TIP en présence de nickelocène à 550°C, 20 min, on observe la présence d'un grand nombre de têtes plus claires (des embryons de Ni@TiO_2 COHN) sur la couche de colonnes de TiO_2, mais également sur les Fe@TiO_2 COHN. Il ne semble pas que les COHN à base de fer présent aient changé de dimension (même hauteur).

Dans le cas d'un dépôt successif de TIP en présence de ferrocène suivi d'un dépôt de TIP en présence de nickelocène, (20 min 550°C TIP+ $FeCp_2$ Puis 20 min 550°C TIP+ $NiCp_2$), Echantillon (FF16-88), apparaissent sur la surface des espèces de Fe@TiO_2 COHN recouvertes de plus gros cristaux de TiO_2 (probablement des embryons de Ni@TiO_2 COHN) et également beaucoup de têtes de Ni@TiO_2 COHN. Cela traduit la présence d'un mélange de Fe@TiO_2 COHN et de Ni@TiO_2 COHN.

Si l'ordre des précurseurs est inversé, (20 min 550°C TIP+ $NiCp_2$ Puis 20 min 550°C TIP+ $FeCp_2$), Echantillon FF16-81, des Ni@TiO_2 COHN (identifiables par leur pied peu recouvert de TiO_2) et d'autres structures dont la tête est recouverte par de gros cristaux de TiO_2 sont visibles.

Ces cristaux sont semblables des têtes de colonnes de TiO_2 pour des longs temps. Aucun Fe@TiO_2 COHN ne s'est formé.

Donc l'utilisation successive des deux types de métallocènes confirme que les Fe@TiO_2 COHN ne se forment qu'à partir de la surface du substrat et que les Ni@TiO_2 COHN peuvent germer sur le TiO_2 des colonnes ou des Fe@TiO_2 COHN.
L'existence d'un composite Fe-Ni@TiO_2 COHN composé d'un cœur mixte Fe-Ni est peu probable.

VII.2.2.4. Conclusion

En présence de métallocène, les dépôts de TiO_2 font apparaître des répartitions homogènes de « tiges » sur une couche de colonnes en épis de TiO_2. Ces « tiges » sont des structures composites de type Me@TiO_2 COHN. Elles sont constituées d'un cœur de fer pur en forme de cône surmonté dune sphère pour le ferrocène et d'un pied conique pour le nickelocène. Ce cœur de métal est entouré de carbone et recouvert de cristaux de TiO_2 anatase, rutile et brookite perpendiculaires au cœur. Cette tête de TiO_2 prend l'allure d'un énorme panache pour les plus longs temps de dépôt.
Les COHN ne se forment (germination) que sur du silicium présentant des îlots de SiO_2 et en présence de catalyseur moléculaire métallocène. Une couche de colonnes de TiO_2 (désorganisée ou de colonnes formée sans ferrocène) ne bloque pas le processus de croissance des COHN, mais réduit fortement la germination des Fe@TiO_2 COHN.

Dans le cas de croissances de TiO_2 en présence de ferrocène : les Fe@TiO_2 COHN se forment dans une gamme de température assez réduite (500°C et 650°C). La température n'est pas le seul facteur qui gouverne la croissance des Fe@TiO_2 COHN. Le nombre reste constant (après recouvrement d'une partie des Fe@TiO_2 COHN naissants aux temps courts) et les dimensions des Fe@TiO_2 COHN augmentent pour une dispersion de tailles restant constante. Cela implique la non concomitance des étapes de germination et de croissance.
Dans le cas de croissances de TiO_2 en présence de nickelocène : il existe une importante hétérogénéité des dimensions des nanostructures obtenues. Les dimensions ainsi que le nombre des Ni@TiO_2 COHN augmentent dans le temps ce qui peut traduire une germination continue tout au long de la croissance à la fois sur le substrat et sur le TiO_2.
L'utilisation successive des deux types de métallocènes entraine la formation d'un mélange de Fe@TiO_2 COHN et de Ni@TiO_2 COHN uniquement dans le cas où les Fe@TiO_2 COHN sont formés en premier. L'existence d'un composite Fe-Ni@TiO_2 COHN composé d'un cœur mixte Fe-Ni est peu probable.

Le fer amené par le catalyseur moléculaire ferrocène, s'accumule au pied des COHN et surélève ces derniers en les prolongeant par la base. Ce résultat est important puisqu'il semble indiquer un modèle de croissance de type « bottom growth ». Nous préciserons ce résultat dans le chapitre VIII.

VII.2.3. Feuilles de TiO_2

De fines membranes de TiO_2, appelées feuilles, apparaissent lors de croissances en présence de catalyseur moléculaire et d'une couche de catalyseur métallique (cobalt) déposée sur le substrat.

Ces structures augmentent considérablement la surface spécifique du dépôt de TiO_2 donnant ainsi un intérêt pour l'étude de ces nanostructures.
Nous avons caractérisé ces nanostructures et fait varier des paramètres de croissance afin d'analyser leur influence sur le dépôt et de comprendre le mécanisme de croissance qui sera proposé au chapitre VIII.

VII.2.3.1. Description de feuilles de TiO_2

Les « feuilles » sont des nanostructures de TiO_2 qui se forment à une température de 550°C**,** en présence de ferrocène sur un substrat de verre à vitre sur lequel un film de cobalt (catalyseur solide métallique) a été déposé.
La première étape consiste à déposer la couche fine de cobalt par évaporation par canon électronique. Cette couche subit ensuite un traitement thermique à 500°C sous air.
La deuxième étape est le dépôt de TiO_2 par MOCVD. Les paramètres sont présentés ci-dessous :

- Température : 550°C
- Temps du dépôt : 5 min - 100 min
- Débit N_2 : 0,6 l/min
- Débit TIP : 0,6 l/min
- Débit catalyseur gazeux : 0,6 l/min
- Substrat : film Co/verre.

Le paramètre température n'a pas été varié. La gamme de température de formation des feuilles est limitée du coté des basses températures par la température minimale de décomposition complète des précurseurs (400°C cf. chapitre VII.1.1.3) et du coté des hautes températures par l'utilisation de substrat de verre à vitre qui commence à se ramollir vers 600°C.

Dans l'image VII-65, une feuille de TiO_2 est présentée.

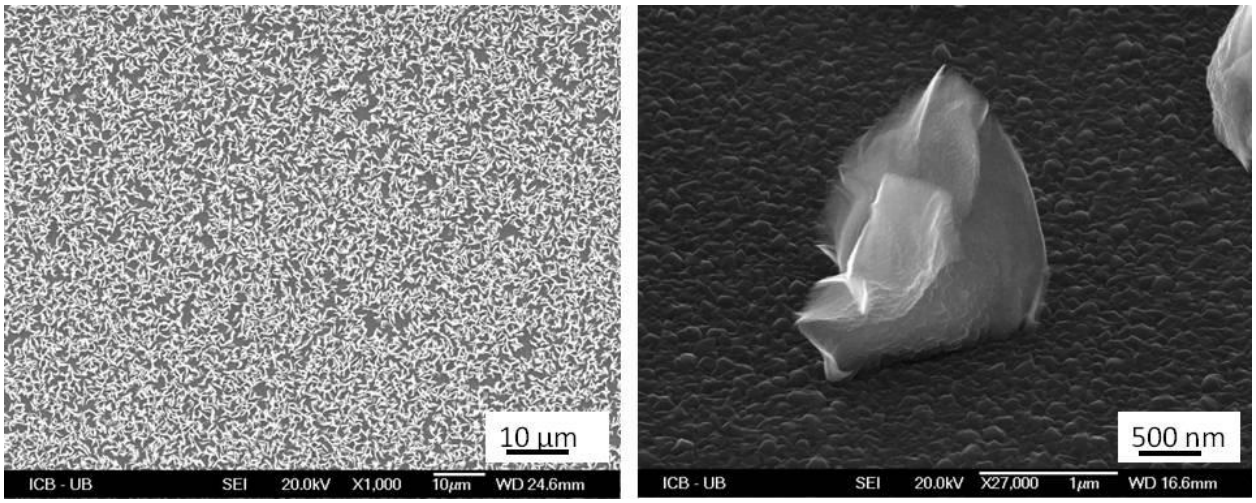


Figure VII-65. *Images MEB : Feuilles de TiO_2 déposée sur film de nanoparticules de Co sur verre, à 550°C pendant 20 min :* ***gauche*** *: vue de dessus (FF14-04) ;* ***droite*** *: vue d'une feuille (FF15-40Co).*

Ces feuilles ont été analysées par MET. L'image MET en champ clair montre que la feuille est constituée des cristaux de petite taille (inférieur à 20 nm). (Figure VII-66).

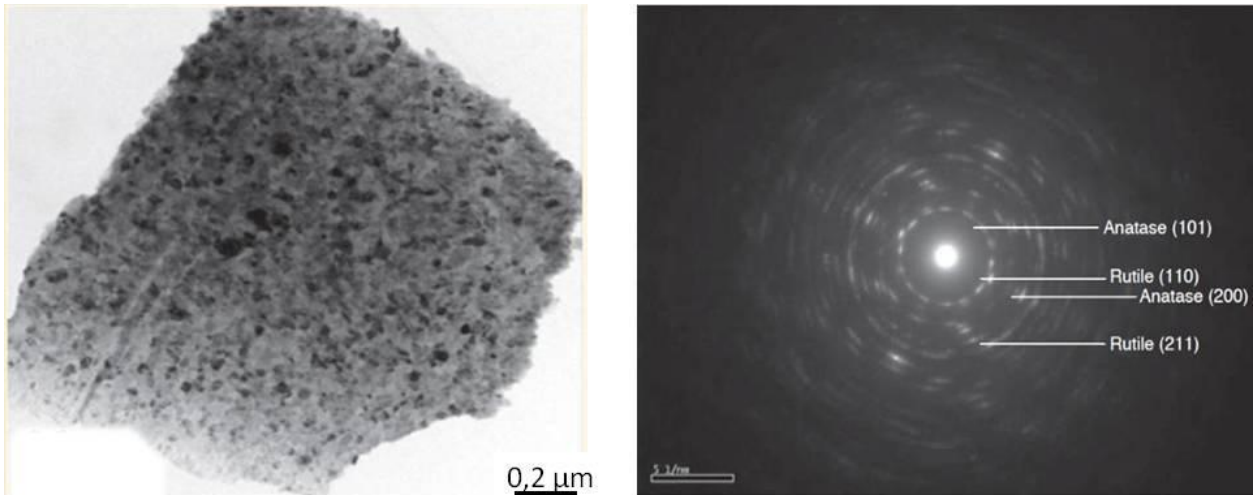


***Figure VII-66. : gauche** : Image MET en champ clair d'une feuille; **droite** : cliché de diffraction d'une feuille.*

L'analyse EDS (tableau VII-18) faite sur ces feuilles montre aussi qu'elles sont bien constituées d'atomes de titane et d'atomes d'oxygène. Le fer n'est pas présent dans les feuilles.

Elément	O	Ti	Total
% at	66.45	33.55	100

***Tableau VII-18.** Analyse EDS faite par le MET des feuilles des feuilles de TiO_2*

La polycristallinité est aussi visible dans le cliché de diffraction électronique (Figure VII-66 droite) faisant apparaître des cercles concentriques pratiquement continus.
Le traitement de ces clichés de diffraction électronique indique la présence de cristaux de TiO_2 anatase et de TiO_2 rutile.

Sur la Figure VII-67, le bord des feuilles semble dégarni de cristaux de TiO_2 faisant apparaître une « support ». Ce support est probablement une membrane de carbone issue de la décomposition des précurseurs TIP et métallocène. Dans la littérature, les CNT sont obtenus en présence de ferrocène et d'une source de carbone (C_2H_4 par exemple).

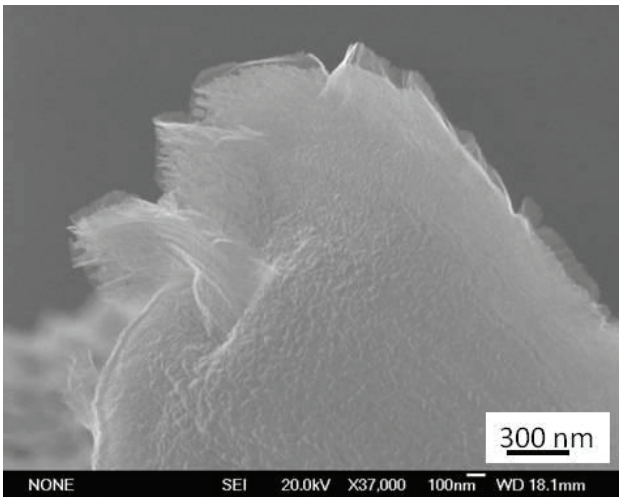


***Figure VII-67** : Image MEB : Une feuille de TiO_2 où le film de carbone au milieu est visible (FF06-07).*

Ainsi, nous pouvons proposer la structure des feuilles de TiO_2 obtenues dans cette étude, comme représentée sur le schéma de la Figure VII-68.

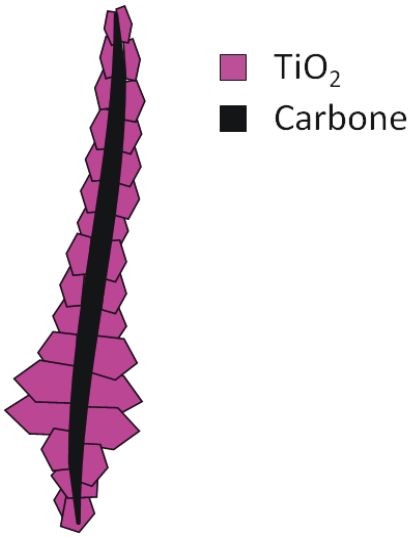


***Figure VII-68.** Schéma d'une feuille avec une membrane de carbone comme support recouverte de chaque coté de cristaux de TiO_2 anatase et rutile.*

Les feuilles de TiO_2 sont constituées d'une fine membrane centrale de carbone sur laquelle sont déposés des deux cotés des nanocristaux de TiO_2 anatase et rutile.
Les dimensions des feuilles varie avec les conditions expérimentales de dépôt : hauteur (1222 - 5112 nm), la largeur (1485- 5687 nm) et l'épaisseur (au milieu : 10- 41 nm).
Un élargissement des feuilles à leur base pour des temps longs est observé.

VII.2.3.2. Influence des paramètres de dépôt

Les feuilles de TiO_2 se forment dans des conditions bien précises en présence du catalyseur moléculaire ferrocène, du catalyseur métallique solide de cobalt déposé en couche mince sur un substrat de verre à 550°C. L'étude des variations des paramètres expérimentaux donnera des

informations pertinentes sur la formation et l'évolution de ces nanostructures 2D, les feuilles de TiO_2.

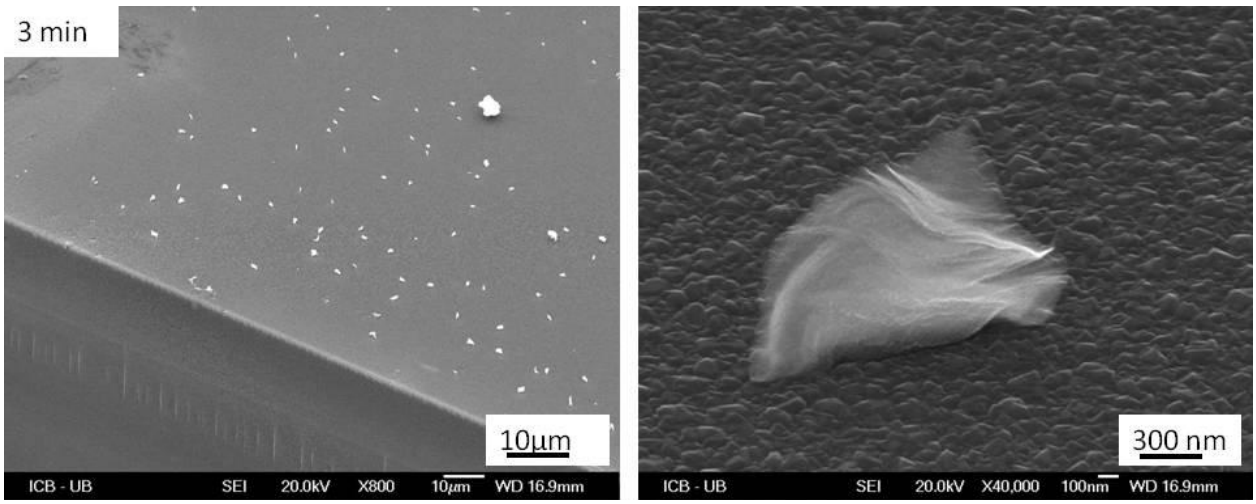
VII.2.3.2.a. Le temps de dépôt

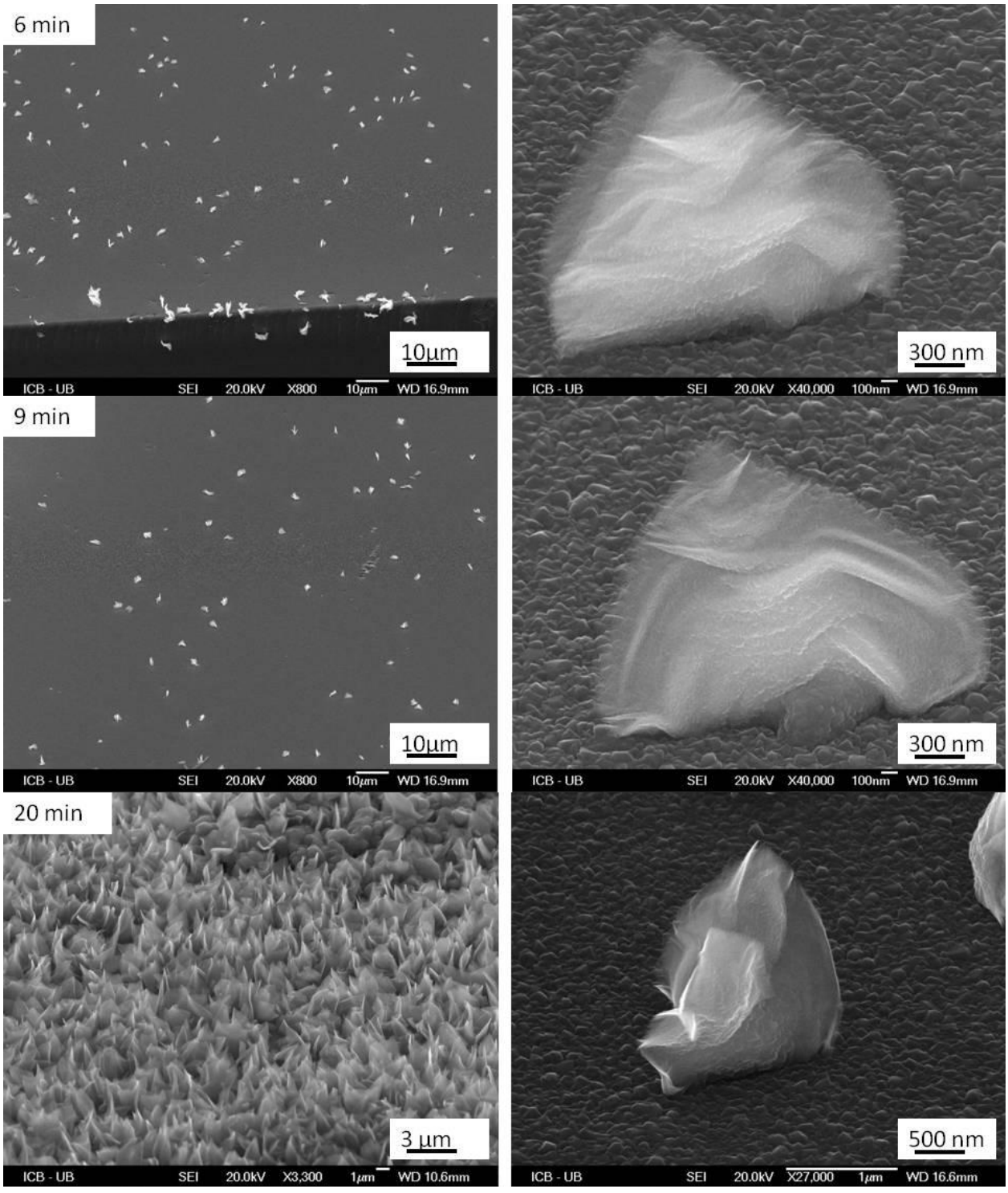
Le temps de dépôt varie entre 3 et 40 minutes (cf. Tableau VII-19)

Nom échantillon	Substrat	Précurseurs	Catalyseur	Température (°C)	Temps (min)	Résultats			
						Hauteur $_{moyenne}$ [min – max] (nm)	Largeur $_{moyenne}$ [min – max] (nm)	Epaisseur (nm)	Taux de croissance (nm/min)
FF14-42	film Co/ verre	TIP	$FeCp_2$	550	**3**	1222 [1096 – 1347]	1485 [1469 – 1500]	10	407
FF14-41	film Co/ verre	TIP	$FeCp_2$	550	**6**	2007 [1892 – 2122]	2246 [2244 – 2246]	16	335
FF14-40	film Co/ verre	TIP	$FeCp_2$	550	**9**	2060 [1916 – 2204]	2394 [2327 – 2460]	12	223
FF14-04	film Co/ verre	TIP	$FeCp_2$	550	**20**	1195 [1469 – 3442]	1723 [1969 – 5400]	19	60
FF14-14	film Co/ verre	TIP	$FeCp_2$	550	**40**	5112 [4097 – 6617]	5687 [3832 – 8064]	41	128

Tableau VII-19. *La taille des feuilles en fonction du temps.*

Les images MEB des échantillons obtenus pour des temps de 3, 9, 20 et 40 minutes sont présentées dans la Figure VII-69.




6 min
10µm
ICB - UB SEI 20.0kV X800 10µm WD 16.9mm
300 nm
ICB - UB SEI 20.0kV X40,000 100nm WD 16.9mm
9 min
10µm
ICB - UB SEI 20.0kV X800 10µm WD 16.9mm
300 nm
ICB - UB SEI 20.0kV X40,000 100nm WD 16.9mm
20 min
3 µm
ICB - UB SEI 20.0kV X3,300 1µm WD 10.6mm
500 nm
ICB - UB SEI 20.0kV X27,000 1µm WD 16.6mm

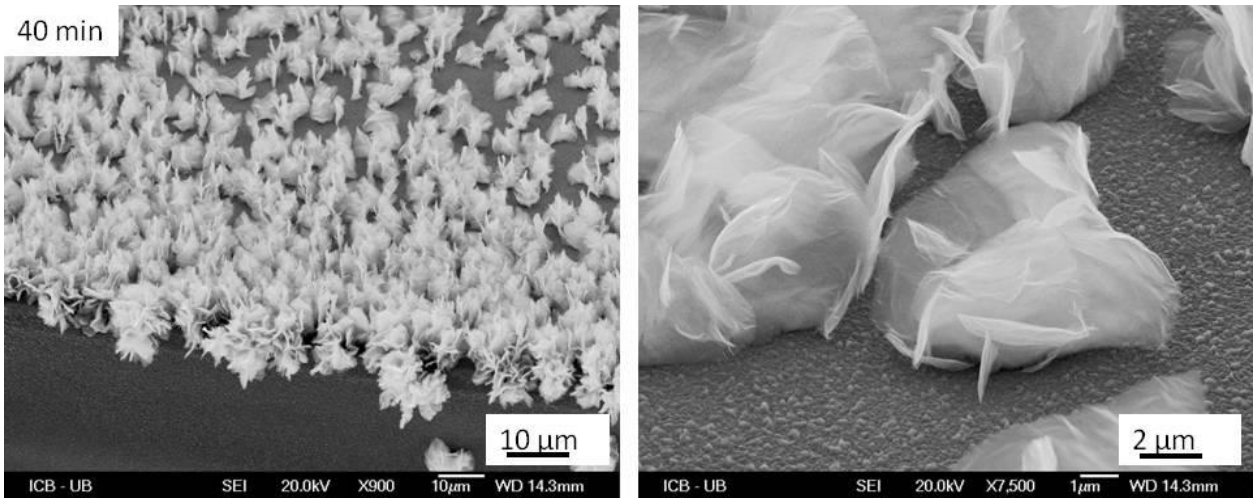


Figure VII-69. *Images MEB : Feuilles de TiO_2 déposées à 550°C pendant 3min (FF14-42), 9 min (FF14-40), 20 min (FF14-04) et 40 min (FF14-14) :* ***gauche*** *: vue de dessus ;* ***droite*** *: vue détaillée sur une feuille.*

Morphologie des feuilles de TiO_2 :

Le temps influence la morphologie des feuilles. Pour les temps courts 3, 6 et 9 minutes, les feuilles sont constituées d'un plan ondulé. Pour des temps plus longs (40 mn), on observe plusieurs plans partant de la même base. Cela ressemble à un massif de feuilles. Entre 20 minutes et 40 minutes de dépôt, ce phénomène s'intensifie : les feuilles qui partent de la même base sont de plus en plus nombreuses et repliées et plus grandes.

Dimensions des feuilles de TiO_2 :

La Figure VII-70 indique que pour chacun des échantillons, les dimensions des feuilles sont homogènes. Les dimensions ont été mesurées sur cinq - dix feuilles sur chaque échantillon et les tailles correspond à +/- 0,02 µm (cf. Tableau VII-19). La hauteur et la largeur sont mesurées aux endroits plus grands d'une feuille. L'épaisseur des feuilles est difficile à mesurer : certains profils de feuilles peuvent en fait être des pliures.

Sur le graphique de la Figure VII-70 sont tracées les évolutions des dimensions (hauteur et largeur) des feuilles de TiO_2 en fonction du temps.

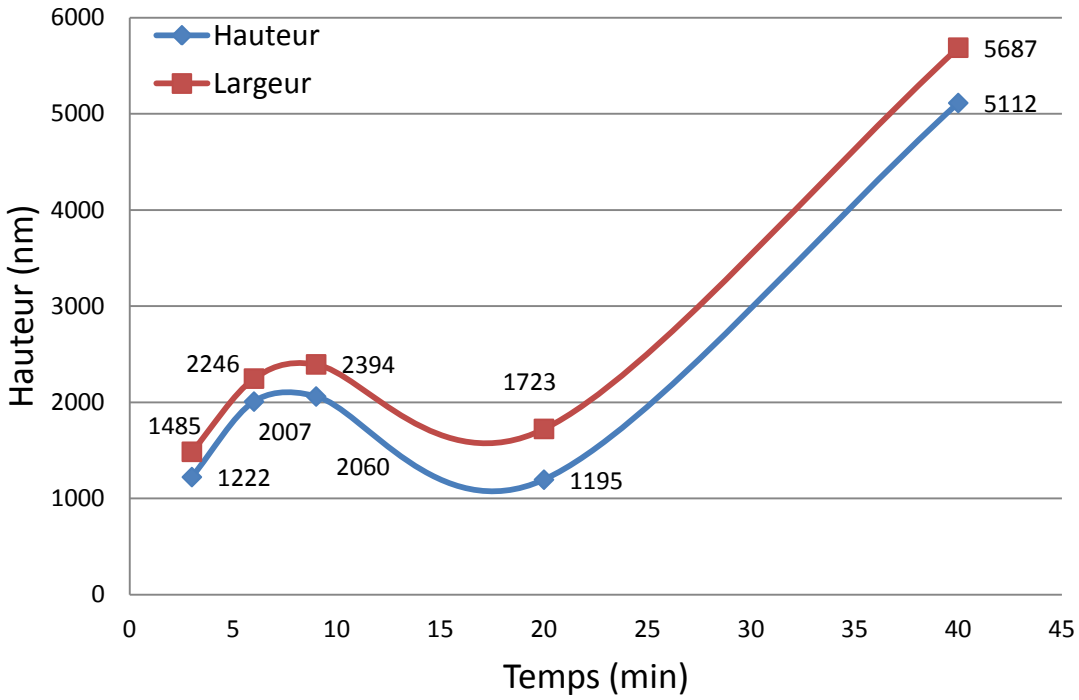


Figure VII-70. *Evolution de la taille des feuilles en fonction du temps.*

Pour un dépôt à 20 minutes, les dimensions des feuilles sont plus faibles. Or il n'est pas concevable que les dimensions des feuilles diminuent dans le temps, que les feuilles « fondent ». Ce cas sera traité un peu plus tard dans le paragraphe : Nombre de feuilles de TiO_2 déposé.

Les dimensions (hauteur et largeur) des feuilles sont dépendantes du temps de dépôt et croissante. Dans le temps, la quantité de matière (précurseurs de TiO_2 et catalyseur moléculaire) accédant aux feuilles reste suffisante pour faire croitre les feuilles.

Le taux de croissance diminue avec le temps. Cela veut dire que la croissance ralenti (dans l'ordre de 68%) et que sur les feuilles il y a des moins en moins dépôt. Cela s'explique parce que les précurseurs sont plus loin de la zone chaude (substrat).

Nombre de feuilles de TiO_2 sur le substrat :

Le nombre des feuilles de TiO_2 est estimée à partir de différents clichés MEB. Cette estimation n'est simple car ce nombre vari sur la surface du substrat. Dans la direction de la buse d'arrivée les feuilles sont plus nombreuses. Le nombre a été estimé pour tous les échantillons dans cette zone.
Les feuilles, identifiées par leur base, sont comptées sur une surface de 40 μm^2. Trois zones ont été choisies sur chaque image pour effectuer la moyenne.

Le tableau VII-20 rappelle les conditions expérimentales de préparation des échantillons et indique la valeur moyenne du nombre des feuilles.

Nom échantillon	Substrat	Précurseur	Catalyseur moléculaire	Température (°C)	Temps (min)	Nombre (feuilles/ µm^2)
FF14-42	filmCo/verre	TIP	$FeCp_2$	550	**3**	**0,5**
FF14-41	filmCo/verre	TIP	$FeCp_2$	550	**6**	**0,45**
FF14-40	filmCo/verre	TIP	$FeCp_2$	550	**9**	**0,3**
FF14-04	filmCo/verre	TIP	$FeCp_2$	550	**20**	**4,5**
FF14-14	filmCo/verre	TIP	$FeCp_2$	550	**40**	**2,25**

Tableau VII-20. *Le nombre des feuilles par µm^2 en fonction du temps de dépôt.*

Le graphique de la Figure VII-71 représente l'évolution du nombre de feuilles dans le temps.

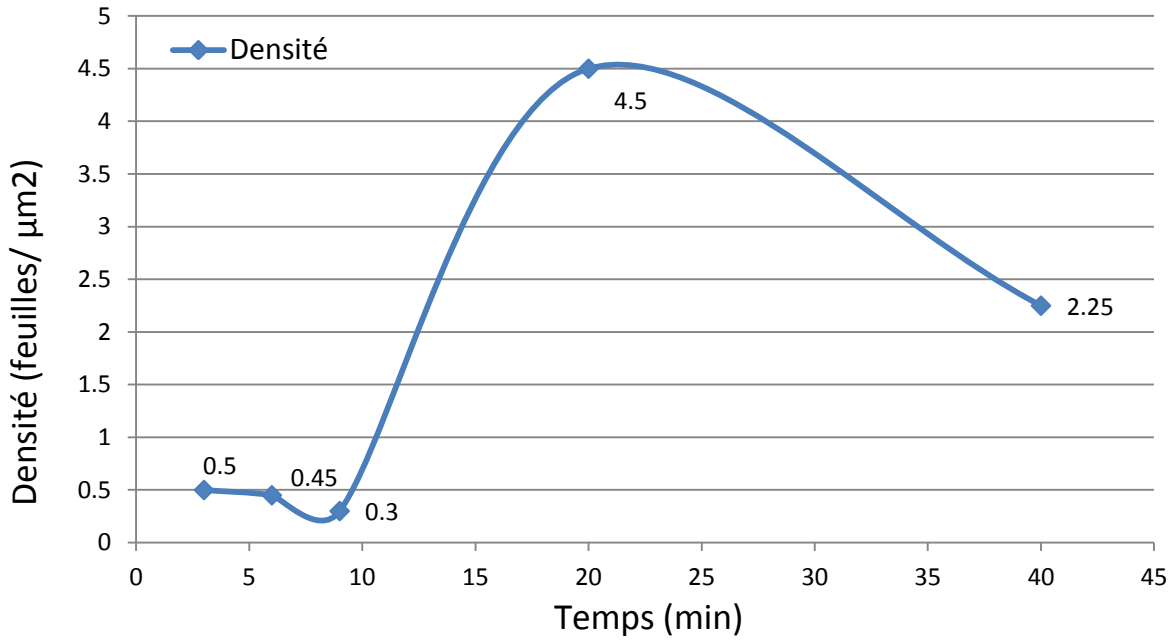


Figure VII-71. *Evolution du nombre de feuilles en fonction du temps.*

Pour un dépôt à 20 minutes, le nombre des feuilles est très élevé (double de 40 min). Or il n'est pas concevable que pour un temps de 40 minutes, les feuilles « disparaissent » dans le temps. Ce cas sera traité un peu plus tard dans le paragraphe : Quantité estimée de TiO_2 déposé.
Nous ferons abstraction de ces données à 20 minutes pour commenter le graphique de la Figure VII-71.

Pour les dépôts à des temps courts temps (3, 6 et 9 min), le nombre est compris entre 0,3 et 0,5 feuilles /µm^2. Pour 20 et 40 minutes de croissance le nombre est fortement augmenté pour atteindre entre 4,5 et 2,25 feuilles /µm^2.

Quantité estimée de TiO_2 déposé sur les feuilles par µm^2 de surface de substrat :

Sur la figure VII-72 est représenté le logarithme népérien de la quantité de TiO_2 déposé sur les feuilles par µm^2 de surface de substrat et notée [TiO_2] dans le temps. La quantité de TiO_2 est calculée de la manière suivant e :

$$[TiO_2] = n\ (L\ H\ Ep)$$

Avec n le nombre des feuilles/ µm^2 de substrat ; H la hauteur des feuilles, L la largeur des feuilles, Ep leur épaisseur constante = 20 nm.

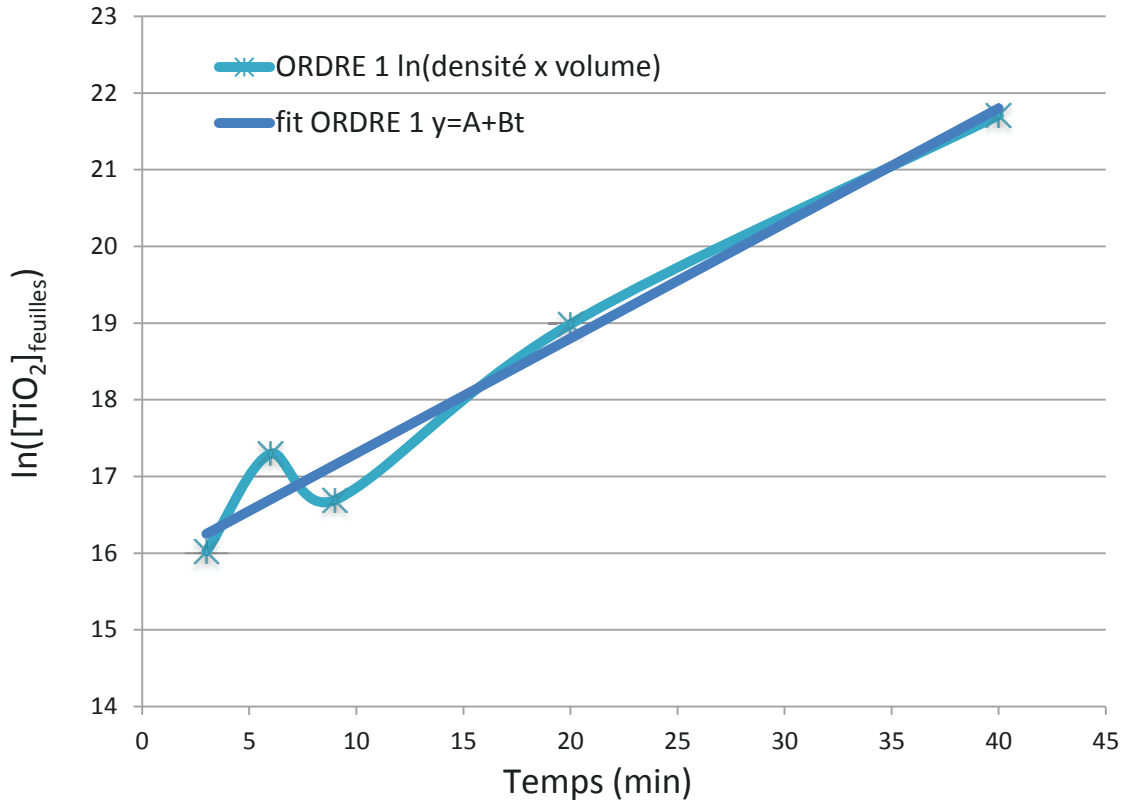


Figure VII-72: *Evolution de $ln([TiO_2]_{feuilles}) = f(t)$ et droite $y = 15,8 + 0,15t$.*

Tout d'abord, on remarquera que l'échantillon obtenu pour un temps de croissance de 20 minutes retrouve une place « logique » dans l'évolution des propriétés morphologiques des feuilles de TiO_2. La faible dimension des feuilles est « compensée » par un plus grand nombre de feuilles. Un paramètre expérimental est à l'origine de cette augmentation de nombre des feuilles lors de la croissance de ces dernières pour l'échantillon FF 14-04.

Ce paramètre expérimental est lié à la formation des feuilles et n'est pas un accident lors de la croissance (canalisation bouchée entrainant des dimensions de feuilles plus petites) comme nous l'avions imaginé lors de la réalisation de ces échantillons.

Le logarithme népérien de la quantité de TiO_2 déposée sur les feuilles par μm^2 de surface de substrat varie suivant une loi de type :

$$\ln [TiO_2] = 15,8 + 0,15\ t$$

Comme indiqué au chapitre VI.1.1., la cinétique de dépôt de TiO_2 est bien une relation d'ordre 1 [SIEFERING K.L. et al.].

La réaction de dépôt de TiO_2 sur les feuilles n'est pas influencée par l'augmentation de la surface de dépôt accessible due à l'augmentation des dimensions des têtes.

VII.2.3.2.b. Le substrat sous la couche de catalyseur solide Co

Lorsque la nature des substrats sur lesquels a été déposée la couche de catalyseur solide cobalt varie, étonnamment, les feuilles ne se sont pas toujours formées.

Le Tableau VII-21 regroupe les conditions expérimentales et différents types de substrats utilisés pour étudier la croissance des feuilles de TiO_2.

Nom échantillon	Substrat	Précurseur	Catalyseur	Température (°C)	Temps (min)	Résultats
FF14-04	film Co/verre	TIP	$FeCp_2$	550	20	Feuilles
FF17-23	film Co/Si	TIP	$FeCp_2$	550	20	Aucune
FF14-08 $CoSiO_2$	film $Co/SiO_{2cristallin}$/ verre	TIP	$FeCp_2$	550	20	Aucune
FF14-18	film Co/MICA	TIP	$FeCp_2$	550	20	Aucune
FF14-19	film Co/ITO/verre	TIP	$FeCp_2$	550	20	Paquets de feuilles
FF14-38	Film Co/feuilles de TiO_2 (FF14-14)	TIP	$FeCp_2$	550	20	Feuilles

Tableau VII-21. *Paramètres de dépôt de TiO_2 sur différents substrats sous la couche de catalyseur solide Co.*

TiO_2 déposé sur film Co/ verre

L'échantillon de TiO_2 déposé sur un film de cobalt sur verre est une pris comme référence pour l'obtention des feuilles de TiO_2. Les résultats sont visible dans le paragraphe « Description des feuilles de TiO_2 ».

TiO_2 déposé sur film Co/ Silicium

Le substrat de silicium étant souvent utilisé, il a été recouvert d'un film de cobalt et soumis au dépôt de TiO_2 en réacteur MOCVD et observé au MEB (Figure VII-73).

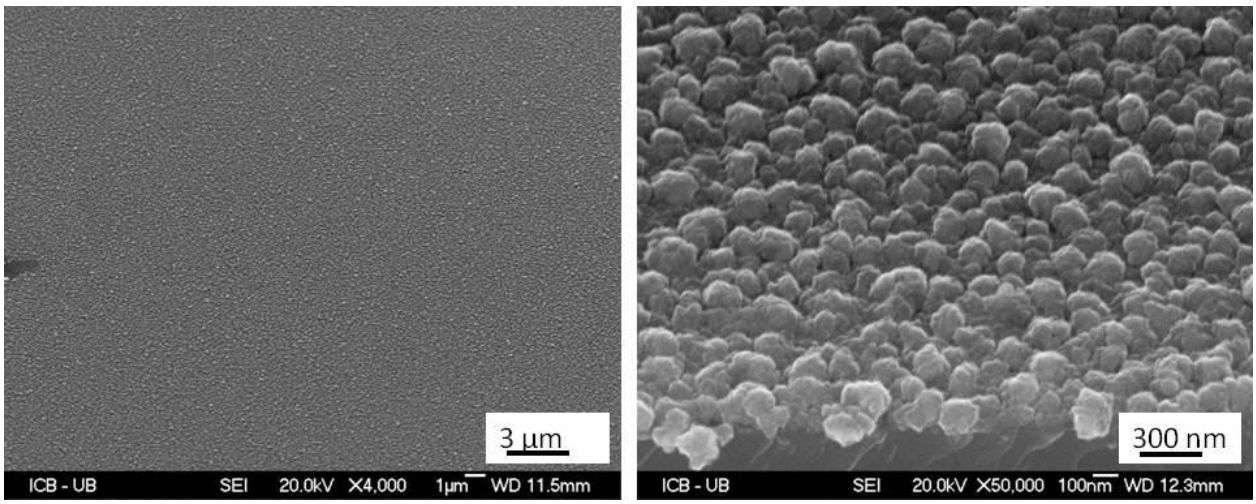


Figure VII-73. *Images MEB : TiO_2 déposé sur film Co/ Silicium (FF17-23).*

L'analyse par MEB, indique que l'échantillon film Co/ Silicium (FF17-23) ne présente pas des feuilles de TiO_2.

TiO_2 déposé film Co/ SiO_2 $_{cristallin}$/Verre

Le film cristallin de SiO_2 sur verre est déposé par pulvérisation cathodique.

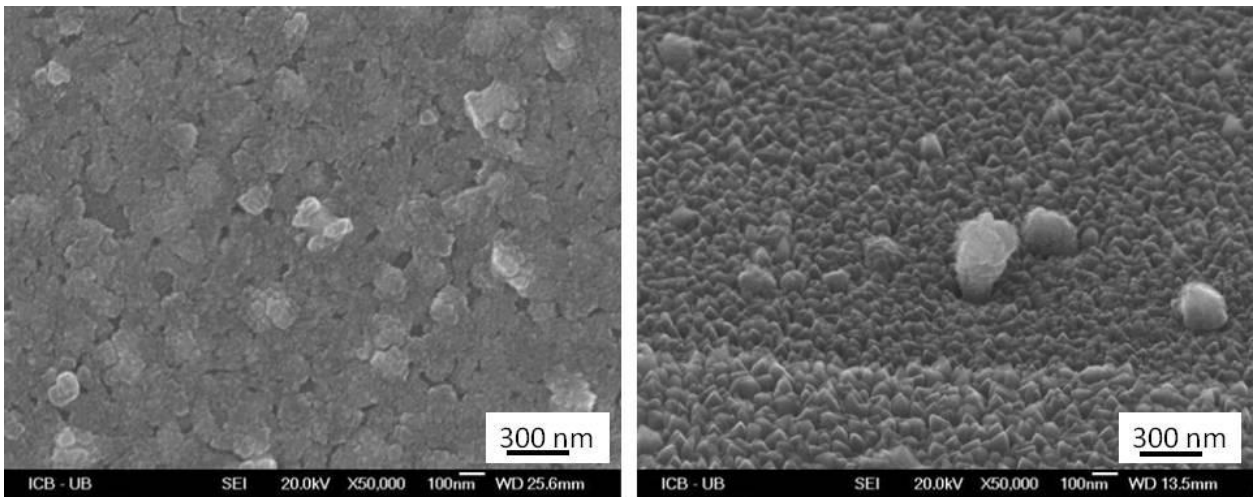


Figure VII-74. *Images MEB* : *TiO_2 déposé sur film Co/ SiO_2/ Verre à vitre (FF14-08 $CoSiO_2$).*

L'analyse par MEB montre qu'aucune feuille n'a pas poussé sur cet échantillon film Co/ SiO_2/ Verre à vitre (FF14-08$CoSiO_2$)

TiO_2 déposé film Co/ MICA

Le Mica est un phyllosilicate d'aluminium et de potassium. Il a une structure feuilletée. Parce que les feuillets parallèles s'enlèvent facilement, nous avons pensé faire pousser les feuilles de TiO_2 sur ce substrat pour ensuite les retirer entièrement et observer par dessous les bases des feuilles dans la couche de Co.

Malheureusement, le dépôt n'a pas donné des feuilles comme cela est observable dans les images MEB. Une couche irrégulière de dioxyde de titane est observable (Figure VII-75).

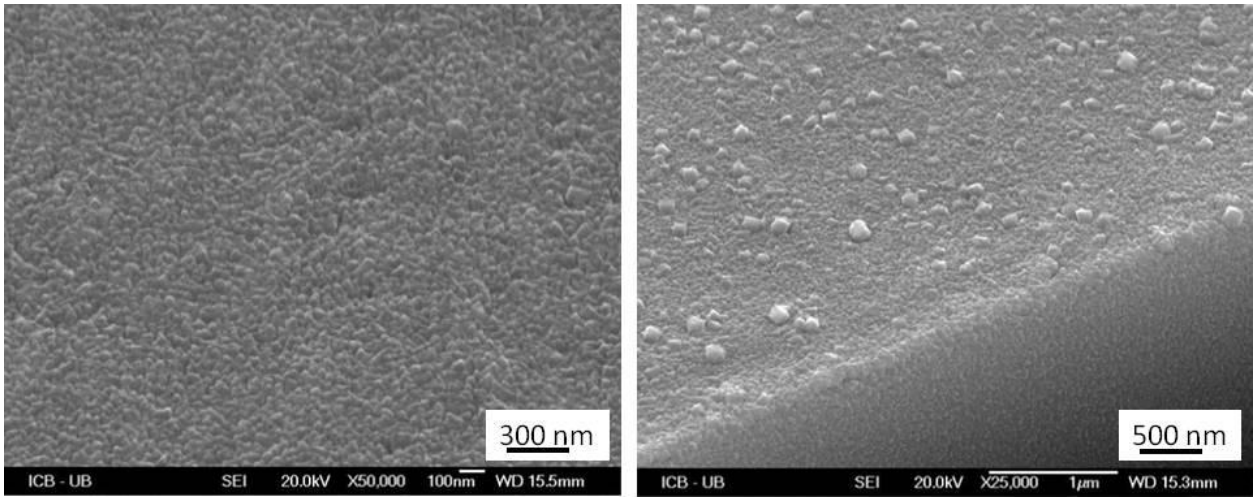


Figure VII-75. *Images MEB: TiO_2 déposé sur film Co/ MICA (FF14-18).*

TiO_2 déposé film Co/ ITO/Verre

D'intéressants résultats sont obtenus sur des échantillons de TiO_2 déposé sur un film Co/ITO/verre à vitre. La surface est recouverte de paquets des feuilles d'une taille de 3 µm. La structure est différente et plus complexe que celle des feuilles obtenues sur le film Co/ verre a vitre. Les feuilles de ces paquets se mettent dans une forme presque sphérique (Figure VII-76).

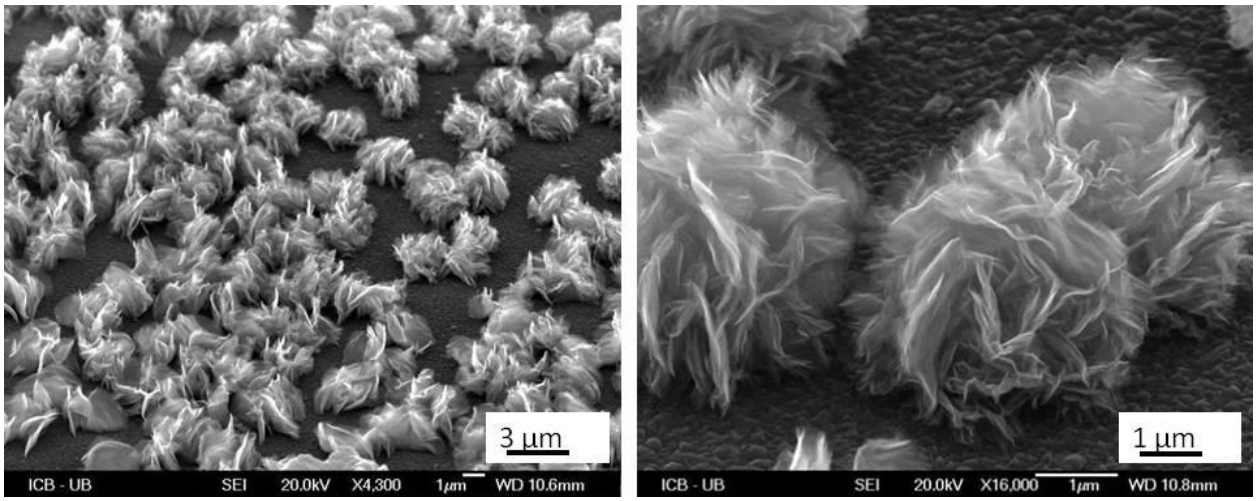


Figure VII-76. *Images MEB : TiO_2 déposé film Co/ ITO/Verre à vitre (FF14-19).*

TiO_2 déposé film Co/feuilles de TiO_2 (FF14-14)

L'échantillon FF14-14 est un dépôt de TiO_2 sur une couche de cobalts sur verre. Il présente des feuilles de TiO_2 sur un tapis de colonnes de TiO_2 (Figure VII-77 gauche). Cet échantillon a ensuite été recouvert d'une fine couche de cobalt par évaporation par canon à électron (16 nm). Puis, il a été à nouveau introduit dans le réacteur MOCVD pour un traitement à 550°C, 20 minutes sous N_2 en présence de TIP et ferrocène (Figure VII-77 droite). C'est l'échantillon FF14-38.

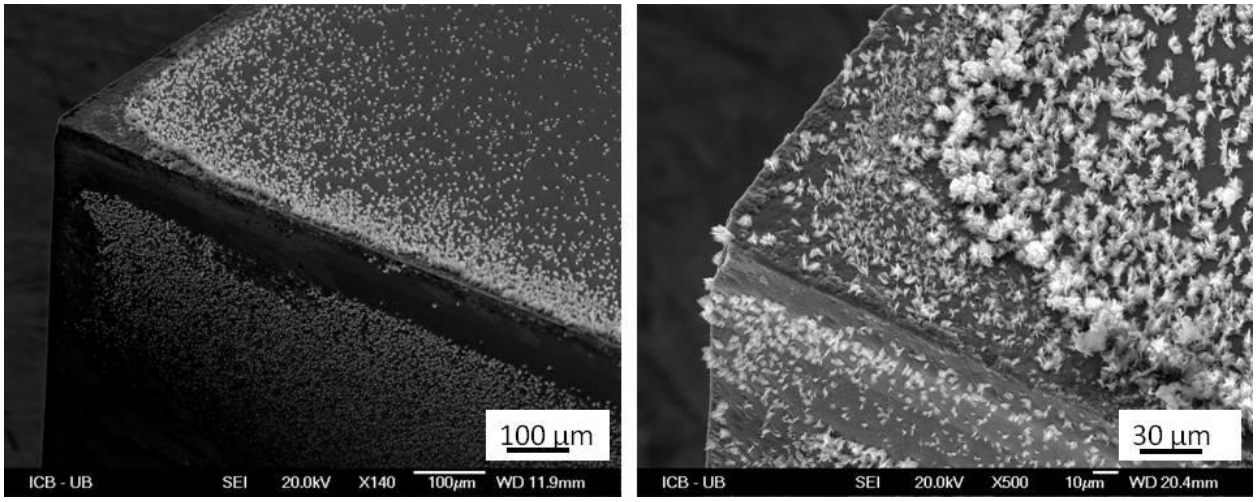


Figure VII-77. *Images MEB :(gauche) premier dépôt de TiO_2 (FF14-14) ; (droite) le deuxième dépôt de TiO_2 (FF14-38).*

Dans la zone où les feuilles faisaient défaut pour l'échantillon FF14-14, apparaissent de nouvelles feuilles lors du second traitement de croissance de TiO_2. La présence de ces nouvelles feuilles peut avoir pour origine le dépôt de la nouvelle couche de cobalt ou simplement un plus long temps d'exposition aux précurseurs de titane et ferrocène (2 fois 20 minutes).

Ces nouvelles feuilles de TiO_2 ont une morphologie assez semblables aux anciennes de TiO_2 comme l'indique la Figure VII-78 : à gauche l'échantillon FF14-14 et à droite l'échantillon FF14-38. Les dimensions moyennes des feuilles augmentent légèrement entre l'échantillon FF14-1 (hauteur moyenne = 5,8 µm, largeur moyenne = 6,3 µm.) et l'échantillon FF14-38 après le deuxième dépôt de Co puis de TiO_2 (hauteur moyenne = 6,1 µm, largeur moyenne = 7,2 µm). Comme il n'est pas possible de nettement différencier les anciennes et nouvelles feuilles, l'augmentation des valeurs moyennes peut traduire la formation de nouvelles feuilles et de l'augmentation de la taille des anciennes soumises à un plus long temps d'exposition aux précurseurs de titane et ferrocène (2 fois 20 minutes).

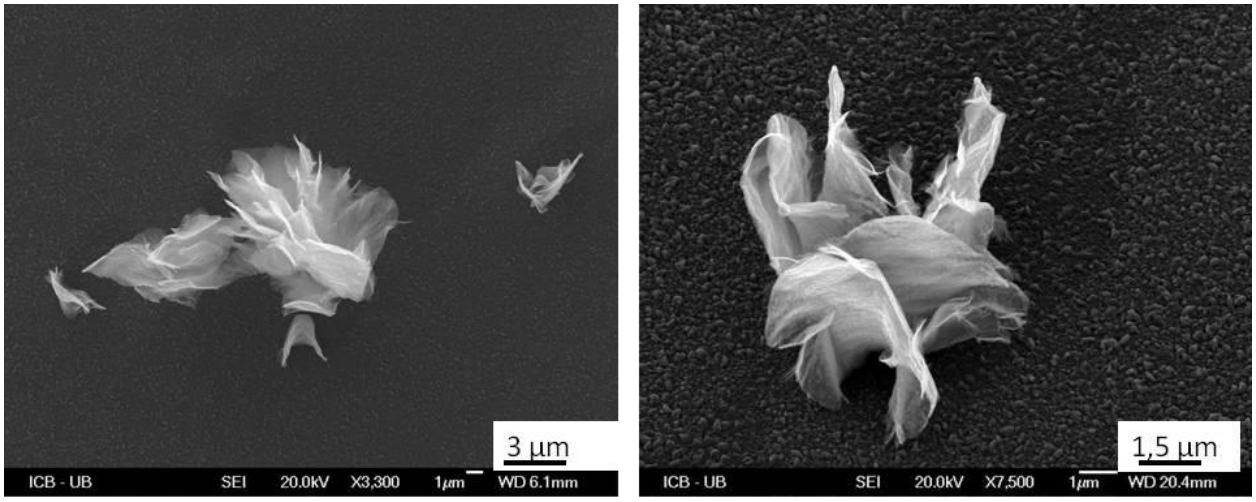


Figure VII-78 : *Images MEB:* ***gauche :*** *des feuilles de TiO_2 (FF14-14);* ***droite*** *: croissance de TiO_2 sur une couche de Co déposée sur FF14-14 (FF14-38).*

A certains endroits de l'échantillon FF14-38, il semblerait que de nouvelles feuilles de TiO_2 croissent sur les anciennes (Figure VII-79). Le cobalt déposé sur les feuilles peut être à l'origine de ces dernières.

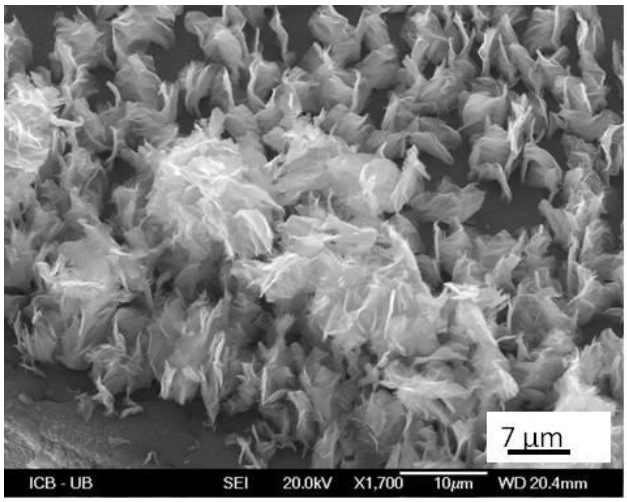


Figure VII-79*. Image MEB des feuilles ; à certains endroits des feuilles de TiO_2 croissent sur les anciennes (FF14-38).*

Dans cette série d'échantillons, il est clairement mis en évidence qu'il existe un lien entre la nature du substrat sous la couche de catalyseur solide cobalt et la formation et la croissance de feuilles de TiO_2.

Ce lien nous a longuement questionné jusqu'à ce que nous nous intéressions à la morphologie des couches et a leur évolution sous traitement thermique.

VII.2.3.2.c. Le morphologie de la couche de catalyseur solide Co

L'influence de l'épaisseur de la couche de cobalt sur l'apparition des feuilles de TiO_2 est étudiée.

Les couches sont obtenues par évaporation par canon à électron. L'épaisseur est estimée à partir du temps de dépôt après étalonnage du procès de dépôt. Les épaisseurs sont les suivantes : couche épaisse : 80 nm ; couche fine : 15 nm.

Sur la Figure VII-80 le dépôt de TiO_2 par MOCVD (550°C, 20 min, TIP, $FeCp_2$) sur des couches de Co épaisses et fines est visible.

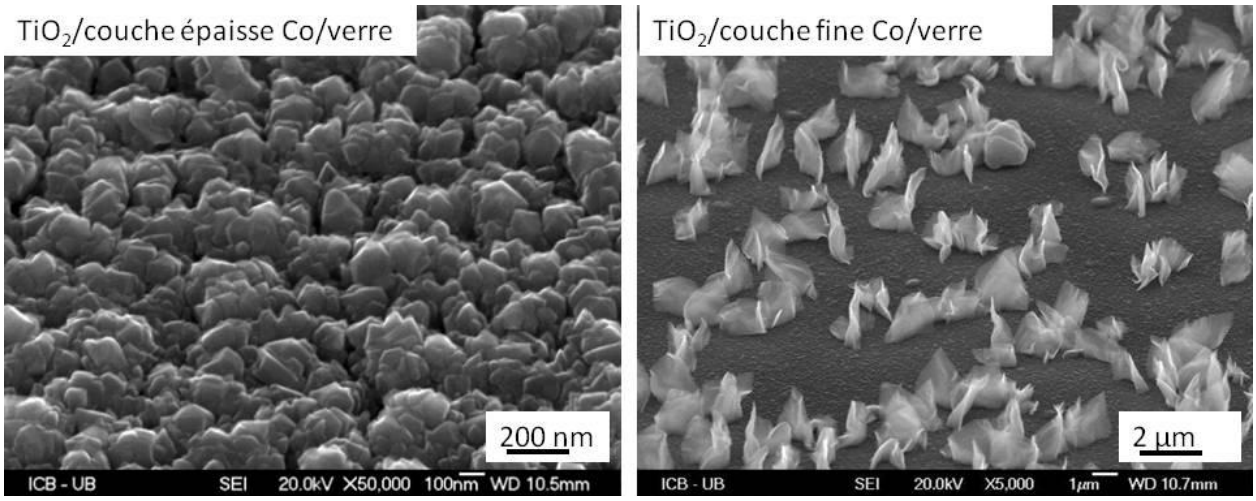


Figure VII-80. *Images MEB : TiO_2 déposé à 550°C, 20 min, TIP et $FeCp_2$ sur :* ***gauche*** *: film épais Co/verre (FF17-47) ;* ***droite*** *: couche fine Co/verre (FF14-04).*

Dans le cas d'une couche épaisse (80 nm) de cobalt, les colonnes de TiO_2 recouvrent toute la surface de l'échantillon, mais aucune feuille n'est visible.
Dans le cas d'une couche fine (15 nm) de cobalt, les feuilles se forment au dessus d'un tapis de colonnes de TiO_2.

L'épaisseur de la couche de cobalt serait donc un paramètre clef pour la formation des feuilles.

L'épaisseur des couches de cobalt est obtenue (valeur déduite de l'étalonnage du procès) après le dépôt PVD. Mais ensuite, les couches de cobalt sont soumises à deux traitements thermiques : un traitement sous air à 500°C, puis un traitement thermique dans le réacteur MOCVD à 550°C sous azote lors de la croissance de TiO_2. Il est donc probable que l'épaisseur et la morphologie des couches aient évoluée après le dépôt par PVD.

Couche épaisse et évolution sous traitement thermique:
L'évolution, sous traitement thermique, de la couche épaisse (80nm) de cobalt est étudiée.

Sur la figure VII-81 sont présentées les images MEB de : (haut gauche) la couche épaisse de cobalt après dépôt par PVD ; (haut droite) la couche épaisse de cobalt après le traitement sous air à 500°C, 20 minutes ; (bas) la couche épaisse de cobalt après le traitement sous air à 500°C, 20 minutes + sous N_2 à 550°C, 20 minutes en réacteur MOCVD (de manière à appliqué un second traitement thermique dans les même conditions de dépôt de TiO_2, mais sans introduction du précurseur TIP).

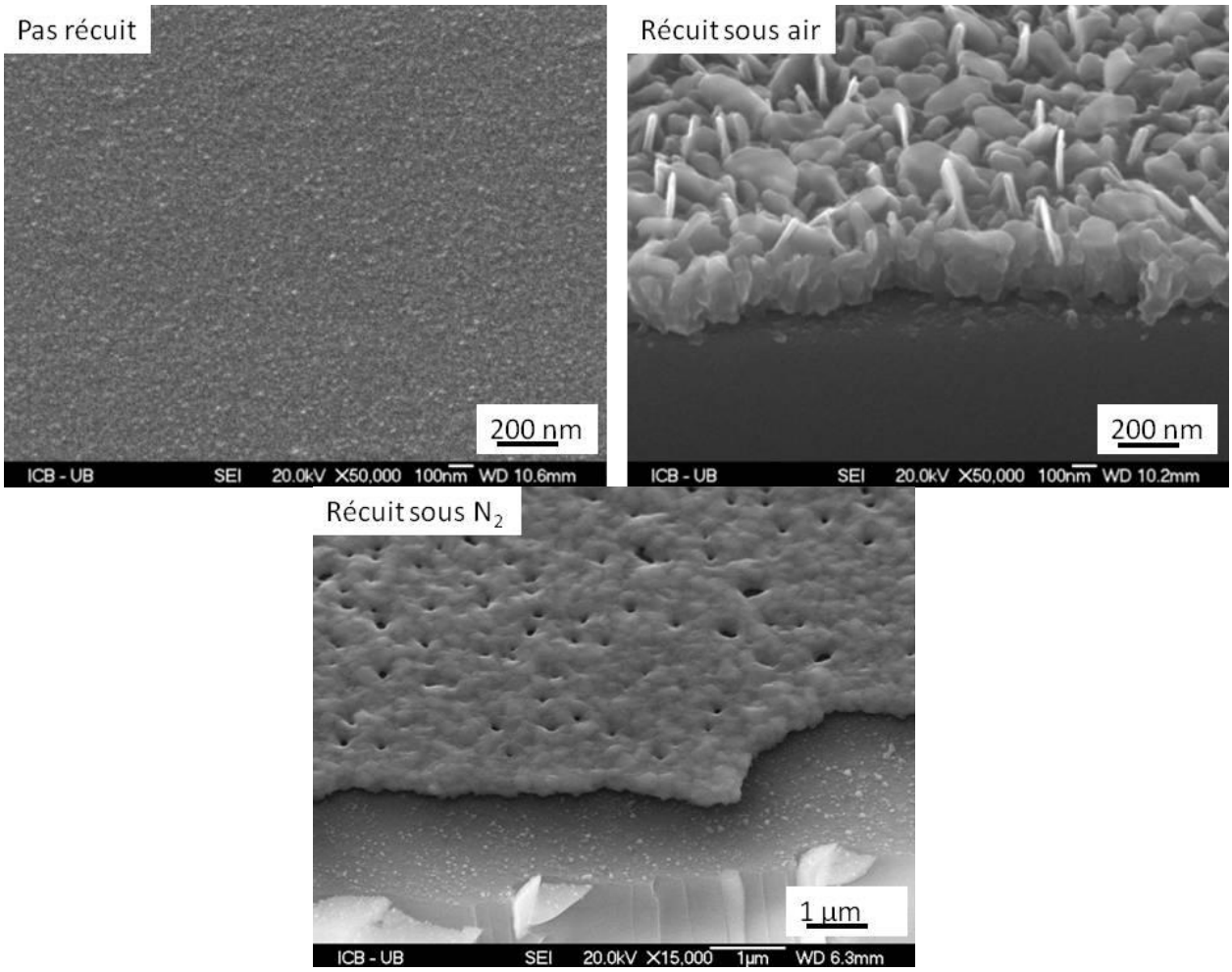


Figure VII-81. *Images MEB : Couche épaisse de Co* ***haut-gauche*** *: déposée par évaporation par canon à électron;* ***haut-droite*** *: recuite à 500°C sous air pendant 20 min;* ***bas*** *: recuit à 550°C sous N_2 pendant 20 min.*

La couche épaisse de cobalts issue du dépôt PVD (Figure VII-81 haut-gauche) est un film continu de Co d'épaisseur 80nm (estimée).
La morphologie de cette couche après le traitement thermique sous air à 500°C est visible (Figure VII-81 haut-droit). La couche continue de Co est surmontée de grands cristaux d'oxyde de Cobalt.
Cet échantillon a ensuite été soumis à un traitement thermique à 550°C sous N_2 en réacteur MOCVD (sans précurseurs TIP, ni catalyseur moléculaire) (Figure VII-81 bas). La couche de cobalt est continue, son épaisseur inchangée et sa morphologie a évolué : les particules ont semble t il fusionné entre elles et les cristaux d'oxyde de cobalt ont disparu, probablement réduit du fait de l'atmosphère non oxydante du réacteur.

Sur cette surface de cobalt, le dépôt de TiO_2 est constitué d'une couche de colonnes TiO_2 sans formation de feuilles.

Couche fine de Co et évolution sous traitement thermique:
L'évolution, sous traitement thermique, de la couche fine (15 nm) de cobalt est étudiée.

Sur la figure VII-82 sont présentées les images MEB de la couche fine de cobalt après dépôt par PVD (haut gauche), de la couche fine de cobalt après le traitement à 450°C, 60 minutes sous air (haut droite), de la couche fine de cobalt après traitement à 450°C, 60 minutes sous azote en réacteur MOCVD (sans introduction du précurseur TIP ou catalyseur) (bas).

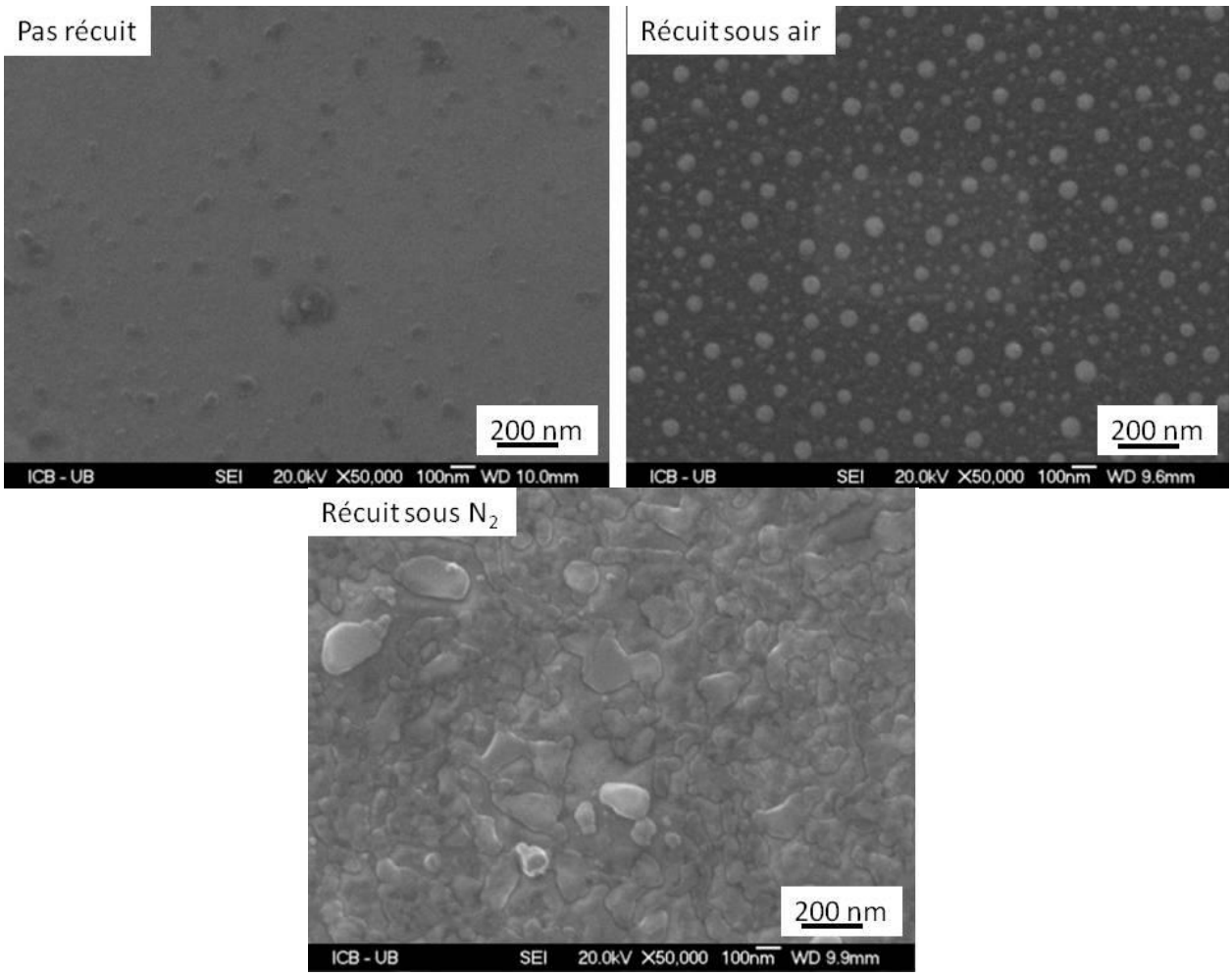


Figure VII-82. *Films de nanoparticules de cobalt :* ***haut –gauche*** *: non recuit;* ***haut-droite*** *: recuit sous air;* ***bas*** *: recuit sous N_2.*

En réalité, les couches fines de cobalt sont constituées de nanoparticules de diamètre compris entre 7 nm et 10 nm dispersées sur la surface du verre (Figure VII-82 haut-gauche).
Lorsque la couche fine de cobalt est soumise à un traitement thermique sous air à 450°C, 60 minutes, le diamètre des particules augmente (20 – 70 nm). Les particules de cobalt restent dispersées uniformément sur la surface du substrat de verre. Elles ne se touchent pas (Figure VII-82 haut-droite).
Lorsque la couche fine de cobalt est soumise à un traitement thermique sous N_2 à 450°C, 60 minutes dans le réacteur MOCVD, les particules fusionnent et forment îlots de cobalt jointifs.

C'est sur cette surface d'îlots de cobalt jointifs que le dépôt de TiO_2 est constitué d'une couche de colonnes TiO_2 surmonté de feuilles de TiO_2.

D’autre part, il est intéressant de se reporter aux images des premières feuilles observées lors de travaux précédents [LAZAR A.M.]. Ces feuilles de TiO_2 apparaissaient à la jointure des billes de cobalts colloïdales déposées sur un substrat de silicium (Figure VII-83).

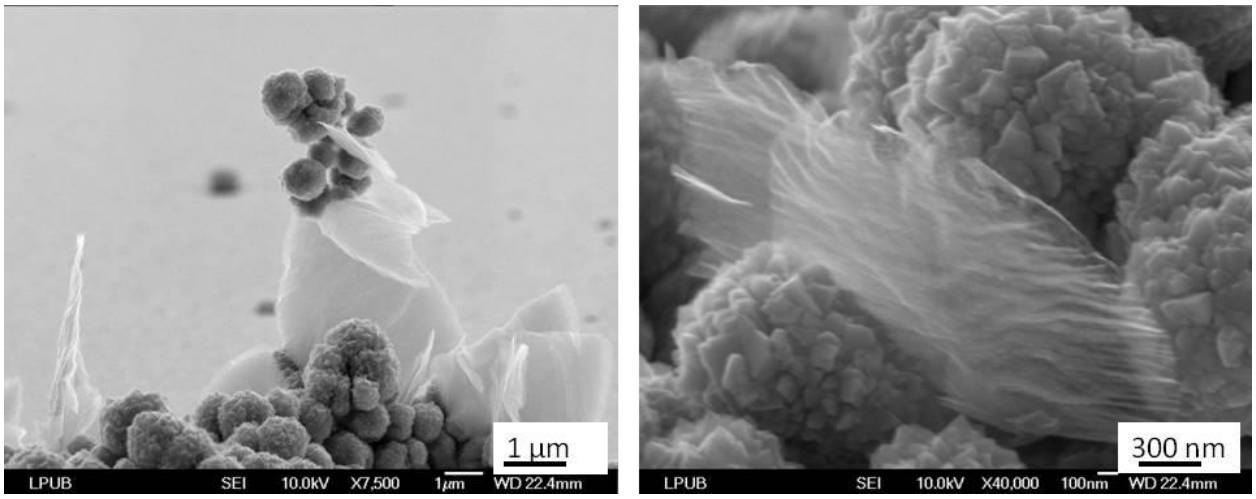


Figure VII-83. *Feuilles de TiO_2 qui partent entre deux billes de cobalt (FF06-07Co) [LAZAR A.M]*

Donc, ces résultats montrent que l’apparition des feuilles de TiO_2 est fortement liée à la morphologie de la couche de catalyseur solide et à l’existence d’îlots jointifs de cobalt. La morphologie de cette couche est elle-même dépendante de la nature du substrat sous la couche de cobalt.

VII.2.3.2.d. Analyse XPS de la couche de Co

Une analyse XPS a été faite sur les couches fines de cobalt : pas recuite, recuite sous air et recuite sous azote dans le réacteur MOCVD-Nanoform.

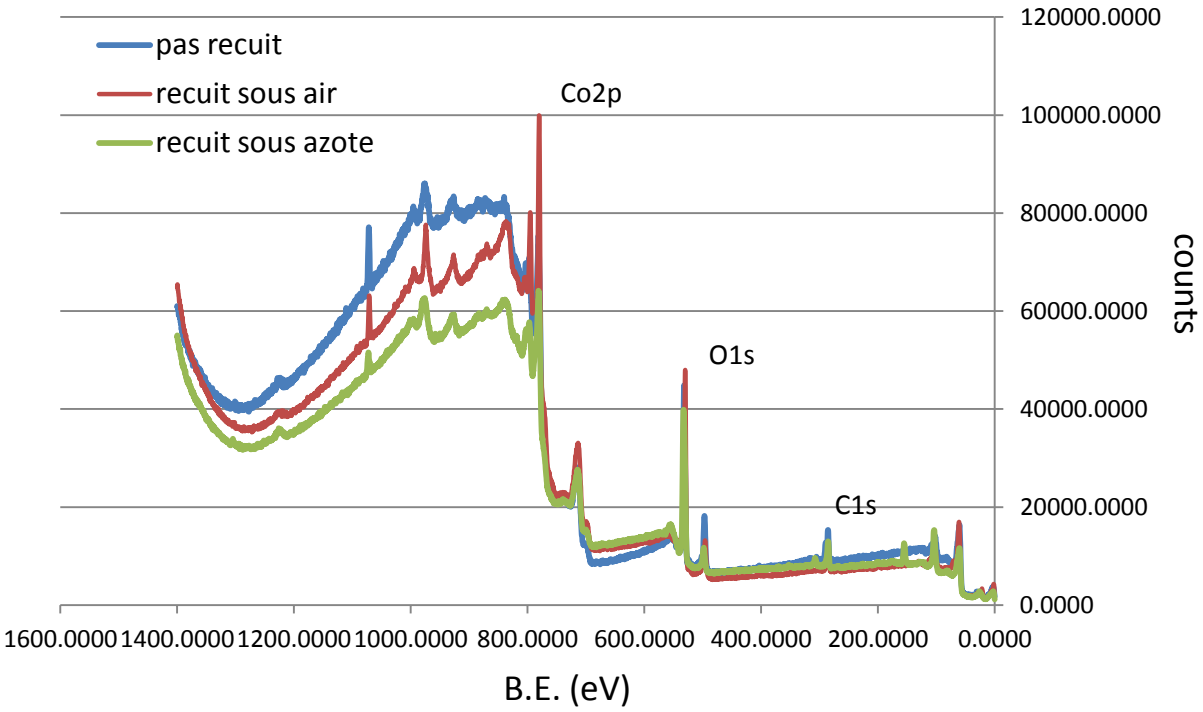


Figure VII-84. *Spectrum XPS de la couche mince de carbone en* ***bleu*** *: pas recuite ; en* ***rouge*** *: recuite sous air ; en* ***vert*** *: recuite sous azote ; mettant en évidence la présence du carbone, oxygène et cobalt.*

Les spectres XPS des trois couches citées plus haut mettent en évidence la présence de carbone, oxygène et bien sur cobalt (Figure VII-84).

Du carbone est plus ou moins visible sur les spectres des échantillons étudiés. Dans le cas des couches de cobalt qui ont subi un traitement thermique, le carbone est moins visible. La concentration en carbone va baisser de l'échantillon pas recuit, à l'échantillon recuit sous air, pour avoir la plus faible concentration sur l'échantillon recuit dans le réacteur MOCVD sous azote.
Le carbone présent dans ces dépôts de cobalt peut provenir de l'huile de la pompe du système PVD. Il peut être sous forme de carbone ou de carbonate.

La concentration d'oxygène augmente entre l'échantillon pas recuit (l'oxygène dans ce cas vient juste du fait que l'échantillon est passé à l'air) et les échantillons recuit (sous air : 47,70 % ; sous azote dans le réacteur MOCVD : 47,71%).

Sur les spectres, deux types de cobalt sont visibles. Il y a d'un coté l'échantillon qui a été recuit sous air. Une forte oxydation est visible, du à ce traitement. Dans la Figure VII-85, la formation de Co_3O_4, un état d'oxydation mixte de Co (II) et Co (III), est entrainée. Les pics, observables à environ 779 eV et vers 795 eV, indiquent son existence. [BIESINGER M.C. et al.] [WEB7].

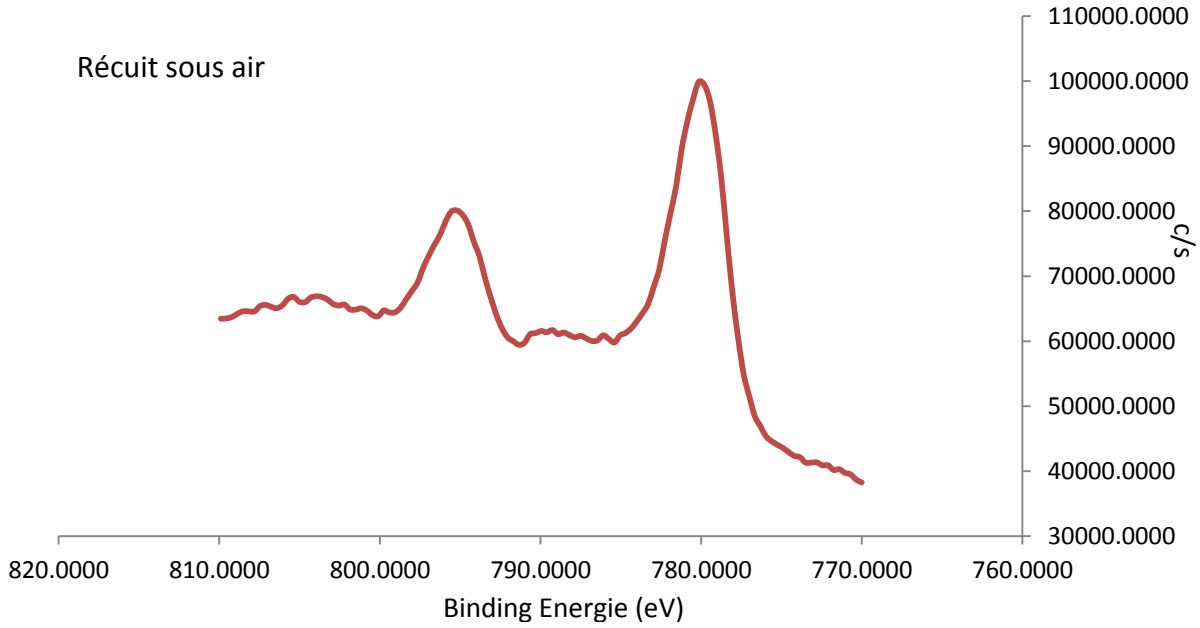


Figure VII-85. *XPS Spectrum de la couche de cobalt recuite sous air*.

Dans les cas d'échantillon pas recuit et recuit sous azote, l'oxydation ne devrait pas être visible. L'analyse des deux spectres montre que les échantillons ont été oxydés, mais moins fort que l'échantillon traité thermique sous air.
Sur l'échantillon avec la couche de cobalt pas recuite (Figure VII-86), le pic du cobalt métallique (778 eV) n'est pas présent [IVILL M. et al.].
Sur les deux échantillons (Figure VII-86, Figure VII-87) un pic vers 780 eV est présent et un épaulement vers 786 eV, qui indiquent la présence du $Co(OH)_2$ (cf Annexe 5) [WEB8].

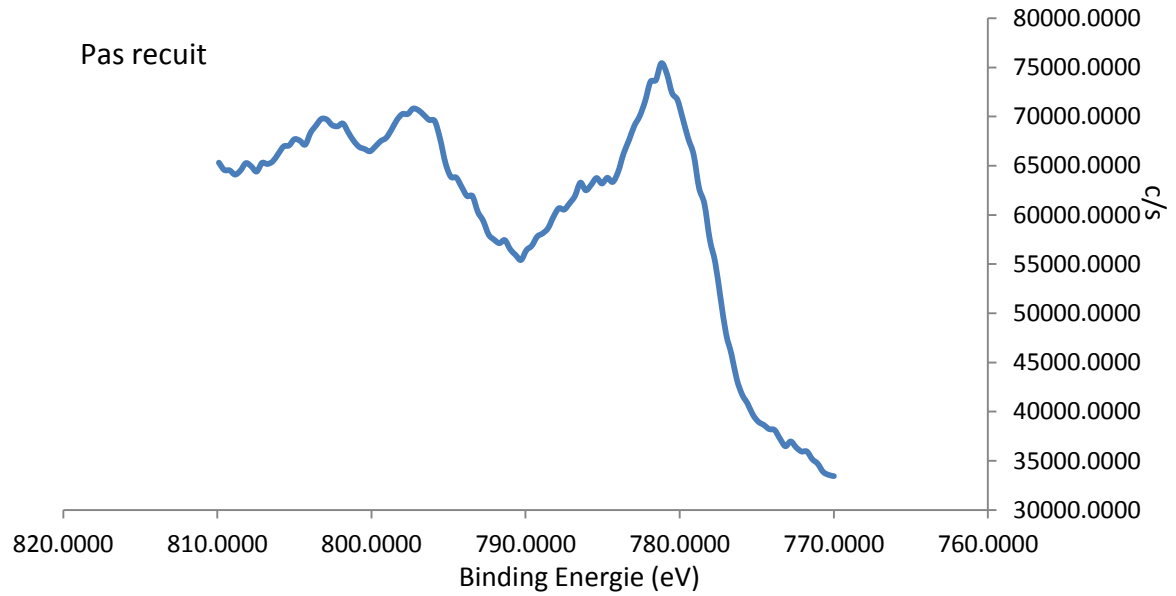


Figure VII-86. *XPS Spectrum de la couche de cobalt pas recuite*.

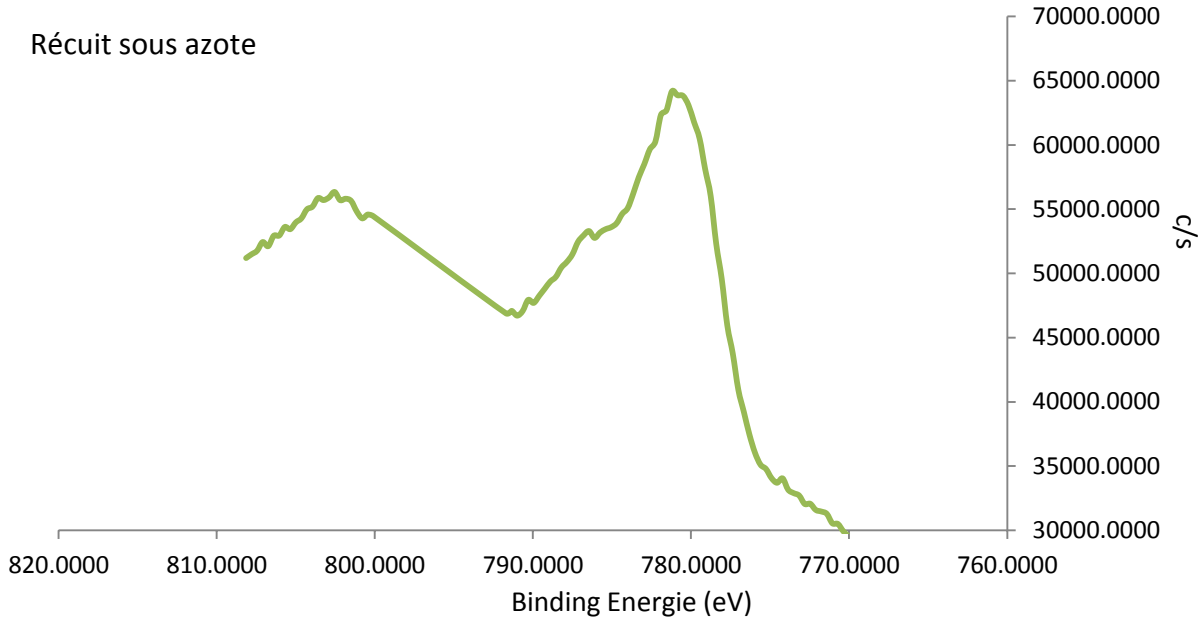


Figure VII-87. *XPS Spectrum de la couche de cobalt recuite sous azote, dans la MOCVD.*

Cette oxydation peut être le résultat du passage à l'air des échantillons avant d'être étudiés au XPS. Cette oxydation est une oxydation de surface.

VII.2.3.2.e. La nature du catalyseur solide métallique

Nous avons étudié la formation des feuilles de TiO_2 en présence d'autres catalyseurs solides métalliques sur verre : une couche de nickel, fer, titane, argent et silicium.

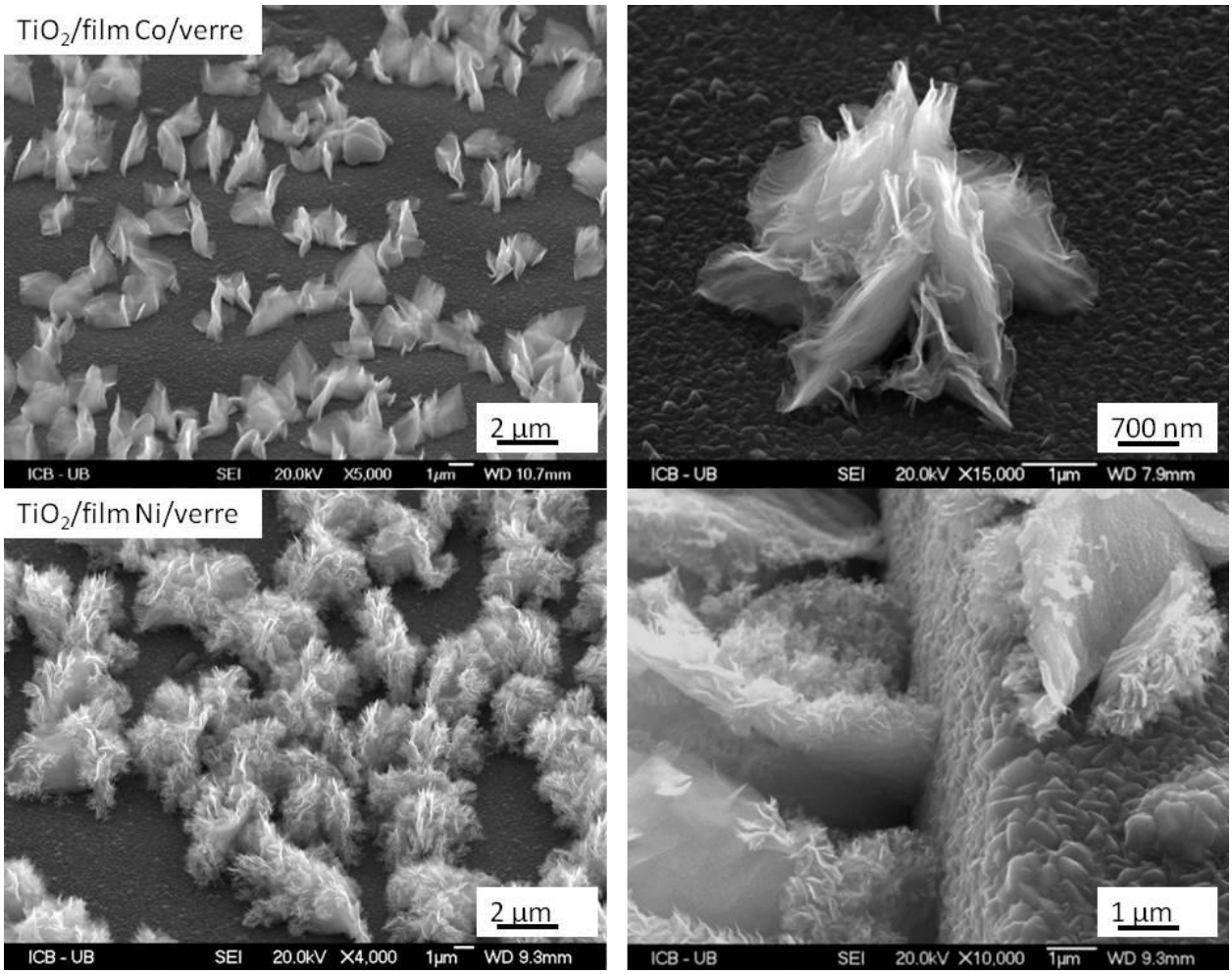
Le cobalt, nickel et fer ont été déposés par évaporation par canon à électron donnant des couches fines composées de nanoparticules de ces métaux avec un diamètre de 7- 10 nm (cf. exemple nanoparticules Co Figure VII-82).
Les films de titane, argent et silicium ont quant à eux été déposés par évaporation thermique donnant des couches plus épaisses continues : Titane (80 nm d'épaisseur), argent (100 nm d'épaisseur) et silicium (200 nm d'épaisseur).

Les conditions de dépôt du TiO_2 sont indiquées dans le tableau suivant (Tableau VII-22).

Nom échan-tillon	Substrat	Précurseurs	Catalyseur	Température (°C)	Temps (min)	Résultats
FF14-04	**filmCo**/verre	TIP	$FeCp_2$	550	20	Feuilles
FF16-64	**filmNi**/verre	TIP	$FeCp_2$	550	20	Feuilles
FF16-58	**filmFe**/verre	TIP	$FeCp_2$	550	20	Feuilles
FF16-65	**filmTi**/verre	TIP	$FeCp_2$	550	20	aucune
FF17-27	**filmAg**/verre	TIP	$FeCp_2$	550	20	aucune
FF15-68	**filmSi**/verre	TIP	$FeCp_2$	550	20	aucune

Tableau VII-22. *Dépôts de TiO_2 en présence de différentes de catalyseurs solide métalliques : cobalt (FF14-04), nickel (FF16-64), fer (FF16-58), titane (FF16-65), argent (FF17-27) et silicium (FF15-68).*

Les résultats obtenus sur les filmes de Co, Ni et Fe, vue globale et vue sur une feuille, sont visibles sur les images MEB suivantes (Figure VII-88).



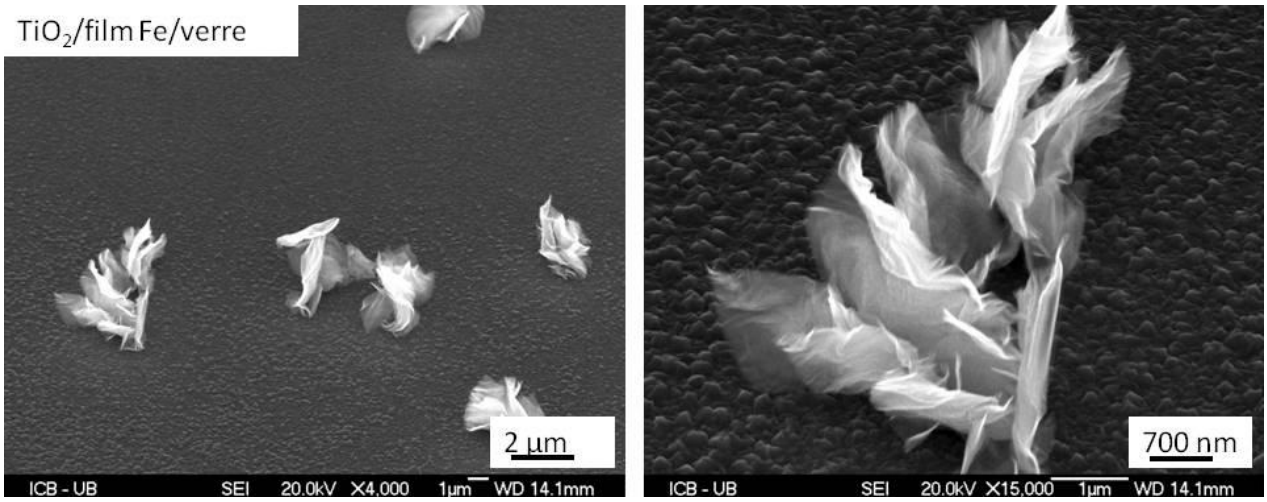


Figure VII-88. *Images MEB des structures de TiO_2 déposée sur : film Co/verre (FF14-04) ; film Ni/ verre (FF16-64) ; film Fe/verre (FF16-59).*

Les dépôts de TiO_2 sur couche fine de cobalt sont à nouveau présentés pour comparaison. Les feuilles distribuées sur toute la surface de l'échantillon ont une largeur de 2,6 µm et une hauteur de 2,3 µm (Figure VII-88).
Les membranes de TiO_2 observées sur le film de nickel ont une structure légèrement différente : elles sont composées de grandes feuilles ramifiées en bout. Une autre différence importante est la taille. Elles ont une hauteur 4,6 µm et une largeur moyenne de 6,6 µm. L'épaisseur des feuilles reste faible, voisine d'une dizaine de nm. Sur le bord du substrat, de grandes membranes d'une hauteur de 20 µm sont observées.
Les membranes de TiO_2 observées sur la couche de fer sont moins nombreuses. Leur structure est plus proche de celle des feuilles obtenues sur le film de Co : elles ne présentent pas de ramifications en bout. En revanche la dimension des feuilles est bien plus grande : une hauteur de 9 µm et une largeur de 10 µm

Sur la Figure VII-86, sont rassemblées les images MEB des dépôts de TiO_2 en présence de couche de catalyseur solide Ti, Ag et Si.

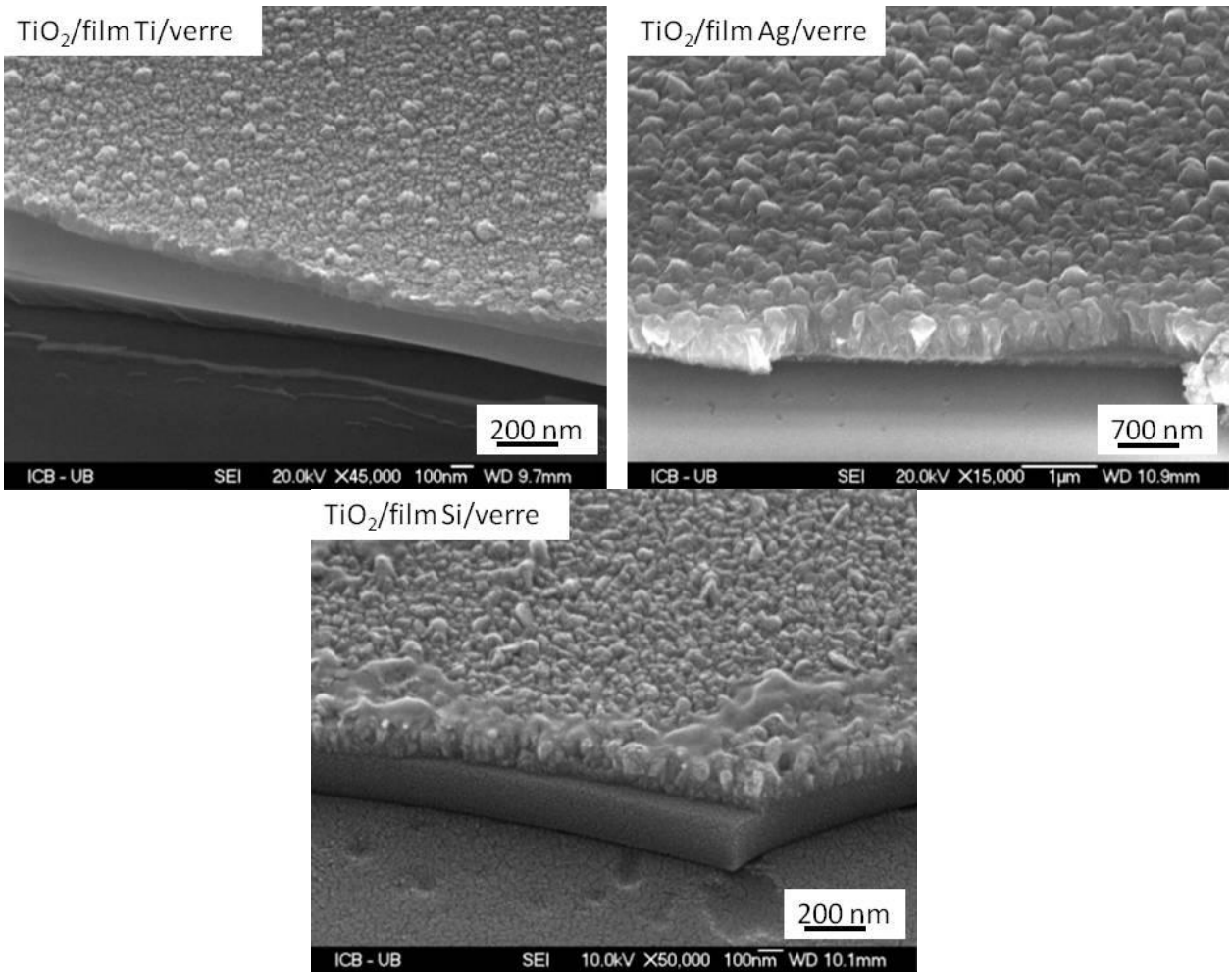


Figure VII-89. *Images MEB des structures de TiO_2 déposée sur* ***haut-gauche*** *: film Ti/verre (FF16-65) ;* ***haut-droite*** *: film Ag/verre (FF17-27) et* ***bas*** *: film Si/verre (FF15-68).*

Sur les couches de Ti, Ag et Si, seul le dépôt de colonnes de TiO_2 est observé, sans aucune autre structure en dessus de celui-ci (Figure VII-89).

Comme vu précédemment, suite aux traitements thermiques, les fines couches de Co, Ni ou Fe par évaporation par canon à électron sont constituées de d'îlots jointifs de métal qui permettent la croissance des feuilles de TiO_2.
Les couches déposées par pulvérisation cathodique (Ti, Ag, Si) sont des couches épaisses continues, ne présentant pas d'îlots jointifs de catalyseur solide pouvant permettre la croissance de feuilles de TiO_2. La morphologie (îlots jointifs) de la couche de catalyseur métallique est donc responsable de la formation des feuilles.

Une seconde explication pourrait être liée aux propriétés magnétiques des catalyseurs solides : les ferromagnétiques (Co, Ni, Fe) et les autres non magnétiques (Ti, Ag, Si). Le chauffage du réacteur MOCVD est un chauffage par induction magnétique. Ainsi, le couplage catalyseur magnétique/induction produirait des points chauds locaux favorisant la décomposition des

précurseurs et la formation de nanostructures particulières de TiO_2. Cependant, le Nickel perd son caractère ferromagnétique au delà de la température de Curie (354°C), donc dans les conditions de dépôt de TiO_2. L'existence de points chauds ne peut donc expliquer à lui seul la formation de feuilles.
Ce couplage catalyseur magnétique/induction pourrait accentuer la réorganisation de la couche de catalyseur solide et la formation d'îlots jointifs. Et dans ce cas, la formation d'amas jointifs dans les couches de nickel se produirait durant la montée en température de l'échantillon dans le réacteur MOCVD.

VII.2.3.2.f. Le métallocène utilisé
Un autre paramètre étudié est le métallocène utilisé. Le nickelocène est utilisé comme catalyseur moléculaire à la place du ferrocène.

Nom échantillon	Substrat	Précurseurs	Catalyseur	Température (°C)	Temps (min)	Résultats
F14-04	filmCo/verre	TIP	**$FeCp_2$**	550	20	Feuilles
FF16-101	filmCo/verre	TIP	**$NiCp_2$**	550	20	Feuilles

Tableau VII-23. *Dépôt de TiO_2 en changeant le catalyseur gazeux.*

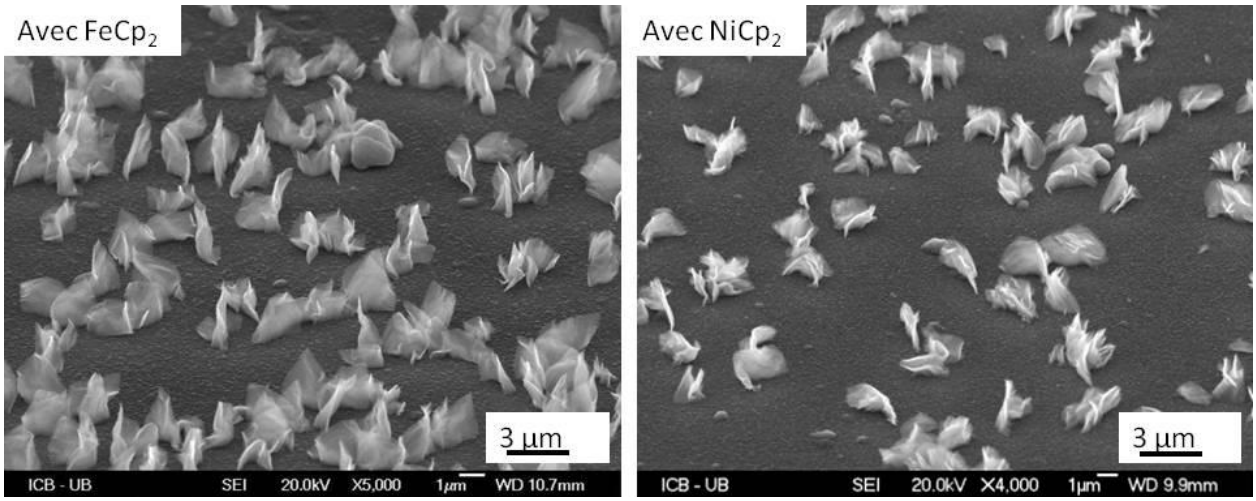


Figure VII-90. *Images MEB : Membranes de TiO_2 déposé avec :* ***gauche*** *: ferrocène (FF14-04);* ***droite*** *: nickelocène (FF16-101).*

Les deux précurseur métallocène utilisés induisent la formation de feuilles de TiO_2 sur une couche d'îlots jointifs de catalyseur solide de cobalt. La morphologie des feuilles obtenues avec ferrocène ou nickelocène est identique.

VII.2.3.3. Conclusion
Les feuilles de TiO_2 sont constituées d'une fine membrane centrale de carbone sur laquelle sont déposés des deux cotés des nanocristaux de TiO_2 anatase et rutile. Les dimensions des feuilles augmentent avec le temps de dépôt
La formation des feuilles est intimement liée à la morphologie de la couche de catalyseur métallique déposée sur le substrat. La présence d'îlots jointifs métalliques est indispensable. Et cette morphologie particulière dépend de la quantité de métal déposé et de la nature du substrat

sous la couche. La nature du métal ne semble pas intervenir directement, même si des feuilles sont observées uniquement sur des substrats de cobalt et nickel.
Le catalyseur moléculaire métallocène (ferrocène ou nickelocène) est indispensable à la formation des feuilles.
A partir de ces résultats, un modèle de formation et de croissance des feuilles est proposé au chapitre VIII.

VII.3. Conclusion

Dans le système MOCVD-Nanoform, trois types de structures ont été obtenues : des colonnes de TiO_2, des Me@TiO_2 COHN et des feuilles de TiO_2.

Un tapis de TiO_2 recouvre tout le substrat lorsque la température est suffisante pour décomposer le précurseur TIP. Ce tapis est constitué est constitués d'une couche mince désordonnée de TiO_2 surmontée de colonnes de TiO_2.
- Pour les échantillons formés en présence de TIP seul, les colonnes de TiO_2 sont lisses, bien définies et uniformes Elles ont des dimensions (hauteur et diamètre) homogènes. A partir de 550°C, les colonnes sont toutes parallèles et perpendiculaires à la surface du substrat. Elles sont monocristallines sur toute la longueur et composées d'anatase. A partir de 750°C, la phase rutile apparaît.
- Pour les dépôts réalisés en présence de TIP et d'un catalyseur moléculaire (un métallocène), la morphologie des colonnes de TiO_2 change : elles sont plus irrégulières et font apparaître une structuration sur la surface de type colonnes « en épis ».
- Si un catalyseur métallique solide (en forme de plots) est déposé préalablement sur le substrat, les colonnes en épis épousent la topologie du support. Sur des arrêtes vives des catalyseurs métalliques, les dimensions des colonnes en épis augmentent. Si le métal a une forme de base de pyramide tronquée, les plans inclinés et la petite surface supérieure favorisent la croissance des creusets de TiO_2.

En présence du catalyseur moléculaire, des structures de type Me@TiO_2 COHN (Me= Fe ou Ni) apparaissent au dessus des colonnes de TiO_2 réparties sur tout la surface de l'échantillon. Elles sont constituées d'un cœur de fer pur en forme de cône surmonté dune sphère pour le ferrocène et d'un pied conique de nickel pur pour le nickelocène. Ce cœur de métal est entouré de carbone et recouvert de cristaux de TiO_2 anatase, rutile et brookite perpendiculaires au cœur.
- Les Fe @TiO_2 COHN se forment (germination) en début de croissance, sur du silicium présentant des îlots de SiO_2 et en présence de catalyseur moléculaire métallocène dans une gamme de température assez réduite (500°C et 650°C). Le nombre reste constant (après recouvrement d'une partie des Fe@TiO_2 COHN naissants aux temps courts) et les dimensions des Fe@TiO_2 COHN augmentent pour une dispersion de tailles restant constante. Cela implique la non concomitance des étapes de germination et de croissance. Le fer amené par le catalyseur moléculaire ferrocène, s'accumule au pied des COHN et surélève ces derniers en les prolongeant par la base. Ce résultat est important puisqu'il semble indiquer un modèle de croissance de type « bottom growth ». La tête de TiO_2 prend l'allure d'un énorme panache pour les plus longs temps de dépôt.
- Le Ni@TiO_2 COHN présente une importante hétérogénéité des dimensions. Les dimensions ainsi que le nombre des Ni@TiO_2 COHN augmentent dans le temps ce qui peut signifier une germination continue tout au long de la croissance à la fois sur le substrat et aussi sur le TiO_2.

- L'utilisation successive des deux types de métallocènes entraine la formation d'un mélange de $Fe@TiO_2$ COHN et de $Ni@TiO_2$ COHN uniquement dans le cas où les $Fe@TiO_2$ COHN sont formés en premier. L'existence d'un composite $Fe\text{-}Ni@TiO_2$ COHN composé d'un cœur mixte Fe-Ni est peu probable.

Des structures de type feuille de TiO_2 apparaissent avec l'utilisation conjointe d'un catalyseur moléculaire et d'un catalyseur métallique solide préalablement déposé sous forme de couche. Elles sont constituées d'une fine membrane centrale de carbone sur laquelle sont déposés des deux cotés des nano cristaux de TiO_2 anatase et rutile. Les dimensions (hauteur, largeur) des feuilles augmentent avec le temps de dépôt alors que l'épaisseur reste sensiblement constante.
La formation des feuilles est liée à la morphologie de la couche de catalyseur métallique : la présence d'îlots jointifs métalliques est nécessaire. La nature du métal ne semble pas intervenir directement.

Sur la base de ces résultats expérimentaux et des études bibliographiques, des modèles de formation et de croissance des ses structures sont proposés dans le chapitre VIII.

Chapitre VIII : Discussions : Proposition de modèles de croissance de ces nanostructures.

Dans ce chapitre, les résultats du chapitre précédent (analyse structurale, paramètre expérimentaux influents) sont commentés, complétés par des éléments bibliographique lorsque c'est nécessaire, de manière à proposer des modèles de formation de ces structures, à proposer un schéma de parenté entre elles et à mettre en évidence l'effet du couplage catalyseur ferromagnétique/chauffage par induction.

VIII.1. Evolution de la morphologie de la couche de catalyseur métallique

La morphologie de la couche de catalyseur métallique est un paramètre important à l'origine de la formation des feuilles de TiO_2, des creusets.
Le catalyseur métallique a été déposé sur le substrat par différentes méthodes.
- Par évaporation par canon électron, une couche fine de cobalt a été déposée sur le substrat. Si elle est déposée sur silicium, après le traitement thermique, la morphologie de cette couche évolue pour former des amas de Co (Figure VIII-1 B). Si elle est déposée sur verre, le traitement thermique va provoquer la formation d'îlots jointifs (Figure VIII-1 C).
- Par lithographie électronique sur silicium, des plots de différentes formes et tailles sont déposés sur silicium : plots avec des arrêtes émoussées - Figure VIII-1 D ; plots base de pyramide tronquée - Figure VIII-1 E et grandes plots avec des arrêtées vives - Figure VIII-1 F)..

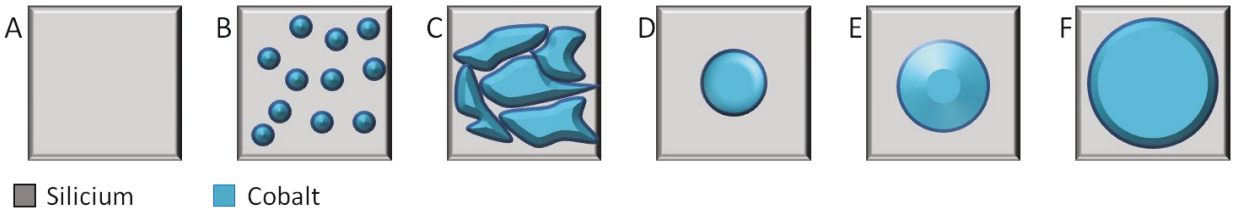


***Figure VIII-1** : les différentes morphologies des couches de catalyseur métallique obtenues sur les substrats de verre : **A** : le cobalt est absent ou est sous forme atomique entièrement dispersé sur la surface du substrat ; **B** : les atomes de cobalt se sont regroupés sous forme de petits amas (cas des couches fines (15 nm) sur silicium qui subissent un traitement thermique après dépôt PVD) ; **C** : îlots jointifs de cobalt (cas des couches fines (15 nm)sur verre qui subissent un traitement thermique après dépôt PVD) ; **D** : plots de cobalt avec des arrêtes émoussées ; **E** : plot de cobalt base de pyramide tronquée, obtenus par lithographie électronique ; **F** : forme de cobalt avec des arrêtes vives, déposée par lithographie électronique.*

Dans la littérature, plusieurs modèles expliquent l'évolution de la morphologie de la couche de catalyseur métallique déposée sur un substrat.

La formation d'amas de catalyseur solide peut être expliqué par le modèle du mûrissement d'Ostwald, où des cristaux plus grands ou des gouttelettes se forment au détriment des plus petits. Le moteur de cette évolution est la différence d'enthalpie libre de surface entre les deux :

les grandes entités (plus stables) grossissent alors que les plus petites disparaissent de manière à minimiser l'enthalpie du système [ALVAREZ SOLANO O.A. et al.] [BACHELET R.].
Weissker et son équipe [WEISSKER U et al.] montrent qu'à des hautes températures les catalyseurs solides déposés sur la surface coagulent et forment des ilots. A des températures plus basses, les ilots sont plus petits du fait de l'énergie d'activation plus basses et de la mobilité de surface diminuée.

La formation d'îlots à partir de couches minces peut être expliquée par plusieurs modèles présentés dans la littérature [SAIDO Y.][RABKIN E. et al.]. Dans les cas des couches métalliques l'épaisseur initiale déposée détermine les cinétiques de transition morphologique et la structure finale de la couche. Des îlots nanométriques peuvent apparaitre à partir des épaisseurs initiales très faibles [KENNEFICK C.M. et al.][PARKER T.M. et al.]. Les conditions de traitement thermique après-dépôt (température et temps du traitement) ont aussi un effet sur la densité et la taille des îlots [SZAFRANIAK I. et al.].
La relation d'énergie qui conduit à la formation des îlots est la suivante :

$$E=A_s\gamma_s +A_b\gamma_b + A_i\gamma_i + A_{sub}\gamma_{sub}$$

où A_s est l'aire de l'interface film-vapeur, A_b l'aire du joint de grain, A_i l'aire d'interface film-substrat, A_{sub} l'aire de l'interface substrat-vapeur, et γ les énergies d'interface respectives.
Cela indique que les énergies des joints de grains et de l'interface film-substrat sont surement plus grandes que celles de l'interface film-vapeur et substrat-vapeur [BACHELET R.].

Dans ce travail de thèse, les couches minces fines (15 nm) de Co déposées par PVD sont en fait constituées de nanoparticules bien dispersées sur le substrat.
Suite aux traitements thermiques (le premier traitement thermique sous air, le second traitement thermique, dans le réacteur MOCVD sous N_2 et chauffage par induction) la morphologie de la couche évolue : le cobalt des nanoparticules diffuse sur le substrat pour former des amas de cobalt plus grands (par coalescence et ou murissement d'Ostwald). Etant donnée que la mobilité des particules de cobalt est grande sur silicium et faible sur verre, sur silicium cela va donner des petites billes de cobalt bien éloignées les unes des autres tandis que sur verre, on observe la formation d'îlots jointifs. Ces îlots jointifs (Figure VIII-1 C) sont à la base de la croissance des feuilles de TiO_2.

Si le cobalt est déposé sur le substrat en forme de plots (Figure VIII-1 D, E, F), même si le cobalt ne se déplace pas, c'est toujours la forme des plots qu'influence la morphologie du TiO_2.

VIII.2. Modèle de formation des colonnes de TiO_2

Pour décrire la formation de la couche de TiO_2 constituée d'une sous couche désordonnée et de colonnes de TiO_2 lisses, monocristallines (déposées sans ferrocène), le modèle de couches de type Kolmogorov (cf. chapitre III.2.) est satisfaisant.

Couche désordonnée : les molécules atteignent la surface du substrat et forment des agrégats de molécules, des germes. L'espace initiale entre les agrégats dépend de la fréquence de nucléation. Plus elle est élevée, plus l'espace est faible. Cela favorise davantage la croissance des germes et la coalescence (Figure VIII-2.).

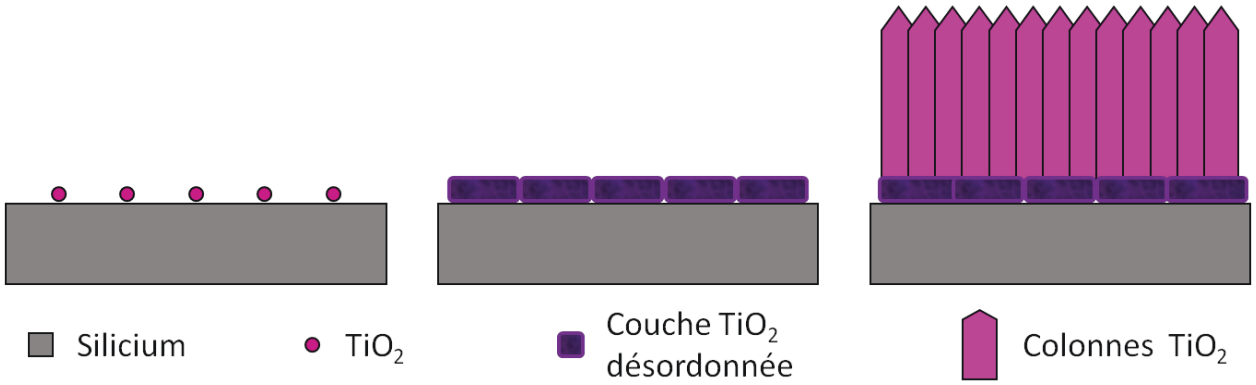


Figure VIII-2. *Croissance de colonnes de TiO_2 : le dépôt des atomes, la formation de la couche désordonnée et la formation des colonnes.*

La taille initiale des grains à la base du film polycristallin dépend de la possibilité de mouvement des joints de grains pendant des phénomènes de croissance de coalescence. La croissance sera traduite par le grossissement des grains au détriment de l'aire de surface totale. Elle est menée par une force thermodynamique fournie par un excès d'énergie contenue dans les liaisons aux joints de grains. L'épaississement du film favorise une augmentation de la taille moyenne des grains dans le plan due à la compétition de croissance à la surface du film. Cette compétition de croissance résulte probablement des différences d'énergie de surface ou des anisotropies de vitesse de croissance.

Colonnes de TiO_2 : Quand cette couche va atteindre une certaine épaisseur, les nuclei s'agglomèrent sous forme des colonnes. Elles sont perpendiculaires à la surface de la couche qui était formée dans la phase antérieure. Dans la dernière phase, les colonnes deviennent plus grandes, plus larges et trouvent une orientation préférentielle.

Nous observons bien dans cette étude, l'existence des deux types de couches dans le processus de croissance du TiO_2 : une première couche non organisée au contact du substrat de 50 nm d'épaisseur composée des cristaux d'anatase désordonnés et présentant quelques zones d'orientations différentes ; une seconde couche au-dessus formée de colonnes d'anatase et/ou rutile, en fonction de la température de dépôt, bien structurés et cristallisées.

Les colonnes de TiO_2 en épis (Figure VII-23), observées en présence de catalyseur moléculaire métallocène (ferrocène et nickelocène), peuvent être expliquées de la manière suivante.
Les atomes métalliques issus de la décomposition du métallocène diffusent le long des colonnes, attirés par les cœurs des COHN présents ou amas métalliques sur le substrat. Quelques atomes de métal restent piégés sur les colonnes. Il est probable que ces atomes (ou associations élémentaires d'atomes de fer ou de nickel) soient à l'origine des épis observés.
Deux modèles peuvent être envisagés :

- *La germination à partir d'un atome métallique* ; les nouveaux cristaux de TiO_2, germant sur ces atomes métalliques, créent des « branches » sur les faces des colonnes qui pourraient donner cet aspect de colonnes en épis. Cependant, l'observation précise des colonnes semble indiquer que les branches croissent uniquement dans la même direction que la colonne de base. La croissance sur un germe engendrerait des directions dans d'autres directions.

- *Le blocage de la croissance des plans cristallins des colonnes par les atomes métalliques bloqués sur la surface* ; la forme des épis provient des couches cristallines qui sont bloquées et arrêtées sur les faces de la colonne par des atomes de métal. Ainsi les épis adoptent une orientation parallèle aux colonnes comme semblent l'indiquer les observations sur les images MEB.

Malheureusement, aucune colonne en épis n'a pas pu être isolée, pour une analyse élémentaire en microscopie à transmission. Cela aurait indiqué la présence ou l'absence et la position du métal dans ces colonnes de TiO_2.

Les colonnes (lisses ou en épis) épousent les substrats. Dans le cas où les substrats contiennent des obstacles ou une texturation, les colonnes suivent parfaitement la topologie de la surface. Excepté dans la cas où ces obstacles ont des arrêtes vives ou des plans incliné importants. Dans ces endroits, les dimensions des colonnes deviennent plus importantes (Figure VIII-3).

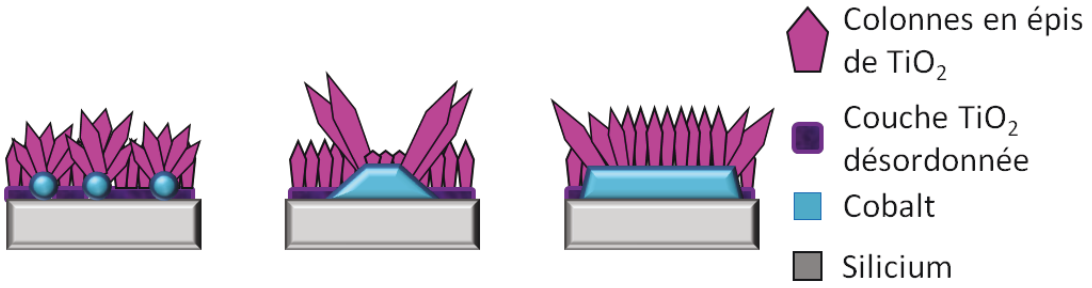


Figure VIII-3. *Représentation schématique de la croissance de TiO_2 sur des obstacles de Co (couche de nanoparticules et plots).*

VIII.3 Modèle de formation des Me@TiO_2 COHN (Me=Fe, Ni…)

Les structures composites Me@TiO_2 COHN (cœur de métal pur longitudinal, entouré de carbone et recouvert de cristaux de TiO_2) sont obtenues en une seule étape en réacteur MOCVD par décomposition de TIP en présence d'un catalyseur moléculaire métallocène (ferrocène et/ou nickelocène) et sans dépôt de catalyseur métallique sur le substrat (silicium ou verre).
De telles structures composites COHN sont décrites dans la littérature. Mais elles sont obtenues en plusieurs étapes, par des procès longs.
A partir de nos résultats expérimentaux et de modèles partiels trouvés dans la littérature (CNT ; CNT remplis) nous allons construire et proposer un modèle de formation et de croissance de ces Me@TiO_2 COHN.

VIII.3.1 Théorie

Les COHN de ce travaille de thèse peuvent être décrits ainsi : ce sont des CNT (nanotubes de carbone) fermés à leur sommet, remplis de métal et recouvert de cristaux de TiO_2.

VIII.3.1.1. CNT (nanotubes de carbone) vides

Depuis les premiers rapports sur la formation catalytique de filaments tubulaires de carbone dans les années 1950 [RADUSHKEVICH LV et al.] [HILLERT M et al.] et 1970 [BAIRD T et al.]

[BAKER RTK et al.], le domaine de synthèse, alignement et pureté des CNT a bien évolué. Plusieurs méthodes sont utilisées pour déposer des CNT. Nous allons décrire la formation de CNT par CVD, vu que c'est plus proche de notre cas.
De simples CNT sont déposés par CVD sur des wafers de Si <100> préalablement recouverts d'une couche de nanoparticules métalliques (Fe, Co or Ni) [MULLER C et al.] ou d'un mélange de ces métaux de transition [CHIANG WH et al.]. Les précurseurs amenant le C sont nombreux : hydrocarbures (gazeux [KONG J et al.], liquides [MAYNE M et al.] ou alcools [MARUYAMA S et al.]). Les plus utilisés sont : éthylène, acétylène, méthane, monoxyde de carbone et éthanol [JOURDAIN V et al.].

VIII.3.1.2. CNT remplis

L'utilisation de catalyseurs solides sur des substrats permet la formation de CNT vides avec le catalyseur qui va se regrouper en tête ou à la base du CNT.
Il est possible par CVD d'obtenir des CNT remplis (des nanofils de matériaux de transition encapsulés dans des CNT). Des CNT avec un fort taux de remplissage sont obtenues par pyrolyse d'un métallocène amené par un gaz vecteur (hydrogène ou argon) avec ou sans des hydrocarbures. Cette méthode a l'avantage d'entrainer simultanément la croissance des CNT et leur remplissage [WEISSKER U et al.].

VIII.3.1.3. Modèles croissance des CNT remplis

Le modèle généralement admis pour la formation de ces structures est le modèle de croissance VLS (Vapor Liquide Solid). Différents types de modèle VLS ont été proposés pour décrire cette croissance : croissance par le bas « bottom growth », croissance par le haut « top growth » ou croissance mixte « mixed growth » [ZHANG X et al.] [DECK CP et al.] [SINNOTT S et al.].

La croissance de type « bottom growth » : elle est valable dans le cas d'une interaction forte entre le catalyseur et le substrat. Dans ce cas, une bonne mouillabilité avec de angles < 90° est présente et la particule de catalyseur va plutôt rester sur la surface. Vu que la décomposition des hydrocarbures est basée sur l'activité catalytique de la surface de la particule, les atomes de carbone ne peuvent se lier qu'à la structure qui est déjà sur le substrat. C'est pour cela que la partie la plus vielle du tube sera la tête et la plus jeune sera la base du tube (Figure VIII-4). Ce type de croissance est appelé « bottom growth » [CONROY D et al.].

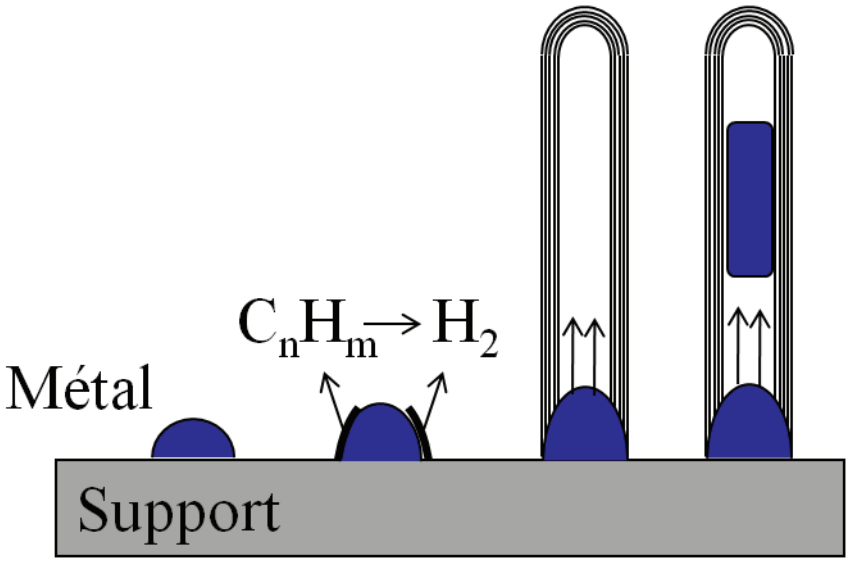


Figure VIII-4. *Schéma bottom growth de CNT rempli par un métal.*

Lorsqu'un métallocène est utilisé, il se décompose sur la bille de catalyseur métallique, à la base du CNT libérant du carbone qui alimente la croissance du CNT et du métal qui par capillarité est absorbé et remonte dans le CNT.

La croissance de type « « top growth » : elle se produit quand l'interaction entre particule et surface n'est pas forte. Si l'angle de contact formé entre la particule et le substrat est > 90°, la particule va probablement se détacher de la surface. Dans ce cas la zone la plus vieille est la base du CNT, à cote du substrat et la plus jeune sera vers la tête. Par conséquent ce type de croissance est appelle « top growth » (Figure VIII-5).

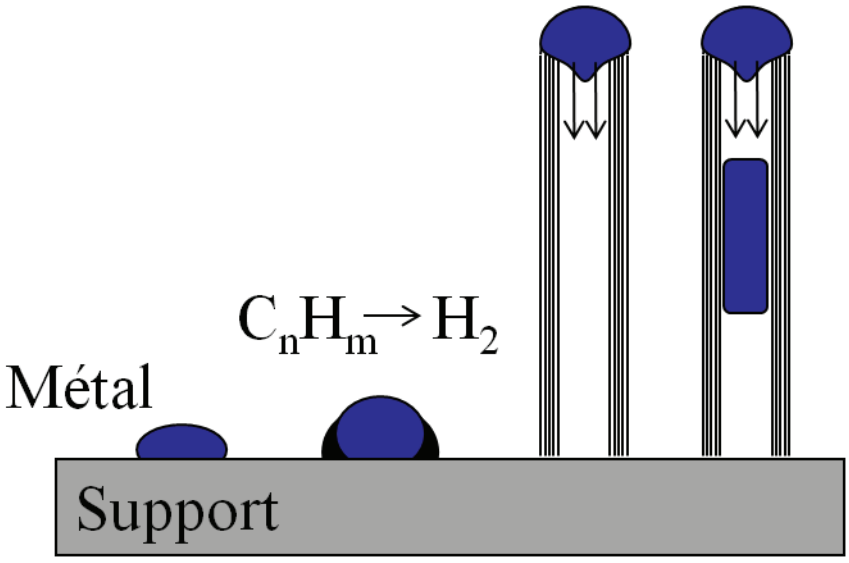


Figure VIII-5. *Schéma top growth de CNT rempli par un métal.*

Lorsqu'un métallocène est utilisé, il se décompose sur la bille métallique, en haut du CNT libérant du carbone qui alimente la croissance du CNT et du métal qui par capillarité est absorbé et rempli dans le CNT.

La croissance de type « mixt growth » : la croissance du CNT se produit à partir de la particule de métal qui reste sur le substrat. Cependant, le CNT reste ouvert par le haut. Cela permet au métal du métallocène de rentrer par le haut. A la fin, le CNT sera remplis par la tête mais aussi par en bas [LEE YH et al.] (Figure VIII-6) [DECK CP et al.].

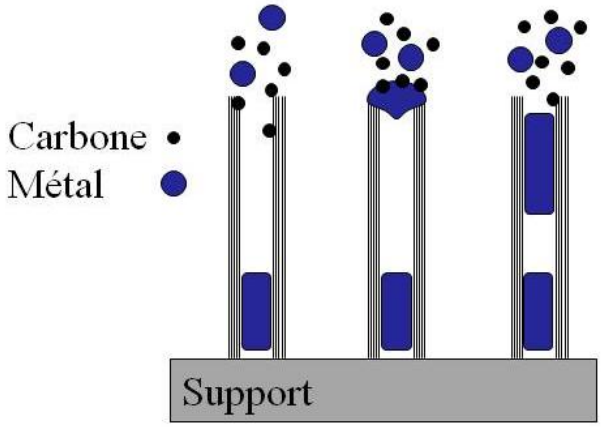


Figure VIII-6. *Schéma Mixt growth de CNT rempli par un métal [DECK CP et al.]*

Une autre description du modèle mixte est présentée par l'équipe de Kunadian [KUNADIAN I et al.] sur le schéma de la Figure VIII-7.

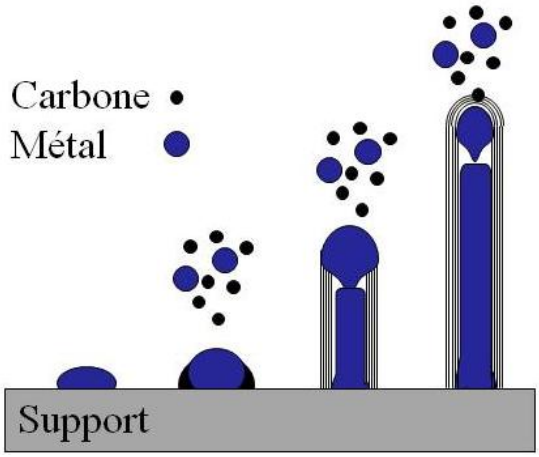


Figure VIII-7. *Schéma Mixt growth de CNT remplis par un métal [KUNADIAN I et al.]*

La particule de métal est formée sur le substrat. Les hydrocarbures subissent une décomposition à la surface de cette particule. Grâce au catalyseur gazeux, des procès catalytiques ont lieu déjà dans la phase gazeux en formant des clusters de métal et de carbone. La déposition des particules

de métal au site de nucléation se produise en continu. Ainsi le mode de croissance change de bottom growth à top growth. Si les particules continuent à arriver, la croissance a lieu jusqu'à ce qu'une tête stable aille se former.

En conclusion, des CNT remplis par de métaux peuvent être synthétisés par la décomposition thermique des métallocènes sur des substrats couverts par des particules catalytiques de métaux. La hauteur est dépendante du taux de décomposition du métallocène.

Ces CNT remplis sont assimilables à des nanofils métalliques encapsulés par des CNT. Ainsi les fils métalliques sont protégés le film de carbone contre l'oxydation et des autres réactions chimiques.

En fonction du matériau de remplissage, ces structures peuvent avoir des propriétés magnétiques excellentes [ZHANG X et al.] comme l'anisotropie magnétique unie axiale, la coercitivité magnétique hautes (plus haute que la coercivité du métal pur). Elles deviennent ainsi intéressantes en recherche fondamentale mais aussi pour des applications comme les périphériques de stockage [SUN L et al.], des applications biomédicales [RINZLER A et al.][GATELY R.. et al.] ou des cantilevers magnétiques pour MFM [WINKLER A et al.].

VIII.3.2 Modèle croissance des COHN obtenues dans cette thèse

Les Me@TiO_2 COHN (Me=Fe, Ni) sont formés par décomposition thermique des précurseurs TIP et métallocènes sur les surface chaudes dans le réacteur MOCVD, sans dépôt préalable de catalyseur métallique sur le substrat.

Cas de Fe@TiO_2 COHN :

Les Fe@TiO_2 COHN prennent naissance sur le substrat de silicium, probablement catalysés par la présence ponctuelle de silicium oxydé. Sur ce substrat le ferrocène se décompose pour donner Fe ainsi que le TIP pour donner TiO_2. Les atomes de Fe sur le silicium diffusent en surface et se rassemblent pour former des amas de Fe métallique (Figure VIII-8 gauche). Suivant les modèles adoptés pour les CNT, cet amas de Fe sert ensuite de catalyseur pour la décomposition de TIP et pour la formation de CNT à partir du carbone provenant du ferrocène et du TIP. Le TIP se dépose à la surface extérieure du CNT et le Fe, sans arrêt alimenté par la décomposition du ferrocène, entre dans le CNT par le bas. Le Fe ne va pas pouvoir rentrer dans la structure par sa tête, parce qu'elle est bloquée par le TiO_2.

Tout au long de la croissance des Fe@TiO_2 COHN, le Fe entre dans la structure par le bas, l'enveloppe de carbone est construite par la base et le TiO_2 se dépose quant à lui sur les surfaces du Fe@TiO_2 COHN. Il forme des cristaux de TiO_2 (anatase, rutile et brookite) qui poussent perpendiculairement à la surface du Fe@TiO_2 COHN sous forme de colonnes en épis de TiO_2. Dans le temps, ces têtes prennent de l'ampleur car elles sont chaudes et au contact du flux de précurseur. Ce procès est schématisé dans l'image suivante (Figure VIII-8 droite).

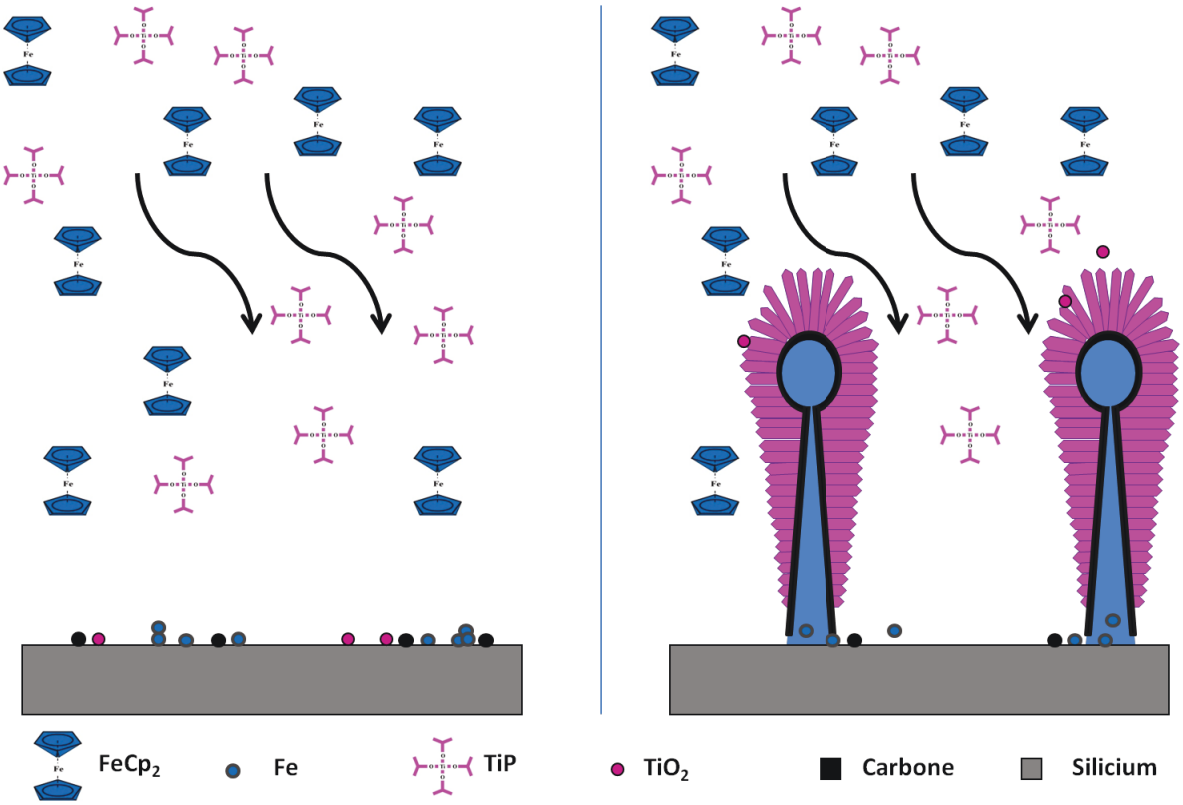


Figure VIII-8. *Représentation schématique du procès de croissance de la structure de Fe@TiO_2 COHN :* ***gauche*** *: décomposition des précurseurs sur le substrat chaud et formation d'amas de fer ;* ***droite*** *: formation de CNT sur l'amas de fer, remplissage du CNT de fer par le bas. Décomposition de TIP pour former le TiO_2 qui va enrober toute la structure.*

Dans la Figure VIII-9, une représentation de la croissance complète est présentée : couche désordonnée de TiO_2 au contacte avec le silicium, surmontée d'une couche des colonnes en épis de TiO_2 et les Fe@TiO_2 COHN. La couche de colonnes en épis a une hauteur constante sur tout le substrat, sauf autour des pieds de Fe@TiO_2 COHN. Dans ces endroits, des cratères sont observés. La croissance des colonnes est en compétition avec le développement des Fe@TiO_2 COHN.

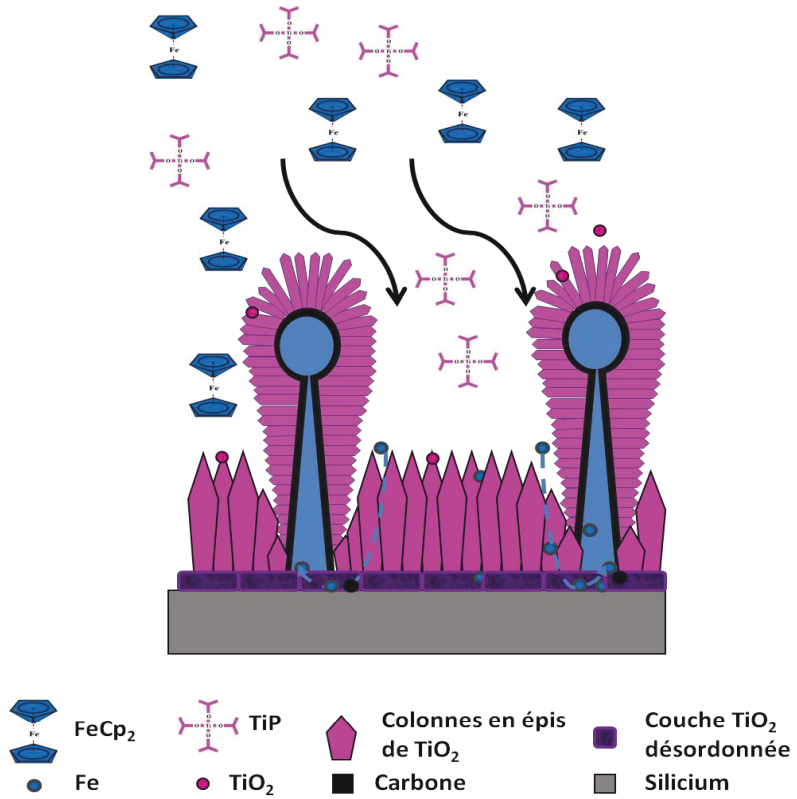


Figure VIII-9. *Représentation schématique du dépôt de TiO_2 utilisant TIP comme précurseur est $FeCp_2$ comme catalyseur. La couche désordonnée de TiO_2, la couche de colonnes de TiO_2, et les Fe@TiO_2 COHN.*

Le nombre de Fe@TiO_2 COHN est homogène sur toute la surface du substrat. Les pieds sont également espacés : environ 500 nm. Cela est lié à un libre parcours moyen des atomes de Fe sur le substrat Silicium sans obstacles. En présence d'obstacles « collant » (ex. : avec des plots de cobalt, formation d'un alliage Fe-Co piégeant le Fe), les Fe@TiO_2 COHN ne se forment pas.

La germination des Fe@TiO_2 COHN se produit uniquement en début de croissance et uniquement sur le substrat de silicium. Dans le temps, le nombre n'augmente pas, la largeur de distribution en taille des dimensions non plus. Une croissance en deux fois entraine la poursuite de la croissance des Fe@TiO_2 COHN existants sans apparition de nouveau pieds, la surface étant déjà occupée par les Fe@TiO_2 COHN anciens et les colonnes de TiO_2 en épis. On observe même une disparition d'une partie des Fe@TiO_2 COHN naissant après les premières minutes de croissance recouverts par les colonnes de TiO_2.

La décomposition simultanée du TIP et du ferrocène est impérative pour former le Fe@TiO_2 COHN. En effet, lorsque le flux de TIP est arrêté, le ferrocène poursuit sa décomposition et s'accumule au pied des Fe@TiO_2 COHN formant des boursouflures ou des pieds dégarnis bien visibles sur la Figure VII-31.

La quantité de TiO_2 déposée sur les Fe@TiO_2 COHN par μm^2 de surface de substrat varie suivant une loi de type :

$$\ln [TiO_2] = 19{,}3 + 0{,}044\ t :$$

Comme indiqué au Chapitre VI.1.1 la cinétique de dépôt de TiO_2 est bien une relation d'ordre 1.

Ceci indique que :

- la concentration en précurseur TIP est en excès et ne limite pas la formation des COHN. Dans le temps, la quantité de matière (précurseurs de TiO_2 et catalyseur moléculaire) accédant aux COHN reste suffisante pour faire croitre les COHN,
- le dépôt de TiO_2 sur les $Fe@TiO_2$ COHN ne semble pas être gênée par la proximité des têtes pouvant induire un effet d'ombrage pour des longs temps.,
- le dépôt n'est pas non plus influencé par l'augmentation de la surface de dépôt accessible due à l'augmentation des dimensions des têtes.

Les $Fe@TiO_2$ COHN se forment dans une gamme de température comprise entre 500 (nécessaire pour obtenir une décomposition complète du ferrocène) et 650°C (les forces de couplage entre atomes de Fe sont fortement diminuées et l'agitation thermique empêche le regroupement des atomes).

La formation de TiO_2 à partir de la décomposition du précurseur TIP se produit à une température supérieure à 400°C. La taille des têtes des $Fe@TiO_2$ COHN augmentent dans le temps, impliquant de ce fait, une température élevée des parties hautes des $Fe@TiO_2$ COHN, situées à plusieurs centaines de nanomètres du substrat chaud.
Nous verrons dans le chapitre VIII-5 l'origine de chauffage de la partie haute des $Fe@TiO_2$ COHN.

L'évolution des dimensions des $Fe@TiO_2$ COHN en fonction de la température (Figure VII-44) indique que la croissance des $Fe@TiO_2$ COHN ne suit pas la loi d'Arrhenius sur la gamme de température étudiée.
La température n'est donc pas le seul facteur qui gouverne la croissance des $Fe@TiO_2$ COHN.

Cas de $Ni@TiO_2$ COHN :
La germination et la croissance des $Ni@TiO_2$ COHN sont schématisées sur la Figure VIII-10. Elles présentent des similitudes avec la formation de $Fe@TiO_2$ COHN.

Les $Ni@TiO_2$ COHN se forment à partir d'amas d'atomes de Ni issus de la décomposition du nickelocène. Ces amas de Ni servent ensuite de catalyseur pour la décomposition de TIP et pour la formation de CNT à partir du carbone provenant du nickelocène et du TIP. Le TIP se dépose à la surface extérieur du CNT et le Ni, sans arrêt alimenté par la décomposition du nickelocène, entre dans le CNT par le bas. Le Ni ne va pas pouvoir rentrer dans la structure par sa tête, parce qu'elle est bloquée par le TiO_2. Le Ni entre dans la structure par le bas, l'enveloppe de carbone est construite par le base et le TiO_2 se dépose quant à lui sur les surfaces du $Ni@TiO_2$ COHN. Il forme des cristaux de TiO_2 qui poussent perpendiculairement à la surface du $Ni@TiO_2$ COHN. Dans le temps, les têtes prennent peu d'ampleur au contact du flux des précurseurs. La représentation de ce model de croissance est présentée dans l'image suivante (Figure VIII-10).

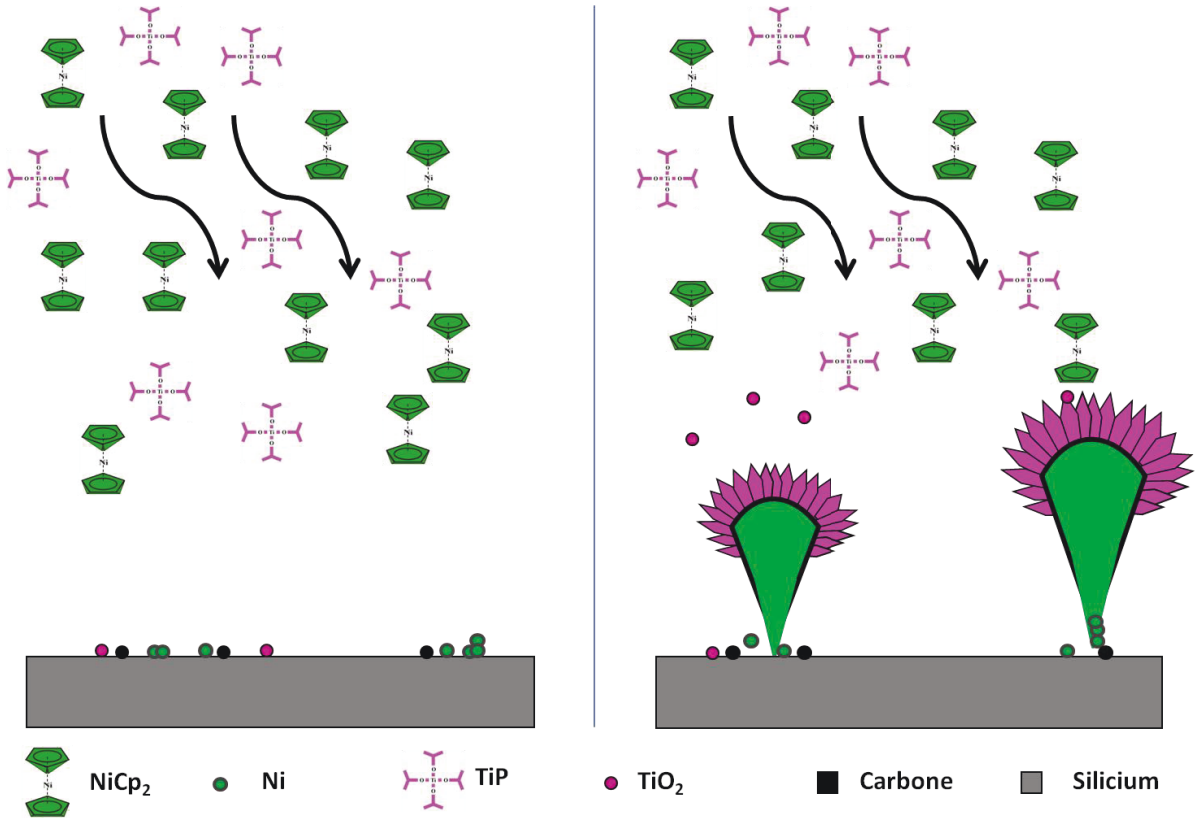


Figure VIII-10. *Représentation schématique du procès de croissance de la structure de Ni@TiO_2 COHN :* ***gauche*** *: décomposition des précurseurs sur le substrat chaud et formation d'amas de nickel;* ***droite*** *: formation de CNT sur l'amas de nickel, remplissage du CNT de nickel par le bas. Décomposition de TIP pour former le TiO_2 qui va enrober toute la structure.*

Dans la Figure VIII-11, une représentation de la croissance complète est présentée : couche désordonnée de TiO_2 au contacte avec le silicium, surmontée d'une couche des colonnes en épis de TiO_2 et les Ni@TiO_2 COHN. La couche de colonnes en épis a une hauteur constante sur tout le substrat, sauf autour des pieds de Ni@TiO_2 COHN. Dans ces endroits, des cratères sont observés. La croissance des colonnes est en compétition avec le développement des Ni@TiO_2 COHN.

Un élément important est indiqué sur ce schéma : les croissances de Ni@TiO_2 COHN (avec le $NiCp_2$) peuvent se former sur le substrat de silicium, mais également sur le TiO_2 des colonnes ou des Fe@TiO_2 COHN.

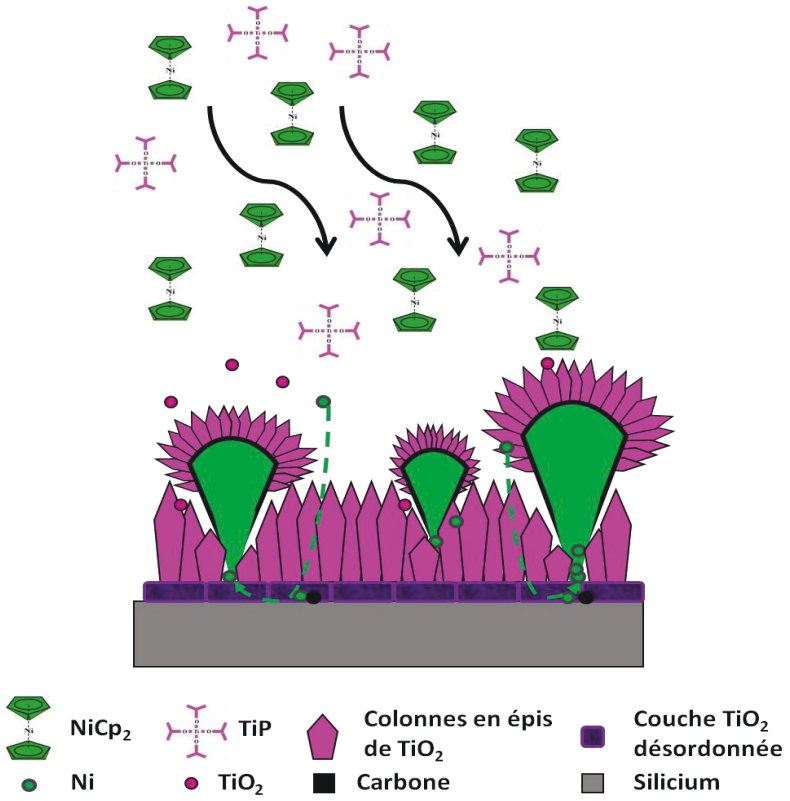


Figure VIII-11. *Représentation schématique du dépôt de TiO_2 utilisant TIP comme précurseur est $NiCp_2$ comme catalyseur. La couche désordonnée de TiO_2, la couche de colonnes de TiO_2, et les Ni@TiO_2 COHN.*

Les différences importantes dans la formation des Ni@TiO_2 COHN et des Fe@TiO_2 sont indiquées dans le Tableau VIII-1 (dans le cas d'une croissance classique : 20 min, 550°C, avec ferrocène ou bien avec nickelocène) et visibles sur la Figure VIII-12.

Fe@TiO_2 COHN	**Ni@TiO_2 COHN**
Distribution : régulière sur la surface	Distribution : irrégulière sur la surface
Hauteur : 600 – 800 nm	Hauteur : 400 nm
Forme : bien définie	Forme : male définie
Germination/Croissance : successives	Germination/Croissance : simultanées

Tableau VIII-1. *Caractérisation comparées des Fe@TiO_2 COHN FF15-39 et Ni@TiO_2 COHN FF16-83 à 550°C, 20 min.*

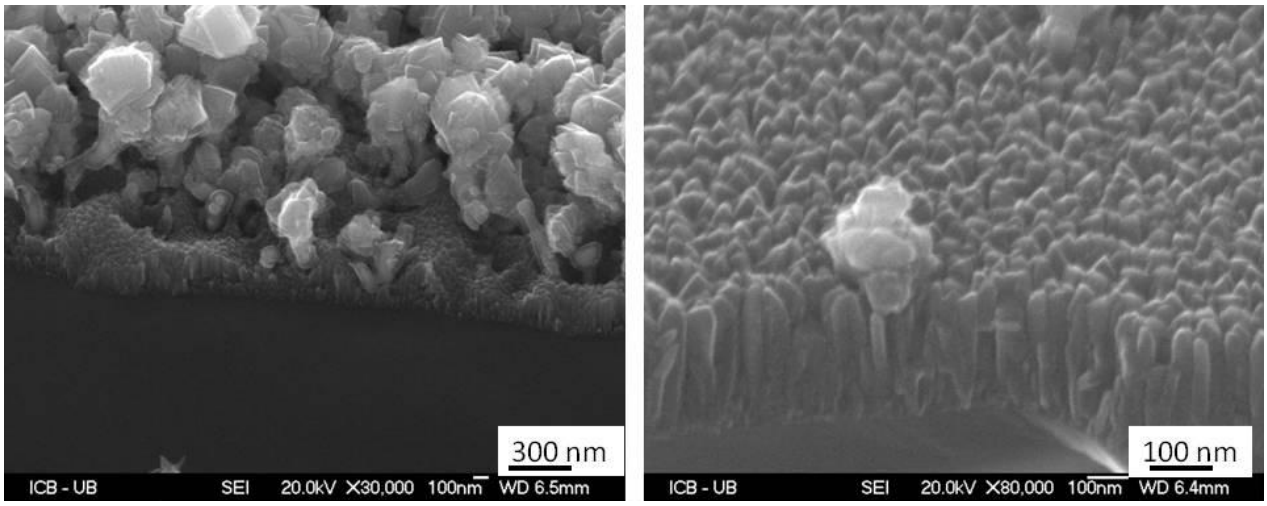


Figure VIII-12. *Image MEB :* ***gauche :*** *vue sur tranche de couche de colonnes TiO_2 et Ni@TiO_2 COHN ;* ***droite :*** *des départs aux différentes hauteurs (FF16-82).*

Les interactions entre atomes de Ni sont moins fortes que dans le cas d'atomes de Fe et leur diffusion est moins aisée. Les amas de Ni sont donc moins gros et plus nombreux. Par la suite, les Ni@TiO_2 COHN seront moins réguliers, plus petits.
La germination est aussi affectée par cette diminution d'interaction attractive entre atomes de Ni : les atomes ne diffusant plus presque exclusivement vers les pieds des Ni@TiO_2 COHN, des amas peuvent se former un peu partout, y compris sur les couches de colonnes de TiO_2 et tout au long de dépôt. La germination et la croissance sont ainsi simultanées. Ceci entraîne une grande diversité de tailles et une augmentation du nombre dans le temps.
La cristallisation des colonnes de TiO_2 en épis est également fortement impactée.

Dans le temps, les têtes des Ni@TiO_2 COHN ne prennent pas autant d'importance que dans le cas des Fe@TiO_2 COHN. Ceci pourrait s'expliquer par une température des têtes des Ni@TiO_2 COHN est plus basse que celles des Fe@TiO_2 COHN. Or la conductivité thermique du Fe (80 W m^{-1} K^{-1}) est voisine et légèrement plus faible que celle du Ni (91 W m^{-1} K^{-1}) [WEB9]. Une explication est proposée dans le chapitre VIII-5.

La forte mobilité des atomes de Fe sur le substrat silicium, leur forte interaction attractive entre eux, la disparition des Fe@TiO_2 COHN au dessus de 650°C pour le Fer, le dépôt de TiO_2 (par décomposition thermique de TIP) sur les têtes de Fe@TiO_2 COHN chaudes et pourtant situées loin du substrat chauffant, ainsi que les différences observées lors de la formation des COHN en présence de ferrocène et de nickelocène (interactions interatomiques plus faibles, têtes des COHN grossissent moins pour des longs temps), peuvent être expliqué par l'utilisation du chauffage par induction en présence de catalyseur ferromagnétiques, comme nous allons le voir au chapitre : VIII.5. Effet du couplage catalyseurs ferromagnétiques / chauffage par induction.

VIII.4. Modèle de formation des « feuilles » TiO_2

Nous avons vu que le paramètre pertinent qui conditionne la formation des feuilles est la présence d'îlots jointifs de catalyseurs métalliques. Et donc, indirectement, l'épaisseur du dépôt, la nature du substrat sous la couche de catalyseur métallique, la nature du métal qui conditionnent la morphologie de la couche.

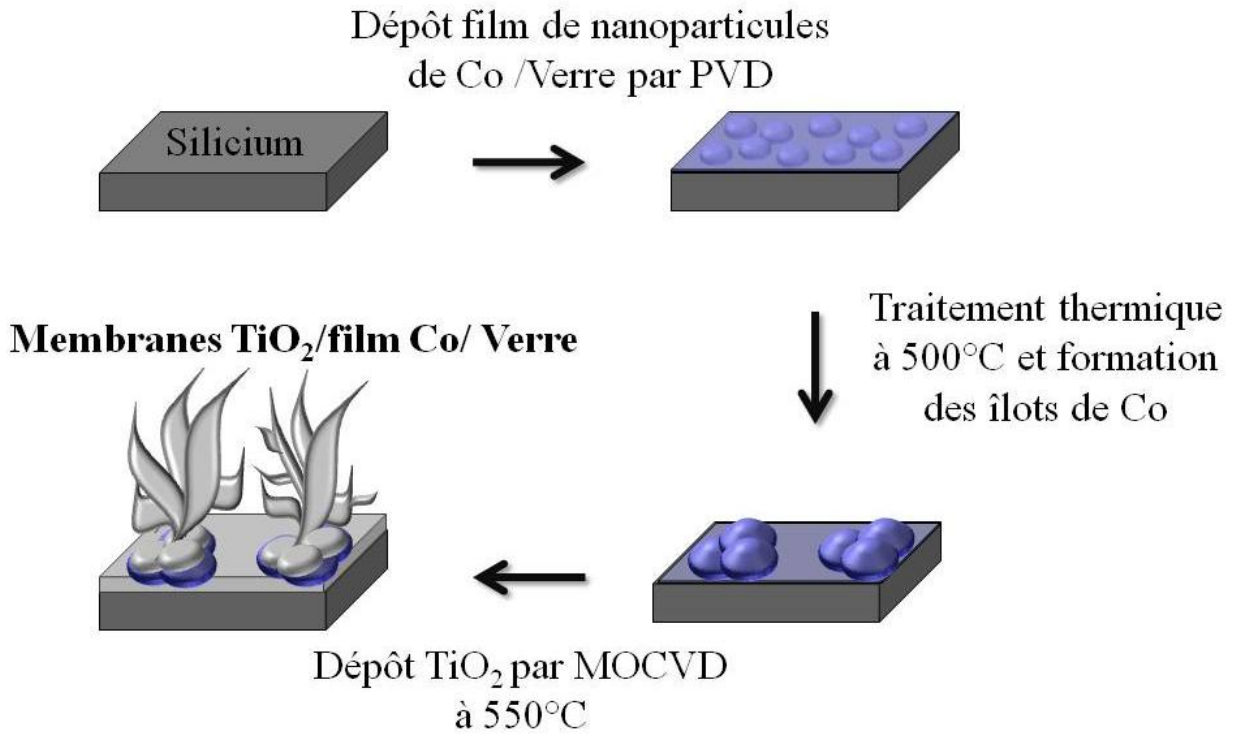


Figure VIII-13. *Schéma de la formation des membranes de TiO_2 en lien avec la morphologie de la couche de catalyseur métallique cobalt.*

Site de formation :

Les feuilles se forment à la jonction entre deux ilots de catalyseur métallique (Figure VIII-14). Ces sites sont en effet favorables à la décomposition de molécules. Il s'agit là d'une catalyse hétérogène de la réaction de décomposition des précurseurs par des îlots métalliques jointifs :

$$TIP \rightarrow TiO_2 + C + \text{produits de réaction}$$
$$\text{Ferrocène} \rightarrow Fe + C + \text{produits de réaction}$$

En effet, la catalyse hétérogène a lieu sur des sites préférentiels tels que les limites de phase, les joints de grains ou des impuretés comme la poussière [CLEMM P.J. et al.]. Dans ces sites préférentiels, l'énergie de surface effective est plus faible. Dû à ce fait la barrière d'énergie libre est réduite et la nucléation est facilitée.

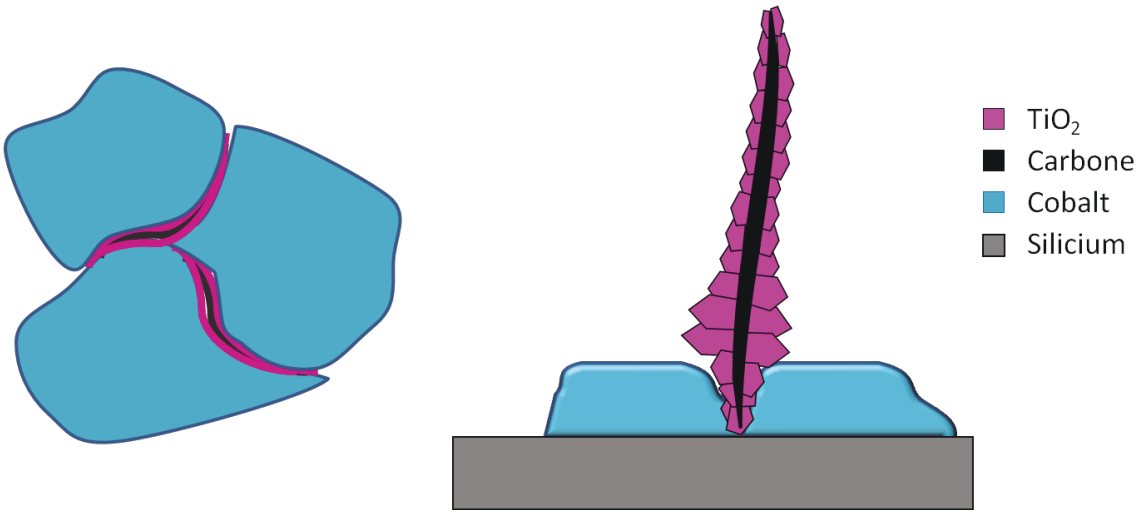


Figure VIII-14. *Croissance des feuilles de TiO_2 à la jonction des îlots de cobalt :* ***gauche*** *: vue de dessus ;* ***droite*** *: vue de coté.*

Mode de croissance par le bas « bottom growth » :
Les précurseurs ferrocène et TIP se décomposent entre les îlots jointifs pour donner le carbone et le TiO_2 nécessaire à la formation des feuilles.
Comme pour les COHN, le processus de croissance se fait par le bas : le TiO_2 ne se dépose que sur leur base au contact du cobalt, du fer et du substrat.

Plusieurs observations viennent confirmer ce mode de croissance :

- A la base des feuilles, on observe des stries verticales ;
- Pour des temps longs, les feuilles sont branchées à leur base.
- Le TiO_2 ne se dépose pas sur le haut des feuilles car elles ne sont pas suffisamment chaudes. Les feuilles gardent leur tête froide, Elle n'enfle pas.
- Le dépôt n'est pas influencé par l'augmentation de la surface de dépôt accessible due à l'augmentation des dimensions des feuilles.
- Le logarithme népérien de la quantité de TiO_2 déposée sur les feuilles par μm^2 de surface de substrat varie suivant une loi de type : $\ln [TiO_2] = 15{,}8 + 0{,}15\ t$. Comme indiqué au Chapitre VI.1.1 la cinétique de dépôt de TiO_2 est bien une relation d'ordre 1.
- Ceci indique que : la concentration en précurseur TIP est en excès et ne limite pas la formation des feuilles. Dans le temps, la quantité de matière (précurseurs de TiO_2 et catalyseur moléculaire) accédant aux bases des feuilles reste suffisante pour les faire croitre. La croissance des feuilles se fait par le bas.

Enfin, une observation restée en suspend tend à valider ce mode de croissance par le bas : les analyses élémentaires des feuilles révèlent l'absence de métal du catalyseur moléculaire (métallocène) dans les feuilles (cf. Chapitre VII.2.3.1. Description de feuilles de TiO_2). Il est fort probable que le métal soit piégé dans les îlots métalliques à la base des feuilles. Ce piégeage est favorisé par la possible formation d'alliage Fe-Co, Ni-Co et Ni-Fe.

Sur la figure suivante (Figure VIII-15) suivant, nous proposons un schéma de formation des feuilles de TiO_2.

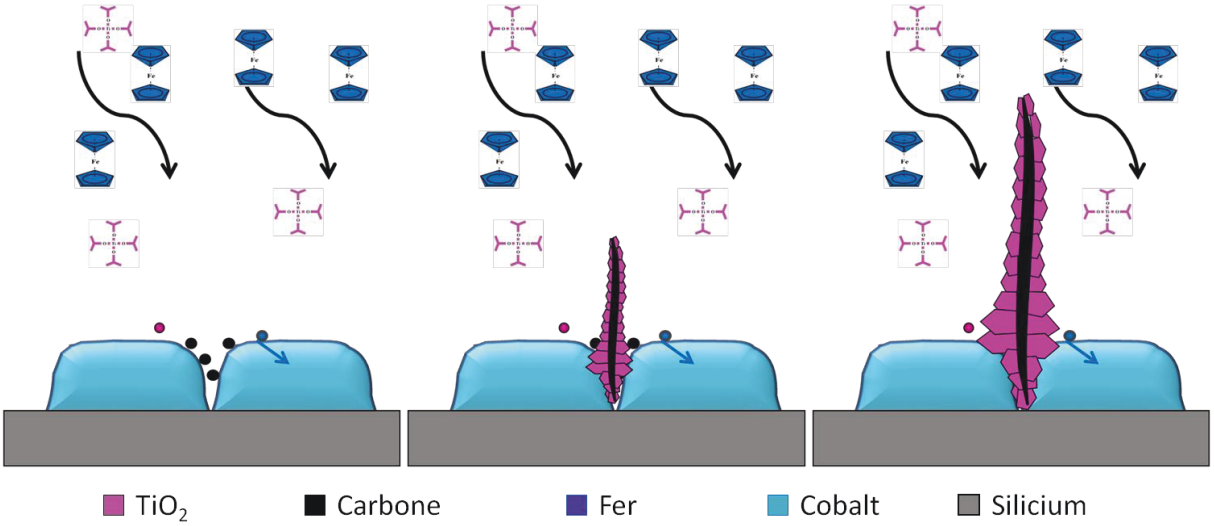


Figure VIII-15. *Formation des feuilles de TiO_2 par décomposition des précurseurs au point de jonction des deux îlots de catalyseur métallique Co.*

En présence de nickelocène, ce mécanisme proposé pour la formation des feuilles est identique.

Revenons sur la température des feuilles trop basse pour induire la décomposition du TIP et le dépôt de TiO_2. Cela peut s'expliquer par la hauteur des feuilles et la faible conductivité du TiO_2. (2,5-5 Wm^{-1} K^{-1}). L'âme de carbone, même avec une conductibilité thermique (129 Wm^{-1} K^{-1}) supérieure à celle du fer et du nickel (cas des COHN) est suffisamment fine pour ne pas amener la chaleur du substrat, dans les feuilles.

VIII.5. Modèle de parenté dans la formation des nanostructures

Nous avons noté l'importance de la morphologie de la couche de catalyseur métallique sur la formation des nanostructures. Dans le cas de croissances en présence de métallocène, les feuilles de TiO_2 apparaissent dans le cas d'îlots jointifs de catalyseur métalliques uniquement, alors que les Me@TiO_2 COHN ne poussent pas en présence de dépôts de catalyseur métalliques. Les colonnes de TiO_2 deviennent des épis en présence de métallocène.

Il existe une parenté entre ces différentes nanostructures liée à la migration, sur le substrat, du métal provenant de la décomposition du métallocène, en présence d'obstacles « collants » de cobalt, comme le montre la Figure VIII-16, dans le cas du ferrocène.

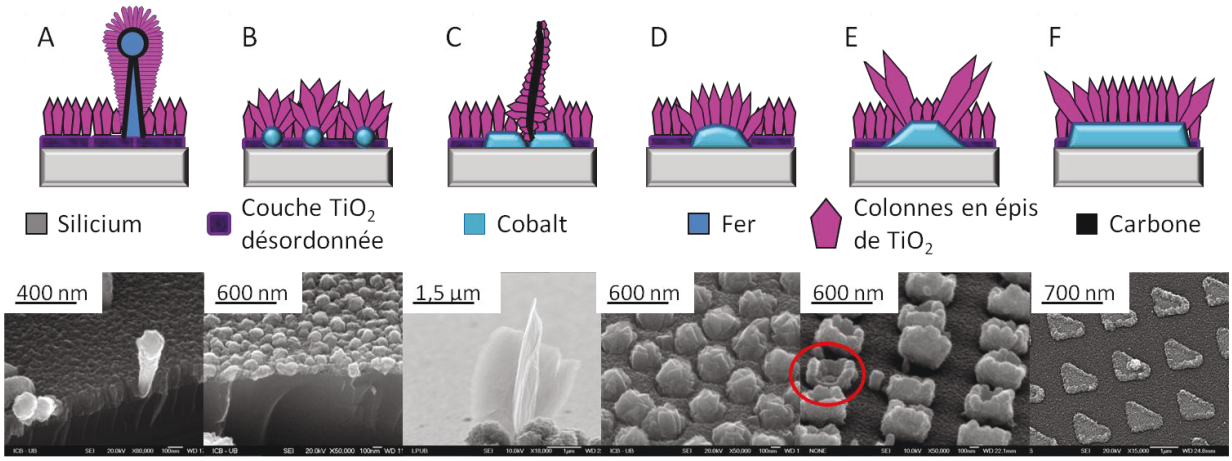


Figure VIII-16. *Parenté de ces nanostructures de TiO_2 liée à la migration du fer sur le substrat en présence de différentes morphologies de couche de cobalt ; (**haut**) schémas correspondants aux structures de la ligne du bas : (**bas**) **A** : Me@TiO_2 COHN (FF 15-50), **B** : relief de colonnes de TiO_2 (FF 17- 23), **C** : feuilles de TiO_2 (FF 06-07), **D** : boulles de TiO_2 (FF 15-77), **E** : creusets de TiO_2 (FF 08- 11), **F** : formes de TiO_2 (FF10-54).*

Sous l'effet de la température, au voisinage du substrat le ferrocène se décompose et libère des atomes de fer. Ces atomes de fer diffusent à la surface du substrat et se rassemblent. Ce phénomène est probablement accéléré par le couplage particule ferromagnétique/induction magnétique.

En l'absence d'obstacle collant (A), comme des particules de cobalt, la migration est importante et la formation de Fe@TiO_2 COHN et leur remplissage par le bas en fer est possible. Le SiO_2 et le TiO_2 sont des obstacles non collants, ils n'entravent pas cette migration. Vu que le cœur en fer est une zone chaude, les précurseur se décomposent aussi loin du substrat chaud, et forme la couche de TiO_2 bien développée autour de la tige de fer.

La présence de cobalt est nocive pour la formation de COHN. On peut imaginer que le cobalt piège les atomes de fer migrants sur la surface empêchant ainsi leur rassemblement et la possibilité d'alimenter, par la base, les COHN. Ce piégeage peut être dû à la formation d'un alliage Fe-Co.

Sous forme d'amas éloignés les uns des autres (B), aucun COHN n'est observé ainsi qu'aucune feuilles de TiO_2. Les atomes de fer sont piégés dans les amas de cobalt.

Sous forme d'amas jointifs (C), les feuilles se forment à la jonction suivant le mécanisme présenté précédemment. Dans ce cas, loin du substrat chaud, en absence d'une autre zone chaude, les précurseurs ne se décomposent pas. Donc sur les feuilles la couche de TiO_2 est de moins en moins développée.

Sous forme de plots (D), ni les feuilles, ni les COHN ne se forment. Seules restent les colonnes en épis de TiO_2 qui poussent sur ces obstacles de cobalt pour former des boules « oursins » de TiO_2.

Pour des plots de cobalt (E) obtenus par lithographie électronique, en forme de pyramide tronquée, de diamètre de base pas trop grand (250 nm), les colonnes en épis de TiO_2 poussent sur les arrêtes vives et le plan incliné pour donner un bord plus haut qu'on centre du plot. L'effet d'ombrage limite l'accès du TiO_2 au centre de la structure de TiO_2. La forme creuset apparaît dans ce cas.

Sur des formes de cobalt plus importantes avec des arrêtes vives (F), la couche de colonnes en épis de TiO_2 recouvre le substrat en épousant le relief. Sur les bords de la forme poussent des colonnes en épis de TiO_2 plus hautes. Elles se retrouvent du coté de l'arrivée du précurseur de TiO_2.

Dans le cas du nickelocène, nous observons la même parenté avec pour origine les mêmes raisons. Les atomes de Ni sont vraisemblablement moins mobile que les atomes de Fe car ils forment de plus petits amas plus nombreux à l'origine des $Ni@TiO_2$ COHN sur des surfaces chaudes (silicium et TiO_2). La présence de cobalt piège le nickel pour former un alliage Ni-Co.

Les obstacles non collants comme le SiO_2 et le TiO_2 n'entravent pas la migration des atomes de fer ou de nickel vers le substrat contrairement aux obstacles de Co qui piège des atomes pour former des alliages.

VIII.6. Effet du couplage catalyseurs ferromagnétiques / chauffage par induction

L'existence des nanostructures caractérisées et présentées dans ce travail de thèse est intimement liée à l'utilisation du chauffage par induction magnétique. Plus précisément, c'est lié à l'utilisation concomitante de catalyseurs ferromagnétiques moléculaires (métallocènes : ferrocène et nickelocène) et solides métalliques (couche Co, Fe, Ni, plots de Co etc.) avec un chauffage par induction magnétique.
Ce mode de catalyse est une originalité de ce travail de thèse.

Le couplage catalyseurs ferromagnétiques / chauffage par induction entraine :

- des points chauds localisés sur les métaux ferromagnétiques
- des modifications de propriétés liées à la T Curie de ces métaux ferromagnétiques.
- des interactions entre les atomes ferromagnétiques renforcées

VIII.6.1 « Points chauds » ou chauffage renforcé localisé

Nous avons présenté dans la première partie (V.3) le principe du chauffage par induction et avons fait ressortir l'importance du chauffage par hystérésis magnétique dans le cas des matériaux ferromagnétiques qui venait s'ajouter au chauffage par effet joule pour des matériaux simplement résistifs.

La Figure VIII-17 met en évidence l'effet de ce double chauffage (par effet joule et par hystérésis magnétique) sur un fil de cobalt dans le réacteur MOCVD-Nanoform. Le fil de cobalt non posé sur le suscepteur de graphite apparaît orangé-blanc, signifiant ainsi qu'il chauffe induction magnétique et non pas par diffusion de chaleur à partir du suscepteur.

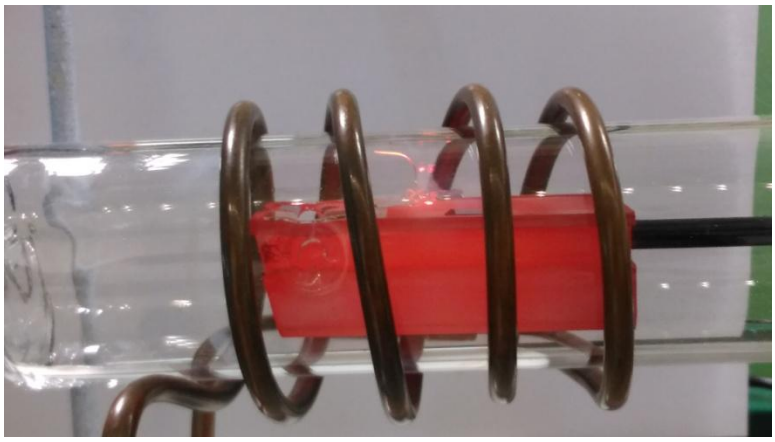


Figure VIII-17. *Suscepteur en graphite et un fil de cobalt en air chauffé par induction dans le réacteur MOCVD-Nanoform. (T= 650°C).*

« Hot spot »

Une mesure de la température du fil de cobalt a été réalisée et indique qu'il est plus chaud que le suscepteur. Ces mesures restent indicatives car peu précises du fait de la petite taille du fil de cobalt (1/2 mm) à peine plus grande que la zone d'intégration du pyromètre optique. Un ruban bande de cobalt placé dans les mêmes conditions serait plus approprié.

Une autre observation intéressante semble indiquer que la température du fil est élevée, proche de la température de fusion du cobalt (1495°C). Lors d'une croissance (550°C, 20 min, TIP + Ferrocène), sur le substrat en silicium, placé sous le fil, des gouttes de cobalt provenant de la fusion partiel du fil sont observées. Et sur ces gouttes dissociées de cobalt, des feuilles de TiO_2 se sont formées.

Zone chaude « délocalisée »

Ce chauffage renforcé localisé permet de « délocaliser » la zone chaude de décomposition des précurseurs et la formation de TiO_2.

Ces ainsi que les Me@TiO_2 COHN (avec leur noyau de métal ferromagnétique) peuvent croître et leur partie haute (têtes), même loin du suscepteur chauffant peuvent grandir et devenir d'énormes panaches. Et c'est également du fait de cette absence de chauffage « délocalisé » que l'épaisseur des feuilles de TiO_2 reste constante.

Les Ni@TiO_2 COHN sont plus bas et moins développés du fait de la température de Curie du Ni (354°C) plus haute mais assez proche de la température de décomposition du TIP (330°C).

Remplissage des CNT à « basse » température

Dans la littérature, les CNT remplis de fer sont obtenus à des températures voisines de 1000°C [WEISSKER U. et al.]. Dans ce travail de thèse, les Fe@TiO_2 COHN sont réalisés pour des températures comprises entre 450 et 650°C.

Ceci est probablement du à la diminution de la température de fusion du fer liée à la taille nanométrique du pied du COHN (environ 20 nm) et également à la surchauffe du fer produite par hystérésis magnétique.

Transformation morphologique de la couche de cobalt.

Ce chauffage renforcé localisé accentue la transformation morphologique de la couche de cobalt comme indiqué au chapitre VII.2.3.2.c : fusion des particules de Co, disparition de la rugosité de

la couche et formation d'îlots jointifs que le chauffage classique ne permettait pas d'obtenir à température équivalente du substrat.
Rappelons cependant que ce chauffage renforcé n'est pas le seul paramètre influant sur la morphologie de la couche fine de métal déposé : la température du substrat, l'épaisseur de la fine couche de départ, la taille des particules intermédiaires éventuellement formées, la nature du métal, la nature du substrat joue également un rôle. La température de fusion du métal diminue avec la taille des nanoparticules. Ainsi le chauffage à induction n'intervient pas dans la transformation morphologique de la couche de nickel et l'obtention à 550°C de feuilles (T_{Curie} du Ni = 354°C).

Germination et croissance sur des bandes de cobalt
Comme vu plus haut, le cobalt dans toutes ses formes sera un point chaud qui va favoriser la germination et la croissance. Le point chaud favorise la décomposition des précurseurs TIP et la germination des colonnes.
La croissance est également catalysée par le point chaud. Par exemple sur des bandes de cobalt, les colonnes de la couche sont plus hautes et les têtes plus larges (cf. Figure VII-25). La base des colonnes étant plus chaude, la chaleur qui diffuse vers le haut des colonnes est plus importante ce qui favorise leur croissance.

VIII.6.2 Interactions interatomiques

Le champ magnétique alternatif induit des interactions de couplage entre dipôles magnétiques. Ainsi, les forces attractives sont renforcées entre ces atomes ferromagnétiques et leur regroupement accéléré.

Cette interaction supplémentaire permet d'étendre la zone de récupération des atomes de Fer (rayon 400-500 nm) et d'homogénéiser la taille des amas. Le nombre des Fe@TiO_2 COHN est ainsi homogène sur toute la surface du substrat. Cette attraction est suffisamment importante pour alimenter et assurer le développement des Fe@TiO_2 COHN tout au long de la croissance. La germination est ainsi bloquée au profit de la croissance des COHN existants.
A des températures supérieures à 750°C, le fer est proche de sa température Curie (770°C). Il perd ainsi sa nature ferromagnétique, ce qui supprime les forces de couplage attractives entre atomes de fer et la formation des Fe@TiO_2 COHN. La haute température disperse les atomes supprimant les associations, germination ou croissance.

Pour les Ni@TiO_2 COHN obtenus pour des températures comprises 400°C et 550°C, supérieurs à la température de Curie du nickel, les interactions ferromagnétiques entre atomes de nickel sont nulles. Ainsi les atomes de Nickel n'ont pas une forte tendance à se rassembler aux pieds des COHN pour ensuite former le cœur métallique, mais peuvent former des germes tout au long de la croissance qui donnera naissance à des COHN. Ce qui explique la polydispersité des tailles et le nombre variant dans le temps et sur le substrat.

Ces interactions provenant du couplage entre matériaux ferromagnétiques sont suffisamment puissantes pour déplacer les particules colloïdales et les superposer dans le réacteur comme observé sur la Figure 7-76. Les particules, étaient initialement uniformément réparties sur le substrat de silicium.

VIII.7. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons analysé, discuté et interprété les résultats observé dans le chapitre antérieur.

Les variations de morphologie de la couche de catalyseur métallique déposée sur le substrat sont induites par les traitements thermiques et dépendent de la nature du substrat, de la diffusion des atomes métalliques sur ce dernier. Le résultat final (couche continue, plots, îlots jointifs ou particules) induira des nanostructures de TiO_2 différentes.

La formation de la couche désordonnée de TiO_2 et la formation des « colonnes » de TiO_2 en réacteur MOCVD, sont bien décrites dans la littérature. Nous proposons deux modèles probables pour la formation de colonnes en « épis » dans le cas de croissances en présence de catalyseur moléculaire métallocène.

Nous proposons un nouveau modèle de type « bottom growth » modifié pour expliquer la germination et de croissance des structures composites Me@TiO_2 COHN (cœur de métal pur longitudinal, entouré de carbone et recouvert de cristaux de TiO_2) obtenues en une seule étape en réacteur MOCVD par décomposition de TIP en présence d'un catalyseur moléculaire métallocène (ferrocène et/ou nickelocène) et sans dépôt de catalyseur métallique sur le substrat (silicium ou verre). Dans un premier temps, les atomes métalliques provenant du métallocène forment un amas. Sur cet amas se décomposent les précurseurs pour former le CNT, le coeur de métal et la couche extérieure de colonnes en épis de TiO_2.
En outre, leur formation serait impossible sans le couplage catalyseur ferromagnétique/chauffage par induction.

Nous proposons un nouveau modèle de formation des nanostructures de TiO_2 de type « feuilles ». Pour obtenir cette structure, un mélange de catalyseur moléculaire et métallique est nécessaire. Le catalyseur moléculaire doit avoir une certaine forme : des îlots jointifs, pour assurer la croissance des feuilles. A la jointure une membrane de carbone va se former qui sera recouverte par des colonnes de TiO_2. Le métal du métallocène sera bloqué par le catalyseur métallique et ne remonte pas dans la structure.

Les origines de toutes ces nanostructures présentées dans cette thèse sont liées. Nous proposons un schéma de parenté entre elles. Il est basé sur la morphologie de la couche de catalyseur métallique et la mobilité du métal provenant du métallocène. Il permet de lier la formation des Me@TiO_2 COHN, des colonnes de TiO_2, des feuilles de TiO_2, des boulles de TiO_2, des creusets de TiO_2, des différents plots, rubans et lignes de TiO_2.

Enfin, nous proposons un nouveau mode de catalyse pour la formation de nanostructures de TiO_2 par MOCVD : l'utilisation du couplage catalyseurs ferromagnétiques / chauffage par induction magnétique. Il permet un chauffage localisé sur ou hors du substrat et il permet de diminuer le chauffage du suscepteur. Ainsi, nous avons pu faire croitre des structures de types CNT remplis de métal, à des températures plus bas (550°C) que celles utilisées dans la littérature (800 – 1100°C) et recouverts de colonnes de TiO_2 en surface. La présence de ces Me@TiO_2 COHN est intimement liée à l'utilisation de ce mode de chauffage.

Chapitre IX : Valorisation de ces nanostructures de TiO_2

Comme nous avons vu dans le premier chapitre, le TiO_2 est grandement utilisé et à un énorme potentiel d'applications dans une grande diversité de domaines. Au sein de l'équipe Nanoform, les chercheurs ont pris en compte le développement d'applications pour ces nanostructures originales de TiO_2.

Dans ce chapitre, sont présentées différentes applications ainsi que le potentiel de nos nanostructures de TiO_2 pour l'optimisation de ces dernières ; les premiers essais et réalisations, les résultats obtenus dans ces domaines ; les voies à poursuivre et à développer.

IX.1. TiO_2 et photoélectricité : photocatalyse et photovoltaïque

Sous le nom d'effet photovoltaïque, on rassemble tous les phénomènes électriques qui sont provoqués par l'action de la lumière sur la matière [VERNIER P. et al.]. Il était découvert par le physicien français Edmond Becquerel (1839). La photocatalyse et le photovoltaïque ont en commun l'absorption d'un photon induisant l'apparition d'une force électromotrice dans un semi-conducteur.

En effet, lorsque le semi-conducteur est irradié par un rayonnement électromagnétique de longueurs d'onde allant de la lumière visible (~500 nm) aux ultraviolets (~250 nm) selon l'énergie de la bande gap (3,2eV pour le TiO_2 anatase), des photons d'énergie suffisante (supérieur au gap) sont absorbés. L'électron de la bande de valence se déplace vers la bande de conduction produisant une séparation de charges, formant un dipôle électronique (électron/trou électronique) [KODOM T. et al.].

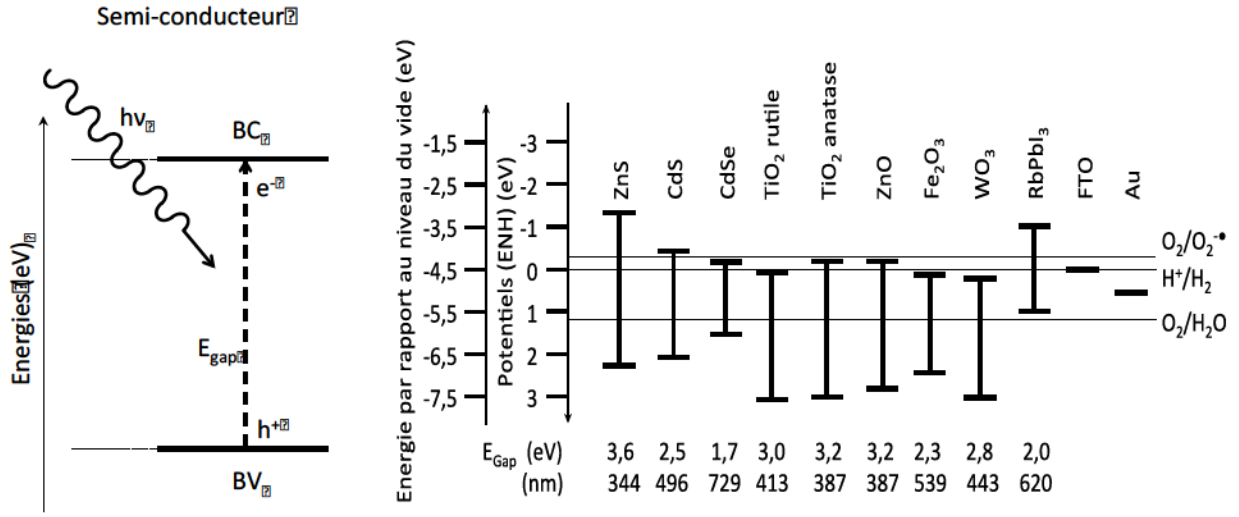


***Figure IX-1** : **gauche** : excitation par un photon d'un semi-conducteur, séparation de charge e^- et h^+, création d'une force électromotrice ; **droite** : position des bandes BV et BC, valeur du gap pour quelques matériaux (en eV et en nm).*

Les photocatalyseurs les plus utilisés sont des semi-conducteurs avec une bande interdite (gap) large. Souvent ce sont des oxydes comme le TiO_2, ZnO, ZrO_2, SnO_2, WO_3, CdSe , etc.

Les travaux de Fujishima [FUJISHIMA A.] sur la décomposition de l'eau sur une photoanode de TiO_2 en 1972 ont montré que le TiO_2 est un excellent photocatalyseur avec un gap de 3,2 eV. Depuis, le TiO_2 est grandement utilisé pour ses propriétés photoélectriques : production H_2, dépollution, cellules solaires….

IX.1.1 La Photocatalyse

IX.1.1.1. Principe :

La photocatalyse peut être définie comme une réaction photoinduite qui est accélérée par la présence d'un catalyseur (semi-conducteur). C'est un processus catalytique hétérogène se produisant exclusivement à la surface d'un catalyseur.

En photocatalyse, le semi-conducteur irradié (séparation de charge électron/trou) est au contact des réactifs environnants. Des réactions rédox ont lieu pour des potentiels compris entre BC et BV. L'électron (e^-) et le trou électronique (h^+) réagissent avec les composés gazeux, tels que le dioxygène O_2 (accepteur d'électrons) et la vapeur d'eau H_2O (donneur d'électrons) adsorbés à la surface du semi-conducteur. Ces réactions conduisent à la formation de radicaux libres ($O_2^{-\bullet}$, $HO_2^\bullet$, $OH^\bullet$ mais aussi OH^- et superoxydes). Ces espèces, très réactives, oxydent alors les composés organiques adsorbés à la surface du catalyseur pour donner CO_2 et H_20 (minéralisation). Les composés organiques adsorbés peuvent également être directement oxydés par h^+. [GUILLARD Ch. et al.] (Figure IX-2).

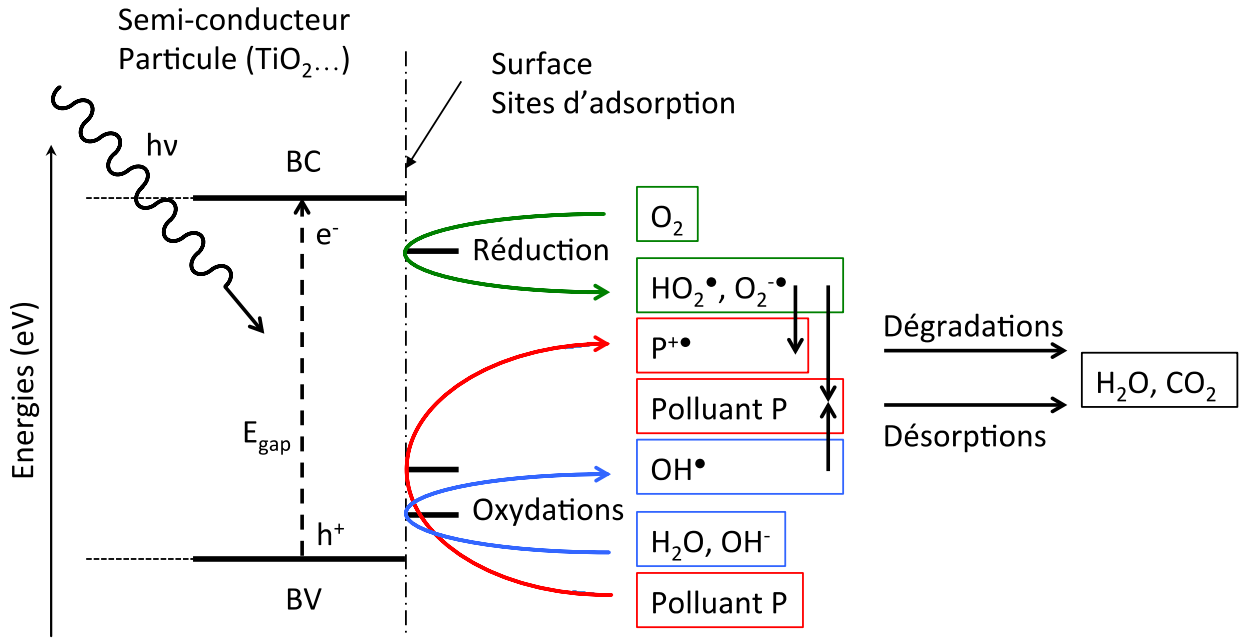


Figure IX-2. *Schéma de principe de la photocatalyse par TiO_2 pour la dégradation de molécules organiques en présence de dioxygène et d'eau.*

La photocatalyse hétérogène est utilisée dans le traitement d'effluents aqueux ou gazeux [QILIN L.] présente de nombreux avantages : la réaction se produit à pression et température ambiantes ; les agents oxydants (oxygène et eau) sont disponibles en grande quantité ; le coût énergétique est négligeable si l'énergie solaire est utilisée ; le procédé est utilisé pour traiter des pollutions très variées : polluants inorganiques (cyanures, nitrites, métaux, etc.), polluants organiques (pesticides, hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), solvants chlorés, polychlorobenzènes (PCB), colorants, composés pharmaceutiques, composés organiques volatiles (COV)), produits issus de la microbiologie (bactéries, virus, levures, champignons…).

Les domaines industriels concernés sont vastes : l'agroalimentaire, l'agriculture, le bâtiment, le médical, le textile… [GUILLARD Ch. et al.]

Le TiO_2 reste le plus intéressant grâce à sa stabilité chimique et le fort pouvoir d'oxydation de trous photo générés sous l'irradiation de lumière UV [HASHIMOTO K.].
Le TiO_2 cristallisé augmente l'efficacité de la photocatalyse. Car les liaisons pendantes en surface et les distorsions de réseau favorisent les recombinaisons de charges photoinduites. Cependant la diminution de la surface spécifique et le recouvrement de la surface par les groupes hydroxyles lié à la cristallinité diminuent la photoactivité. Parmi les trois phases, l'anatase est considéré comme la plus photoactive pour la dégradation des polluants organiques.

IX.1.1.2. Intérêt de nos structures pour la photocatalyse :

De part leur cristallographie, leur morphologie et leur implantation, les feuilles et les Me@TiO_2 COHN que nous obtenons avec le système MOCVD-Nanoform, présentent un intérêt pour la photocatalyse en milieu liquide ou à l'air.

La cristallographie :
Les feuilles sont composées de nanocristaux cristaux d'anatase et de rutile.
Le couplage de deux semi-conducteurs, ici l'anatase et le rutile permet de limiter la recombinaison électron-trou indésirable et ainsi d'augmenter l'efficacité photocatalytique. Après excitation de l'anatase par un rayonnement, l'électron dans la BC de l'anatase va descendre dans la BC du rutile du fait de son niveau énergétique plus faible.
Ce couplage et ses effets sont largement présentés dans la littérature : Liu [LIU Z.] prépare des nanostructures anatase/rutile par la technique couche par couche ; Cao [CAO Y.] présente la fabrication d'hétérostructures rutile TiO_2–Sn/anatase TiO_2–N ; Kang-Wang [KANG-WANG] synthétise une jonction de phases de TiO_2 à partir d'une feuille de Ti par calcination avec une solution hydrothermale ; la poudre Degussa P25 (photo catalyseur haute qualité) est un mélange des phases cristallines de TiO_2 et TiO_2 amorphe (le ratio anatase / rutile / amorphe va varier entre 78/14/8 and 85/15/0 en fonction de la production d'échantillon) [OHTANI B.]. On note également un triple couplage brookite/anatase/rutile proposé par Yulong et obtenue par solvothermie qui donne de bons résultats pour la photocatalyse [YULONG L.].

La morphologie et implantation :
Pour une croissance de 20 minutes à 550°C les feuilles ont une hauteur moyenne de 1195 nm, une largeur moyenne de 1723 avec une épaisseur de 19 nm.
Ces nanostructures 2D présentent une grande surface spécifique. Nous avons calculé l'augmentation de surface générée par la présence de ces feuilles sur un substrat par rapport à une surface de TiO_2 sans elles. La surface est multipliée par 22 (pour FF14-04).
Leur implantation perpendiculaire au substrat rend cette surface parfaitement accessible aux photons incidents.
Les substrats recouverts de feuilles peuvent être utilisés tels quels, sans qu'il soit besoin de les arracher pour les utiliser (cas des nanofils semi-conducteurs). Ainsi, ces nanostructures sont facilement manipulables et ne nécessitent pas de filtration pour les récupérer, les laver ou les recycler. Leur liaison forte avec le substrat évite ainsi leur relargage dans l'air ambiant

Les cristaux de TiO_2 au contact du carbone :
Les structures de type Me@TiO_2 COHN sont intéressantes pour des applications photocatalytique. Dans la littérature des CNT couvert par de particules TiO_2 sont utilisés pour l'augmentation de l'activité photocatalytique. Les cristaux de TiO_2 sont en contact direct avec les CNT, sans présence d'une autre couche adhésive. Ainsi le gap est diminué, l'absorption est décalée vers le visible. En conséquence, le couplage TiO_2-CNT montré une activité photocatalytique fortement améliorée dans le visible [WOAN K.].

Applications à développer :
La photocatalyse en milieu liquide : L'efficacité photocatalytique de nanostructures (feuilles) de TiO_2 en milieu liquide sur la dégradation du bleu de méthylène sou irradiation UV (365nm) a été étudiée [LAZAR A.M. et al.]. L'échantillon étudié était semblable à celui représenté en Figure VII.65 FF14-04. Les analyses ont montré une importante dégradation du bleu de méthylène rapidement stoppée probablement par une pollution du catalyseur. A cette époque (2009), la croissance et l'implantation des feuilles de TiO_2 sur un substrat étaient mal maîtrisées.

Les réactions de dégradation photocatalytique en milieu liquide sur ces supports nanostructurés pourraient être améliorées par :

- l'homogénéité des structures feuilles et de leur forte densité d'implantation.
- le dopage à l'azote des feuilles par nitruration en réacteur MOCVD
- l'imprégnation de ces feuilles par voie colloïdale de nanoparticules métalliques (Ag, Au…) en vue d'augmenter l'absorption du rayonnement par effet plasmon [MAURER T. et al.].

La purification intérieure « indoor » : Le TiO_2 photocatalytique dans le visible est recherché pour les procédés de purification de l'air intérieur. Un Homme passe 70 à 90% de sa vie dans milieux confinés dans lesquels la concentration en polluants plus importante qu'à l'extérieur ! Le procédé photocatalytique est utilisé sous deux formes : systèmes passifs (application sur les murs, les sols, et activés par la lumière du soleil ou des lampes) ; systèmes actifs (système traitement d'air incluant filtres de matériaux photocatalytiques). Le dopage et la texturation sont des paramètres-clés [BLONDEAU P.et al.].
Ainsi, pour développer la purification « indoor », il serait intéressant d'étudier :

- le dopage des feuilles de TiO_2 : pour utiliser les propriétés photocatalytiques du TiO_2 dans des revêtements intérieurs, même en présence de fenêtre recouvertes de filtres UV,
- l'insertion de feuilles de TiO_2 dans les peintures et revêtements de sols et murs : en cas de relargage, la dimension micrométrique des feuilles rend le produit non toxique, comparé aux nanoparticules. Entre 250 nm et 400 nm, les feuilles présentent une blancheur intéressante pour les peintures,
- l'efficacité des feuilles supportées dans les filtres des systèmes actifs.

IX.1.2. Le Photovoltaïque

IX.1.2.1. Principe :
L'effet photovoltaïque est mis en œuvre dans les cellules photovoltaïques pour produire de l'électricité à partir du rayonnement solaire.

Un semiconducteur exposé à a lumière absorbe les photons ce qui génère des paires électrons-trous. Le principe d'une cellule photovoltaïque consiste à forcer les électrons et les trous à se diriger chacun vers une face opposée du matériau au lieu de se recombiner en son sein. Il apparaît ainsi, entre les deux faces, une différence de potentiel. Dans les cellules photovoltaïques, pour favoriser la séparation électron/trou induite par la lumière, un champ électrique est crée par la réalisation d'une jonction p-n par association de deux semiconducteurs l'un riche en trous et l'autre riche en électrons.

Les cellules photovoltaïques sont classées en trois générations [THOUVEREZ P.].
Première génération : les cellules au silicium cristallin (commercialement dominante : environ 90%) ayant le silicium comme élément actif (rendement allant de 12 – 25%).
La seconde génération : les cellules en couches minces (dépôt d'une ou plusieurs couches minces d'un ou plusieurs semiconducteurs sur des différents substrats) comprenant le silicium amorphe, Cuivre Indium Soufre/Sélénium (CIS), Cuivre Indium Galium Selénium (CIGS), Cadnium Tellure CdTe, Galium Arsenic GaAs…, (commercialisées environ 9%) avec un rendement allant de 7 à 13%.
La troisième génération : elle regroupe les technologies en couche minces encore au stade de développement : les multi jonctions (rendement record atteint de 44%), les pérovskites (rendement atteint 20%), et les cellules à base de photovoltaïque organique (DSC colorant organique sur TiO_2 (rendement allant de 5 à 15%), les organiques/polymère (rendement 8-11%)).
En Annexe A.3., un graphique montrant l'évolution des différentes technologies de cellules solaires.

Dans cette étude nous allons détailler les cellules de type Graetzel qui contiennent du TiO_2 dans leur composition.

IX.1.2.2. Cellule solaires à colorant (DSC) ou de Graetzel

Dans une cellule à colorant (Dye Solar Cells (DSC) ou Dye Sensitized Solar Cell (DSSC)) ou , la superposition de deux semiconducteurs dont l'un serait une molécule organique, permet à la fois de renforcer la séparation de charge et également d'élargir la gamme de longueur d'onde absorbée par la cellule. Le principe est semblable à la photosynthèse. Une approche physique du phénomène de photosynthèse est présentée dans un article récent en 2012 [SACILOTTI M. et al.].
Cette idée de la photosensibilisation (ajout d'un pigment pour élargir la gamme de longueur d'onde absorbée) est apparue en photographie argentique. En 1991, Graetzel et O'Regan [O'REAGAN B.et al.] utilisent une semi-conducteur poreux (dioxyde de titane) ce qui offre une très grande surface de contact TiO_2/pigments et ainsi augmentant fortement le rendement des DSC (de 2 à 7%). Les colorants (dye) utilisés sont généralement des complexes de métaux (Rh, Os) ou des molécules organiques aromatiques de type benzopyrane (coumarine) [GRAETZEL M., 2003].

Le schéma de principe d'une cellule à colorant DSC est donné en Figure IX-3 :

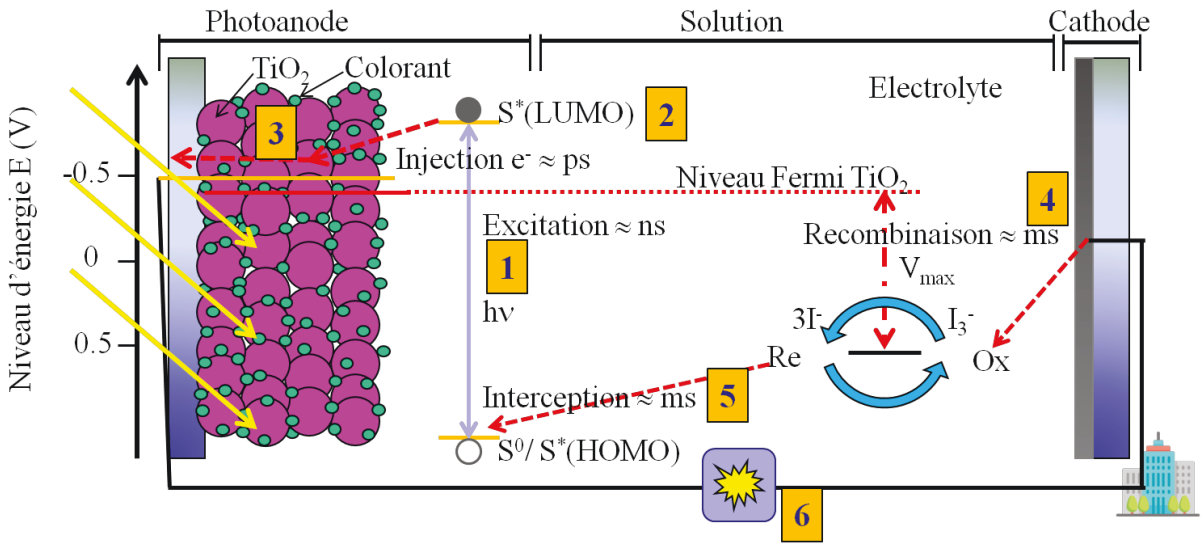


Figure IX-3. *Principe fonctionnement cellules solaires à colorant DSC.*

Quand ce dispositif est illuminé, le colorant (Dye) est excité (1), un électron monte de l'orbital HOMO (plus haute orbitale occupée) vers la LUMO (plus bas orbitale inoccupée). L'électron e^- est injecté dans la BC de TiO_2 (2). L'électron passe de particules en particules de TiO_2 (3) pour atteindre l'électrode transparente conductrice (TCO) photoanode. Il entre ensuite dans le circuit utilisateur (6).
L'orbitale HOMO avec le trou h^+ va très rapidement récupérer un autre électron provenant du couple rédox (iodure/triiodure $3I^-/I_3^-$) suite à l'oxydation de l'ion iodure en triiodure (5), évitant ainsi la recombinaison électron éjecté-trou dans la HOMO du colorant. Le couple redox oxydé dans l'électrolyte, est au contact de la cathode recouverte de carbone. Le triiodure sera à nouveau réduit (4) lorsque l'électron du circuit utilisateur arrivera à la cathode.

Actuellement le rendement de conversion de ces cellules est de 11% pour les cellules « commercialisables » [MCCONNEL R.D. et al.] et supérieur à 15% en laboratoires [PAPAGEORGIOU N. et al.]). Bien qu'ayant un rendement plus faible que celui du silicium monocristallin (25%), les cellules DSC présentent à la fois d'intéressantes propriétés (faible coût, simple à mettre en œuvre, bonne stabilité dans le temps, recyclables, fonctionne en lumière diffuse ou faible, panneaux souples et légers, esthétiques (couleurs et transparence)…) [GIRAULT et al.] et un fort potentiel d'amélioration concernant les éléments (TiO_2, colorant, électrodes métalliques, électrolyte gel ou solide), les interfaces (TiO_2/colorant, TiO_2/TiO_2, TiO_2/électrode…) et les surfaces (couches antireflets, couches texturées…).

IX.1.2.3. Intérêt de nos structures pour le photovoltaïque:

Les trois types de structures étudiées dans ce travail de thèse (couches dense de colonnes de TiO_2, feuilles de TiO_2 et Me@TiO_2 COHN) présentent un intérêt pour l'application photovoltaïque.

Les feuilles de TiO_2 :
La couche de TiO_2 structurée sous forme de feuilles implantées perpendiculairement à la surface du substrat présente les avantages suivants :

- création d'une grande surface spécifique pour le contact TiO_2/colorant (cellules de Graetzel),
- amélioration de l'imprégnation du TiO_2 en facilitant la pénétration du colorant entre les feuilles, contrairement à une matrice poreuse,
- amélioration du contact entre le colorant et l'électrolyte dans lequel diffuse les ions iodure et triiodure du couple rédox.
- amélioration de l'exposition du colorant aux photons.

On note également que cette grande surface développée peut être aussi profitables aux autres types de cellules solaires utilisant du TiO_2.

Les Me@TiO_2 COHN :

La présence de ces Me@TiO_2 COHN augmente la surface spécifique du TiO_2.

Mais c'est dans la chaine de circulation des électrons dans une cellule solaire DSC que ces COHN peuvent être extrêmement profitables. :

- suppression des interfaces entre particules de TiO_2 (frittées à basse température) qui freinent la circulation des électrons. Dans un COHN Les électrons circulent dans la BC d'une colonne de TiO_2 jusqu'à sa base liée à un cœur de métal.
- amélioration de la conduction des électrons vers l'électrode (dans un cœur conducteur métallique). Des CNT remplis par des métallocènes ont montré une amélioration de l'efficacité de cellules solaires [Li X.]

La couche dense de colonnes de TiO_2 :

Dans une cellule solaire DSC, le dépôt d'une couche dense de TiO_2 entre la photoanode et le TiO_2 poreux est nécessaire pour faire obstacle à tout contact entre l'électrolyte et cette électrode et éviter le court-circuit résultant. En effet, l'électron arrivant à l'anode serait détourné par le couple rédox pour la réduction du triiodure.

Applications à développer :

Les cellules solaires couches minces de deuxième et troisième génération :

Le TiO_2, matériau à large bande gap et non toxique et stable peut être avantageusement utilisé sous la forme d'une couche tampon de type n, en substitution de CdS toxique, sur la couche d'absorbeur de type p (In, Ga) Se_2 pour cellules solaires à couche mince de type **CIGS** [HSU W. et al.].

Plus généralement, les **hétérojonctions** entièrement oxyde sont grandement utilisées pour le photovoltaïque du fait de leur prix bas, de leur non toxicité et des méthodes de production à bas coût [RÜHLE S. et al.] [PAVAN M. et al.].

Dans les cellules solaires de type **pérovskite** halogénure (ABX_3, A = CH_3NH_3, $HC(NH_2)_2$; B = Pb, Sn ; X = Cl, Br, I), le TiO_2 peut jouer le rôle de couche de blocage et empêche la recombinaison des charges [JUNG M.H. et al.] (cf Figure IX.1.).

Les nanostructures de TiO_2 (feuilles, COHN, couches dense de colonnes de TiO_2) obtenues lors de ce travail de thèse sont valorisées dans le cadre d'une collaboration avec une équipe du Laboratoire de Microscopie et de Science des Matériaux de l'Université des Sciences et de la Technologie d'Oran (USTO), Algérie, pour la réalisation de cellules solaires à bas coût et non toxiques et par des procédés simples à mettre en œuvre (voie colloïdale, CVD). Ces travaux portent sur l'optimisation des propriétés physiques des couches mince SnO_2 TiO_2 CdS et CIS on

vue de la formation d'une jonction photovoltaïque. La qualité de l'interface est primordiale dans l'efficacité de la jonction.

Les cellules solaires à colorant organique DSC (Graetzel) :
Les caractéristiques de DSC peuvent être grandement optimisées par utilisation des nanostructures obtenues et caractérisées dans ce travail de thèse : les feuilles (grande surface spécifique, implantation), les Me@TiO_2 COHN (grande surface spécifique, conduction métallique en cœur) et la couche dense de colonnes de TiO_2 comme nous l'avons vu plus haut.
Mais également, la technique de croissance utilisée MOCVD et la morphologie des feuilles permets d'améliorer le rendement des DSC en permettant :

- le dopage à l'azote des feuilles par nitruration en réacteur MOCVD : dopage partiel $TiO_xN_{(1-x)}$ (modification du gap et de la conductivité) ; composite TiN/TiO_2 (pied conducteur et haut semiconducteur), par modification de la composition des gaz entrant dans le réacteur MOCVD,
- l'imprégnation des feuilles ou des Me@TiO_2 COHN par voie colloïdale de nanoparticules métalliques (Ag, Au…) en vue d'augmenter l'absorption du rayonnement par effet plasmon [MAURER T. et al.].
- le traitement de surface des feuilles ou des Me@TiO_2 COHN : pour la formation d'une liaison covalente TiO_2/colorant indispensable pour le fonctionnement de la cellule à colorant organique DSC (en pus de la compatibilité des niveaux énergétiques de la BC de TIO_2 / orbitale LUMO du colorant).

IX.2. TiO_2 et mouillage : surface super-hydrophobe

IX.2.1. La super-hydrophobie

A la surface de la matière, les atomes perdent une partie des interactions cohésives qu'ils auraient dans le volume. Cette perte d'énergie de cohésion pour les atomes de surface est à l'origine de la tension superficielle (énergie/unité de surface, mJ/m^2). Plus les forces de cohésion au cœur de la matière sont importantes, plus le déséquilibre créé à l'interface sera important et la tension de surface importante. (Figure IX-4).

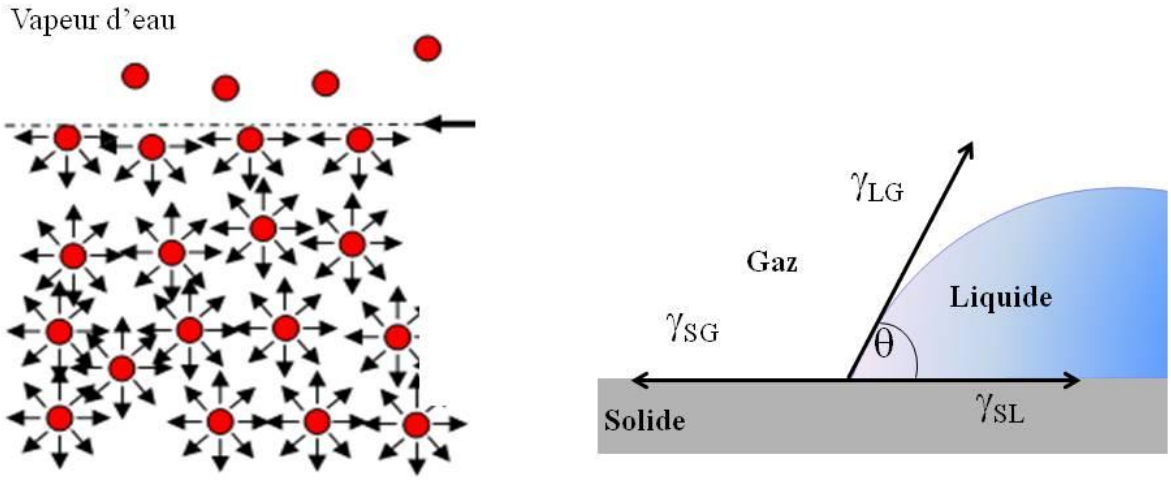


***Figure IX-4** : **gauche** : modification de l'énergie de cohésion entre atomes à l'interface et dans le cœur du liquide (interface liquide-gaz) ; **droite** : équilibre des tensions de surface à l'interface triple solide-liquide-gaz.*

Dans le cas de deux phases au contact, ce déséquilibre est partiellement compensé. Cette énergie de surface va diminuer d'autant plus qu'il y a une affinité entre les atomes de part et d'autre de l'interface. L'adhésion entre les deux phases dépendra de cette affinité.

Dans le cas ou trois phases sont présentes, comme par exemple le cas d'une goutte d'eau sur une surface dans l'air, trois types d'interfaces sont présents : solide-liquide, solide-gaz, liquide-gaz. Le système va évoluer vers une configuration de plus basse énergie en ajustant les déséquilibres énergétiques aux interfaces, donc en ajustant l'air des surfaces en contact.
Sur la Figure IX-4 sont représentés les vecteurs tensions de surfaces (ou force par unité de longueur) et l'angle entre la goutte et la surface solide. Ces forces agissent sur la ligne de contact pour modifier l'air de contact. Le mouillage, l'étalement de la goutte liquide va ainsi être gouverné par cet équilibre entre les trois tensions de surface.

A l'équilibre, la somme des tensions est nulle. La relation d'Young relie l'angle de contact entre la goutte et la surface solide (indépendant le la taille de la goutte) avec les trois tensions de surface :

$$\cos\theta = (\gamma_{\text{solide-gaz}} - \gamma_{\text{solide-liquide}}) / \gamma_{\text{liquide-gaz}}$$

Pour une forte affinité liquide solide (tension de surface $\gamma_{\text{solide-liquide}}$ faible), le liquide a tendance à s'étaler sur le solide. En effet, le cos θ est positif, et donc l'angle est faible (entre 0 et 90°). Pour une surface hydrophobe, la goutte d'eau évite le contact avec le solide, l'angle est fort, supérieur à 90°. Si le substrat tend à ressembler à de l'air, le cos θ tend vers -1, l'angle θ tend vers 180°C, la goutte devient sphérique, identique à une goutte d'eau dans l'air.

Sur une surface plane, l'angle de contact θ est le même de chaque coté de la goutte. Sur un plan incliné on observe parfois des valeurs différentes à l'avant et à l'arrière de la goutte : hystérésis de l'angle contact. Plus l'hystérésis de contact est grande, plus la bille adhère à la surface et donc ne s'écoule pas ! Ceci a pour origine la présence de salissures sur le plan (rugosité, texturation de

la surface). Il ne suffit donc pas d'avoir une surface hydrophobe pour voir les gouttes d'eau se former et glisser sur une surface en pente (pare-brise de voiture, toit de serres…), encore faut il qu'elle ne soit pas adhérente.

Les travaux de Wenzel et Cassie suggèrent que texturation de la surface augmente le caractère hydrophobe d'une surface : c'est la super-hydrophobie. Leur approche différente permet d'expliquer cette adhésion/non adhésion [WENZEL R.N.] [CASSIE A. et al.] [WATSON J.A. et al.] [QUERE D. et al.]. Les matériaux les plus hydrophobes connus permettent d'atteindre un angle de contact maximal de 125°. Avec la super-hydrophobie, un angle de plus de 170° a été observé ! (Figure IX-5).

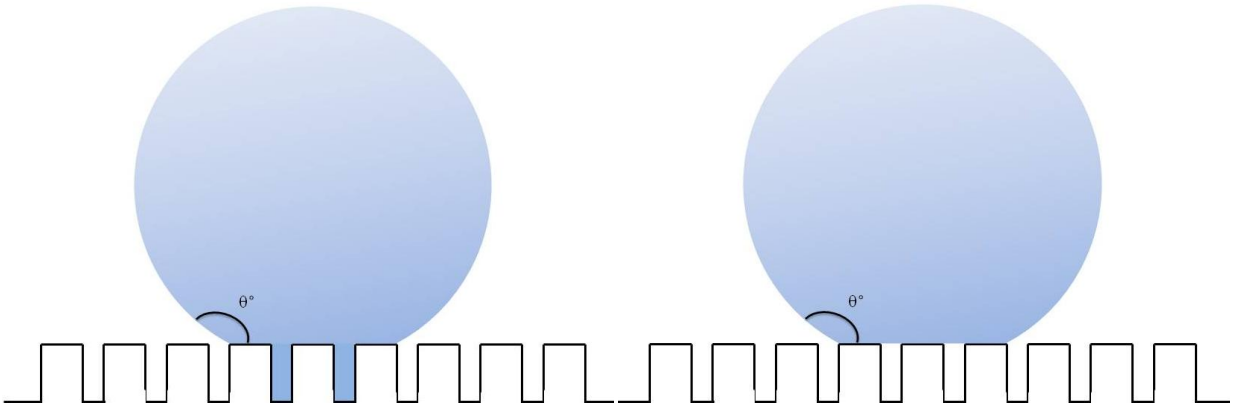


***Figure IX-5** : les deux états de super-hydrophobie : **gauche** : Modèle de Wenzel, le liquide épouse la surface rugueuse (goutte empalée), forte adhésion ; **droite** : modèle de Cassie, le liquide repose sur les têtes des aspérités (goutte fakir), adhésion minimale.*

Dans le modèle de Wenzel, le l'eau épouse la surface structurée mais a tendance à limiter le contact avec la surface hydrophobe. Pour cela, l'angle θ augmente (caractère hydrophobe augmente). Mais l'eau ayant pénétré dans la structure est piégée et par affinité avec les autres molécules d'eau, retiennent la goutte. L'hystérésis de l'angle de contact est grande. Il est possible d'arriver à une adhésion parfaite de la goutte sur la surface (pétale de rose…) [SZCZEPANSKI C.R. et al.]. Il s'agit d'un comportement de type super-hydrophobique adhérent appelé aussi parahydrophobique [MARMUR A.].

Dans le modèle de Cassie, l'eau ne peut pénétrer dans les pores de la surface hydrophobe. La goutte repose alors sur une surface constituée du matériau solide et de poches d'air. L'angle de contact θ est intermédiaire entre celui du matériau et de l'air, donc augmente (caractère hydrophobe augmente). Mais dans ce cas, l'eau n'est en aucun cas retenue pas les pores et la goutte peut s'évacuer. L'hystérésis de l'angle de contact est nulle. Les gouttes de liquide peuvent alors glisser ou rebondir sur une surface (feuille de lotus, aile de papillon…).
Les applications de ce comportement de type super-hydrophobique glissant sont nombreuses : antibuée, antigel, élimination des salissures, surface non adhésive (anti-tag…), matériaux à très faible friction (coques bateaux, mur anti-urine, vêtements …)…

A ce jour, les nombreuses études réalisées ne permettent pas de savoir quel profile de surface nanostructurée est à optimiser pour favoriser l'un ou l'autre des comportements super-hydrophobe adhésif ou non.

IX.2.2. La super-hydrophobie des nanostructures de TiO_2

Les propriétés de mouillage de différentes couches nanostructurées deTiO_2 ont été étudiées dans le cadre de se travail de thèse.
Les premiers résultats indiquent que les couches de colonnes de TiO_2 obtenues sont plutôt hydrophiles (angle θ = 60-70°). La présence de feuilles de TiO_2 a tendance à augmenter l'hydrophile (angle θ = 40-50°).

Le comportement le plus original a été obtenu en présence de Fe@TiO_2 COHN pour des temps de croissance longs (Figure IX-6). L'échantillon a la propriété d'être super-hydrophobe.

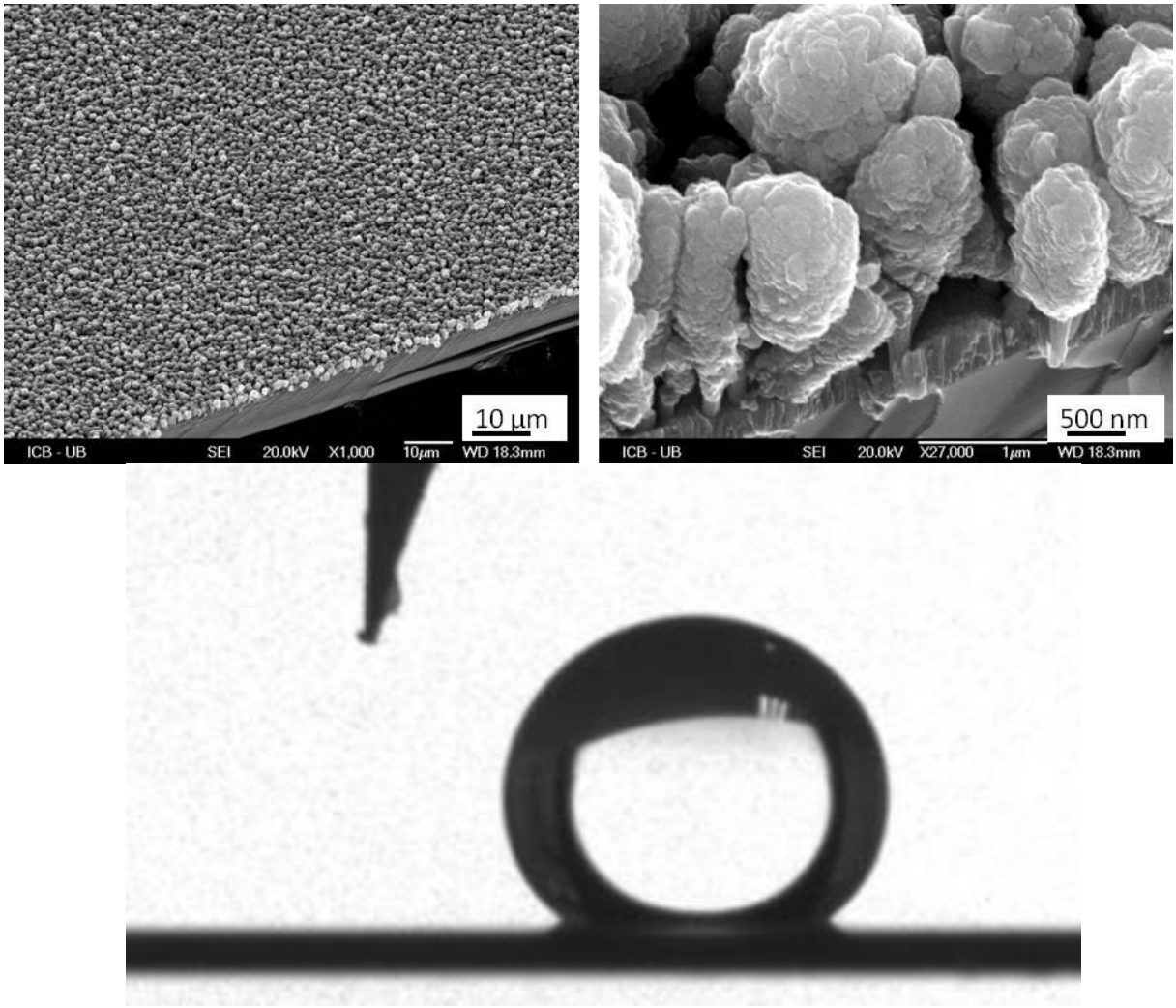


Figure IX-6. *Fe@TiO_2 COHN:* ***haut*** *: images MEB de la structuration de la surface de TiO_2 ;* ***bas*** *: image optique de la goutte d'eau déposée à la surface de l'échantillon et obtenue sur le banc du système Digidrop. L'angle de contact est mesuré : θ = 130° (FF15-64).*

Nous avons observé les propriétés d'adhésion de cette goutte sur la surface de TiO_2 nanostructurée (Figure IX-7). On observe une adhésion complète entre la goutte et la surface : après retournement du substrat, la goutte reste parfaitement collée à la surface.

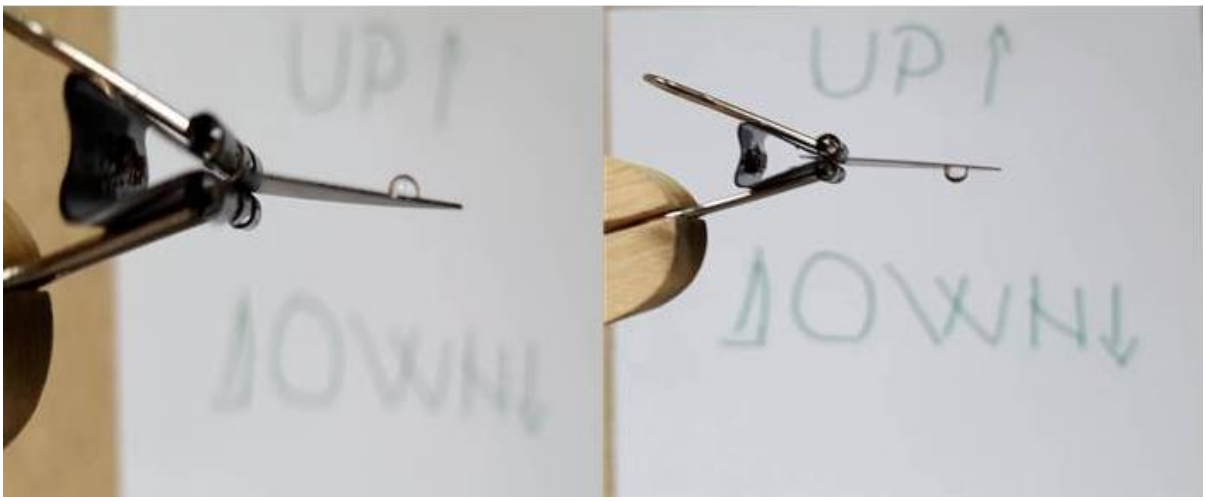


Figure IX-7. *Forte adhésion de la goutte d'eau sur l'échantillon nanostructuré et composé de Fe@TiO_2 COHN (FF15-64). Après retournement du substrat, la goutte reste parfaitement collée à la surface.*

Comme le montre la Figure IX-6, la structure de la couche de TiO_2 est constituée d'une double structuration à l'échelle micrométrique et à l'échelle nanométrique qui lui confère une très grande rugosité. Une telle structuration est observée sur les objets naturels (feuilles de lotus…) qui présentent cette propriété de super-hydrophobie. La structuration a augmenté le caractère hydrophobe des couches de TiO_2 observé.

Le caractère adhérent de la goutte d'eau sur la surface des échantillons de TiO_2 ; FF15-64 (comportement suivant le modèle de Wenzel) peut être expliqué ainsi : sous la canopée de larges têtes des Fe@TiO_2 COHN, se trouvent des espaces vides non remplis par le TiO_2. Cet espace vide, semblable à un réseau de canaux entre les pieds des Fe@TiO_2 COHN, est réparti sur toute la surface de l'échantillon. Mais cette zone sous-canopée communique avec la surface de l'échantillon par les espaces rétrécis entre les larges têtes de TiO_2. Ainsi, lors du dépôt d'une goutte à la surface, une partie de l'eau est adsorbée par la couche de COHN comme dans un capillaire. Une partie seulement car le matériau est hydrophobe. Lors du retournement de l'échantillon, l'eau reste bloquée dans la sous-canopée comme dans le cas d'un pore en forme d'encrier et retient la goutte d'eau à la surface. Ainsi on observe le comportement décrit par Wenzel super-hydrophobie adhérente.

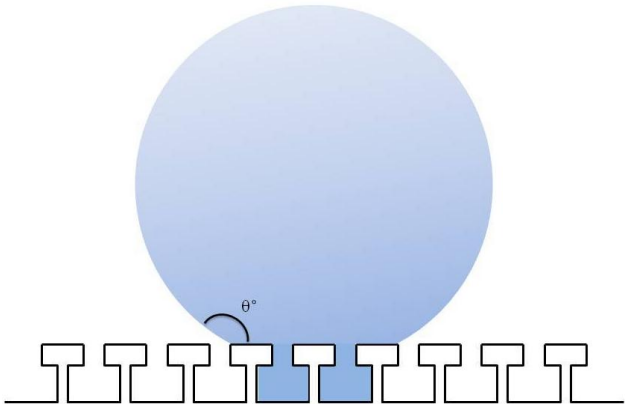


***Figure IX-8**. Profile de surface nanostructurée favorisant le comportement de type super-hydrophobe adhésif, type Wenzel.*

Sur la Figure IX-8, nous proposons un profile de surface nanostructurée favorisant le comportement de type super-hydrophobe adhésif (Wenzel) au détriment d'un comportement de type super-hydrophobe glissant.

Cette super-hydrophobie adhérente présente un intérêt pour les réactions photo-induites (photocatalyse et photovoltaïque) :

- l'imprégnation des couches : dans le cas des cellules DSC, l'imprégnation de la couche de TiO_2 par le colorant et par l'électrolyte est ainsi possible, jusque dans la profondeur de la couche. De plus, dans cette forme confinée sous canopée, peut s'établir un courant de fluide qui facilitera la mobilité des espèces ioniques.
- la forme sphérique de la goutte : cette forme permet la focalisation des rayons lumineux augmentant l'activité photocatalytique (photocatalyse) et de photoexcitation du colorant (photovoltaïque DSC).

IX.3. TiO_2 et électrochimie : Piles ion-Li

Les piles ion-Li sont devenues indispensables dans la vie quotidienne, pour les dispositifs électroniques portables, les dispositifs implantables, les systèmes embarqués etc. Avec le développement des véhicules électriques, la demande est en forte croissance. Elles possèdent une tension de travail élevée, une haute densité d'énergie pour un poids faible, un faible taux d'autodécharge, une longue durée de vie et ne nécessitent pas de maintenance [JABBOUR L.]. Actuellement, la sécurité de ces batteries n'est pas intrinsèquement sûre.

IX.3.1 Principe

Une batterie Ion-Lithium se compose de deux électrodes (anode et cathode) séparées par une membrane polymère (perméable aux ions et imperméable aux électrons) et d'un électrolyte liquide et un sel de lithium dans lequel les ions circulent.
Lors de la charge, l'ion lithium Li^+ circule vers l'anode et s'insère dans le matériau en même temps qu'il est réduit par apport d'électron extérieur.
Lors de la décharge (en utilisation), le lithium est oxydé à l'anode et libère un électron dans le circuit extérieur, s'extrait de l'anode sous forme Li^+ pour migrer vers la cathode et s'insérer dans le matériau cathode (cf en annexe Figure A.4.1).

Les matériaux d'anode, permettant d'intercaler le Li dans sa structure à bas potentiel, sont le graphite, le TiO_2 et quelques composés à base de SnO_2. Le lithium métallique n'est pas utilisé car trop réactif et trop dangereux.
Les matériaux de cathode sont des dioxydes de vanadium, des oxydes métalliques et de lithium (Co actuellement utilisé dans les batteries de smartphone, Mn…). Les phosphates de Fer et Lithium ($LiFePO_4$) sont plus stables et également utilisés.
L'électrolyte est un sel de lithium ($LiPF_6$, $LiBF_4$…) dissout dans un solvant organique (éthylène carbonate …).[LI Q. et al.] [LIU Y] [CLAUS D.].

Dans la littérature, différentes voies sont proposées pour optimiser ces systèmes ion-Li : utilisation de nouveaux matériaux d'électrode (cf. en annexe Figure A.4.2.), modification de l'électrolyte (électrolyte solide à base de triphosphate d'aluminium), modification de la géométrie des électrodes [TIWARI J.N. et al.], de l'architecture du système, process de fabrication (miniaturisation par impression 3D).

Le TiO_2 est un composé intéressant et étudié pour son utilisation comme anode dans les batteries ion-Li [LIU Y]. Le TiO_2 a un grand avantage grâce à son faible changement de volume (<4%) pendant le procès d'insertion/désertion de Li, il est peu cher, stable et évite la formation de dendrites qui apparaissent dans le cas d'utilisation du lithium solide. Cependant il a aussi des limites comme une faible capacité et une faible conductivité électrique.
L'insertion et extraction réversible de Li suivent l'équation suivante [WEI W.] :

$$xLi^+ + TiO_2 + xe^- \leftrightarrow Li_xTiO_2$$

Où x peut varier entre 0 et 1 en fonction de la structure (poly ou monocristallin), la taille de la particule et la morphologie. Les performances électrochimiques du TiO_2 dépendent des tous ces paramètres.
Différentes stratégies sont développées pour améliorer les anodes de TiO_2 : optimiser la forme de l'électrode pour améliorer la conductivité électronique, recouvrir ou combiner le TiO_2 avec des matériaux carbonés, incorporer des métaux pour augmenter la capacité de stockage, doper avec des anions ou des cations pour former de nouveaux canaux et sites actifs pour le transport de l'ion Li^+.

IX.3.2. Les nanostructures de TiO_2

Dans une collaboration avec l'Université Darmstadt, les propriétés électrochimiques du TiO_2 déposé par MOCVD obtenu dans l'équipe Nanoform ont été étudiée, afin d'être utilisé pour des piles ion –Li [LAZAR A.M.] [GRACZYK-ZAJAC M. et al.]. Les résultats confirment que ces propriétés dépendent de la microstructure.

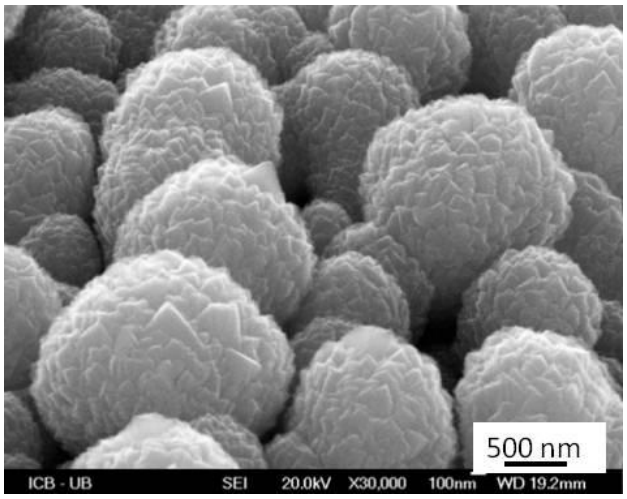


Figure IX-9 *Surface nanostructurée de l'anode de cuivre recouverte de TiO_2 déposé par MOCVD (FF08-40-Cu).*

Dans le cas de TiO_2 déposé sur cuivre (Figure IX-9), les caractérisations en voltmétrie cyclique révèlent une insertion extraction du lithium idéalement réversible. L'activité d'insertion et d'extraction du lithium dans les couches de TiO_2 font apparaître deux potentiels d'insertion et deux d'extraction correspondant à la présence des deux phases anatase (Li insertion / extraction à : 1,75 V / 2,0 V) et rutile (Li insertion / extraction à : 075 / 1,0 V). La capacité d'insertion est ainsi présente à bas potentiel. La présence des deux phases anatase et rutile est donc favorable. Les courbes galvanostatiques (GC) de charge / décharge montrent une croissance de la capacité durant les 25 premiers cycles passant de 125 à 300 mAh/g atteignant ainsi la capacité maximale théorique dans le TiO_2. Ce travail suggère que ces caractéristiques intéressantes sont probablement dues à un réarrangement structural : de nouveaux chemins de diffusion de l'ion Li^+ se forment permettant ainsi une meilleure diffusion du lithium dans la structure solide. Il est également possible d'attribuer cette augmentation de capacité à la formation de la phase de type rutile Li_xTiO_2 qui présente une meilleur conductivité électronique.

Suite à la maîtrise acquise durant ce travail de thèse, de la formation (implantation, croissance) des feuilles de TiO_2 et des $Me@TiO_2$ COHN (avec Me=Fe, Ni), les propriétés électrochimiques du TiO_2 pour ces application dans les batteries ion-Li peuvent être grandement optimisées.
En effet, pour les feuilles de TiO_2 et les $Me@TiO_2$ COHN, la grande surface spécifique de TiO_2 en contact avec l'électrolyte augmente la quantité d'ion lithium inséré et diminue le temps d'accès aux sites, la faible dimension des cristaux en surface des COHN diminue la longueur des chemins de diffusion dans la structure TiO_2 et donc le temps d'insertion/extraction, cette finesse augmente la souplesse de la maille et facilite l'insertion des ions Li^+ dans la structure, l'implantation régulière de ces nanostructures oriente et ainsi facilite le diffusion des ions Li^+ dans l'électrolyte.
Dans le cas des $Me@TiO_2$ COHN, la présence d'un cœur métallique améliore grandement la conductivité électronique.

IX.4. TiO_2 et laser : Laser aléatoire

IX.4.1. Principe de l'émission laser aléatoire

Un laser aléatoire est un laser qui utilise un milieu très désordonné diffusant à la place de la cavité optique classique.
La diffusion multiple de la lumière par un milieu désordonné est à l'origine de la couleur blanche des nuages, de la neige, du papier ou du lait. La trajectoire d'un photon dans ce milieu diffusif est allongée du fait des multiples réflexions. La probabilité pour un photon de rester piégé dans la cavité virtuelle croît avec le volume. Les pertes sont proportionnelles à la surface de ce volume. Il existe une taille critique au delà de laquelle chaque photon produit un photon par désexcitation stimulée (émission laser) avant de s'échapper. Ce piégeage est assimilable à une cavité virtuelle semblable à la cavité d'un laser. On obtient ainsi un laser sans miroir appelé laser aléatoire [CARMINATI P.]. La cavité donne au faisceau laser ses caractéristiques : longueur d'onde et directivité. Dans un laser aléatoire, les modes résonnants sont très nombreux et l'émission n'est pas directive. L'émission dépend de la localisation de l'excitation externe car le milieu aléatoire est différent en chaque endroit. Les applications mettent à profit cette structure désordonnée.
Le milieu diffusant peut être des poudres de semi-conducteurs, des couches minces nanostructurées ou non-nanostructurées, des colorants, des colloïdes…

Ces lasers aléatoires ont un coût faible, et de petite taille et peuvent être facilement intégré dans des systèmes micrométriques. Les applications sont multiples : peinture laser, laser sans miroir (à rayon X ou les surfaces réfléchissantes n'existent pas), afficheurs intenses, marqueur optiques dans l'étiquetage (utilisation de la structure unique du spectre d'émission du fait du matériau désordonné), capteur biologique ou chimique (le spectre d'émission est modifié si le milieu est perturbé), projecteurs digitaux (forte radiance et pas de cohérence spatiale)…

IX.4.2. Un laser aléatoire à base de feuilles de TiO_2

Les feuilles de TiO_2 obtenues au laboratoire Nanoform-ICB, ont été utilisées pour la réalisation d'un laser aléatoire [DOMINGUEZ CT. et al.] en 2012. Un film de polymère PVA dopé Rhodamine 6G est déposé sur un substrat de verre recouvert de nanomembranes (feuilles) de TiO_2. L'excitation est produite par un laser source (532 nm). Le spectre d'émission enregistré autour de 570 nm sur cet échantillon présente de pics fins caractéristiques d'une émission laser. L'émission est dirigée principalement dans le plan de l'échantillon (guide d'onde planaire). Ceci est du à l'implantation des feuilles perpendiculairement à la surface.

La plus grande maîtrise de l'implantation des feuilles de TiO_2 acquise lors de cette thèse permettra d'amplifier l'intensité de l'effet laser, de changer les modes résonnants et d'améliorer la miniaturisation de ce système laser aléatoire.

IX.5. TiO_2 et biologie : Biocapteurs

IX.5.1. Principe des biocapteurs

Le cancer de sein est la première cause de décès des femmes dans le monde [DIABY V. et al.]. C'est pour cela qu'il faut développer des nouvelles méthodes de détection de différents groupes de cancer de sein. Les biocapteurs peuvent être conçus pour détecter les biomarqueurs cancérogènes émergents et pour déterminer l'efficacité du médicament sur différents sites cibles. Ils sont capables de fournir une détection rapide et précise, une imagerie fiable des cellules cancéreuses et une surveillance du développement du cancer. L'utilisation de biocapteurs va non seulement aider au diagnostic, mais aussi économiser du temps et des ressources financières [TOTHILL E. et al.].

Un biocapteur est un dispositif analytique contenant un matériau biosélectif immobilisé (enzyme, anticorps, acide nucléique, bactéries, cellule entière ou organelles) qui peut interagir spécifiquement avec l'échantillon à analyser et produire des signaux physiques, chimiques ou électriques qui peuvent être mesurés [GRIESHABER D.et al.]. Le principe de fonctionnement est présenté dans la Figure IX-10 ci-dessous.

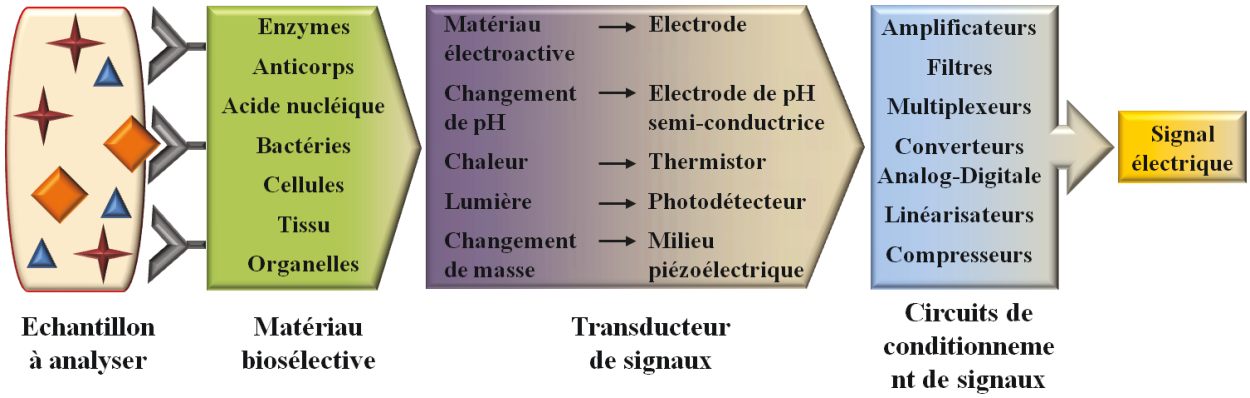


Figure IX-10 : *Principe fonctionnement biocapteurs d'après [KIVIRAND K. et al.]*

Un biotransducteur est le composant de reconnaissance-transduction d'un système de biocapteur. Il se compose de deux parties intimement couplées; une couche de reconnaissance biologique et un transducteur physico-chimique, qui agissent ensemble convertissent un signal biochimique en un signal électronique ou optique. La couche de bio-reconnaissance contient typiquement une enzyme ou une autre protéine (lectine) de liaison telle que l'anticorps.

IX.5.2. Les feuilles de TiO_2 au cœur du biotransducteur

Zanghelini [ZANGHELINI F. et al.] a utilisé les feuilles de TiO_2 élaborées dans l'équipe Nanoform-ICB à Dijon, comme plateforme électrochimique pour un biotransducteur qui permet de détecter le cancer de sein. Dans son travail il a obtenu une couche tridimensionnelle de biorécognition grâce a des liaisons covalentes entre de cystéine d'or et la fixation des lectines sur les feuilles de TiO_2. Les différentes spécificités de chaque lectine a permis la reconnaissance et la différenciation de lignes cellulaires cancéreuses très envahissantes. Ses résultats montrent que l'utilisation de feuilles de TiO_2 modifiées offre une excellente reproductibilité et sélectivité par

rapport à la ligne cellulaire T47D. Vu que cette plate-forme a réussi à quantifier les cellules cancéreuses, elle pourrait être utilisée pour faciliter le diagnostic dans les premiers stades du cancer.

IX.6. TiO_2 et optique : Filtres chromatiques à diffraction

IX.6.1. Principe des filtres chromatiques à diffraction

Eclairé par une lumière blanche, le réseau de diffraction, décompose le rayonnent polychromatique en ses composantes qui seront observées à des angles différents suivant leur longueur d'onde.

Un réseau de diffraction consiste en une série de motifs linéaires parallèles espacés de manière égale, formés dans un matériau réfléchissant, déposés sur un substrat approprié. La distance entre les bandes adjacentes, la taille (par rapport aux longueurs d'onde incidentes) et la forme des bandes (l'angle des bandes par rapport au substrat), la nature du matériau influencent la dispersion et l'efficacité du réseau.

Le comportement de la lumière diffracté est décrit par l'équation :

$$m\lambda = d\,(\sin i + \sin i')$$

Où m est l'ordre de diffraction, λ est la longueur d'onde diffractée, d est la constante de réseau (la distance entre les bandes adjacentes), i est l'angle de l'incidence mesuré à partir de la normale et i' est l'angle de diffraction mesuré à partir de la normale (Figure IX-11).

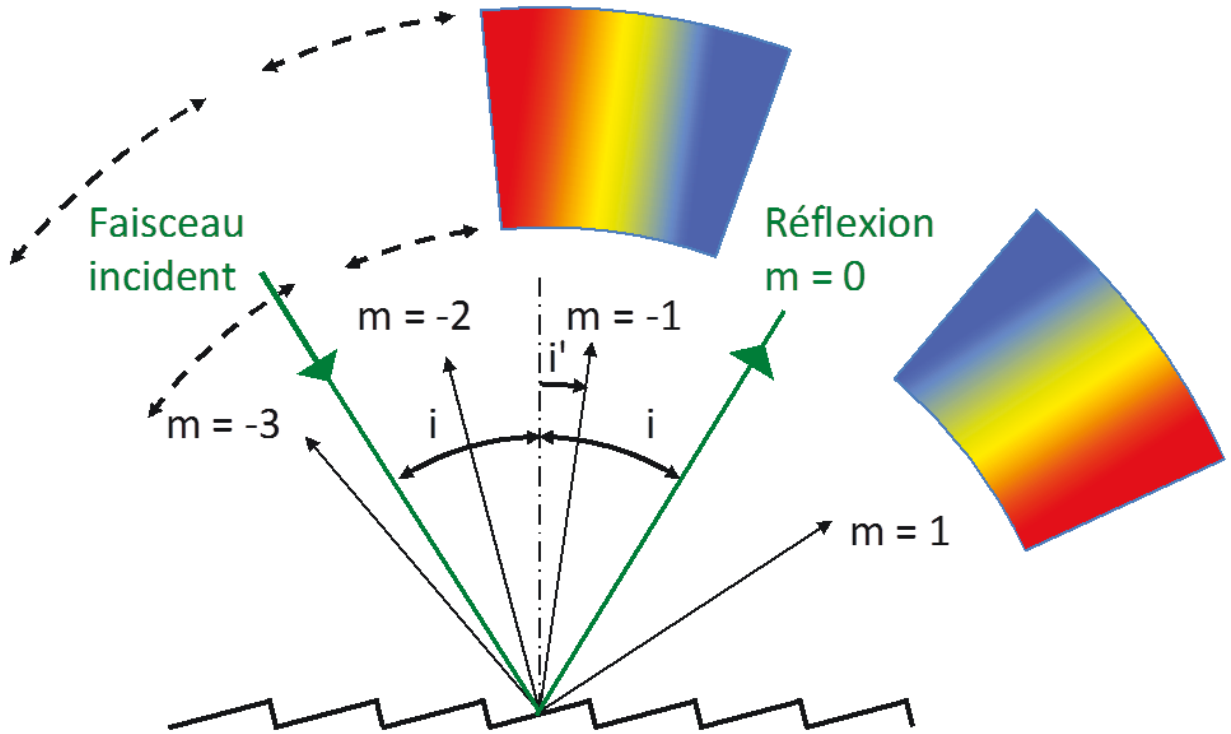


***Figure IX-11**: principe de fonctionnement d'un filtre chromatique par réseau de diffraction. Les couleurs des ordres m ≠ 1 ne sont pas représentées.*

Pour un ordre diffracté spécifique (m) et un angle d'incidence (i), les différentes longueurs d'onde (λ) auront des angles de diffraction (i') différents, séparant ainsi le rayonnement polychromatique incident sur la grille en ses longueurs d'onde constitutives.
L'efficacité absolue du réseau est le pourcentage de rayonnement monochromatique incident diffracté dans l'ordre désiré, la réflectance. Cette dernière augmente avec l'indice de réfraction du matériau réfléchissant.

IX.6.2. Filtres chromatiques renforcés par TiO_2

Sur la Figure IX-12, le cliché MEB montre des nanostructures de TiO_2 déposées par MOCVD (550°C, 30 min, TIP, Ferrocène) sur un modèle de cobalt obtenu par EBL. Le logo « Nanoform » est constitué de bâtonnets de 400 nm de longueur, 100 nm de largeur et de 80 nm de hauteur de cobalt recouverts de cristaux de TiO_2 A l'extérieur des lettres du logo, des tiges (Fe@TiO_2 COHN) ont poussé.

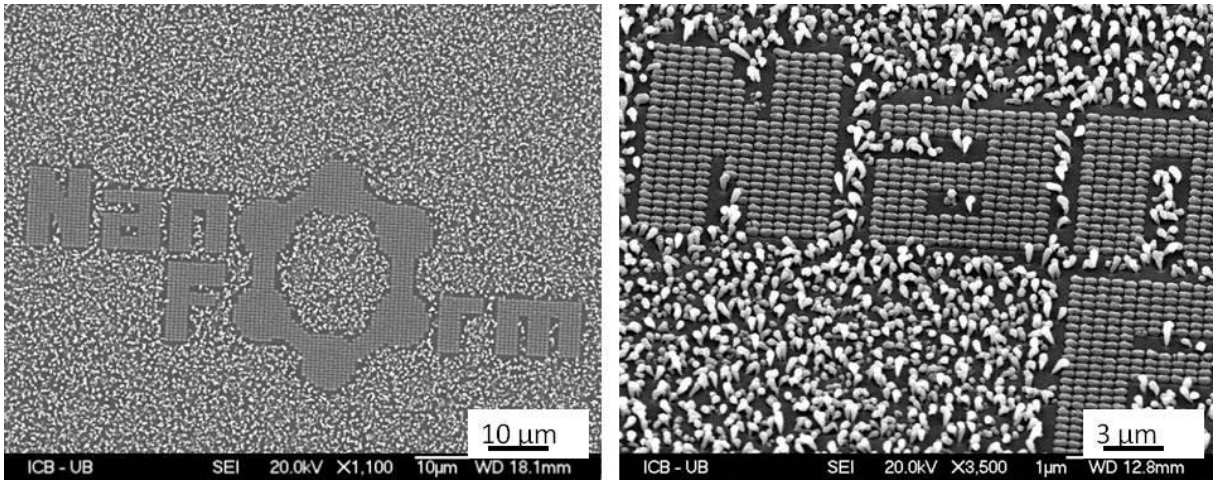


Figure IX-12. *Image MEB : Logo Nanoform constitué de TiO_2/bâtonnets de Co/Si (FF17-43).*

Sur la Figure IX-13 le dépôt est observé perpendiculairement la surface de l'échantillon, mais éclairé par une lumière blanche suivant deux angles différents. Le logo apparaît ainsi de couleurs intenses et différentes en fonction de l'angle. Le fond de l'échantillon est granuleux.

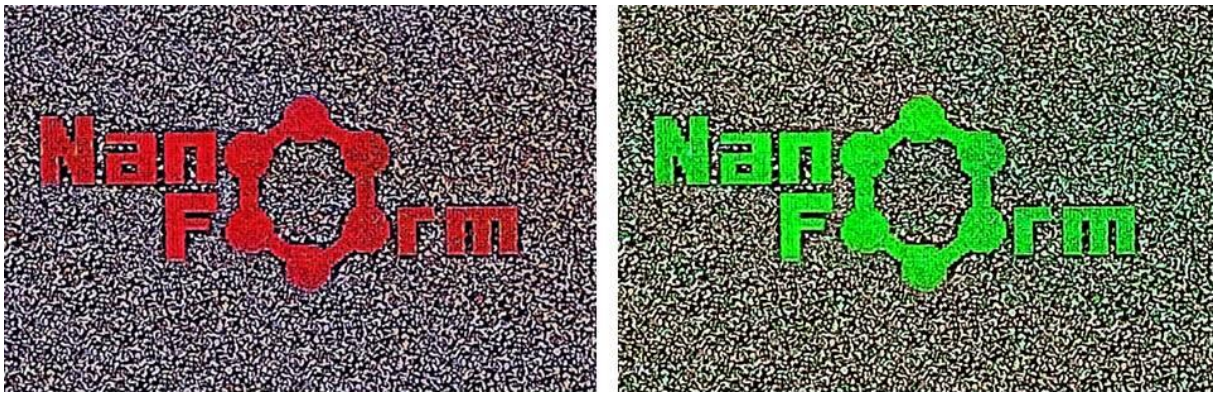


Figure IX-13 *Décomposition de la lumière par TiO_2 en fonction de l'angle incident (FF17-43).*

Les couleurs sont produites par le réseau de bandes de TiO_2. Leur intensité est liée à l'indice élevé du TiO_2. L'aspect granulaire du fond est du à la structuration du fond par les Fe@TiO_2 COHN. Le dépôt de TiO_2 permet, de plus, de protéger le cobalt de l'oxydation ou de sa corrosion.

De tels filtres chromatiques à diffraction optimisés par le dépôt de TiO_2 (croissance sélective, fort indice de réfraction, inertie chimique), peuvent être avantageusement employée pour des applications dans l'industrie bijoutière, des couches décoratives.

IX.7. Autres applications à développer

Les nanostructures de TiO_2

Nous avons présenté ci-dessus quelques unes des applications développées dans notre équipe et potentiellement intéressantes pour le développement des résultats obtenus lors de cette thèse. Nous avons également présenté les évolutions possibles et voies à suivre pour optimiser ces applications.

Cette liste n'est évidemment pas exhaustive. Elle contient des applications fortement liées aux propriétés photoélectriques du TiO_2. Or ce matériau TiO_2 présente d'autres propriétés intéressantes que ces nanostructures pourraient avantageusement exalter, dans d'autres domaines (santé, électronique, optique, environnement, capteurs de gaz, capteurs biologiques …).

Le process : chauffage par induction

Le couplage chauffage par induction / catalyseurs ferromagnétiques (Fe Co Ni) dans un réacteur peut être étendu à la CVD et à bien d'autres domaines.
Il permet en effet :

- un chauffage localisé sur un substrat : on peut imaginer déposer des motifs de Co, Ni ou Fe qui sous l'effet de l'induction créent des zones plus chaudes sur lesquelles viennent se décomposer des précurseurs variés.
- un chauffage localisé hors substrat/suscepteur : un plot de Co se trouvant, suite à une gravure, à plusieurs dizaines de nanomètres au dessus du substrat peut être chauffé par induction. Ainsi la décomposition d'un précurseur métallique et le dépôt de l'oxyde se produit sur ce site chaud en hauteur donnant lieu à de nouvelles nanostructurations de la matière.
- diminution de la température de chauffage du suscepteur : du fait de l'association chauffage par effet joule et chauffage par hystérésis magnétique, dans le cas de matériaux ferromagnétiques, la température de réaction fixée et régulée au niveau du suscepteur peut être abaissée. Ainsi, nous avons fait croitre des structures de types CNT remplis de métal, à des températures plus bas (550°C) que celles utilisées dans la littérature (800 – 1100°C).

CONCLUSION

Le dioxyde de titane représente une production mondiale est de l'ordre de 4,5 Mt/an et en France, la production est d'environ 250 kt/an. De cette production environ 0,7% représente la fabrication de nano-TiO_2. Le nano-TiO_2 est utilisé comme catalyseur (par exemple : produits autonettoyants, filtration de l'air, assainissement de l'environnement) et comme filtre UV (par exemple : crèmes solaires, cosmétiques, plastiques). L'optimisation continue et le développement de nouvelles applications passe par la création et l'étude des propriétés de nouvelles structures de TiO_2 et la mise au point de nouveaux process.

Dans ce contexte, l'équipe Nanoform-ICB propose de nouvelles morphologies de nanostructures à base de TiO_2 par MOCVD.
Les objectifs de ce travail de thèse ont consisté en l'optimisation des conditions de formation de ces nanostructures à base de TiO_2 ; l'identification de ces nanostructures originales et des paramètres expérimentaux pertinents ; la mise en évidence des rôles joués par les différents types de catalyseurs employés (moléculaires, métalliques et thermique par couplage de molécule ferromagnétiques avec le chauffage par induction magnétique) ; l'élaboration de modèles de croissance décrivant précisément leur formation ; le développement de nouvelles applications de ces nanostructures de TiO_2 et l'identification du potentiel de ce dernier mode de catalyse (couplage catalyseur ferromagnétique / chauffage par induction).

Dans ce but, nous avons utilisé le système MOCVD-Nanoform (doté d'un système de chauffage par induction magnétique), pour obtenir des couches minces et nanostructures de TiO_2 à partir d'isopropoxide de titane, comme précurseur, un métallocène ($FeCp_2$ ou $NiCp_2$) comme catalyseur moléculaire et un métal, déposé par différents techniques et sous différentes formes, comme catalyseur métallique.

A l'aide de techniques d'imagerie par microscopie électroniques (MEB, TEM, STEM), des techniques de diffraction (rayon X, électrons) et des techniques spectroscopiques (XPS, EELS, EDX) nous avons déterminé les structures des différentes nanostructures de TiO_2 déposées (couche désordonnée, colonnes lisses, colonnes en épis, boules, creusets, feuilles, Me@TiO_2 COHN…).

Nous avons analysé l'influence des différents paramètres de croissance sur les couches minces et les nanostructures de TiO_2, sur leur morphologie et la densité. Nous avons mise en place de nouveaux protocoles de croissance et avons fait varier les techniques de structuration des couches (usinage ionique, la gravure ionique réactive (RIE), lithographie électronique, pulvérisation cathodique, pulvérisation par faisceau d'électrons) dans le but de mieux comprendre le rôle de chaque élément sur le mécanisme de croissance. Toutes ses expériences nous ont aidé à bien maitriser et reproduire la croissance de chaque structure.

En l'absence de catalyseur, moléculaire ou métallique, des couches de TiO_2 identiques à celles identifiées dans la littérature, sont obtenue. Ces couches sont constituées d'une couche désordonnée de cristaux de TiO_2 anatase et rutile, surmontée de colonnes lisses de TiO_2. Nous avons mis en évidence que la structure de ces colonnes de TiO_2 est monocristalline de type anatase en dessous de 750°C.

Le catalyseur moléculaire de type métallocène : il est montré expérimentalement que l'obtention de structures originales de TiO_2 (boules, creusets, feuilles, Me@TiO_2 COHN…) nécessite la présence d'un catalyseur moléculaire de type métallocène : ferrocène et nickelocène. Ces catalyseurs influencent également la couche de colonnes de TiO_2 en formant des colonnes en épis, moins régulières que les colonnes de TiO_2 obtenus sans métallocène. Ces catalyseurs servent de germe de départ aux Me@TiO_2 COHN, les remplissent de métal et sont également une source de carbone pour les parois des tubes de carbone.

Le catalyseur métallique **:** l'importance du catalyseur métallique a été mise en évidence. La présence et en particulier la morphologie de la couche métallique (ferromagnétique) déposée sur le substrat influence la croissance. En l'absence de cette couche, se forme un dépôt de TiO_2 constitué de la couche de colonnes en épis et des Me@TiO_2 COHN (Me = Fe ou Ni venant du catalyseur moléculaire). Si la couche métallique forme des petites nanoparticules pas jointives, la couche de colonnes en épis de TiO_2 suit la morphologie et couvre ces particules. Si les amas de catalyseur métallique sont jointifs, des feuilles de TiO_2 se forment à la jonction et la couche de colonnes en épis se forme sur le reste du substrat. Si le catalyseur métallique est sous forme des plots, le TiO_2 va former la couche de colonnes en épis et des boules « oursins » sur ces plots. Si ces plots sont en forme de pyramide tronquée, des colonnes en épis de grande taille poussent sur les arrêts et des colonnes plus petites au centre, formant ainsi des creusets. Si les plots de catalyseur métallique sont de grande taille, avec des arrêtes vives, la couche de colonnes en épis de TiO_2 qui couvre le substrat en suivant les formes du catalyseur métallique sera obtenue. Sur les arrêtes des colonnes en épis plus grandes sont observables.

Avec une catalyse issue du couplage molécule ferromagnétique / induction magnétique : Ce type de couplage va engendrer la réorganisation de la couche de catalyseur métallique, permet le remplissage des Me@TiO_2 COHN à plus basse température, le dépôt de TiO_2 sur leurs tête située loin du substrat chauffant.

Une étude bibliographique a révélé l'absence de modèles satisfaisant permettant de décrire la formation de ces nanostructures. Ainsi nous proposons des modèles de formation de ces nanostructures.
Nous proposons deux modèles probables pour la formation de colonnes en « épis » dans le cas de croissances en présence de catalyseur moléculaire métallocène.
Nous proposons un nouveau modèle de type « bottom growth » modifié pour expliquer la germination et de croissance des structures composites Me@TiO_2 COHN (cœur de métal pur longitudinal, entouré de carbone et recouvert de cristaux de TiO_2) obtenues en une seule étape en réacteur MOCVD par décomposition de TIP en présence d'un catalyseur moléculaire métallocène (ferrocène et/ou nickelocène) et sans dépôt de catalyseur métallique sur le substrat (silicium ou verre).
Nous proposons un nouveau modèle de formation des nanostructures de TiO_2 de type « feuilles » lié à la présence d'amas jointifs de catalyseur métalliques.
Nous proposons un schéma de parenté, permettant de relier la formation des Me@TiO_2 COHN, des colonnes de TiO_2, des feuilles de TiO_2, des boulles de TiO_2, des creusets de TiO_2, des différents plots, rubans et lignes de TiO_2 basé sur la morphologie de la couche de catalyseur métallique et la mobilité du métal provenant du métallocène

Enfin, nous proposons un nouveau mode de catalyse pour la formation de nanostructures de TiO_2 par MOCVD : l'utilisation du couplage catalyseurs ferromagnétiques / chauffage par induction magnétique.

Ce travail de thèse a directement permis le développement des applications nouvelles de ces nanostructures : surface super-hydrophobe, filtre chromatique et biotransducteur. Les résultats expérimentaux de ce travail de thèse améliorent la compréhension de la formation de ces nanostructures permettant ainsi d'optimiser les propriétés de ces dernières pour des axes de recherche de l'équipe Nanoform-ICB : les cellules solaires Graetzel, les cellules solaires à bas coût et écologiques (émergeant et prometteur) ; les « random laser » ; les anodes de piles ion-Li ; les photocatalyseurs, en collaboration avec des universités étrangères.
Les résultats de ce travail de thèse ouvrent la voie pour des études plus poussées sur l'interaction du chauffage par induction et le catalyseur métallique (ferromagnétique).

BIBLIOGRAPHIE

A

[ADAMSON A. et al.] Arthur W. Adamson, Alice P. Gast, A Wiley *Physical Chemistry of Surfaces Sixth* Edition -Interscience Publication John Wiley & Sons, Inc., **1997**

[ANDREAZZA P. et al.] P. Andreazza, X. De Buchere, R. Erre ; *Diffraction des rayons X en incidence rasante pour l'analyse des transformations structurales de surfaces d'aciers induites par implantation ionique mulTIPle ;* Journal de Physique IV Colloque ; 06, C4 (**1996**) pp.C4-399-C4-408.

[ALVAREZ SOLANO O.A.] Oscar Albert Alvarez Solano ; *Emulsions inverses tres concentrees influence du procede et de la formulation sur leurs proprietes rheologiques* ; Lorraine, **2006**, These de doctorat.

[ARABI-KATBI O. et al.] Arabi-Katbi, O., Pratsinis, S. E., Morrison, Jr. P. W., and Megaridis, C. M. *Monitoring the Flame Synthesis of TiO_2 Particles by In-situ FTIR Spectroscopy and Thermophoretic Sampling*, Combust. Flame 124 (**2001**) 560–572

[ASAHI R. et al.] Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, Aoki K, Taga Y., *Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides*, Science, 293(5528) **2001**:269-71.

[ATYAOUI A] Atef Atyaoui, *Elaboration De Tio2 Sous Forme De Couche Mince Dopée Et Nanotubulaire : Caractérisation Électrochimique Et Performance Photocatalytique*, **2013**, Thèse de doctorat

B

[BACHELET R.] Romain Bachelet ; *Couches minces d'oxydes élaborées par voie sol-gel, épitaxiées et nanostructurées par traitements thermiques post-dépôt* ; Limoges, **2006**, These de doctorat.

[BAGHRICHE O. et al.] O. Baghriche, S. Rtimi, C. Pulgarin, R. Sanjines, et J. Kiwi, *Innovative TiO_2/Cu Nanosurfaces Inactivating Bacteria in the Minute Range under Low-Intensity Actinic Light*, ACS Appl. Mater.Interfaces, vol. 4, no 10 (**2012**) p. 5234 - 5240

[BAMWENDA G. et al.] G. R. Bamwenda, S. Tsubota, T. Nakamura, et M. Haruta, *Photoassisted hydrogen production from a water-ethanol solution: a comparison of activities of Au@TiO2 and Pt@TiO_2*, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, vol. 89, no 2 (**1995**) p. 177 - 189

[BATTISTON G.A. et al.] Giovanni A. Battiston, Rosalba Gerbasi and Marina Porchia, *Influence of substrate on structural properties of TiO_2 thin films obtained via MOCVD,* Thin Solid Films, 239 (**1994**) 186-191

[BEN MBAREK I.] Ihsèn Ben Mbarek, *Elaboration et caractérisation physique des couches minces de TiO_2 déposées par pulvérisation cathodique*, Tunis, **2009**, Diplôme de Mastère

[BERNARDI M.I.B.] M. I. B. Bernardi , E. J. H. Lee, P. N. Lisboa-Filho , E. R. Leite, E. Longo, A. G. Souza, *Influence of the growth parameters on TiO_2 thin films deposited using the MOCVD method*, Cerâmica 48 (**2002**) 308

[BHAKTA R.K.] Raghunandan Krishna BHAKTA, *Rational developpment of precursors for MOCVD of TiO_2: Precursor Chemistry, Thin Film Deposition, Mechanistic Studies*, Bochum, **2005**, Thèse de doctorat

[BIANCHI C.L. et al.] Claudia L. Bianchi, Carlo Pirola, Marta Stucchi, Benedetta Sacchi, Giuseppina Cerrato, Sara Morandi, Alessandro Di Michele,Alessandra Carletti and Valentino Capucci; *A New Frontier of Photocatalysis Employing Micro-Sized TiO2: Air/Water Pollution Abatement and Self-Cleaning/ Antibacterial Applications;* Semiconductor Photocatalysis - Materials, Mechanisms and Applications, chapter 23 (**2016**).

[BIESINGER M.C. et al.] Mark C. BIesinger, Brad P. Payne, Andrew P. Grosvenor, Leo W.M. Laua, Andrea R. Gerson, Roger St.C. Smart; *Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals,oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni*; Applied Surface Science 257 (**2011**) 2717–2730

[BLONDEAU P. et al.] Blondeau P., Abadie M., *La photocatalyse pour le traitement de l'air intérieur : différents systèmes, des atouts et des questions en suspens* ; Journée technique du CSTB, « L'épuration de l'air intérieur par les procédés photocatalytiques : efficacité et innocuité », Paris, 2 Avril 2012,

[BIGELOW W.C. et al.] W.C. Bigelow, D.L. Pickett, W.A.J. Zisman, Coll. Sci. 1, 513 (**1946**)

[BOHUNICKY B. et al.] Brian Bohunicky, Shaker A Moussa; *Biosensors: the new wave in cancer diagnosis;* Nanotechnol Sci Appl. 4 (**2011**) 1–10.

[BORRAS A. et al.] A. Borrás, J.R. Sanchez-Valencia, R. Widmer, V.J. Rico, A. Justo, A.R. González Elipe, *Growth of crystalline TiO_2 by plasma enhanced chemical vapor deposition*, Crystal Growth & Design, vol. 9 (6) (**2009**) 2868-2876.

[BOUKHICHA R.] Rym BOUKHICHA, *Croissance et caractérisation de nanofils de silicium et de germanium obtenus par dépôt chimique en phase vapeur sous ultravide*, Paris, **2011**, Thèse de doctorat

[BUNSHAH et al.] Bunshah, Roitan F. (editor). *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings: Science, Technology and Applications*, second edition. Materials science and process technology series. Park Ridge, N.J.: Noyes Publications, **1994**

[BREVET A.] Brevet Aude., *Les premiers instants de la croissance de films minces d'oxydes métalliques par MOCVD : caractérisation physico-chimique de l'interface film/substrat*, **2009,** Thèse de doctorat

[BROCHARD J et al.] J. Brochard, P. Giacomo, P. Jacquinot, S. Roizen. *Evaporation dans le vide par bombardement direct au moyen d'un canon à électrons*, J. Phys. Radium, **1951**, 12 (5) 632-632

[BYUN C. et al.] C. Byun, J. W. Jang', I.T. Kim', KS. Hong and B.-W. Lee, *Anatase-to-rutile transition of titania thin films prepared by MOCVD*, Materials Rcsarcb Bulletin, Vol. 32, No. 4 (**1997**) 431-440

C

[CAO Y et al.] Y.Q. Cao, T. He, Y.M. Chen, Y.A. Cao, *Fabrication of rutile TiO_2-Sn/anatase TiO_2-N heterostructure and its application in visible-light photocatalysis,* Physical Chemistry C, 114 (**2010**), pp. 3627-3633

[CARMINATI R. et al.] Rémi CARMINATI et Patrick SEBBAH, *Les lasers aléatoires*, Institut Langevin, ESPCI ParisTech, CNRS, Paris

[CARP O et al.] O. Carp, C.L. Huisman, A. Reller, *Photoinduced reactivity of titanium dioxide*, Progress in Solid State Chemistry 32 (**2004**) 33–177

[CASSIE A. et al.] Cassie A., Baxter S. ; *Wettability of Porous Surfaces* ; Trans. Faraday Soc. **1944**, 40, 546−551.

[CHAUMONT D.] Denis Chaumont ; *De la solution aux nanomatériaux : maîtrise de structures par la voie colloïdale*. *Caractérisation et valorization*. *;* Dijon, **2005**; HDR

[CHAWENGKIJWANICH C. et al.] Chawengkijwanich C1, Hayata Y.; *Development of TiO_2 powder-coated food packaging film and its ability to inactivate Escherichia coli in vitro and in actual tests;* Int J Food Microbiol.; (**2007**)

[CHEN C.A. et al.] C. A. Chen, Y. S. Huang W. H. Chung, D. S. Tsai, K. K. Tiong, *Raman spectroscopy study of the phase transformation on nanocrystalline titania films prepared via metal organic vapour deposition*, J Mater Sci: Mater Electron 20 (**2009**) S303–S306

[CHEN D. et al.] Dehong Chen, Fuzhi Huang, Yi-Bing Cheng, and Rachel A. Caruso, *Mesoporous Anatase TiO_2 Beads with High Surface Areas and Controllable Pore Sizes: A Superior Candidate for High-Performance Dye-Sensitized Solar Cells*, Adv. Mater., 21 (**2009)** 2206–2210

[CHENG J. et al.] J. Cheng, X.P. Zoua, G. Zhua, M.F. Wang, Y. Sua, G.Q. Yang, X.M. Lüa, *Synthesis of iron-filled carbon nanotubes with a great excess of ferrocene and their magnetic properties,* Solid State Communications 149 (**2009**) 1619–1622

[CHO S.I. et al.] S.-I. Cho, S. H. Moon, C.-H. Chung ; *Fundamental studies on the decomposition mechanism of $Ti(OC_3H_7)_4$ and TiO_2 film evolution on Si(100) and Pt(100) surfaces* ; Journal de Physique IV (**2001**) 11, Pr3.

[CLAUS D.] Claus Daniel; *Materials and Processing for Lithium-ion Batteries* ; Materials and Coatings: Overview, Vol. 60, No.9 (**2008**) 43-48

[CLEMM P.J. et al.] P. J. Clemm and J. C. Fisher; *The influence of grain boundaries on the nucleation of secondary phases;* Acta Metallurgica, vol. 3 (**1955**) 70 – 73

[CONG Y. et al.] Y. Cong, J. Zhang, F. Chen, et M. Anpo, *Synthesis and Characterization of Nitrogen-Doped TiO2 Nanophotocatalyst with High Visible Light Activity*, J. Phys. Chem. C, vol. 111, no 19 (**2007)** p.6976 - 6982

[CONROY D et al.] Devin Conroy, Anna Moisala , Silvana Cardoso, AlanWindle, JohnDavidson, *Carbon nanotube reactor: Ferrocene decomposition, iron particle growth, nanotube aggregation and scale-up*, Chemical Engineering Science 65 (**2010**) 2965–2977

[COTERLICI F. et al.] Coterlici Francisc Radu, *Growth Of TiO_2 Nanostructures With M.O.C.V.D. Technique*, Dijon, **2010**, Stage

[CRISBASAN A. et al.] A. Crisbasan et al., *Study of TiO_2 obtained by an induction heated MOCVD reactor*, Applied Surface Science 358 (**2015**) 655–659

[CZANDERNA A. W. et al.] A. W. Czanderna, c. N. Ramachandra rao and j. M. Honig, *The anatase-rutile transition part l.-kinetics of the transformation of pure anatase*, Trans. Faraday Soc., 54 (**1958**) 1069-1073

D

[DEMAREST N. et al.] Nathalie Démarest, Damien Deubel, Jean-Claude Keromnès, Claude Vaudry, Fabien Grasset, Ronan Lefort, Maryline Guilloux-Viry, *Optimization of bandpass optical filters based on TiO2 nanolayers* Optical Engineering, SPIE, 54 (1) (**2015**) pp.015101

[DEVOY J. et al.] Devoy, Jérôme ; Brun, Emilie ; Cosnefroy, Anne ; Disdier, Clémence ; Melczer, Mathieu ; Antoine, Guillaume ; Chalansonnet, Monique ; Mabonzo, Aloïse *Optimization of mineralization methods of TiO_2 nanoparticles : Determination of titanium levels in rat organ tissues*, Journal of Analytical Chemistry (**2016**) 71:1

[DEVELEY G.] Develey G, *Chauffage par induction électromagnétique: principes*, Technique de l'ingenieur, D5935 ,**2000,** p.22

[DHALLUN F et al.] Dhallun Florian, *Nanofils de Silicium : Dépôt chimique en phase vapeur assisté par catalyseurs métalliques et prémices d'intégration*, **2009**, Thèse de Doctorat

[DIABY V. et al.) Diaby, V., Tawk, R., Sanogo, V., Xiao, H., Montero, A.; *A review of systematic reviews of the cost-effectiveness of hormone therapy, chemotherapy, and targeted therapy for breast cancer*; Breast Cancer Res. Treat. 151 (1) (**2015**) 27–40.

[DUNITZ J.D. et al.] J. D. Dunitz, L. E. Orgel, Nature, 171 (**1953)** 121 – 122.

[DUNITZ J.D. et al.] J. D. Dunitz, L. E. Orgel and A. Rich, *The crystal structure of ferrocene*, Acta Cryst. 9 (**1956**) 373-375

[DURSTON P.J. et al.] Durston P. J., Palmer R. E., *Adsorption and decomposition of ferrocene on graphite studied by HREELS and STM*, Surface. Science, vol. 4 (**1998**) 277

[DUTA L. et al.] L. Duta, A.C. Popescu, I. Zgura, N. Preda and I.N. Mihailescu (**2015**). W*ettability of Nanostructured Surfaces*, *Wetting and Wettability*, Dr. Mahmood Aliofkhazraei (Ed.), InTech, DOI: 10.5772/60808. Available from: https://www.intechopen.com/books/wetting-and-wettability/wettability-of-nanostructured-surfaces

E

[ECKERT M et al.] Michael Eckert , *Max von Laue and the discovery of X-ray diffraction in 1912*, Ann. Phys. (Berlin) 524, No. 5 (**2012**) A83–A85

[EILAND P. et al.] P. F. Eiland, R. Pepinsky, J. Am. Chem. Soc., 74 (**1952**) 4971

[ELIHN K. et al.] Elihn K., Larsson K., *A theoretical study of the thermal fragmentation of ferrocene*, Thin Solid Films, vol. 458 (**2004**) 325-329.

[EPHRATH L.M.] LM Ephrath - US Patent 4,283,249, **1981**

F

[FARREL K.] Kimberly A. Farrell, *Synthesis Effects on Grain Size and Phase Content in the Anatase-Rutile TiO2 System,* Worcester, 2001, Thèse de doctorat

[FAERBER J.] J. FAERBER, *Microscopie électronique à balayage*. *Microanalyse X par sonde électronique* (**2004**) IPCMS, Strasbourg

[FELDHOFF A. et al.] A. Feldhoff, J. Martynczuk, M. Arnold, M. Myndyk, I. Bergmann, V. Sepelak, W. Gruner, U. Vogt, A. Hähnel, J. Woltersdorf, Journal of Solid State Chemistry 182(**2009**) 2961-2971

[FELDMANN L et al.] L. Feldman; J. Mayer, *Fundamentals of Surface and Thin Film Analysis*. 54. (**1986**) 130–133

[FISCHER E.O et al.] Fischer E.O., Grubet H., *Di-cyclopentadienyl-osmium*, Chem Berg, Vol. 92 (**1959**) 2302-2309.

[FRIEL J. et al.] Friel, J.J. and Lyman, C.E. *Tutorial Review: X-ray Mapping in Electron-Beam Instruments,* Microscopy and Microanalysis. 12 (**2006**) 2–25.

[FUJISHIMA A. et al.] Akira Fujishima & Kenichi Honda, *Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode*, Nature 238 (**1972**) 37 - 38

G

[GAILLY P.] Patrick Gailly, *Etude de l'évolution de l'état de surface de matériaux optiques sous bombardement ionique à faible énergie*, **2011,** Thèse de doctorat

[GATELY R. et al.] Reece D Gately1 and Marc in het Panhuis, *Filling of carbon nanotubes and nanofibres;* Beilstein J Nanotechnol.; 6 (**2015**) 508–516

[GAZAL Y.] Yoan Gazal ; *Etude de la croissance de couches minces de TiO_2 et TiO_2 / SiO_2 par torche plasma micro-ondes à la pression atmosphérique*,. Université de Limoges, **2015** ; Thèse de doctorat

[GILMER G.H. et al.] G.H. Gilmer, H. Huang, C. Roland, *Thin film deposition: fundamentals and modeling,* Computational Materials Science 12 (**1998**) 354-380

[GIRAULT et al.] Clément GIRAULT Emmanuel JAMES Aurélien MONFORT, *Les cellules Grätzel : L'avenir de la filière photovoltaïque ?*, Rapport de stage ENSTA ParisTech, 2011.

[GUILES M. et al.] Marvin A. Guiles, Ross Haghighat, Anant Singh, Rochelle Lerner, *Temperature-controlled induction heating of polymeric materials* , US 6056844 A

[GLOCKER D.A. et al.] Glocker, David A., and S. Ismat Shah (editors). *Handbook of Thin Film Process Technology* (2 vol. set). Bristol, U.K.: Institute of Physics Pub, **2002**

[GLOTER A.] A. Gloter, A. Chen from EELS database: https://eelsdb.eu

[GOEPEL et al.] Surface Science, Volume 139, Issue 2, p. 333-346.

[GOKOGLU S.A. et al.] S. A. Gokoglu, G. D. Stewart, J. Collins, D. E. Rosner, *Numerical Analysis of an Impinging Jet Reactor for the CVD and Gas-Phase Nucleation of Titania* ; NASA Technical Memorandum 106619, 1993 Fall Meeting, Boston, November 29, December 3, **1993**

[GOLDSTEIN J. et al.] Joseph Goldstein; *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. Springer. ISBN 978-0-306-47292-3. (**2003**).

[GOROWITZ B et al.] B Gorowitz, RJ Saia - VLSI Electronics, **1984**

[GRABOW M.H. et al.] M. H. Grabow, G. H. Gilmer, *Thin film growing modes, wetting and cluster nucleation*, Surface Science 194 (**1988**) 333-346

[GRACZYK-ZAJĄC M. et al.] Magdalena Graczyk-Zając, Ana Maria Lazar, Denis Chaumont, Marco Sacilotti, Ralf Riedel, *Electrochemical Investigation of Lithium Intercalation in MOCVD Derived Nanostructured Anatase/Rutile TiO_2,* ECS Trans. 35 (**2011**) 207-213

[GRAETZEL M.] Grätzel M.; *Dye-sensitized solar cells* ; Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews 4 (**2003**) 145–153

[GRIESHABER D.et al.] Dorothee Grieshaber, Robert MacKenzie, Janos VOROS, Erik Reimhult; *Electrochemical Biosensors - Sensor Principles and Architectures;* Sensors (Basel).; 8(3) (**2008**)1400–1458.

[GUILLARD Ch. et al.] Guillard Chantal, Kartheuser Benoit, Lacombe Sylvie, *La photocatalyse : dépollution de l'eau ou de l'air et matériaux autonettoyants*, Techniques de l'Ingénieur, J 1270 V1, pp1-13, **2011**

H

[HAFDALLAH A.]Abdelkader Hafdallah, *Etude du dopage des couches minces de ZnO élaborées par spray ultrasonique*, Constantine, **2007**, Magister

[HANAOR D. A.H. et al.] Dorian A. H. Hanaor, Charles C. Sorrell, *Review of the anatase to rutile phase transformation*, J Mater Sci 46 (**2011**) 855–874

[HANAOR D. A.H. et al.] D.A.H. Hanaor, G. Triani, and C.C. Sorrell, *Morphology and Photocatalytic Activity of Highly Oriented Mixed Phase Titanium Dioxide Thin Films*, Surface and Coatings Technology 205 (**2011**) 3659-3664

[HAROON R. et al.] Haroon Ur Rashid , Kaichao Yu, Muhammad Naveed Umar, Muhammad Naveed Anjum , Khalid Khan , Nasir Ahmad and Muhammad Tariq, *Catalyst Role In Chemical Vapor Deposition (Cvd) Process: A Review* , Rev.Adv. Mater. Sci. 40 (**2015**) 235-248

[HASSEL M et al.] M. Hassel, H.-J. Freund, *High Resolution XPS Study of a Thin CoO.111. Film Grown on Co.0001,* Surface Science Spectra, Vol. 4, No. 3, **1998**, 273 – 278

[HEON L. et al.] Heon Lee, Sung Hoon Park, Young-Kwon Park, Sun-Jae Kim, Byung-Hoon Kim, Jaehong Lee, and Sang-Chul Jung; *Photocatalytic Activity of Hierarchically Structured TiO_2 Films Synthesized by Chemical Vapor Deposition;* International Journal of Photoenergy Volume **2014**, Article ID 637532

[HOFER F et al.] F Hofer, F P Schmidt, W Grogger and G Kothleitner *Fundamentals of electron energy-loss spectroscopy*, Materials Science and Engineering 109 (**2016**) 012007

[HOFFMANN M. et al.] M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Y. Choi, D. W. Bahnemann, Chem. Rev. 95 (**1995**) 69

[HUFNER S. et al.] Hüfner, S , *Photoelectron spectroscopy: principles and applications*, Springer Verlag **1995**

[HULUTA S.] Huluta Stefan, *Synthesis and growth of TiO_2 nanostructure by MOCVD technique,* Dijon, **2011**, Stage

[HSU W. et al.] Weitse Hsu, Carolin M. Sutter-Fella, Mark Hettick, Lungteng Cheng, Shengwen Chan, Yunfeng Chen, Yuping Zeng, Maxwell Zheng, Hsin-Ping Wang, Chien-Chih Chiang & Ali Javey ; *Electron-Selective TiO_2 Contact for Cu(In,Ga)Se_2 Solar Cells* ; Nature Scientific RepoRts | 5:16028 | DOi: 10.1038/srep16028 (**2015**)

I

[IUPAC et al.] IUPAC Compendium of Chemical Terminology

[IVILL M. et al.] M Ivill1, S J Pearton, S Rawal, L Leu, P Sadik, R Das, A F Hebard, M Chisholm, J D Budai and D P Norton; *Structure and magnetism of cobalt-doped ZnO thin films*; New Journal of Physics ; 10 (**2008**) 065002

J

[JABBOUR L. et al.] L. Jabbour, R. Bongiovanni, D. Chaussy, C. Gerbaldi, and D. Beneventi, *Cellulose-based Li-ion batteries: a review*, Cellulose, vol. 20, no. 4 (**2013**) pp. 1523–1545,

[JACOBS J.F. et al.] Johannes F. Jacobs, Ibo van de Poel, Patricia Osseweijler; *Sunscreens with Titanium Dioxide (TiO_2) Nano-Particles: A Societal Experiment;* Nanoethics; vol.4; issue 2 (**2010**) 103 – 113

[JAMES R.W.] James R.W., *The optical principles of the diffraction of X-rays*, Cornell Univ. Press, Ithaca (**1965**)

[JASPER J.] Joseph J. Jasper, *The Surface Tension of Pure Liquid Compounds*, Journal of Physical and Chemical Reference Data 1 (**1972**) 841

[JEHN H.A.] H.A. Jehn, *Nucleation and growth of thin films*, Advanced Techniques for Surface Engineering Mechanical and Materials Science, Vol. 1 (**1992**) 5-29

[JENSEN P. et al., 1995] P. Jensen, A-L. Barabsi, H. Larralde, S. Havlin H.E. Stanley, *Growth and Percolation of Thin Films: A Model Incorporating Deposition, Diffusion and Aggregation*, Chaos, Solirons & Fractals Vol. 6 (**1995**) 221-236

[JENSEN P., 1999] P. JENSEN, *Growth of nanostructures by cluster deposition: Experiments and simple models*, Reviews of Modern Physics, Vol. 71, No. 5 (1999) 1695–1735

[JIN J. et al.] J. Jin, S.-Z. Huang, J. Liu et al., *Design of new anode materials based on hierarchical, three dimensional ordered macro-mesoporous TiO_2 for high performance lithium ion batteries*, Journal of Materials Chemistry A, vol. 2, no. 25 (**2014**) pp. 9699–9708

[JOHANSSON J. et al.] J.Johansson and K. A. Dick, *Recent advances in semiconductor nanowire heterostructures***,** CrystEngComm 13 (**2011**) 7175–7184

[JOHNS I.B. et al.] Johns I. B., McElhill E. A., Smith J. O., *Thermal Stability of Some Organic Compounds*, J. of chem. And Engineering Data, vol. 7 (**1962**) 277-280.

[JUERGEN H.B.] Juergen H. Braun, Andrejs Baidins and Robert E. Marganski; *TiO_2 pigment technology: a review*; Progress in Organic Coatings, 20 (**1992**) 105-138 105

[JUNG S.C.et al.] S.C. Jung, S.J. Kim, N. Imaishi, Y.I. Cho, *Effect of TiO_2 thin film thickness and specific surface area by low-pressure metal-organic chemical vapor deposition on photocatalytic activities*, Applied Catalysis B : Environmental, vol. 55 (**2005**) 253-257.

[JUNG M.H. et al.] Mi-Hee Junga, Sonny H. Rhim, Dohyun Moon ; *TiO_2/$RbPbI_3$ halide perovskite solar cells* ; Solar Energy Materials and Solar Cells, Volume 172, December **2017**, Pages 44-54

K

[KANG W. et al.] Wei-Kang Wang, Jie-Jie Chen, Xing Zhang, Yu-Xi Huang, Wen-Wei Li & Han-Qing Yu, *Self-induced synthesis of phase-junction TiO_2 with a tailored rutile to anatase ratio below phase transition temperature*, Scientific Reports 6, Article number: 20491 (**2016**)

[KABZA K. et al.] Konrad Kabza,, Jason E. Gestwicki, and Jessica L. McGrath , *Contact Angle Goniometry as a Tool for Surface Tension Measurements of Solids, Using Zisman Plot Method*, Journal of Chemical Education , Vol. 77 No. 1 (**2000**) 63-65

[KAZUHITO H. et al.] Kazuhito Hashimoto, Hiroshi Irie and Akira Fujishima, *TiO_2 Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects,* Japanese Journal of Applied Physics, Volume 44, Part 1, Number 12 (**2005**) 8269-8285

[KENNEFICK C.M. et al.] C.M. Kennefick, R. Raj, *Copper on sapphire: stability of thin films at 0.7 Tm*, Acta Met. 37 (**1989**) 2947.

[KIM C.S. et al.] Chan Soo Kim , Koichi Nakaso , Bin Xia , Kikuo Okuyama & Manabu Shimada, *A New Observation on the Phase Transformation of TiO_2 Nanoparticles Produced by a CVD Method*, Aerosol Science and Technology, 39:2 (**2005**) 104-112

[KIVIRAND K. et al.] K. Kivirand, M. Kagan and T. Rinken. *Calibrating Biosensors in Flow-Through Set-Ups: Studies with Glucose Optrodes, State of the Art in Biosensors - General Aspects* (**2013**) ISBN 978-953-51-1004-0

[KLUG H. et al.] HAROLD P. KLUG ; LEROY E. ALEXANDER, *X-RAY DIFFRACTION PROCEDURES For Polycrystalline and Amorphous Materials* New York John Wiley & Sons, Inc. London Chapman & Hall, Limited, **1974**

[KODOM T.] KODOM Tomkouani; *Etudes et caractérisations de couches minces de semi-conducteurs nanostructurés dopés et non dopés en vue de leur utilisation pour la dépollution des eaux*, Poitiers, **2011,** These de doctorat

[KONDO M.C.] Marie-Christine EBELE KONDO, *Etude de la croissance de nanostructures de TiO_2 en réacteur MOCVD en présence de catalyseurs métalliques*, Dijon, **2014**, stage master

[KYU J et al.] Jin-Kyu Kang and Shi-Woo Rhee, *Metalorganic Chemical Vapor Deposition of Nickel Films from $Ni(C_5H_5)_2/H_2$,* Access Volume 15, Issue 8 (**2000**) 1828-1833

L

[LASZLO P. et al.] P. Laszlo, R. Hoffmann, Angew. Chem.,112, (**2000**) 127 – 128;

[LAZAR A.M. et al.] Ing. Ana-Maria LAZAR, *Croissance et caractérisation de nanostructures de TiO_2 par la technique MOCVD et développement de nouvelles applications*, Dijon, **2009**, Thèse de doctorat

[LAZAR A.M. et al.] A. M. LAZAR, I. CIOBANU, D. CHAUMONT, Y. LACROUTE, R. CHASSAGNON, L. ANDRONIC, M. SACILOTTI, *The use of TiO_2 nanostructures on the photocatalytic dégradation of méthylène blue*, Metalurgia International, Vol. XV, N° 2, pp. 26-29 (2010)

[LEE S. et al.] Soo-Keun Lee, Sharon Mcintyre, Andrew Mills, J. Photochem. Photobiol., A: Chem. **2004**, 162, 203–206.

[LEONHARDT A. et al.] A. Leonhardt, M. Ritschela, R. Kozhuharovaa, A. Graffa, T. Mu¨hla, R. Huhleb, I. Mo¨ncha, D. Elefanta, C.M. Schneider, *Synthesis and properties of filled carbon nanotubes*, Diamond and Related Materials 12 (**2003**) 790–793

[LEPRINCE-RINGUET F.] François LEPRINCE-RINGUET, *Matériaux ferromagnétiques usuels* ; Techniques de l'Ingénieur, **1994**, p.9-17

[LI Q. et al.] Qi Li, Juner Chen, Lei Fan, Xueqian Kong, Yingying Lu ; Progress in electrolytes for rechargeable Li-based batteries and beyond ; Green Energy & Environment 1 (**2016**) 18e42

[LI Q. et al.] Qilin Li, Shaily Mahendra, Delina Y. Lyon, Lena Brunet, Michael V. Liga, Dong Li, Pedro J.J. Alvarez, *Antimicrobial nanomaterials for water disinfection and microbial control: Potential applications and implications*, Water research 42 (**2008**) 4591–4602

[LI X. et al.] Xiaokai Li, Louise M. Guard, Jie Jiang, Kelsey Sakimoto, Jing-Shun Huang, Jianguo Wu, Jinyang Li, Lianqing Yu, Ravi Pokhrel, Gary W. Brudvig, Sohrab Ismail-Beigi, Nilay Hazari, André D. Taylor, *Controlled Doping of Carbon Nanotubes with Metallocenes for Application in Hybrid Carbon Nanotube/Si Solar Cells*, Nano Lett., 14 (**2014)** 3388−3394

[LIANG R. et al.] Robert Liang, *TiO_2 Nanomaterials: Photocatalysis and Multifunctional Water Treatment Applications*. UWSpace (**2017**).. http://hdl.handle.net/10012/11843

[LIAO Y. et al.] Yulong Liao,ab Wenxiu Que, Qiaoying Ji Yucheng He, Jin Zhang and Peng Zhong *Controllable synthesis of brookite/anatase/rutile TiO_2 nanocomposites and single-crystalline rutile nanorods* array J. Mater. Chem., 22 (**2012**) 7937

[LIU Y. et al.] Yu Liu and Yefeng Yang, *Recent Progress of TiO_2-Based Anodes for Li Ion Batterie*s, Volume 2016 (**2016**), Article ID 8123652

[LIU Z. et al.] Liu Z, Zhang X, Nishimoto S, Jin M, Tryk DA, Murakami T, Fujishima A., *Anatase TiO2 nanoparticles on rutile TiO_2 nanorods: a heterogeneous nanostructure via layer-by-layer assembly*., Langmuir, 23(22) (**2007**)10916-9.

[LIU Z. et al.] Zengcai Liu, Wujun Fu, E. Andrew Payzant, Xiang Yu, Zili Wu, Nancy J. Dudney, Jim Kiggans, Kunlun Hong, Adam J. Rondinone, Chengdu Liang ; *Anomalous High Ionic Conductivity of Nanoporous -Li3PS4* ; J. Am. Chem. Soc. **2013**, 135, 975−978

[LOEBL P. et al.] P. Loebl, M. Huppertz, D. Mergel, *Nucleation and growth in TiO2 films prepared by sputtering and evaporation*, Thin Solid Films, 251 (**1994**) 72-79

M

[MACWAN D. P. et al.] Macwan D.P., Dave P.N. & Chaturvedi, S. ; J Mater Sci (**2011**) 46: 3669.

[MAHAN J.E. et al.] Mahan, John E. *Physical Vapor Deposition of Thin Films*. New York: John Wiley & Sons, **2000**.

[MAISSEL L et al.] Maissel L, Glang R, *Handbook of thin film technology*; New York: McGraw-Hill, **1970**.

[MARMUR A.] Marmur, A. ; *Hydro- Hygro- Oleo- Omni-Phobic? Terminology of Wettability Classification* ; Soft Matter **2012**, 8 (26), 6867−6870.

[MATTOX D et al.] Donald M. Mattox, *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing*, William Andrew Print, **2010**

[MASAKAZU A. et al.] Masakazu Anpo,Prashant V. Kamat; *Environmentally Benign Photocatalysts: Applications of Titanium Oxide-based materials,* Springer Science + Business Media, LLC **2010**

[MAURER T. et al.] T. Maurer, n. Abdellaoui, a. Gwiazda, p.-m. Adam, a. Vial, j.-l. Bijeon, d. Chaumont, m. Bourezzou, *Optical determination and identification of organic shells around nanoparticles: application to silver nanoparticles ;* NANO: Brief Reports and Reviews, Vol. 8, No. 2 (**2013**) 1350016 (5 pages)

[MAURY F.] Maury F, *Recent trends in the selection of Metal_Organic Precursors for MOCVD Process,* Journal de Physique, IV (**1995**) C5-449 - C5-463

[MAURY F. et al.] Maury, Francis and MUNGKALASIRI, J. *Chemical Vapor Deposition of TiO_2 for Photocatalytic Applications and Biocidal surfaces,* Key Engineering Materials, vol. 415 (**2009**) pp. 1-4.

[MCCONNELL R] R.D. McConnell, Assessment of the Dye-Sensitized Solar Cell, Renew, *Sust. Energ. Rev.*, **2002**, **6**, p 273-295

[MENAKH S.] Sarah MENAKH, *Contribution à l'étude des propriétés de films ZnO* , Mentouri-Constantine, **2010,** Thèse de doctorat

[MEKPRASART W. et al.] Wanichaya Mekprasart, Thanakorn Khumtong , Jiravat Rattanarak , Wicharn Techitdheera and Wisanu Pecharapa, *Effect of Nitrogen Doping on Optical and Photocatalytic Properties of TiO_2 Thin Film Prepared by Spin Coating Process*, Energy Procedia 34 (**2013**) 746 – 750

[MELO R. et al.] Ronaldo P. de Melo Jr., Nathalia Talita C. Oliveira, Christian Tolentino Dominguez, Anderson S. L. Gomes, Eduardo H. L. Falcão, Severino Alves Jr., Leonis L. da Luz, Remi Chassagnon, Cid B. de Araújo, and Marco Sacilotti, *Urchin-like artificial gallium oxide nanowires grown by a novel MOCVD/CVD-based route for random laser application*, Journal of Applied Physics 119 (**2016**) 163107

[MELOUKI M.] Melouki Mohammed ; *Réalisation et caractérisation des couches minces SnO_2, TiO_2 pour cellules solaires de type Gratzel* ; Oran ; **2012** ; Magister

[MO Y. et al.] Mo Y., Kibria A., Nahm, K., *The growth mechanism of carbon nanotubes from thermal cracking of acetylene over nickel catalyst supported on alumina*. Synth. Met. 122(**2001**) 443–447

[MOELLMANN J. et al.] Jonas Moellmann, Stephan Ehrlich, Ralf Tonner and Stefan Grimme, *A DFT-D study of structural and energetic properties of TiO2 modifications* , J. Phys.: Condens. Matter 24 (**2012**), 424206

[MOISALA A. et al.] Moisala A. Nasibulin A. G., Kauppinen E. I., *The role of metal nanoparticles in the catalytic production of single-walled carbon nanotubes*—a review, J. Phys: Condens. Matter, vol. 15 (**2003**) 3011-3035

[MORTON] Données communiquées par Morton France

[MUELLER C. et al.]C. Muller, S. Hampel, D. Elefant, K. Biedermann, A. Leonhardt, M. Ritschel, B. Buchner, *Iron filled carbon nanotubes grown on substrates with thin metal layers and their magnetic properties*, Carbon 44 (**2006**) 1746–1753

N

[NASIBULIN A. G. et al.] Nasibulin A. G., Shandakov S. D., Anisimov A. S., Gonzalez D., Jiang H., Pudas M., Queipo P., Kauppinen E. I., *Charging of Aerosol Products during Ferrocene Vapor Decomposition in N_2 and CO Atmospheres*, J. Phys. Chem. C, vol. 112 (**2008**) 5762-5769.

[NELLIST P. et al.] Peter D. Nellist, *Scanning Transmission Electron Microscopy*, *Science of Microscopy*, Peter W. Hawkes,, John C. H. Spence, Springer New York, **2007**, Pages 65-132

[NICOLAY S. et al.] S. Nicolay, S. Fay, And C. Ballif, *Growth Model of MOCVD Polycrystalline ZnO*, Crystal Growth & Design, Vol. 9, No. 11 (2009) 4957–4962

O

[OHTANI B] B. Ohtani..O. Prieto-Mahaney. D. Li..R. Abe; *What is Degussa (Evonik) P25? Crystalline composition analysis, reconstruction from isolated pure particles and photocatalytic activity test*, Volume 216, Issues 2–3 (**2010**), 179-182

[OREAGEN B] Brian O'regan & Michael Grätzel, *A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 films* , Nature 353 (**1991**) 737 - 740

P

[PAN Y. et al.] Y. Pan, A. Brown, R. Brydson, A. Warley, A. Li, J. Powell, *Electron beam damage studies of synthetic 6-line ferrihydrite and ferritin molecule cores within a human liver biopsy*, Micron 37 (**2006**) 403-411

[PAPAGEORGIOU N.] Nikolas Papageorgiou ; *Dye-sensitized solar cells rival conventional cell efficiency* ; 2013, News mediacom EPFL ; https://actu.epfl.ch/news/dye-sensitized-solar-cells-rival-conventional-ce-2/

[PARK J.H. et al.] Jong-Hee Park, T. S. Sudarshan, - *Technology & Engineering Chemical Vapor Deposition* Volume 2 of Surface Engineering Series, ASM International, **2001**

[PARKER N. et al.] Parker, N. W.; et al., *High-throughput NGL electron-beam direct-write lithography system,* Proc. SPIE. 3997, **2000**

[PARKER T.M. et al.] T.M. Parker, L.K. Wilson, N.G. Condon, F.M. Leibsle, *Epitaxy controlled by self-assembled nanometer-scale structures*, Phys. Rev. B 56 (**1997**) 6458.

[PAULUS M et al.] Max Paulus, Fran¸cois Reverchon. *Dispositif de bombardement ionique pour préparations micrographiques*. J. Phys. Phys. Appl., 22 (S6) (**1961**), 103-107.

[PAUSON P. L. et al.] P. L. Pauson, Q. Rev., 9 (**1955**) 391 – 414

[PAVAN M. et al.] Michele Pavan, Sven Rühle, Adam Ginsburg, David A. Keller, Hannah-Noa Barad, Paolo M. Sberna, Daniela Nunes, Rodrigo Martins, Assaf Y. Anderson, Arie Zaban, Elvira Fortunato ; *TiO_2/Cu_2O all-oxide heterojunction solar cells produced by spray pyrolysis* ; Solar Energy Materials & Solar Cells 132 (**2015**) 549–556

[PETERS R. et al.] R. Peters, G. v. Bemmel, H. Helsper, S. Weigel, H. Marvin, H. Bouwmeester, A. Rietveld and A. Oomen; *Characterisation Of Titanium Dioxide In Food And Food Additives*; Int J Food Microbiol.; 123 (**2008**) 288-92.

[PETITTO S. et al.] Petitto, Sarah C.; Marsh, Erin M.; Carson, Gregory A.; and Langell, Marjorie, *Cobalt oxide surface chemistry: The interaction of CoO(1 0 0), Co_3O_4 (1 1 0), and Co_3O_4 (1 1 1) with oxygen and water,* Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 281:1–2 (**2008**) 49-58

[PETROV I. et al.]Petrov I, Barna P.B., Hultman L., Greene L.E., *Microstructural evolution during film growth,* J. Vac. Sci.Technol. A, vol. 21(**2003)** S117-S128.

[POTIN V.] Potin Valérie ; *Caractérisation structurale et chimique de nitrures et d'oxydes nanostructurés ;* Dijon ; **2012** ; HDR

[PURDY A. P. et al.] Purdy A. P., Berry A. D., Holm R. T, Fatemi M., Gaskill D. K, Inorg. Chem., vol. 28 (**1989)** 2799.

Q

[QUERE D. et al.] David Quéré, José Bico ; *Modulation du mouillage par des microtextures* ; La Houille Blanche, N°4 (**2003**), pp. 21-24

[QUITORIANO N J. et al.] Nathaniel J Quitoriano, Wei Wu and Theodore I Kamins, *Guiding vapor–liquid–solid nanowire growth using SiO_2,* Nanotechnology 20 (**2009**) 145303

R

[RABKIN E. et al.] E. Rabkin, L. Klinger, *Decay of surface modulations in polycrystalline thin films*, Acta Mat. 53 (**2005**) 629.

[REIMER L. et al.] Ludwig Reimer, *Transmission Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis*, Springer-Verlag, Berlin –Heidelberg GmBH, **1984**

[REYES C. et al.] D Reyes-Coronado, G Rodrıguez-Gattorno, M E Espinosa-Pesqueira, C Cab, R de Coss and G Oskam, *Phase-pure TiO_2 nanoparticles: anatase, brookite and rutile*, Nanotechnology 19 (**2008**) 145605 (10pp)

[ROBINS J.L.] J.L. Robins, *Thin film nucleation and growth kinetics*, Applied Surface Science 33/34 (**1988**) 379-394

[RODRIGUEZ J. et al.] Rodriguez Jose A, Fernandez-Garcia Marcos, *Synthesis, Properties, And Applications Of Oxide Nanomaterials,* JohnWiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, **2007**

[ROMERO J] Alex Manuel Jimenez Romero, *Nanoparticules à base d'oxyde de titane pour la Photocatalyse*, Paris, **2013**, These de doctorat.

[ROLAND C et al.] Carel Roland., *Grain growth and texture evolution in thin films*, Massachusetts, **1995**, Thèse de doctorat

[RUSTE J.] Jacky RUSTE, *Microscopie électronique à balayage - Principe et équipement*, Techniques de l'Ingénieur (**2013**) P865 V3

[RÜHLE S. et al.] S. Rühle, A.Y. Anderson, H.N. Barad, B. Kupfer, Y. Bouhadana, E. Rosh-Hodesh, Arie Zaban ; All-oxide photovoltaics ; J. Phys. Chem. Lett. 3 (**2012**) 3755–3764.

S

[SACILOTTI M. et al.] Marco Sacilotti, Denis Chaumont, Claudia Brainer Mota, Thiago Vasconcelos, Frederico Dias Nunes, Marcelo Francisco Pompelli, Sergio Luiz Morelhao, Anderson S. L. Gomes ; *Interface Recombination & Emission Applied to Explain Photosynthetic Mechanisms for (e–, h+) Charges' Separation* ; World Journal of Nano Science and Engineering, 2, pp 58-87 (**2012**)

[SAIDO Y.] Y. Saido, *Three-dimensionnal elastic lattice model of heteroepitaxy*, Surf. Sci. 586 (**2005**) 83.

[SARANTOPOULOS C.] Christos Sarantopoulos ; *Photocatalyseurs A Base De Tio2 Prepares Par Infiltration Chimique En Phase Vapeur (Cvi) Sur Supports Microfibreux* ; Thèse de doctorat, **2007,** Toulouse.

[SATOH N. et al.] Norifusa Satoh, Toshio Nakashima & Kimihisa Yamamoto, *Metastability of anatase: size dependent and irreversible anatase-rutile phase transition in atomic-level precise titania* , Sci. Rep. 3 (**2013**) 1959

[SHANNON R. D. et al.] SHANNON R. D., PASK J. A., *Kinetics of the Anatase-Rutile Transformation*. Journal of the American Ceramic Society, 48 (**1965**) 391–398.

[SHI J. et al.] J. Shi, X. Wang, *Growth of Rutile Titanium Dioxide Nanowires by Pulsed Chemical Vapor Deposition*, American Chemical Society, Cryst. Growth Des., 11, (**2011**) 949–954

[SIEFERING K.L. et al.] K. L. Siefering and G. L. Griffin ; *Growth Kinetics of CVD TiO_2: Influence of Carrier Gas* ; J. Electrochem. Soc. 137(4) (**1990**) 1206-1208

[SINGH I. et al.] Singh I., Kaya C., Shaffer M. S. P., Thomas B. C., Boccaccini A. R. , *Bioactive ceramic coatings containing carbon nanotubes on metallic substrates by electrophoretic deposition*. J. Mater. Sci. 41, (**2006**) 8144–8151.

[SIVASANKAR B.] Sivasankar B., Engineering Chemistry, Tata McGraw-Hill Publishing Company Limited, New Delhi, **2008**

[SPITZ R.] Roger Spitz, *Catalyseurs métallocènes,* Encyclopaedia Universalis

[STOWELL M.J.] M. J. STOWELL, *The initial stages of thin film growth*, Journal of Crystal Growth 24/25 (**1974**) 45—52

[SUN Y. et al.] Yijun Sun, Takashi Egawa, Liangying Zhang and Xi Yao, *High Anatase-Rutile Transformation Temperature of Anatase Titania Nanoparticles Prepared by Metalorganic Chemical Vapor Deposition*, Japanese Journal of Applied Physics, vol. 41, Issue 8b (**2002)**

[SUNING L. et al.] Suning Li et Jiajun Fu ; *Improvement in corrosion protection properties of TiO_2 coatings by chromium doping*, Corrosion Science ; 68 (**2013**) 101 - 110

[SZAFRANIAK I. et al.] I. Szafraniak, C. Harnagea, R. Scholz, S. Bhattacharyya, D. Hesse, M. Alexe, *Ferroelectric epitaxial nanocrystals obtained by a self-patterning method*, Appl. Phys. Lett. 83 (**2003**) 2211.

[SZCZEPANSKI C.R. et al.] Caroline R. Szczepanski, Thierry Darmanin, Frédéric Guittard ; *Spontaneous, Phase-Separation Induced Surface Roughness: A New Method to Design Parahydrophobic Polymer Coatings with Rose Petal-like Morphology*; ACS Appl. Mater. Interfaces **2016**, 8, 3063−3071

T

[TARASCON J.M. et al.] J.-M. Tarascon & M. Armand Nature **2001**,414, 359-367

[THOMPSON C.V.] C. V. Thompson, *Secondary grain growth in thin films of semiconductors: Theoretical aspects*, J. Appl. Phys. 58 (**1985**) 763–772

[THOUVEREZ P.], Pierre Thouverez ; *Des avancées majeures pour le photovoltaïque organique* , sur techniques-ingenieur.fr

[THUSSEAU A.] Thusseau Adeline, *Dépôt de TiO_2 en couches minces sur différents types de substrats par la méthode MOCVD (Metal Organic Chemical Vapor Deposition),* Dijon, **2011**, Stage

[TIWARI J.N. et al.] Jitendra N. Tiwari, Rajanish N. Tiwari, Kwang S. Kim ; *Zero-dimensional, one-dimensional, two-dimensional and three-dimensional nanostructured materials for advanced electrochemical energy devices* ; Progress in Materials Science 57 (**2012**) 724–803

[TOLENTINO C. et al.] C. Tolentino Dominguez, Y. Lacroute, D. Chaumont, M. Sacilotti, Cid B. de Araújo, A. S. L. Gomes, *Random Laser Based on TiO_2–Nanomembranes,* CLEO Technical Digest © OSA **2012**

[TOTHILL IE.] Tothill IE.; *Biosensors for cancer markers diagnosis*; Semin Cell Dev Biol.;20(1) (**2009)** 55–62

[TRANCHANT J.] Julien TRANCHANT, *Etude de couches minces déposées par pulvérisation magnétron post-ionisée pour l'ingénierie de contraintes – Cas du MoCr et de Nano-Canaux de Carbone*, Nantes, **2007**, Thèse de doctorat

[TYSON W et al.] WR Tyson, WA Miller - *Surface free energies of solid metals: Estimation from liquid surface tension measurements Surface Science*, Surface free Energies of Solid. Metals, 62 (**1977)** 267–276

V

[VENABLES J.A. et al., 1983] J.A. VENABLES, *Nucleation and growth of thin films: recent progress*, Vacuum, Vol. 331 numbers 10-12 (**1983**) 701-705

[VENABLES J.A. et al., 1984] J.A. Venables, G.D.T. Spiller, M Hanbucken, *Nucleation and growth of thin films*, Rep. Prog. Phys., Vol 47 (**1984**) 399-459

[VERNIER P.] Pierre Vernier, *Photoélectrique Effet* , Universalis éducation [en ligne]. Encyclopædia Universalis, (**2017**). Disponible sur http://www.universalis-edu.com/encyclopedie/effet-photoelectrique/

[VICKA D. et al.] D. Vicka, L.J. Friedricha , S.K. Dewa , M.J. Bretta , K. Robbiea , M. Setoa , T. Smyb, *Self-shadowing and surface diffusion effects in obliquely deposited thin films*, Thin Solid Films, Vol. 339 (**1999**) 88-94

[VIEU C et al.] C. Vieu, F. Carcenac 1 , A. Pepin, Y. Chen, M. Mejias, A. Lebib, L. Manin-Ferlazzo, L. Couraud, H. Launois, *Electron beam lithography: resolution limits and applications, Applied Surface Science* 164 (**2000**)111–117

W

[WOODWARD R.] R. Burns Woodward, *Architect and Artist in the World of Molecules*, Chemical Heritage Foundation, Philadelphia, USA, **2001**, 115

[WANG W. et al.] W. D. Wang, P. Serp, P. Kalck, J. L. Faria, J. Mol. Catal. A Chem. **2005**, 235, 194

[WANSER S.] Sven Wanser, *Simulation des phénomènes de chauffage par induction. Application a la trempe superficielle*, Lyon, **1995,** Thèse de doctorat

[WARREN B et al.] Bertram Eugene Warren, *X-ray Diffraction*, Dover publications ins, New York, **1969**

[WATSON J.A. et al.] Jolanta A. Watson, Hsuan-Ming Hu, Bronwen W. Cribb, Gregory S. Watson ; *Anti-Wetting on Insect Cuticle – Structuring to Minimise Adhesion and Weight* ; "On Biomimetics", book edited by Assoc. Lilyana D. Pramatarova, ISBN 978-953-307-271-5, **2011**

[WENGELER et al.] *Wengeler et. al.,* Chemical Engineering and Processing: Process Intensification , **2013**

[WENZEL R.N.] Wenzel R. N. ; *Resistance of Solid Surfaces to Wetting by Water* ; Ind. Eng. Chem. **1936**, 28 (8), 988−994.

[WEI W. et al.] W. Wei, G. Oltean, C.-W. Tai, K. Edström, F. Björefors, and L. Nyholm, *High energy and power density TiO_2 nanotube electrodes for 3D Li-ion microbatteries*, Journal of Materials Chemistry A, vol. 1, no. 28 (**2013**) pp. 8160–8169

[WEIR A. et al.] Alex Weir, Paul Westerhoff, Lars Fabricius, Natalie von Goetz; *Titanium Dioxide Nanoparticles in Food and Personal Care Products*; Environ Sci Technol.; 46 (**2012**) 2242–2250

[WEISSKER U. et al.] Uhland Weissker, Silke Hampel, Albrecht Leonhardt and Bernd Buchner, *Carbon Nanotubes Filled with Ferromagnetic Materials, Materials* 3 (**2010**) 4387–4427;

[WELIPITIYA D et al.] D. Welipitiya, C.N. Borca, C. Waldfried, C. Hutchings, L. Sage, C.M. Woodbridge, P.A. Dowben, *The adsorption of nickelocène*, Surface Science 393 (**1997**) 34-46

[WERNER H. et al.] H. Werner, Angew. Chem. Int. Ed., 51 (**2012**) 6052 – 6058

[WILKINSON G.] G. Wilkinson, J. Am. Chem. Soc., 74 (**1952**) 6148 – 6149.

[WILLIAMS D. et al.] David B. Williams , C. Barry Carter, *The Transmission Electron Microscope,* Transmission Electron Microscopy; pp 3-22

[WOAN K. et al.] Karran Woan, Georgios Pyrgiotakis, Wolfgang Sigmund, *Photocatalytic Carbon-Nanotube–TiO2 Composites*, Advanced Materials, vol. 21 (**2009**) 2233–2239

[WON D.J. et al.] 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*, Applied Physics Materials Science & Processing, 73(**2001**) 595–600

[WOO J.A. et al.] Woo-Jin An, David D. Jiang, James R. Matthews, Nicholas F. Borrelli and Pratim Biswas; *Thermal conduction effects impacting morphology during synthesis of columnar nanostructured TiO_2 thin films;* J. Mater. Chem., 21 (**2011**) 7913

[WRIGHT P.J. et al.] P.J.Wright, M. J.Crosbie, P.A.Lane, D.J. Williams, A.C. Jones, T.J. Leedham, H.O. Davies, *Metal organic chemical vapor deposition (MOCVD) of oxides and ferroelectric materials,* Journal of Material Science: Materials in Electronics, 13 (**2002**) 671 – 678

X

[XIA B. et al.] Xia, B., Huang, H., and Xie, Y., *Heat Treatment on TiO_2 Nanoparticles Prepared by Vapor-Phase Hydrolysis*, Materials Sci. & Eng. B57 (**1999**) 150–154

[XU R. et al.] Ren Xu, *The Challenge of Precursor Compounds in the MOCVD of Oxides,* JOM, Vol. 49, No. 10 (**1997**)

Y

[YOUNG W.S. et al.] Wen-Shiue Young, Wei-Fan Kuan, Epps Thomas H. ; *Block Copolymer Electrolytes for Rechargeable Lithium Batteries* ; JOURNAL OF POLYMER SCIENCE, PART B: POLYMER PHYSICS **2014**, 52, 1–16

[YUAN Y. et al.] Yuehua Yuan and T. Randall Lee, G. Bracco, B. Holst; *Contact Angle and Wetting Properties*, Surface Science Techniques, Springer Series in Surface Sciences 51, Springer-Verlag Berlin Heidelberg **2013**

Z

[ZALLEN R. et al.] R. Zallen, M.P. Moret ; T*he optical absorption edge of brookite TiO_2, Solid State Communications* 137 (**2006**) 154–157

[ZHANG R.Q. et al.] Rui-Qin Zhang, Yeshayahu Lifshitz,Shuit-Tong Lee, *Oxide-Assisted Growth of Semiconducting Nanowires*, Advanced Materials 15 (**2003**) 635–640

[ZHANG X.] Zhang, X.; Cao, A.; Wei, B.; Li, Y.; Wei, J.; Xu, C.; Wu, D. *Rapid growth of well-aligned carbon nanotube arrays*. Chem. Phys. Lett. 362 (**2002**) 285–290.

[ZANGHELINI F.et al.] Fernando Zanghelinia, Isaac A.M. Fríasa, Moacyr J.B.M. Rêgoa, Maira G.R. Pittaa, Marco Sacillotib, Maria D.L. Oliveirac, Cesar A.S. Andrade; *Biosensing breast cancer cells based on a three-dimensional TiO_2 nanomembrane transducer;* Biosensors and Bioelectronics 92 (**2017**) 313–320

[ŻENKIEWICZ M.] M. Żenkiewicz, *Methods for the calculation of surface free energy of solids*, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering Volume 24 Issue 1, **2007**

Liens internet:

[WEB1] https://www.drugbank.ca/drugs/DB09536
[WEB2] http://www.societechimiquedefrance.fr/extras/Donnees/mine/tio2/textio2.htm
[WEB3] https://www.ossila.com/pages/spin-coating
[WEB4] http://www.dip-coater.com/english/about_dip_coating.html
[WEB5] https://www.jeol.co.jp/en/applications/pdf/sm/sem_atoz_all.pdf
[WEB6] http://www.gatan.com/techniques/eels
[WEB7] https://xpssimplified.com/elements/cobalt.php
[WEB8] http://techdb.podzone.net/xpsstate-e/index.cgi?element=Co
[WEB9] https://fr.wikipedia.org/wiki/Conductivité_thermique

ANNEXES

Annexe A.1 : Tableau des échantillons présentés dans ce manuscrit.

Nom échantillon	Substrat	Débit TIP [l/min]	Débit FeCp2 [l/min]	Débit NiCp2 [l/min]	Catalyseur	Température [°C]	Temps [min]
FF14-04	Film Co/verre 13/03/14	0.6	0.6	0	FeCp2	550°C	20 min
FF14-05	Si nettoye	0.6	0.6	0	sans	550°C	120 min
FF14-08Co-SiO2	FilmCo/SiO2/verre 24/10/12	0.6	0.6	0	FeCp2	550°C	20 min
FF14-08Co	Film Co/verre 13/03/14	0.6	0.6	0	FeCp2	550°C	20 min
FF14-14	FilmCo/verre debut oct 2012	0.6	0.6	0	FeCp2	550°C	40 min
FF14-18	film Co/MICA 25/03/14	0.6	0.6	0	FeCp2	550°C	20 min
FF14-19	filmCo/ITO 25/03/14	0.6	0.6	0	FeCp2	550°C	20 min
FF14-28plotsCo	Plots Co Denis 25/03/14	0.6	0.6	0	FeCp2	550°C	20 min
FF14-30	Si nettoye	0.6	0.6	0	sans	550°C	20 min
FF14-34	Si nettoye	0.6	0.6	0	sans	550°C	40 min
FF14-35	Si nettoye	0.6	0.6	0	sans	550°C	5 min
FF14-38	filmCo/FF14-14	0.6	0.6	0	FeCp2	550°C	20 min
FF14-40	filmCo/verre	0.6	0.6	0	FeCp2	550°C	9 min
FF14-41	filmCo/verre	0.6	0.6	0	FeCp2	550°C	6 min

FF14-42	filmCo/verre	0.6	0.6	0	FeCp2	550°C	3 min
FF15-10	filmCo/verre 2015	0.6	0.6	0	FeCp2	550°C	60 min
FF15-23	Si (100)	0.6	0.6	0	FeCp2	550°C	60 min
FF15-27	Si (111)	0.6	0.6	0	FeCp2	550°C	60 min
FF15-39Si	Si (100)	0.6	0.6	0	FeCp2	550°C	20 min
FF15-40Co	filmCo/verre	0.6	0.6	0	FeCp2	550°C	20 min
FF15-40Si	Si (100)	0.6	0.6	0	FeCp2	550°C	20 min
FF15-43a	Si (100)	0.6	0.6	0	FeCp2	550°C	20 min
FF15-43b	Si (100)	0.6	0.6	0	FeCp2	550°C	20 min
FF15-44Co5	filmCo5/verre	0.6	0.6	0	FeCp2	550°C	20 min
FF15-44Co2.5	filmCo2.5/verre	0.6	0.6	0	FeCp2	550°C	20 min
FF15-44verre	verre	0.6	0.6	0	FeCp2	550°C	20 min
FF15-47	Si (100)	0.6	0.6	0	FeCp2	550°C	60 min
FF15-48	Si (100)	0.6	0.6	0	FeCp2	550°C	40 min
FF15-49	Si (100)	0.6	0.6	0	FeCp2	550°C	20 min
FF15-52	Si (100)	0.6	0.6	0	FeCp2	550°C	40 min
FF15-53	Si (100)	0.6	0.6	0	FeCp2	550°C	40 min
FF15-54	Si (100)	0.6	0.6	0	FeCp2	380°C	40 min
FF15-55	Si (100)	0.6	0.6	0	FeCp2	380°C	40 min
FF15-58	Si (100)	0.6	0.6	0	sans	550°C	20 min
FF15-59	Si (100) gravé	0.6	0.6	0	sans	550°C	40 min
FF15-64	Si (100)	0.6	0.6	0	FeCp2	550°C	40 min
FF15-65	Si (100)	0.6	0.6	0	FeCp2	550°C	20 min
FF15-68	Si20°C-Si(100)	0.6	0.6	0	FeCp2	550°C	20 min
FF15-71	Si425°C-verre	0.6	0.6	0	sans	550°C	30 min
FF15-73	Si(100)	0.6	0.6	0	sans	750°C	60 min
FF15-74	Si(100)	0.6	0.6	0	sans	550°C	20 min
FF15-80	or/verre	0.6	0.6	0	FeCp2	550°C	20 min
FF15-81	Si (100)	0.6	0.6	0	FeCp2	550°C	60 min
FF15-87	Si(100)	0.6	0.6	0	FeCp2	550°C	40 min
FF15-88	Si(100)	0.6	0.6	0	FeCp2	550°C	40 min
FF15-89	Si(100)	0.6	0.6	0	FeCp2	450°C	20min
FF15-90	Si(100)	0.6	0.6	0	FeCp2	400°C	20min

FF15-93a	Si(100)	0.6	0.6	0	FeCp2	550°C	40 min
FF15-93b	Si(100)	0.6	0.6	0	FeCp2	550°C	40 min
FF15-95	Si(100)	0.6	0.6	0	FeCp2	550°C	40 min
FF15-96	Si(100)	0.6	0.6	0	FeCp2	550°C	40 min
FF15-97	Si(100)	0.6	0.6	0	FeCp2	550°C	40 min
FF15-98	Si(100)	0.6	0.6	0	FeCp2	550°C	40 min
FF15-99	Si(100)	0.6	0.6	0	FeCp2	550°C	40 min
FF16-33	Si(100)	0.6	0.6	0	FeCp2	550°C	20min
FF16-34	Si(100)oxydé	0.6	0.6	0	FeCp2	550°C	20min
FF16-58	NPs fer récuit/verre	0.6	0.6	0	FeCp2	550°C	20 min
FF16-59	Nps fer pas récuit/verre	0.6	0.6	0	FeCp2	550°C	20 min
FF16-63	NPs Ni/Si	0.6	0.6	0	FeCp2	550°C	20 min
FF16-64	NPs Ni/verre	0.6	0.6	0	FeCp2	550°C	20 min
FF16-65	Ti/verre	0.6	0.6	0	FeCp2	550°C	20 min
FF16-68	Si	0.6	0.6	0	FeCp2	550°C	80 min
FF16-78	Si	0.6	0.6	0	FeCp2	550°C	20min
FF16-80	Si	0.6	0	0.6	NiCp2	550°C	40min
FF16-81	Si	0.6	0.6	0.6	FeCp2+ NiCp2	550°C	40min
FF16-83	Si	0.6	0	0.6	NiCp2	550°C	20min
FF16-86	Si	0.6	0	0.6	NiCp2	350°C	20min
FF16-87	Si	0.6	0	0.6	NiCp2	300°C	20min
FF16-88	Si	0.6	0.6	0.6	FeCp2+ NiCp2	550°C	40min
FF16-90	Si	0.6	0.6	0	FeCp2	550°C	40min
FF16-101	Copasrecuit/verre	0.6	0	0.6	NiCp2	550°C	20min
FF16-107	Si	0.6	0	0.6	NiCp2	400°C	20min
FF17-01	Co/verre	0	0	0		450°C	60min
FF17-08	FF15-43b	0.6	0	0.6	NiCp2	550°C	20min
FF17-15	Si	0.6	0.6	0	FeCp2	550°C	140 min
FF17-16	Si	0.6	0.6	0	FeCp2	550°C	20+60min
FF17-23	filmCo/Si	0.6	0.6	0	FeCp2	550°C	20min

FF17-27pr/r	Agpr/r /verre	0.6	0.6	0	FeCp2	550°C	20min
FF17-41	plotsCo/Si	0.6	0.6	0	FeCp2	550°C	20min
FF17-42	verre	0.6	0.6	0	FeCp2	550°C	20min
FF17-43	plotsCo/Si	0.6	0.6	0	FeCp2	550°C	40min
FF17-47	filmCoep recuit juste sous air/verre	0.6	0.6	0	FeCp2	550°C	20min
FF17-48	Si	0.6	0.6	0	FeCp2	550°C	20min

Tableau A.1.1 *: Echantillons étudiées dans ce manuscrit*.

Annexe A.2 : Propriétés des métallocènes et métaux

	Ferrocène	Nickelocène
Formule chimique	$C_{10}H_{10}Fe$	$C_{10}H_{10}Ni$
Masse molaire	186.04 g/mol	188.88 g/mol
Densité	1.107 g/cm^3 (0 °C), 1.490 g/cm^3 (20 °C)	1.47 g/cm^3
Température de fusion	172.5 °C (342.5 °F; 445.6 K)	171 to 173 °C (340 to 343 °F; 444 to 446 K)
Température d'ébullition	249 °C (480 °F; 522 K)	
Solubilité dans l'eau	Pas soluble dans l'eau, Soluble dans des solvants organiques	Pas soluble dans l'eau

Annexes A.2.1 *Propriétés chimiques des métallocènes*.

Matériau	Température Curie (K) ; (°C)	Température Fusion (K) ; (°C)
Fer	1043 ; 770	1811 ; 1538
Cobalt	1400 ; 1115	1768 ; 1499
Nickel	627 ; 354	1728 ; 1455

Annexes A.2.2 *Caractéristiques thermiques de métaux ferromagnétiques*.

Matériaux	μ_{max}	Tc (K)	ρ ($10^{-8}\Omega$m)	B_S (T)	H_C (Am^{-1})
Fer	180 000	1 043	10	2,15	144
Cobalt	250	1 404	6,24	1,79	1 600
Nickel	1 000	631	6,84	0,675	800

Annexes A.2.3 *Caractéristiques magnétiques des matériaux ferromagnétiques*.

ANNEXE A.3 : Evolution des technologies des cellules solaires

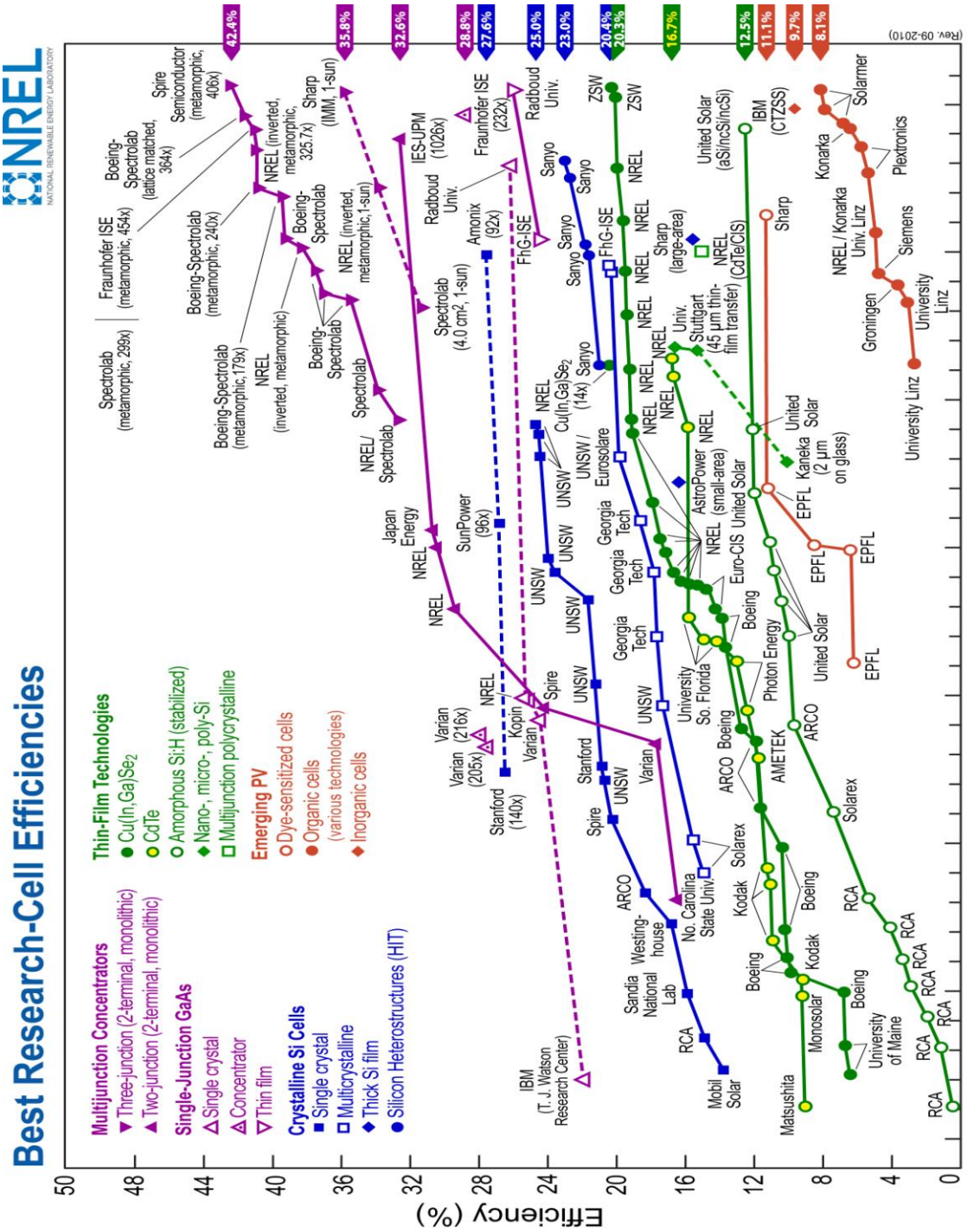


Figure A.3.1 : *Evolution des technologies des cellules solaires*

Figure provenant de : Données compilées par Lawrence Kazmerski, National Renewable Energy Laboratory (NREL) (2010) ; https://commons.wikimedia.org/wiki/File:PVeff(rev100921).jpg

ANNEXE A.4 : Les batteries ion-Li

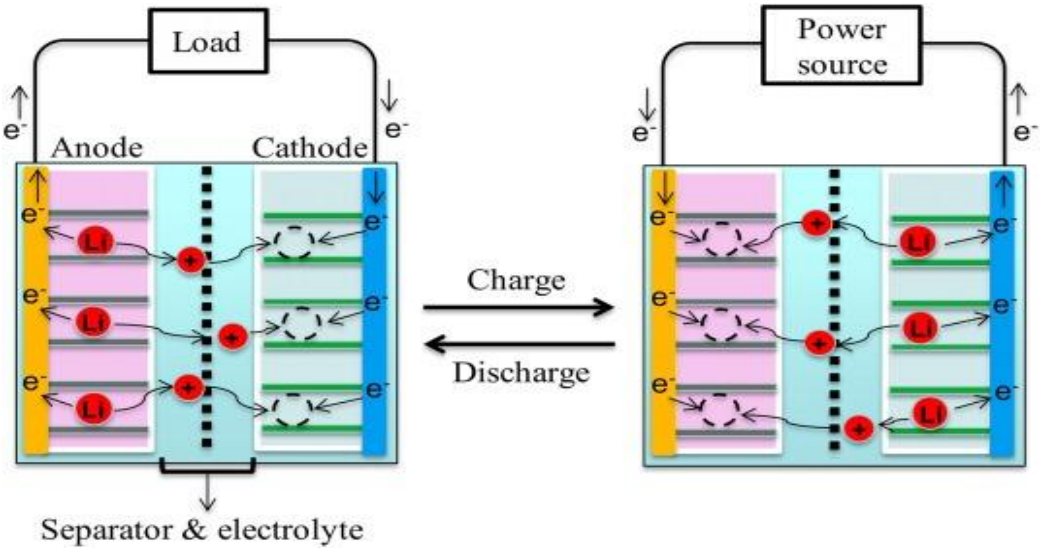


Figure A.4.1 : *principe de fonctionnement d'une batteries ion-Li*

Figure provenant de [YOUNG W.S. et al.]

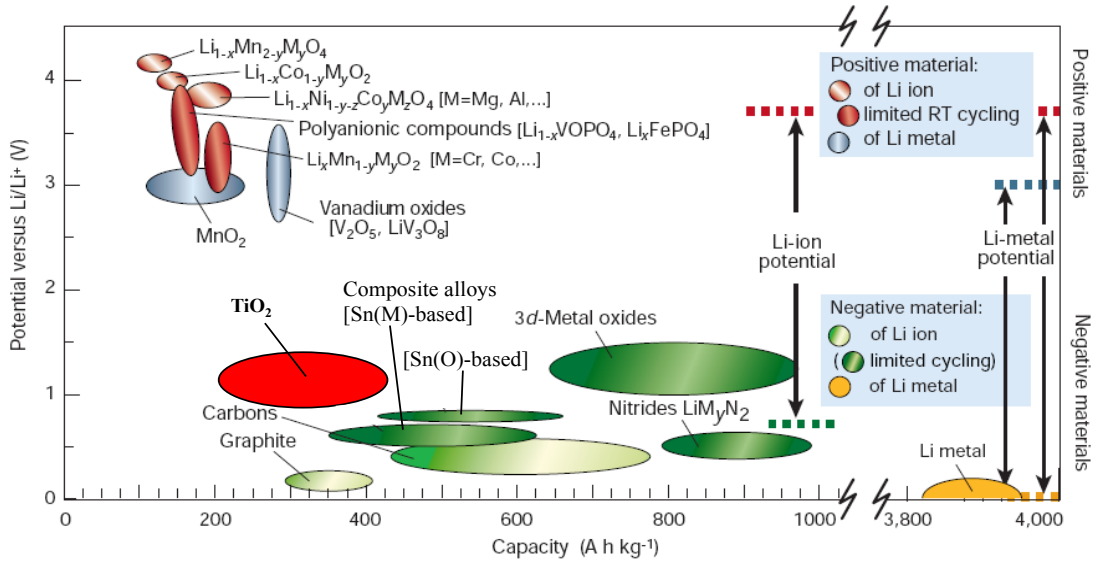
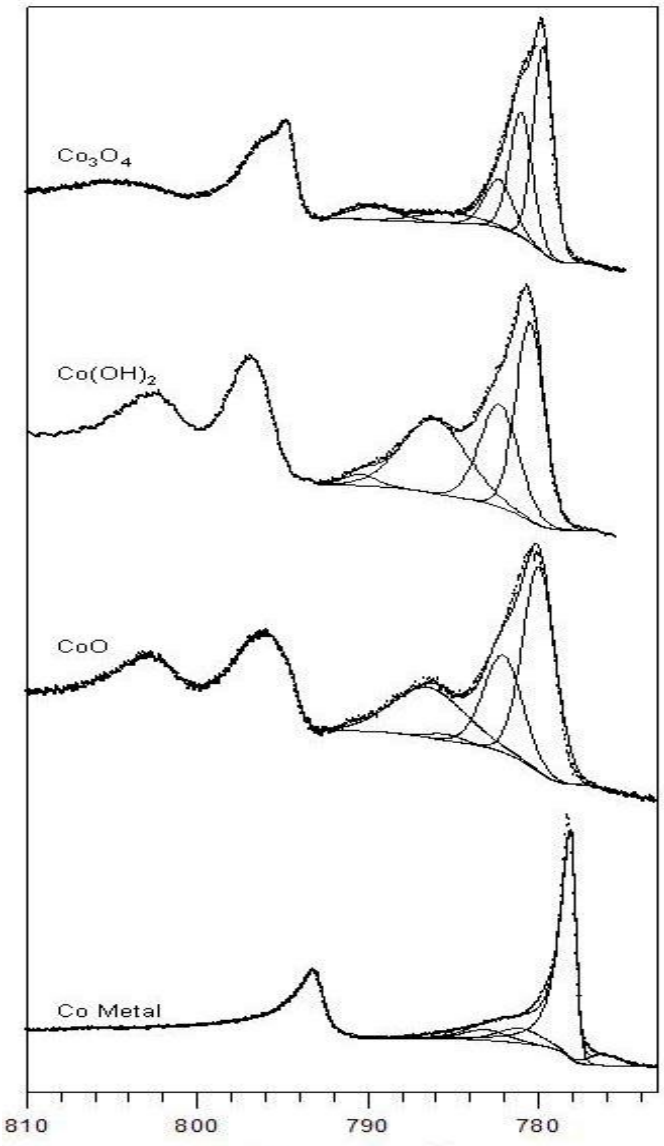


Figure A.4.2 : *Matériaux pour électrodes de batteries ion-Li*

D'après une figure de [TARASCON J.M. et al.]

ANNEXE A.5 : Traitement XPS



Compound	Peak 1 (eV)	%	Peak 1 FWHM, 10 eV Pass Energy	Peak 1 FWHM, 20 eV Pass Energy	Peak 2 (eV)	Δ Peak2 - Peak1 (eV) a)	%	Peak 2 FWHM, 10 eV Pass Energy	Peak 2 FWHM, 20 eV Pass Energy	Peak 3 (eV)	Δ Peak3 - Peak2 (eV)	%	Peak 3 FWHM, 10 eV Pass Energy	Peak 3 FWHM, 20 eV Pass Energy	Peak 4 (eV)	Δ Peak4 - Peak3 (eV)	%	Peak 4 FWHM, 10 eV Pass Energy	Peak 4 FWHM, 20 eV Pass Energy	Peak 5 (eV)	Δ Peak5 - Peak4 (eV)	%	Peak 5 FWHM, 10 eV Pass Energy	Peak 5 FWHM, 20 eV Pass Energy	
Co(0)	778.1	81.0	0.70	0.75	781.1	3.00	11.0	3.00	3.00	783.1	2.00	8.0	3.00	3.00											b)
CoO	780.0	46.6	2.23	2.24	782.1	2.10	25.7	2.59	2.66	785.5	3.40	1.6	2.42	2.29	786.5	1.00	26	5.28	4.98						
Co(OH)2	780.4	38.1	2.01	2.04	782.2	1.80	26.6	2.60	2.55	786.0	3.79	33.0	4.47	4.47	790.4	4.40	2.4	2.33	2.33						
CoOOH	780.1	61.4		1.48	781.4	1.32	24.5		1.48	783.1	1.68	5.2		1.48	790.1	7.07	8.9		3.30						c)
Co3O4	779.6	40.5	1.38	1.39	780.9	1.30	29.1	1.55	1.62	782.2	1.30	15.2	1.94	2.18	785.2	3.00	8.1	4.28	4.44	789.5	4.30	7.2	3.15	3.29	

a) Binding energies are significant to 0.1eV but an additional figure is added because energy splittings are much more accurate than the absolute binding energies.
b) Asymmetric peakshape (Peak 1) and FWHM defined by standard cobalt metal sample LA(1.2,5,5), LMM B Auger peak seen at 766.2 eV, 2.2 eV FWHM

Figure provenant de [BIESINGER M.C. et al.].

GLOSSAIRE

AACVD	Aerosol Assisted Chemical Vapor Deposition
ALD	Atomic Layer Deposition
APCVD	Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition
BC	Bande de conduction
BV	Bande de valence
CM	Couche Mince
CNT	Carbon NanoTube
COHN	COaxial Hetero Nanostructures
CVD	Chemical Vapor Depostion
DLICVD	Direct Liquid Injection Chemical Vapor Deposition
DRX	X- Ray Diffraction
EBL	Electron Beam Litographie
EDX	Energy Dispersive X-ray spectroscopy
EELS	Electron Energy Loss Spectroscopy
LPCVD	Low Pressure Chemical Vapor Deposition
MEB	Microscope Electronique à Balayage
MET	Microscope Electronique à Transmission
MFM	Magnetic Force Microscope
MOCVD	Metal Organic Chemical Vapor Deposition
NS	NanoStructure
OAG	Oxyde Assisted Growth
PECVD	Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition
PVD	Physical Vapor Depostion
RIE	Reactive Ion Etching
RPCVD	Remote Plasma Chemical Vapor Deposition
STEM	Scanning Transmission Electron Microscopy
UHVCVD	Ultra High Vacuum Chemical Vapor Deposition
VLS	Vapor Liquid Solid
VSS	Vapor Solid Solid
XPS	X- ray Photoelectron Spectroscopy

LISTE DES FIGURES

Figure 1. *Feuilles (FF14-38), buissons (FF14-19), tiges (FF15-39Si), forêts (FF15-64), creusets (FF08-11) et coraux (FF15-10) de TiO_2 obtenues dans l'équipe Nanoform par MOCVD*
Figure I-1. *Structure de phases de TiO_2 : **a :** Rutile ; **b :** Anatase ; **c :** Brookite [MOELLMANN J.]*
Figure I-2. *DRX de couches minces de TiO_2 déposées in-situ à : a)250, b)300, c)350, d)400, e)450, f) 500, g) 550°C pour 20 min. [BYUN C.]*
Figure I-3. *Pourcentage de la phase rutile en fonction de la température ●couches minces déposé in-situ, ■ poudres dérivées de TIP, ▲ couches minces recuites après le dépôt [BYUN C. et al.]*
Figure I-4. *Exemple de CNT couvert par des nanoparticules de TiO_2 [SINGH I.]*

Figure II-1. *Classification des procédés par voie physique.*
Figure II-2. *Mécanisme de dépôt par évaporation par faisceau d'électrons.*
Figure II-3. *Principe fonctionnement de la pulvérisation cathodique. [WEB2]*
Figure II-4. *Le procès de la lithographie par faisceau d'électrons des plots de cobalt.*
Figure II-5. *Schéma fonctionnement RIE*
Figure II-6. *Classification des procédés par voie chimique.*
Figure II-7. *Schéma du procédé de Spin Coating. **1 :** Une goutte de solution est déposée sur le substrat en rotation ; **2 :** Le substrat tourne à grande vitesse et le trop-plein est évacué ; **3 :** Une couche va se former ; **4 :** En tournant la couche va devenir plus mince ; **5 :** Le solvant va s'évaporer durant la rotation [CHAUMONT D.]*
Figure II-8. *Schéma du procédé de Dip Coating. **1** : Le substrat sera immergé dans la solution du matériau à déposer ; **2 :** Il faut attendre jusqu'à la solution arrête à bouger ; **3 :** Le substrat sera sorti de la solution ; **4 :** La couche mince est déposée [WEB3]*
Figure II-9. *Schéma de la méthode de dépôt Doctor Blade.*
Figure II-10. *Principe du dépôt par MOCVD.*

Figure III-1. *Représentation des différentes méthodes de croissance [GILMER G H.et al.].*
Figure III-2. *Nucléation et croissance des couches minces [HAFDALLAH A.].*
Figure III-3. *Evolution de la densité des nuclei dans le temps [VENABLES J.A.et al.].*
Figure III-4. *Evolution de la saturation des espèces à déposer en fonction du temps [JEHN A. et al.].*
Figure III-5. *Tous les types d'énergies d'atomes retrouvables pendant une croissance : **a** : atomes isolés (E_a) ; **b** : atome ajouté dans le coin de site (E_a+3 E_2) ; **c** : atome ajouté sur couche ($E`_a$ = 3 $E_2$) ; **d** : atome ajouté dans le coin, sur couche ($E`_a$+ 3 E_2= 6 E_2) ; **e** : atome diffusé (E_a – E_d) ; **f :** cluster (2D) bidimensionnelle (4 E_a + 5 E_Z) ; **g** : cluster (3D) (3 E_a+ 6 E_2)[JEHN H et al.].*
Figure III-6. *Schéma de l'effet d'ombrage et de réémission des atomes. Les particules sont attrapées plutôt par les bosses à cause d'effet d'ombrage. [KARABACAK et al.].*
Figure III-7. *Croissance simulée pour Al déposé à 1000 µm/min à une température de 300K sur un substrat plan [KARABACAK T. et al.].*
Figure III-8 *Modèle de croissance de couches cristallines de TiO_2 d'après Kolmogorov obtenu par PECVD [GAZAL Y.].*

Figure III-9 *Images MEB (vue de surface) : Croissance colonnes TiO_2 cristallines en fonction de l'épaisseur de la couche :* ***a*** *: épaisseur = 150 nm ;* ***b*** *: épaisseur = 420 nm ;* ***c :*** *épaisseur = 660 nm ;* ***d*** *: épaisseur = 2 µm. Travaux [BORRAS A. et al.].*
Figure III-10. *Modèle de croissance des structures de TiO_2 dans le régime de particules de vapeur mixtes de type :* ***haut*** *: colonnaire ;* ***milieu :*** *arbre branché ;* ***bas :*** *granulaire ; d'après [WOO J.A. et al.].*
Figure III-11. *Dépendance taux de croissance de la température de substrat [KANG et al.].*

Figure IV-1. *Les différentes étapes de croissance de nanofils par VLS (de gauche à droite) La particule d'or est déposée sur le substrat ; La particule va former un alliage à des températures élevées ; Quand la particule est sursaturée avec du précurseur, la croissance du nanofil va commencer ; Avec plus de précurseur, le nanofils va continuer à croitre. [WANG J. et al.].*
Figure IV-2. *Les étapes de la croissance de nanofils par VSS (de la gauche à droite) :* ***a :*** *Distribution des précurseurs ;* ***b :*** *Décomposition de ce précurseur ;* ***c :*** *Les atomes sont livrés vers l'interface catalyseur/nanofil par diffusion de surface ;* ***d :*** *Les atomes de précurseur et du catalyseur sont incorporés dans le nanofil produisant une croissance anisotropique. [DALLUHN F. et al.].*
Figure IV-3*. Structure de ferrocène et nickelocène*
Figure IV-4. *Schéma inducteur [WANSER et al.]*
Figure IV-5 *Cycle d'hystérésis des ferromagnétiques* ***gauche*** *: durs ;* ***droite :*** *doux [LEPRINCE-RINGUET F.].*

Figure V-1. *Schéma du microscope électronique à balayage [LAZAR A.M. et al.].*
Figure V-2. *JEOL 6400F SEM. [LAZAR AM. et al.].*
Figure V-3. gauche *: Le principe de Bragg avec le déphasage qui apparaît ;* ***droite :*** *un diffractogramme I=f(Teta) de TiO_2 Rutile et Anatase.*
Figure V-4. gauche *: Les photoélectrons sont émis avec des énergies cinétiques différentes ;* ***droite*** *: Pics principale et fond continu d'un spectre XPS.*
Figure V-5. gauche *DIGIDROP Goniomètre ;* ***droite*** *: Image prise par logiciel Capture OEM : goutte d'eau sur FF15-44.*

Figure VI-1*. Schéma de l'installation MOCVD-Nanoform.*
Figure VI-2. *Bilan de la décomposition thermique du TIP sous atmosphère d'argon reconstruit d'après les résultats donnés par Bhakta R. K. [KONDO M.C.E.]*
Figure VI-3*. Bilan de la décomposition thermique du ferrocène en phase gazeuse reconstruit d'après les auteurs indiqués [KONDO M.C.E.]*
Figure VI-4. *Analyse thermogravimétrique de la poudre de ferrocène sous atmosphère d'azote*
Figure VI-5. *L'évolution de la pression de vapeur en fonction de la température du bain-marie [FABREGUETTE F.].*
Figure VI-6. gauche *: Source de précurseur TIP ;* ***centre*** *: nickelocène et* ***droite*** *: ferrocène.*
Figure VI-7. *Débitmètres massiques de TIP, ferrocène et azote.*
Figure VI-8. *Générateur HF Célès et le réacteur entouré par les spires en cuivre de la bobine du chauffage par induction.*

Figure VII-1. *. Couche Mince de TiO_2 observée par MEB :* ***gauche*** *: vue de dessus ;* ***droite*** *: vue de la tranche. (Echantillon FF12-61Si : 550°C, 20 min, sans catalyseur moléculaire, Si).*

Figure VII-2. *Schéma colonne lisse de TiO_2 obtenue par décomposition du précurseur TIP en réacteur MOCVD.*
Figure VII-3*. Résultat DRX TiO_2 déposé pour 5 min, 550°C (FF14-35).*
Figure VII-4*. Résultat DRX TiO_2 déposé:* ***bleu*** *: à 400°C (FF15-18);* ***noir*** *: à 550°C (FF15-15) et* ***rouge*** *: à 750°C (FF15-16).*
Figure VII-5. haut : *Model orientation préférentielle Harmonique Sphérique ;* ***bas :*** *Model orientation préférentielle March Dollase (FF15-16).*
Figure VII-6 : *Dépôt de TiO_2 sur Si à 650°C, pendant 60min avec TIP (FF06-01).*
Figure VII-7*. g****auche*** *: Images MET d'une colonne de TiO_2 ;* ***droite*** *: les clichés de diffraction correspondant aux zones cerclées (FF15-15).*
Figure VII-8. *g****auche*** *: Images MET d'une colonne de TiO_2 ;* ***droite*** *: le cliché de diffraction électronique haute résolution correspondant (FF15-15).*
Figure VII-9. *La fiche ICCD de TiO_2 anatase.*
Figure VII-10*. g****auche*** *: Cliché diffraction simulée ;* ***droite*** *: Cliché diffraction expérimental (FF15-15).*
Figure VII-11 *Images TEM de colonnes TiO_2 déposées à 550°C en :* ***gauche*** *: Champ clair ;* ***droite*** *: Champ sombre (FF15-15).*
Figure VII-12*. Images TEM de colonnes TiO_2 déposées à 750°C en :* ***gauche*** *: Champ clair ;* ***droite*** *: Champ sombre (FF15-16).*
Figure VII-13. *Images MEB : Vue sur la tranche des colonnes de TiO_2 déposés sur* ***gauche*** *: ITO/verre (FF11-66) ;* ***droite*** *: cuivre (FF11-18).*
Figure VII-14. *Images MEB de la tranche des couches mince de TiO_2 obtenues pour des temps de dépôt de 5min (FF15-81), 20min (FF14-30), 40 min (FF14-34) et 120 min (FF14-05).*
Figure VII-15. haut : *Dimensions (hauteur et diamètre) des colonnes en fonction du temps du dépôt (t=5min, 20min 30min, 40min, 60min, 120min ; (cf. Tableau VII-3) à 550°C ;* ***bas :*** *L'évolution du taux de croissance des colonnes en fonction du temps du dépôt (t=5min, 20min 30min, 40min, 60min, 120min ; (cf. Tableau VII-3) à 550°C.*
Figure VII-16*. Images MEB dépôt TiO_2 à : 200°C (FF11-46), 250°C (FF11-47), 300°C (FF11-48), 450°C (FF11-49).*
Figure VII-17. *Images MEB : Colonnes de TiO_2 déposé sans catalyseurs moléculaire à 400°C (FF15-18), à 550°C (FF15-15) et à 750°C (FF15-16) :(gauche) vue de dessus et (droite) vue sur la tranche.*
Figure VII-18. *L'influence de la température sur les structures colonnaires de TiO_2.*
Figure VII-19*. Couche Mince de TiO_2 observée par MEB. Echantillon FF15-40Si/FF16-68 (550°C, 20 min/100 min, ferrocène).*
Figure VII-20*. Dépôt de TiO_2 à 550°C, 100 min, avec $FeCp_2$ (FF16-68).*
Figure VII-21. *Diffractogramme d'échantillon FF17-48 déposé à 550°C, 20min avec TIP et $FeCp_2$*
Figure VII-22. *Schéma :* ***gauche*** *: colonnes en épis de TiO_2 ;* ***droite*** *: schéma utilisé pour la suite.*
Figure VII-23. *Graphique d'évolution dimension couche de colonnes en épis de TiO_2 en présence de ferrocène*
Figure VII-24. *Dépôt de TiO_2 à 550°C pendant 20 min avec TIP et ferrocène (FF17-42).*
Figure VII-25 : *Images MEB : Couche de TiO_2 déposé sur des plots de Co de diamètre initiale de* ***haut-gauche*** *: 100 nm ;* ***haut-droite*** *: 200 nm ;* ***bas*** *: 500 nm (FF14-28).*

Figure VII-26: *Images MEB : Structures de TiO_2 déposé à 550°C pendant 20 min avec TIP et ferrocène sur des plots de Co de différentes formes :* ***A*** *: Anneaux (FF15-45) ;* ***B*** *: Grands triangles (FF10-54) ;* ***C*** *: Bâtonnets (FF10-54);* ***D*** *: Lignes (FF10-54) ;* ***E*** *: Petits triangles (FF15-45) ;* ***F*** *: Base de cône avec des bords haut (FF08-11).*
Figure VII-27 *: Images MEB : Structures de TiO_2 déposées à 550°C pendant 20 min avec TIP et ferrocène sur des lignes de cobalt (FF15-66Co).*
Figure VII-28 : *Images MEB : Couche de TiO_2 déposé à 550°C avec TIP et ferrocène sur des plots de Co* ***gauche*** *: pendant 20 min (FF17-41) ;* ***droite*** *: pendant 40 min (FF17-43).*
Figure VII-29 : *Images MEB : TiO_2 déposé à 550°C pendant 20 avec TIP et ferrocène sur des plots de cobalt/silicium à des distances différentes entre les plots* ***gauche*** *: 500 nm ;* ***droite*** *: 1 µm (FF17-41).*
Figure VII-30. *Images MEB : TiO_2 déposé à 550°C pendant 40 avec TIP et ferrocène sur des plots de cobalt/silicium à des distances différentes entre les plots FF17-43.*

Figure VII-31 : *Schéma dépôt de TiO_2 sur plots de Co à distances différentes*
Figure VII-32. *Image MEB :* ***gauche*** *: Distribution uniforme des Fe@TiO_2 COHN sur substrat ;* ***droite*** *: Fe@TiO_2 COHN déposé à 550°C, 20min avec TIP et $FeCp_2$ (FF15-40Si).*
Figure VII-33. *Image STEM HAADF de Fe@TiO_2 COHN et cartographie chimique de Fe@TiO_2 COHN (Fe-K_a, O-K_a et Ti-K_a) (FF15-39Si).*
Figure VII-34. *Cartographie chimique de Fe@ TiO_2 COHN : Ti et Fe (FF15-39Si).*
Figure VII-35. *Analyse cristallographique:* ***gauche*** *: cristallites analyses ;* ***droite*** *: les clichés de diffraction expérimentaux de TiO_2 anatase, rutile et brookite (FF15-39Si).*
Figure VII-36. *Analyse cristallographique:* ***gauche*** *: cristallite analysé ;* ***droite*** *: le cliché de diffraction expérimental de la ferrite (FF15-39Si).*
Figure VII-37. *Analyse EELS :* ***gauche*** *: la zone analysée ;* ***droite :*** *le spectre EELS (FF15-39Si).*
Figure VII-38. *Comparaison entre le spectre expérimental EELS et les spectres trouvés dans la littérature de fer (Fe) [FELDHOFF A.], goethite (FeOOH) [GLOTER A.], magnétite (Fe_3O_4) [GLOTER A.], hématite (Fe_2O_3) [GLOTER A.], hématite (Fe_2O_3) (III) [PAN Y.].*
Figure VII-39. *Images MEB : FF16-78 (550°C, 20 min, TIP et $FeCp_2$) gravé par RIE. Le cœur de fer peut être observé.*
Figure VII-40. *Schéma Fe@TiO_2 COHN (Coaxial Hetero Nanostructure)*
Figure VII-41. *Images MEB : Couche de colonnes en épis de TiO_2 et Fe@TiO_2 COHN déposés sur wafer de silicium, T=550°C, t = 100 min (FF15-73).*
Figure VII-42. *Image STEM HAADF de Fe@TiO_2 COHN et cartographie chimique de Fe@TiO_2 COHN déposé à 100 min (Fe-K_a, O-K_a et Ti-K_a) (FF15-73).*
Figure VII-43. *Images MEB:* ***haut*** *: Distribution des Fe@TiO_2 COHN sur la surface du substrat;* ***bas*** *: évolution de la taille des Fe@TiO_2 COHN en fonction du temps (échantillons présentés dans Tableau VII-9).*
Figure VII-44. *Evolution de hauteur et diamètre de têtes de Fe@TiO_2 COHN en fonction du temps (échantillons présentés dans le Tableau VII-9).*
Figure VII-45. *Evolution de $ln([TiO_2]_{COHN}) = f(t)$ et droite $y = 19,3 + 0,044t$.*
Figure VII-46. *Images MEB: Evolution Fe@TiO_2 COHN en fonction de la température de dépôt :* ***haut*** *: vue globale;* ***bas*** *: vue sur tranche (échantillons présentés dans Tableau VII-8).*
Figure VII-47. *Evolution Fe@TiO_2 COHN en fonction de la température de dépôt (échantillons Tableau VII-10).*

Figure VII-48. *L'évolution de logarithme népérien de la quantité de TiO_2 déposé sur les $Fe@TiO_2$ COHN par μm^2 de surface de substrat et notée $[TiO_2]$ en fonction de 1/Température de dépôt.*
VII-49. *Images MEB TiO_2 déposé à 550°C, 60 min avec TIP et $FeCp_2$ sur* ***gauche*** *: Si<100> FF15-23;* ***droite*** *: Si<111> (FF15-27).*
Figure VII-50. *Images MEB : Dépôt de TiO_2 sur Si sans SiO_2 (t = 20 min; T = 550°C) (FF15-59).*
Figure VII-51. *Images MEB: Dépôts de TiO_2 sur* ***A*** *: verre SiO_2 (FF15-71) ;* ***B*** *: couche amorphe SiO_2/Si (FF16-35Si) ;* ***C*** *: ilots cristallins SiO_2/Si – wafer (FF15-40Si) ;* ***D :*** *couche cristalline SiO_2/Si (FF16-34) (t = 20 min; T = 550°C).*
Figure VII-52. *Images MEB :* ***gauche*** *: $Fe@TiO_2$ COHN déposés sur film Si/Si – (FF15-68) ;* ***droite*** *: structures déposées sur film C/Si (FF12-15).*
Figure VII-53. *Images MEB :* ***A*** *: TiO_2 déposé sur film Co/Si (FF17-23) ;* ***B :*** *film Ni/Si (FF16-63) ;* ***C*** *: film Fe/Si (FF16-59) ;* ***D*** *: film Au/Si (FF15-80).*
Figure VII-54. ***gauche*** *: Substrat de TiO_2 (F15-90 réalisé à 400°C) ;* ***droite*** *: dépôt de TiO_2 réalisé à 550°C pendant 20 min TIP et $FeCp_2$ sur ce substrat de TiO_2 (FF15-99).*
Figure VII-55. ***gauche*** *: Substrat de TiO_2 (F15- 89 réalisé à 450°C) ;* ***droite*** *: dépôt se TiO_2 réalisé à 550°C pendant 20 min TIP et $FeCp_2$ sur ce substrat de TiO_2 (FF15-98).*
Figure VII-56. *Couche de TiO_2 déposée à* ***haut-gauche*** *: 380°C pendant 40 min sur Si (FF15-54) ;* ***haut-droite*** *: déposée à 380°C pendant 20 min juste $FeCp_2$ et 20 min TIP et $FeCp_2$ (FF15-55) ;* ***bas*** *: déposée 20 min juste $FeCp_2$ à 380°C et 20 min TIP et $FeCp_2$ à 550°C (FF15-58).*
Figure VII-57. *Couche de TiO_2 déposée à 550°C pour 40 min en total sur Si :* ***gauche****: 20 min juste TIP et 20 min TIP + $FeCp_2$ (FF15-52) ;* ***droite****: 20 min $FeCp_2$ et 20 min TIP + $FeCp_2$ (FF15-53).*
Figure VII-58. *Couche de TiO_2 déposée* ***haut- gauche*** *: à 550°C, 20 min TIP seul puis 20 min $FeCp_2$ seul (FF15-62) ;* ***haut- droite*** *: 20 min TIP + $FeCp_2$ puis 20 min $FeCp_2$ seul (FF16-90) ;* ***bas-gauche*** *: 20 min TIP + $FeCp_2$ puis 60 min $FeCp_2$ seul (FF17-16) ;* ***bas-droite*** *: 140 min TIP + $FeCp_2$ (*FF17-15)*
Figure VII-59. *Images MEB : $Ni@TiO_2$ COHN déposés sur wafer de silicium à 550°C pendant 20 min :* ***gauche*** *: vue de dessus ;* ***droite*** *: vue de la tranche (FF16-82).*
Figure VII-60. *Image STEM HAADF et TEM: Structures composées d'un cœur et une peau (FF16-83).*
Figure VII-61. *Image STEM HAADF de $Ni@TiO_2$ COHN et cartographie chimique de $Ni@TiO_2$ COHN (Ni-K_a, O-K_a et Ti-K_a) (FF16-83).*
Figure VII-62. *Schéma $Ni@TiO_2$ Coaxial Hetero Nanostructure (COHN)*
Figure VII-63. *Images MEB : Couche de TiO_2 déposée sur Si avec $NiCp_2$ pendant 20 min à des températures :* ***A****: 300°C (FF16-87);* ***B*** *: 350°C (FF16-86);* ***C*** *: 400°C (FF16-107);* ***D*** *: 550°C (FF16-83).*
Figure VII-64. *Images MEB : Couche de TiO_2 déposée sur Si :* ***A*** *:TIP + $NiCp_2$ sur l'échantillon FF15-43b (FF17-08) ;* ***B****: TIP + $FeCp_2$ et après TIP + $NiCp_2$ (FF16-88);* ***C****: TIP + $NiCp_2$ et après TIP + $FeCp_2$ (FF16-81).*
Figure VII-65. *Images MEB : Feuilles de TiO_2 déposée sur film de nanoparticules de Co sur verre, à 550°C pendant 20 min :* ***gauche*** *: vue de dessus (FF14-04) ;* ***droite*** *: vue d'une feuille (FF15-40Co).*

Figure VII-66. : gauche *: Image MET en champ clair d'une feuille;* ***droite*** *: cliché de diffraction d'une feuille.*
Figure VII-67 *: Image MEB : Une feuille de TiO_2 où le film de carbone au milieu est visible (FF06-07)*
Figure VII-68. *Schéma d'une feuille avec une membrane de carbone comme support recouverte de chaque coté de cristaux de TiO_2 anatase et rutile.*
Figure VII-69. *Images MEB : Feuilles de TiO_2 déposées à 550°C pendant 3min (FF14-42), 9 min (FF14-40), 20 min (FF14-04) et 40 min (FF14-14) :* ***gauche*** *: vue de dessus ;* ***droite*** *: vue détaillée sur une feuille.*
Figure VII-70. *Evolution de la taille des feuilles en fonction du temps.*
Figure VII-71. *Evolution de la densité de feuilles en fonction du temps.*
Figure VII-72: *Evolution de $ln([TiO_2]_{feuilles}) = f(t)$ et droite $y = 15,8 + 0,15t$.*
Figure VII-73*. Images MEB : TiO_2 déposé sur film Co/ Silicium (FF17-23).*
Figure VII-74*. Images MEB : TiO_2 déposé sur film Co/ SiO_2/ Verre à vitre (FF14-08 $CoSiO_2$).*
Figure VII-75*. Images MEB: TiO_2 déposé sur film Co/ MICA (FF14-18).*
Figure VII-76. *Images MEB : TiO_2 déposé film Co/ ITO/Verre à vitre (FF14-19).*
Figure VII-77. *Images MEB :(gauche) premier dépôt de TiO_2 (FF14-14) ; (droite) le deuxième dépôt de TiO_2 (FF14-38).*

Figure VII-78 : *Images MEB:* ***gauche :*** *des feuilles de TiO_2 (FF14-14);* ***droite*** *: croissance de TiO_2 sur une couche de Co déposée sur FF14-14 (FF14-38).*
Figure VII-79*. Image MEB des feuilles ; à certains endroits des feuilles de TiO_2 croissent sur les anciennes (FF14-38).*
Figure VII-80. *Images MEB : TiO_2 déposé à 550°C, 20 min, TIP et $FeCp_2$ sur :* ***gauche*** *: film épais Co/verre (FF17-47) ;* ***droite*** *: couche fine Co/verre (FF14-04).*
Figure VII-81. *Images MEB : Couche épaisse de Co* ***haut-gauche*** *: déposée par évaporation par canon à électron;* ***haut-droite*** *: recuite à 500°C sous air pendant 20 min;* ***bas*** *: recuit à 550°C sous N_2 pendant 20 min.*
Figure VII-82. *Films de nanoparticules de cobalt :* ***haut –gauche*** *: non recuit;* ***haut-droite*** *: recuit sous air;* ***bas*** *: recuit sous N_2.*
Figure VII-83. *Feuilles de TiO_2 qui partent entre deux billes de cobalt (FF06-07Co) [LAZAR A.M]*
Figure VII-84. *Spectrum XPS de la couche mince de carbone en* ***bleu*** *: pas recuite ; en* ***rouge*** *: recuite sous air ; en* ***vert*** *: recuite sous azote ; mettant en évidence la présence du carbone, oxygène et cobalt.*
Figure VII-85. *XPS Spectrum de la couche de cobalt recuite sous air.*
Figure VII-86. *XPS Spectrum de la couche de cobalt pas recuite.*
Figure VII-87. *XPS Spectrum de la couche de cobalt recuite sous azote, dans la MOCVD.*
Figure VII-88. *Images MEB des structures de TiO_2 déposée sur : film Co/verre (FF14-04) ; film Ni/ verre (FF16-64) ; film Fe/verre (FF16-59).*
Figure VII-89*. Images MEB des structures de TiO_2 déposée sur* ***haut-gauche*** *: film Ti/verre (FF16-65) ;* ***haut-droite*** *: film Ag/verre (FF17-27) et* ***bas*** *: film Si/verre (FF15-68).*
Figure VII-90. *Images MEB : Membranes de TiO_2 déposé avec :* ***gauche*** *: ferrocène (FF14-04);* ***droite*** *: nickelocène (FF16-101).*

Figure VIII-1 *: les différentes morphologies des couches de catalyseur métallique obtenues sur les substrats de verre :* ***A*** *: le cobalt est absent ou est sous forme atomique entièrement dispersé sur la surface du substrat ;* ***B*** *: les atomes de cobalt se sont regroupés sous forme de petits amas (cas des couches fines (15 nm) sur silicium qui subissent un traitement thermique après dépôt PVD) ;* ***C*** *: îlots jointifs de cobalt (cas des couches fines (15 nm)sur verre qui subissent un traitement thermique après dépôt PVD) ;* ***D*** *: plots de cobalt avec des arrêtes émoussées ;* ***E*** *: plot de cobalt base de pyramide tronquée, obtenus par lithographie électronique ;* ***F*** *: forme de cobalt avec des arrêtes vives, déposée par lithographie électronique.*

Figure VIII-2. *Croissance de colonnes de TiO_2 : le dépôt des atomes, la formation de la couche désordonnée et la formation des colonnes.*

Figure VIII-3. *Représentation schématique de la croissance de TiO_2 sur des obstacles de Co (couche de nanoparticules et plots).*

Figure VIII-4. *Schéma bottom growth de CNT rempli par un métal*

Figure VIII-5. *Schéma top growth de CNT rempli par un métal*

Figure VIII-6. *Schéma Mixt growth de CNT rempli par un métal [DECK CP et al.]*

Figure VIII-7. *Schéma Mixt growth de CNT remplis par un métal [KUNADIAN I et al.]*

Figure VIII-8. *Représentation schématique du procès de croissance de la structure de $Fe@TiO_2$ COHN :* ***gauche*** *: décomposition des précurseurs sur le substrat chaud et formation d'amas de fer ;* ***droite*** *: formation de CNT sur l'amas de fer, remplissage du CNT de fer par le bas. Décomposition de TIP pour former le TiO_2 qui va enrober toute la structure.*

Figure VIII-9. *Représentation schématique du dépôt de TiO_2 utilisant TIP comme précurseur est $FeCp_2$ comme catalyseur. La couche désordonnée de TiO_2, la couche de colonnes de TiO_2, et les $Fe@TiO_2$ COHN.*

Figure VIII-10. *Représentation schématique du procès de croissance de la structure de $Ni@TiO_2$ COHN :* ***gauche*** *: décomposition des précurseurs sur le substrat chaud et formation d'amas de nickel;* ***droite*** *: formation de CNT sur l'amas de nickel, remplissage du CNT de nickel par le bas. Décomposition de TIP pour former le TiO_2 qui va enrober toute la structure.*

Figure VIII-11. *Représentation schématique du dépôt de TiO_2 utilisant TIP comme précurseur est $NiCp_2$ comme catalyseur. La couche désordonnée de TiO_2, la couche de colonnes de TiO_2, et les $Ni@TiO_2$ COHN.*

Figure VIII-12. *Image MEB :* ***gauche :*** *vue sur tranche de couche de colonnes TiO_2 et $Ni@TiO_2$ COHN ;* ***droite :*** *des départs aux différentes hauteurs (FF16-82).*

Figure VIII-13. *Schéma de la formation des membranes de TiO_2 en lien avec la morphologie de la couche de catalyseur métallique cobalt.*

Figure VIII-14. *Croissance des feuilles de TiO_2 à la jonction des îlots de cobalt :* ***gauche*** *: vue de dessus ;* ***droite*** *: vue de coté.*

Figure VIII-15. *Formation des feuilles de TiO_2 par décomposition des précurseurs au point de jonction des deux îlots de catalyseur métallique Co.*

Figure VIII-16. *Parenté de ces nanostructures de TiO_2 liée à la migration du fer sur le substrat en présence de différentes morphologies de couche de cobalt ; (****haut****) schémas correspondants aux structures de la ligne du bas : (****bas****)* ***A*** *: $Me@TiO_2$ COHN (FF 15-50),* ***B*** *: relief de colonnes de TiO_2 (FF 17- 23),* ***C*** *: feuilles de TiO_2 (FF 06-07),* ***D*** *: boulles de TiO_2 (FF 15-77),* ***E*** *: creusets de TiO_2 (FF 08- 11),* ***F*** *: formes de TiO_2 (FF10-54).*

Figure VIII-17. *Suscepteur en graphite et un fil de cobalt en air chauffé par induction dans le réacteur MOCVD-Nanoform. (T= 650°C)*

Figure IX-1 *: **gauche** : excitation par un photon d'un semi-conducteur, séparation de charge e^- et h^+, création d'une force électromotrice ; **droite** : position des bandes BV et BC, valeur du gap pour quelques matériaux (en eV et en nm).*
Figure IX-2. *Schéma de principe de la photocatalyse par TiO_2 pour la dégradation de molécules organiques en présence de dioxygène et d'eau.*
Figure IX-3. *Principe fonctionnement cellules solaires à colorant DSC*
Figure IX-4 *: **gauche** : modification de l'énergie de cohésion entre atomes à l'interface et dans le cœur du liquide (interface liquide-gaz) ; **droite** : équilibre des tensions de surface à l'interface triple solide-liquide-gaz*
Figure IX-5 *: les deux états de super-hydrophobie : **gauche** : Modèle de Wenzel, le liquide épouse la surface rugueuse (goutte empalée), forte adhésion ; **droite** : modèle de Cassie, le liquide repose sur les têtes des aspérités (goutte fakir), adhésion minimale.*
Figure IX-6. *Fe@TiO_2 COHN: **haut** : images MEB de la structuration de la surface de TiO_2 ; **bas** : image optique de la goutte d'eau déposée à la surface de l'échantillon et obtenue sur le banc du système Digidrop. L'angle de contact est mesuré : $\theta = 130°$ (FF15-64).*
Figure IX-7. *Forte adhésion de la goutte d'eau sur l'échantillon nanostructuré et composé de Fe@TiO_2 COHN (FF15-64). Après retournement du substrat, la goutte reste parfaitement collée à la surface.*
Figure IX-8*. Profile de surface nanostructurée favorisant le comportement de type super-hydrophobe adhésif, type Wenzel.*
Figure IX-9 *Surface nanostructurée de l'anode de cuivre recouverte de TiO_2 déposé par MOCVD (FF08-40-Cu).*
Figure IX-10 : *Principe fonctionnement biocapteurs d'après [KIVIRAND K. et al.]*
Figure IX-11*: principe de fonctionnement d'un filtre chromatique par réseau de diffraction. Les couleurs des ordres $m \neq 1$ ne sont pas représentées.*
Figure IX-12. *Image MEB : Logo Nanoform constitué de TiO_2/bâtonnets de Co/Si (FF17-43).*
Figure IX-13 *Décomposition de la lumière par TiO_2 en fonction de l'angle incident (FF17-43).*

LISTE DE TABLEAUX

Tableau I-1. *Propriétés de Rutile, Anatase et Brookite*
Tableau I-2. *Bilan bibliographique sur la transition anatase – rutile.*
Tableau *I-3. Conditions de dépôt de couches minces de TiO_2 [BYUN C..*

Tableau II-1. *Classification des procédés CVD d'après Dhallun [DHALLUN F et al.]*
Tableau III-1*. Les modes de croissance, T est le recouvrement atomique du substrat en monocouches atomiques [TRANCHANT J. et al.].*
Tableau III-2. *Paramètres de dépôt de TiO_2 par MOCVD dans l'étude de [BERNARDI M.I.B. et al.].*

Tableau IV-1 *Caractéristiques magnétiques des matériaux ferromagnétiques.*

Tableau V-1. *Classification des différents évènements intervenant dans le MEB*

Tableau VI-1. *Liste générale de paramètres des dépôts*

Tableau VII-1. *Donnés expérimentaux sur les distances des plans diffractant associes. (FF15-15).*
Tableau VII-2. *Conditions de dépôt de TiO_2, paramètre variable est le substrat.*
Tableau VII-3*. Conditions de dépôt de TiO_2, paramètre variable est le temps.*
Tableau VII-4*. Conditions de dépôt de TiO_2, paramètre variable est la température*
Tableau VII-5*. Conditions de dépôt de TiO_2, paramètre variable est la température*
Tableau VII-6. *Paramètres de dépôt de TiO_2 avec ferrocene en variant le temps de dépôt.*
Tableau VII-7: *Dépôt des structures de TiO_2 sur plots de Co/ Si à différents temps*
Tableau VII-8. *Analyse quantitative d'oxygène, titane et fer dans deux zones différentes de Fe@ TiO_2 COHN (spot 1 : extrémité bleue ; spot 2 : boule violette).*
Tableau VII-9. *Les paramètres de dépôt de TiO_2 avec ferrocène en variant le temps et les dimensions des Fe@TiO_2 COHN en fonction du temps de dépôt.*
Tableau VII-10. *Evolution Fe@TiO_2 COHN en fonction de la température de dépôt.*
Tableau VII-11. *Paramètres de dépôt de TiO_2 en variant l'orientation cristalline du silicium*
Tableau VII-12. *Les différents substrats et les paramètres de croissance utilisés.*
Tableau VII-13. *Les différentes couches intermédiaires utilisées et les paramètres de dépôt.*
Tableau VII-14 *Paramètres de dépôts de TiO_2 sur des substrats déjà recouverts de TiO_2 de structure différente (sur FF15-90 et sur FF15-89)*
Tableau VII-15. *Paramètres de dépôts de TiO_2 et cycles d'introduction des précurseurs gazeux. Les lignes grises représentent des dépôts de référence.*
(*) : *problème technique sur la ligne de TIP. En fait : X min TIP + $FeCp_2$ puis Y min TIP débit réduit progressivement + $FeCp_2$.*
Tableau VII-16. *Paramètres de dépôt en changeant la température de dépôt.*
Tableau VII-17. *Paramètres et protocoles de dépôt montrant l'ordre de précurseurs métallocènes.*
Tableau VII-18. *Analyse EDS faite par le MET des feuilles des feuilles de TiO_2*
Tableau VII-19. *La taille des feuilles en fonction du temps*

Tableau VII-20. *Le nombre des feuilles par μm^2 en fonction du temps de dépôt.*
Tableau VII-21. *Paramètres de dépôt de TiO_2 sur différents substrats sous la couche de catalyseur solide Co.*
Tableau VII-22. *Dépôts de TiO_2 en présence de différentes de catalyseurs solide métalliques : cobalt (FF14-04), nickel (FF16-64), fer (FF16-58), titane (FF16-65), argent (FF17-27) et silicium (FF15-68).*
Tableau VII-23. *Dépôt de TiO_2 en changeant le catalyseur gazeux.*

Tableau VIII-1. *Caractérisation comparées des $Fe@TiO_2$ COHN FF15-39 et $Ni@TiO_2$ COHN FF16-83 à 550°C, 20 min.*