Université de Strasbourg

ECOLE DOCTORALE pcp

UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

École doctorale Physique et Chimie-Physique, ED 182

Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg,
UMR 7504 CNRS - UNISTRA
Surface du Verre et Interfaces, UMR 125 CNRS – Saint-Gobain

Thèse présentée par:

Adrien GIRAULT

Soutenue publiquement le 14 mars 2024

Pour obtenir le grade de: **Docteur de l'université de Strasbourg**

Spécialité: **Physique Chimie-Physique**

Corrélation entre les propriétés structurelles et optoélectroniques de couches ultra-minces de TiO_2 en vue d'application de photocatalyse

Thèse dirigée par:	
M. Pierre Gilliot	Directeur de recherche CNRS, Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg
Rapporteurs:	
Mme Mireille Richard-Plouet	Directrice de recherche CNRS, Université de Nantes, Institut des matériaux Jean Rouxel de Nantes
M. Pierre Renucci	Professeur, Université de Toulouse, Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse
Examinateurs:	
Mme Valérie Keller	Directrice de recherche CNRS, Université de Strasbourg, Institut de Chimie et Procédés pour l'\'Energie, L'Environnement et la Santé
M. Rémi Lazzari	Directeur de recherche CNRS, Sorbonne Université, Institut des NanoSciences de Paris
Invités:	
M. Matteo Balestrieri	Ingénieur Recherche et Développement, Laboratoire mixte Saint-Gobain/CNRS, Surface du Verre et Interface
M. Davide Sciacca	Ingénieur Recherche et Développement, Saint Gobain recherche Paris

cnrs

SAINT-GOBAIN

Remerciements

Ce projet a été possible grâce à l'aide de nombreuses personnes que je voudrais chaleureusement remercier ici.

Tout d'abord, je souhaiterais remercier Pierre Gilliot, mon directeur de thèse pour ses conseils, sa patience et son soutien. Sur le plan scientifique, ses connaissances très larges ont été précieuses pour mieux comprendre et apprécier mon sujet de thèse. Sur un plan plus personnel, je voudrais ici le remercier pour sa proximité, sa disponibilité à tout instant et ses qualités humaines.

Mes plus vifs remerciements à Matteo Balestrieri, qui m'a encadré au laboratoire Surface du Verre et Interfaces (SVI). Ses conseils et ses retours sur mon travail ont été précieux et toujours pertinents.

Mes sincères remerciements à mes différents encadrants au cours de ma thèse, Mathieu Gallart à l'IPCMS, Hervé Montigaud et Iryna Gozhyk au laboratoire SVI et Lorenzo Mancini puis Davide Sciacca au département couches-minces de Saint-Gobain Recherche Paris. Ils m'ont tous apporté des connaissances très utiles par leurs remarques lors de nos réunions par teams comme autour d'un café.

Un immense merci à Marc Ziegler sans qui la plupart des expériences sur lesquelles j'ai travaillé auraient été beaucoup plus compliquées à réaliser. Sa présence et son soutien m'ont énormément apporté au cours de cette thèse.

Merci également à Olivier Crégut pour son expertise technique comme théorique à toute épreuve. Ses conseils et ses explications de qualité m'ont énormément aidé.

Ce travail n'aurait pas été possible sans le soutien de Saint-Gobain recherche Paris et du CNRS qui m'ont permis de travailler sereinement sur ma thèse au cours de ces trois années.

Merci à mes collègues doctorants strasbourgeois et plus particulièrement à Daniel et Maryna de notre équipe nanofemto. Merci également à tous les doctorants du laboratoire SVI. J'ai adoré nos discussions et nos voyages à Milan, dans le Jura ou dans les Pyrénées.

Enfin, je voudrais remercier ma famille, mes parents et mes frères et sœurs pour leur présence constante et leur écoute.

Introduction générale

Les conclusions du dernier rapport de synthèse de mars 2023 du GIEC insistent sur les conséquences à court et long terme de l'impact des actions humaines sur l'environnement. Si une politique environnementale ambitieuse de la part des États est nécessaire, il est aujourd'hui important de développer parallèlement des technologies nouvelles pour trouver des solutions innovantes pour nous adapter aux changements induits par l'activité humaine.

Un des axes majeurs de la recherche scientifique allant dans ce sens est le développement de la transformation de l'énergie solaire [1] qui est à la fois abondante et renouvelable. Si l'utilisation la plus connue est le captage de cette énergie par des panneaux solaires [2] permettant une production d'électricité décarbonnée, elle est également utilisée dans des réactions chimiques [3]. Celles-ci sont facilitées par des composés qui, comme pour la production d'électricité, absorbent les photons et les transforment en charges électriques. Ils servent ainsi de catalyseurs pour la dégradation, par exemple, de polluants rejetés par l'homme, tout en évitant d'ajouter des étapes de chauffage, coûteuses en énergie et donc en rejet de CO_2

Parmi les nombreux matériaux étudiés pour l'utilisation de l'énergie solaire, le dioxyde de titane se démarque particulièrement. Ce dernier présente une forte absorption dans le proche ultraviolet [4] et montre de très hautes performances dans diverses applications tout en ayant une bonne stabilité chimique et en étant non-toxique. Il a donc fait l'objet d'efforts de recherche importants au cours des cinquante dernières années donnant naissance à de très nombreux systèmes :

— Il favorise la réaction de dissociation de l'eau [5, 6], qui permet de séparer l'eau en dihydrogène et dioxygène sans avoir besoin de chauffer la molécule d'eau à plus de 900°C. Le dihydrogène est notamment utilisé de façon intensive dans l'industrie comme réactif et peut être utilisé comme vecteur d'énergie.

— Il est utilisé dans la dépollution de l'eau [7–11], catalysant les réactions de dégradation de polluants divers.

— Il est également utilisé dans la dépollution de l'air [12] par exemple pour dégrader des espèces NO_x, des polluants azotés provenant principalement de la combustion des carburants fossiles.

— La génération d'électricité par des cellules solaires à pigments photosensibles, mise au point par Grätzel et al. [13], utilisent également le dioxyde de titane.

— Des cellules à photocombustibles [14, 15] utilisant de la biomasse sont basées sur le dioxyde de titane notamment pour remplacer le platine, métal rare.

L'application particulière qui motive le travail effectué dans le cadre de cette thèse concerne la réalisation de couches minces actives pour dégrader des polluants en surface. Le dioxyde de

titane sera donc ici utilisé comme un catalyseur des réactions de dégradation des polluants. Une application de ces couches est mise en place au niveau industriel par Saint-Gobain pour les verres auto-nettoyants *Bioclean* ®. Pour améliorer cette solution technique, il est nécessaire d'obtenir une meilleure compréhension des processus à l' œuvre dans le TiO_2 à la base de ses propriétés photocatalytiques. Le TiO_2 étant un semi-conducteur, ces propriétés proviennent de la génération de porteurs de charge et ensuite des processus qui viennent contribuer à leur recombinaison avant de pouvoir être utilisés. L'objet de ce travail est donc de s'intéresser à la génération des porteurs, à leur « vie » et à leur disparition dans le TiO_2.

Nous consacrerons le premier chapitre au contexte général de notre étude et aux propriétés optoélectroniques du TiO_2 observées dans la littérature. Nous aborderons ainsi les propriétés structurelles, électroniques et optiques du TiO_2 et nous détaillerons quelques principes théoriques sur les porteurs de charge au sein d'un semi-conducteur.

Le second chapitre de cette thèse décrira les méthodes expérimentales qui seront utilisées tout au long de la thèse.

Dans le troisième chapitre nous nous intéresserons à l'étude de la structure de couches minces commerciales et à leurs propriétés locales de conduction. Nous expliquerons notamment les relations entre structure et conductivité par des techniques de microscopie à force atomique en conductivité montrant des variations locales de disponibilité des porteurs en surface.

Le quatrième chapitre sera consacré aux propriétés de photoluminescence sous excitation continue du TiO_2 anatase. Nous détaillerons notamment les caractéristiques particulières d'absorption et d'émission du TiO_2 à différentes températures à travers un modèle d'activation de niveaux non-radiatifs.

Dans un cinquième chapitre, nous analyserons la dynamique de recombinaison des porteurs dans le TiO_2. Le déclin dans le temps de la photoluminescence, étudié à basse température à l'aide d'une caméra à balayage de fente, nous permettra d'établir un modèle où la recombinaison est dominée par un phénomène non-radiatif de collision entre porteurs. L'évolution en température de cette dynamique, étudiée par les mêmes expériences de luminescence résolue en temps et complétées par des expériences dites « pompe-sonde », nous permettra d'affirmer que la collision des porteurs continue à être le phénomène de recombinaison dominant à température ambiante.

Enfin, une dernière courte partie servira de synthèse permettant de replacer les propriétés de conduction locale des échantillons commerciaux, les propriétés de photoluminescence du TiO_2 et les propriétés de la dynamique des populations de porteurs dans l'anatase dans leur contexte général.

Chapitre 1

État de l'art

Ce premier chapitre a pour objectif de replacer le travail de cette thèse dans son contexte académique et industriel en présentant les enjeux de la compréhension des processus à l'origine de la photocatalyse du TiO_2. On s'intéressera au processus général à l'origine de la photocatalyse et aux propriétés des différentes structures cristallines du TiO_2 avant d'examiner plus précisément les propriétés de la structure anatase, le polymorphe qui présente la meilleure activité photocatalytique.

1.1 La photocatalyse

1.1.1 Définition de la photocatalyse

La photocatalyse est un processus d'accélération d'une réaction chimique à proximité de la surface d'un matériau catalyseur capable d'absorber l'énergie lumineuse provenant du soleil. Du fait de leurs propriétés électroniques leur permettant d'absorber des photons pour générer directement des porteurs de charge, les semi-conducteurs sont très utilisés comme photocatalyseurs. Leur principe de fonctionnement est le suivant [16, 17] : (1) les semi-conducteurs, du fait de leur structure, présentent une bande interdite d'énergie entre leur bande de valence remplie et leur bande de conduction vide. Ils absorbent alors les photons ayant une énergie supérieure ou égale à celle de leur bande interdite. Un électron est alors transféré dans la bande de conduction et laisse un trou dans la bande de valence. (2) Cette paire électron-trou peut ensuite se dissocier et les porteurs, sous la forme d'un électron et d'un trou libres peuvent migrer à la surface. (3) L'électron et le trou en surface peuvent ensuite respectivement réagir en tant qu'agents réducteurs et oxydants avec des espèces présentes en surface. Ces espèces peuvent être directement les polluants qui seront ainsi réduits ou oxydés, mais aussi l'eau en milieu liquide, favorisant la création de radicaux libres pouvant ensuite réagir avec ces mêmes polluants.

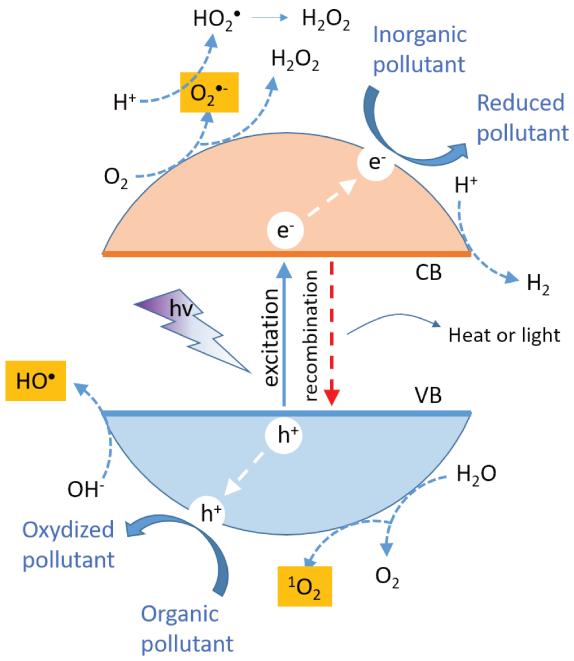


FIGURE 1.1 Représentation schématique non exhaustive des processus de réduction et d'oxydation dans des solutions aqueuses sur un catalyseur semi-conducteur. Les molécules entourées d'un carré jaune représentent les espèces oxydantes (ROS). Image adaptée de Zhao et al. [17]

Il est essentiel, pour que l'activité photocatalytique perdure dans le temps, que des réactions de réduction viennent balancer les oxydations. L'oxydation a lieu principalement grâce aux trous photogénérés, qu'ils soient libres ou piégés à la surface, mais d'autres espèces oxydantes telles que les radicaux hydroxyles ou encore l'oxygène dans son état excité $^1O_2$ doivent être prises en compte. Ces espèces, qui sont connues sous le nom de « ROS » (de l'anglais *"reactive oxygen species"*) [18, 19], peuvent ensuite donner lieu à des réactions avec les espèces en surface et avoir un impact prépondérant sur le rendement de photocatalyse.

Une des propriétés les plus importantes du point de vue des applications est la stabilité du matériau, qui doit assurer la catalyse pendant une période la plus longue possible (pouvant être supérieure à une dizaine d'années par exemple dans le cas d'un vitrage autonettoyant). Il faudra donc éviter les catalyseurs vulnérables à la corrosion ou à la dissolution dans des solutions acides ou basiques, spécialement sous l'effet de l'éclairement UV.

L'évaluation de l'activité photocatalytique d'un échantillon peut se déterminer directement en étudiant la dégradation d'une molécule organique spécifique et en observant la disparition ou l'apparition d'une grandeur physique liée à cette molécule. Evans et al. [20] proposent par exemple d'étudier la dégradation sous illumination UV de pigments ou d'acide stéarique sur des couches minces de TiO_2 par spectroscopie UV/visible et par l'évolution de l'angle de contact d'une goutte d'eau sur la surface. Il est également possible de regarder l'apparition d'une grandeur liée à la formation de produits de réaction. L'efficacité des processus photocatalytiques peut alors être évaluée en mesurant le ratio entre la formation de produit de réaction et le flux de photons incidents [3, 21]. Ce ratio, appelé efficacité photonique, est généralement faible (inférieur à 10%) [3] à cause du processus de recombinaison des paires électrons-trous formées.

1.1.2 Le cas du TiO_2

Dans la littérature existante, on peut trouver de nombreuses études qui ont caractérisé l'activité de matériaux semi-conducteurs tels que Fe_2O_3 [22], WO_3 [23], ZnO [24], WS_2 [25], V_2O_5 [26], CeO_2 [27], CdS [28] ou encore ZnS [29]. De même, l'activité photocatalytique du TiO_2 a été étudiée pour de nombreux systèmes et les résultats ont été compilés dans des revues d'articles expérimentaux [3, 30, 31] comme théoriques [16]. Malgré la versatilité des techniques et des systèmes testés, le TiO_2 est régulièrement cité comme étant l'un des matériaux ayant la plus haute photoréactivité [3]. L'efficacité photonique est d'ailleurs évaluée dans le travail de Wang et al. [32] à plus de 10% pour un système de nanoparticules de TiO_2 anatase.

D'autres propriétés du dioxyde de titane lui ont également permis de s'imposer comme l'une des solutions les plus intéressantes :

— Le TiO_2 est un matériau qui est abondant. Il apparaît comme étant bio-compatible et non-toxique dans de nombreuses études [33–35]. Il est cependant classé dans le groupe 2B des agents « peut-être cancérogène pour l'homme » par le centre international de recherche sur le cancer, notamment du fait de son utilisation sous forme de nanoparticules dans les crèmes solaires et en tant qu'additif dans la nourriture.

— Le TiO_2 présente une remarquable stabilité chimique en l'absence de polarisation, comme le montre sa zone de stabilité pour des pH compris entre 0 et 14 sur son diagramme de Pourbaix [36]. Cela lui permet d'être durable dans le temps, condition nécessaire pour des applications de photocatalyse.

— Le TiO_2 est un matériau qui présente des propriétés de super-hydrophilie sous illumination [37–39]. La super-hydrophilie favorise fortement l'apparition des espèces « ROS », évoquées dans la section 1.1.1. Elles participent à la dégradation des polluants organiques et augmentent la photoactivité du TiO_2. L'eau permet également d'évacuer les débris sans attendre la décomposition complète des polluants en H_2O et CO_2.

En plus de son excellente activité photocatalytique, les propriétés énumérées précédemment expliquent le succès du TiO_2 et son utilisation dans d'innombrables applications (traitement de l'air et de l'eau, production d'hydrogène, réduction du CO_2, photovoltaïque ...). Pour son utilisation sur des vitres auto-nettoyantes, il présente qui plus est l'avantage évident d'être transparent dans le visible.

1.2 Les différentes formes cristallines du TiO_2

Le dioxyde de Titane existe sous différentes variétés allotropiques telles que le rutile [40–43], l'anatase [41–43], la brookite [42], le $TiO_2(B)$ [44], sans compter d'autres phases existant uniquement à haute pression [45]. Nous détaillerons ici les deux structures les plus communes et les plus utilisées : le rutile et l'anatase.

La structure rutile est une structure tétragonale de groupe d'espace $D_{4h}^{14} - P4_2/mm$ et dont les paramètres de maille sont : $a = b = 0,45936$ nm et $c = 0,2953$ nm [40, 42, 43]. Les atomes sont, organisés sous la forme d'octaèdres de TiO_6 légèrement distordus comme le montre la figure 1.2. Chaque octaèdre est entouré par dix octaèdres proches (figure 1.3).

La structure anatase est également une structure tétragonale mais de groupe d'espace $D_{4h}^{19} - I4_1/amd$ et dont les paramètres de maille sont : $a = b = 0,3782$ nm et $c = 0,9502$ nm [42, 43]. La structure est constituée d'octaèdres de TiO_6, tout comme le rutile. Cependant, ceux-ci sont fortement distordus [46], comme le montre la figure 1.2, et sont en contact avec seulement huit autres octhaèdres (voir figure 1.3). Cette disposition engendre ainsi une structure de maille avec un axe c beaucoup plus long que dans le cas du rutile.

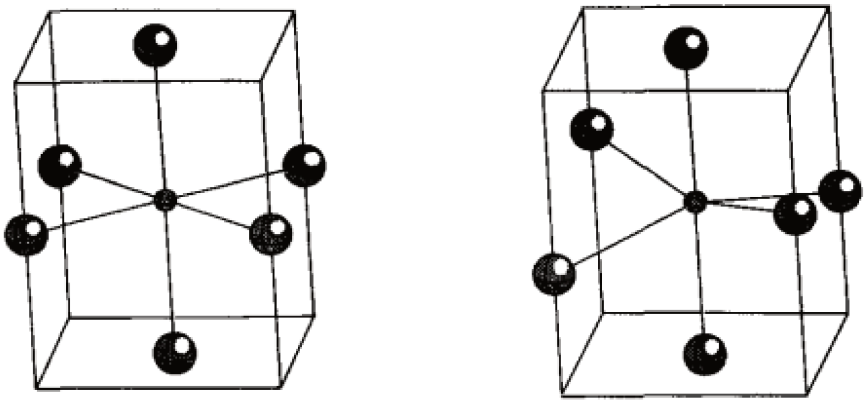


FIGURE 1.2 Octaèdre de TiO_6 peu déformé dans la structure rutile (à gauche) et très distordu dans la structure anatase (à droite). Figure issue de [47].

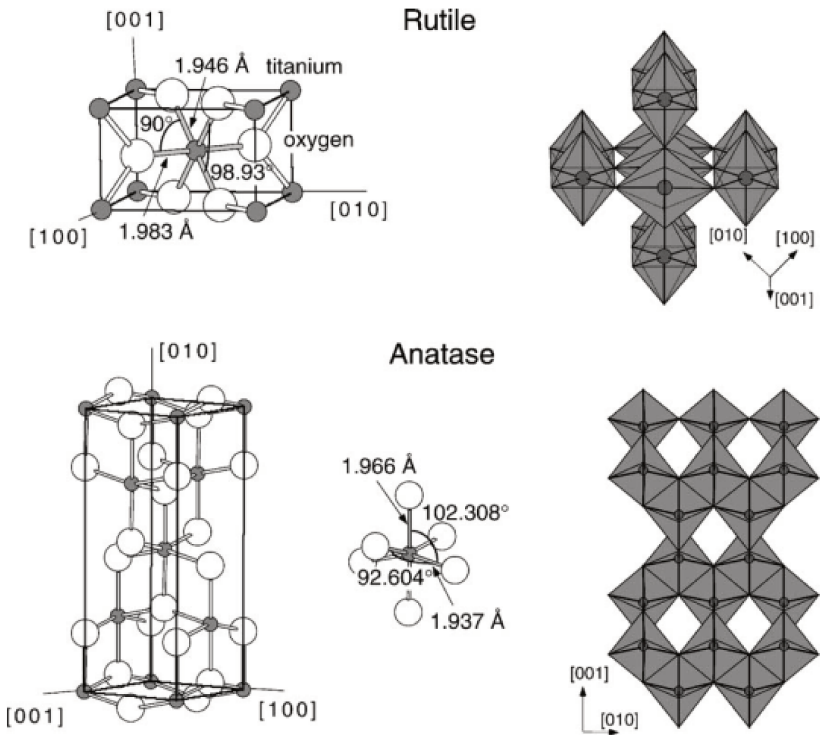


FIGURE 1.3 Structure cristalline des formes rutile et anatase (figure issue de [48]).

Le rutile est la structure cristalline du TiO_2 la plus stable à température et pression ambiantes pour des particules ayant une taille supérieure à 14 nm [49]. La forme anatase est métastable [50] avec une transition vers la phase rutile dépendante de la température et de la taille des cristaux de TiO_2 [51–53]. Cette transition est un processus de nucléation et de croissance [54] qui est dit reconstructif, c'est à dire qu'il implique de casser et de reformer des liaisons chimiques (contrairement à des reconstructions displacives où les liaisons sont uniquement distordues). Cette transition dépend de nombreux paramètres comme la présence d'impuretés ou de dopages, la morphologie, la méthode de préparation de l'échantillon, ou encore les conditions du recuit.

Dans le cas des nanoparticules, la transition dépend fortement de leur taille : Zhang et al. [52] proposent un modèle avec un facteur préexponentiel qui est inversement proportionnel à la puissance quatre de la taille de la nanoparticule. Pal et al. [53] mettent également en avant l'impact de la forme des nanoparticules, particulièrement en étudiant les transitions à l'œuvre dans des nanoparticules sphériques. La transition anatase - rutile intervient à partir de 700°C dans ce cas et devient totale après un recuit à 850°C.

Si les deux structures sont régulièrement utilisées dans des applications de catalyse, l'anatase est citée comme étant la structure la plus réactive des deux du fait d'une meilleure mobilité électronique, d'une plus faible capacité d'adsorption d'oxygène et d'un plus haut degré d'hydroxylation [55, 56]. Xu et al. [57] sont arrivés à la même conclusion en comparant les activités photocatalytiques de l'anatase et du rutile par spectroscopie infrarouge.

Ainsi, la suite de cet état de l'art sera consacré à la forme anatase, celle qui a fait l'objet des travaux réalisés dans le cadre de cette thèse, et plus particulièrement à sa chimie de surface et à ses propriétés électroniques et optiques.

1.3 Chimie de surface de l'anatase

Les propriétés chimiques de surface d'un matériau sont fortement dépendantes de l'état de surface de celui-ci et des surfaces exposées. Dans le cas de l'anatase, les facettes exposées en surface ont pour orientation (101), (100), (001), (110) et (103) [58]. L'orientation 101 est de loin la plus commune et ne possède pas de reconstruction connue.

Bourikas et al. [58] proposent dans un article de revue de comparer la réactivité des différentes orientations de surface d'anatase sur des molécules d'eau. Les surfaces les plus réactives sont les faces (001) et (110) qui adsorbentl'eau en dissociant la molécule sous forme d'hydroxyles (Voir la figure 1.4). Elles favorisent ainsi fortement la formation d'espèces actives en milieu aqueux qui ont un impact prépondérant sur la photocatalyse. Des nanofeuillets présentant en surface les faces (001) ont ainsi des activités photocatalytiques importantes [59]. Au contraire, la surface la plus commune, la face (101) chimisorbe l'eau essentiellement de façon moléculaire, sans dissociation possible de la molécule (Voir la figure 1.5).

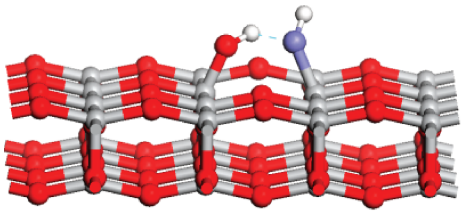


FIGURE 1.4 Mécanisme d'adsorption dissociative en surface d'une face (001). Figure issue de [58].

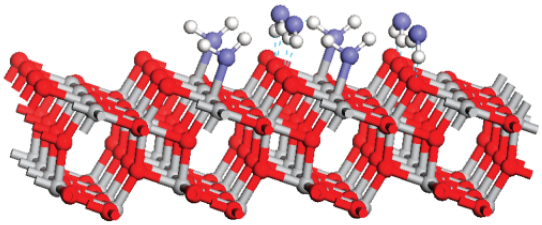


FIGURE 1.5 Mécanisme de chimisorption moléculaire en surface d'une face (101). Figure issue de [58].

Pour obtenir de l'anatase avec la plus haute réactivité possible, des voies de synthèse de nanocristaux ayant une proportion importante de facettes (001) ont été investiguées. Notamment, une voie utilisant du fluor a été utilisée par Sellonie, A. [60]. Le fluor permet de stabiliser les facettes (001). Cependant, cette orientation est peu stable et tend à se reconstruire [61]. Cette reconstruction est connue pour réduire fortement la réactivité des facettes concernées. Giorgi et al. [62] proposent pour expliquer cette baisse de réactivité que la reconstruction délocalise des porteurs sous la surface et les rende moins disponibles pour réaliser des réactions.

1.4 Structure électronique du TiO_2 anatase

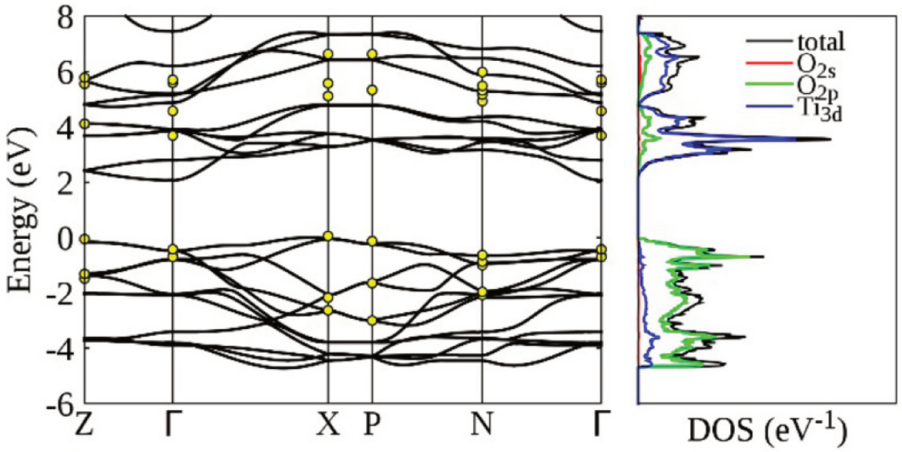
Les propriétés optiques et électroniques d'un matériau sont dictées par sa structure de bande. Celle-ci peut être obtenue, dans le cas des cristaux massifs, en généralisant la théorie des orbitales moléculaires à un ensemble d'atomes ordonnés périodiquement. Le couplage entre les différents états qui en résultent entraîne la création de bandes continues d'états électroniques séparés par des bandes d'énergies interdites. Dans le cas d'un semi-conducteur, à 0 kelvin, la plus haute bande d'énergie occupée est pleine et est appelée bande de valence. Elle est séparée d'une bande électronique vide, appelée bande de conduction, par un écart d'énergie appelé gap. Du fait de la périodicité de l'arrangement des atomes, la fonction d'onde électronique est le produit entre un terme périodique issu du réseau et une onde plane (théorème de Bloch). Grâce au terme périodique, on peut superposer les différents niveaux dans une zone réduite, appelée zone de Brillouin et obtenir la structure de bande de nos matériaux.

La structure de bande électronique de l'anatase et la valeur d'énergie du gap ont été calculées de façon théorique par différentes méthodes. Ces valeurs sont comprises entre 3,38 eV et 4,05 eV et sont répertoriées dans le tableau 1.1 :

Méthode de calcul	Valeur du gap (eV)
LDA+GW [63]	3,56
PBE+GW [64]	3,38
DFT+U+GW [65]	3,7
PBE+GW [66]	3,73
HSE06+GW [66]	4,05
PBE+GW [67]	3,79
DFT+GGA+GW [68]	3,57

TABLE 1.1 Valeur du gap électronique (en eV), calculée par différentes méthodes.

On peut notamment citer l'article de Zhu et al. [68] dans lequel la structure de bande est calculée (voir la figure 1.6a) et le gap énergétique est de 3,57 eV (voir la figure 1.6b).



(a) Structure de bande de l'anatase issue de [68].

anatase				
	DFT-GGA		GW	
	Ev	Ec	Ev	Ec
Z	−0.16	2.42	−0.06	4.11
Γ	−0.48	**2.07**	−0.43	**3.68**
Δ	**0**	3.19	**0.11**	
X	−0.05	3.29	0.06	5.12
P	−0.24	3.51	−0.12	5.34
N	−0.66	3.17	−0.63	4.92

(b) Valeurs en quelques points de la zone de Brillouin.

FIGURE 1.6 Structure de bande de l'anatase calculée par Zhu et al. [68] avec la méthode DFT-GGA + GW. Quelques valeurs sont données en quelques points particuliers de la zone de Brillouin.

Quelle que soit la méthode de calcul, le gap de l'anatase est indirect, c'est à dire que les deux extremums des bandes de valence et de conduction ne sont pas situés au même endroit de la zone de Brillouin. Les fonctions d'ondes des porteurs situés dans les extremums de bandes sont alors séparées dans l'espace réciproque et la probabilité de recombinaison des porteurs est plus faible. Cela amène généralement une augmentation du temps de vie dans les semi-conducteurs.

Ces valeurs obtenues par des calculs théoriques, sont à comparer aux valeurs de gap obtenues par des méthodes expérimentales. Tang et al. [69] ont ainsi déterminé que le gap optique de l'anatase se situe entre 3,2 eV et 3,3 eV. Cette valeur est plus faible que celles observées dans les calculs théoriques, ce qui questionne les méthodes de calcul employées. Nous en retiendrons néanmoins l'ordre de grandeur du gap et le fait qu'il soit indirect.

1.5 Propriétés optiques du TiO_2 anatase

On a vu précédemment que les propriétés de photocatalyse d'un semi-conducteur sont liées à sa capacité à créer des paires électrons-trous et à celles-ci de migrer vers la surface pour être utilisées dans des réactions. Il est ainsi nécessaire de comprendre la nature et la dynamique des porteurs photogénérés. Cette caractérisation des porteurs peut se faire essentiellement en examinant les propriétés optiques du matériau. Celles-ci sont directement reliées à la structure de bande du matériau et à l'état des porteurs dans ces bandes.

Dans le cas du TiO_2, plusieurs études récentes compilent les temps de vie des porteurs trouvés dans la littérature et les activités photocatalytiques de nombreux types d'échantillons [70]. Une corrélation est observée entre une augmentation du temps de vie constatée des porteurs et une meilleure activité photocatalytique. Cela montre l'importance de l'étude non seulement des propriétés optiques statiques, mais également de leur dynamique qui traduit celle des porteurs de charge.

Un effort de recherche important a été réalisé pour comprendre et modéliser les propriétés optiques du TiO_2 anatase depuis les travaux de Grätzel et al. [13, 71]. Le dioxyde de titane y a été utilisé pour réaliser des cellules solaires à colorant ayant un rendement autour de 10%. Nous proposons dans cette partie d'aborder quelques principes théoriques autour des porteurs de charge dans les semi-conducteurs avant de revenir sur les différents travaux caractérisant les propriétés optiques de l'anatase.

1.5.1 Les porteurs de charge dans les semi-conducteurs

Excitons

En utilisant une excitation optique sur un semi-conducteur avec une énergie supérieure à celle de son gap, il est possible de faire passer un électron de la bande de valence vers la bande de conduction, un processus qui laisse une lacune dans la bande de valence. On crée ainsi une paire de deux quasiparticules chargées, électron et trou, pouvant interagir par l'intermédiaire de l'interaction coulombienne. Cette interaction permet en particulier la formation d'un état lié, habituellement décrit sous la forme d'une nouvelle quasiparticule appelée exciton. L'exciton peut être considéré comme étant un état hydrogénoïde, ayant un rayon de Bohr effectif et un centre de masse libre de se déplacer dans le cristal.

Notons m_e^* la masse effective de l'électron ayant un vecteur d'onde k_e et m_h^* la masse effective du trou ayant un vecteur d'onde k_h. L'exciton est caractérisé par son rayon de Bohr effectif a_b^*, sa masse effective $M = m_e + m_h$, son énergie de Rydberg R_y^* (énergie de liaison de l'exciton) et son quasi-moment $K = k_e + k_h$. Pour des énergies inférieures à l'énergie du gap, E_g les états liés formant le spectre excitonique peuvent s'écrire, à l'instar de l'atome d'hydrogène, en suivant une série discrète en n^{-2}, de la façon suivante :

$$E_X(n,K) = E_g - \frac{R_y^*}{n^2} + \frac{\hbar K^2}{2M} \tag{1.1}$$

Pour des énergies supérieures à celle du gap, l'exciton est ionisé. Les deux porteurs sont alors libres et interagissent entre eux sans former d'état lié. Le spectre est alors un continuum associé aux états de diffusion de la paire d'électron-trou où les deux porteurs sont faiblement corrélés.

$$E_X(K) = E_g + \frac{\hbar K^2}{2M} \tag{1.2}$$

R_y^* correspond à l'énergie de liaison de l'exciton, c'est à dire la force avec laquelle les deux porteurs interagissent. Celle-ci peut varier de quelques meV à plusieurs dizaines de meV suivant le système étudié. Par exemple, dans le cas du TiO_2 anatase, une énergie de liaison des excitons est calculée par Baldini et al. [72] et estimée entre 180 meV et 220 meV. L'exciton se manifeste normalement par la présence d'un pic d'absorption situé à une énergie plus faible que l'énergie de bande interdite du matériau d'une énergie E_x. On verra par la suite que ce type de pic n'est pas observé dans le cas de l'anatase.

Interaction avec le réseau

Dans un réseau cristallin, les porteurs, qu'ils soient libres ou liés sous la forme d'excitons, peuvent interagir avec le réseau. Cette notion a été introduite par Landau [73] en 1933, expliquant également qu'un électron qui traverse un système cristallin peut se localiser à cause d'une distorsion du réseau environnant créée par exemple par des vibrations du réseau (phonons). Le couplage entre des phonons et le porteur forme une quasiparticule appelée polaron, terme introduit en 1946 par Pekar et al. [74].

Suivant la force de couplage entre le nuage de phonons et le porteur, il est possible d'introduire la notion de « petits » et de « grands » polarons. Un petit polaron sera le résultat d'un couplage important et aura une extension spatiale réduite. Il suivra un modèle dit de Holstein et s'étendra sur un unique site ou un nombre restreint de sites. Il sera accompagné d'une forte distorsion du réseau et pourra bouger dans celui-ci par des sauts thermiquement activés d'un site à l'autre. Un grand polaron sera au contraire le résultat d'un couplage plus faible et suivra un modèle dit de Froehlich. Il aura une extension spatiale importante (au moins de l'ordre d'une unité de réseau), couvrant de nombreux sites. La distorsion du réseau est plus faible et le polaron pourra être considéré comme un porteur libre avec une masse effective simplement augmentée qui va diminuer sa mobilité dans le réseau. Les valeurs des hamiltoniens décrivant ces deux types de polarons peuvent être trouvées dans le travail de Franchini et al. [75]. Dans le cas d'un polaron dont l'extension spatiale est plus grande qu'une unité du réseau cristallin (donc plutôt pour les gros polarons), De Lile et al. [76] proposent d'ignorer l'arrangement atomique. Pour un polaron de masse effective m^*, et de rayon r_p l'énergie en fonction du rayon du polaron peut alors être donnée par l'expression :

$$E(r_p) = \frac{\hbar^2}{2m^* r_p^2} - \frac{5}{16}\frac{1}{k}\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_p} \tag{1.3}$$

avec $\hbar$ la constante de planck, $\frac{1}{k} = \frac{1}{\varepsilon^0} - \frac{1}{\varepsilon^\infty}$, ε_0 la constante diélectrique du vide, ε^0 la constante diélectrique statique et ε^∞ la permittivité électronique à haute fréquence.

Notion de porteurs auto-piégés

Nous allons ici regarder plus précisément le comportement d'un électron interagissant avec un milieu élastique. Une description détaillée en est donnée dans le livre de référence de Song et al. [77] et un résumé en est fait ici.

Considérons d'abord les interactions électron-phonon à grande distance. Celles-ci sont générées par exemple par une polarisation générale du réseau et peuvent-être décrites par un potentiel Coulombien à grande distance. Si cette interaction est la seule présente, l'électron reste libre et est entouré d'un nuage de phonons.

Les interactions électron-phonon à courte distance sont elles décrites comme des potentiels de déformation du réseau et peuvent être assimilées à des puits de potentiel. Ces interactions peuvent entraîner un piégeage de l'électron par son propre puits de potentiel.

On peut écrire l'énergie adiabatique d'un électron [77] de fonction d'onde $\psi(\mathbf{r})$ interagissant avec un champ de dilatation élastique $\Delta(r)$ et un potentiel électrostatique $\phi(r)$ dans un élément de volume élémentaire 3D $d\mathbf{r}$:

$$E(\psi;\Delta,\phi) = \frac{\hbar^2}{2m}\int(\nabla\psi)^2 d\mathbf{r} + E_d\int|\psi(\mathbf{r})|^2\Delta(\mathbf{r})d\mathbf{r} + e\int|\psi(\mathbf{r})|^2\phi(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{C}{2}\int(\Delta(\mathbf{r}))^2 d\mathbf{r} + \frac{\varepsilon'}{8\pi}\int|\nabla\phi(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} \quad (1.4)$$

avec C la constante d'élasticité du réseau, ε' donnée par $\frac{1}{\varepsilon'} = \frac{1}{\varepsilon_\infty} - \frac{1}{\varepsilon_0}$ avec ε_0 la constante diélectrique statique et ε_∞ la constante diélectrique à haute fréquence. L'énergie est constituée de cinq termes. Le premier est le terme d'énergie cinétique de l'électron. Le second est un terme de couplage électron-phonon acoustique dont la force de couplage est donnée par l'énergie E_d. Le troisième est un terme de couplage électron-phonon optique. Le quatrième est le terme d'énergie élastique du cristal. Le cinquième est le terme d'énergie de polarisation diélectrique du milieu.

On peut alors appliquer à l'équation (1.4) une fonction test de la forme d'une gaussienne en trois dimensions avec une extension radiale a :

$$\psi(r) = \left(\frac{\sqrt{2}}{a}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\pi\left(\frac{r}{a}\right)^2} \quad (1.5)$$

Cette extension radiale a est comprise entre a_0 (la constante de réseau), cas où l'électron est le plus localisé, et l'infini, quand on considère l'électron comme libre.

En minimisant l'énergie de façon séquentielle et en intégrant sur le volume du cristal, on obtient l'équation :

$$E(\lambda) = B\left[\lambda^2 - g_s\lambda^3 - g_l\lambda\right] \quad (1.6)$$

avec $\lambda = \frac{a_0}{a}$ un paramètre de localisation adimensionnel compris entre 0 (électron localisé) et 1 (électron libre), $B = \frac{3\pi\hbar}{2ma_0^2}$ paramètre correspondant à l'énergie cinétique de l'électron, $g_l = \frac{e^2}{\varepsilon' a_0 B}$ paramètre de contribution des phonons optiques et $g_s = \frac{E_d^2}{2Ca_0^3 B}$ paramètre de contribution des phonons acoustiques. La résolution graphique de cette équation est visible en figure 1.7.

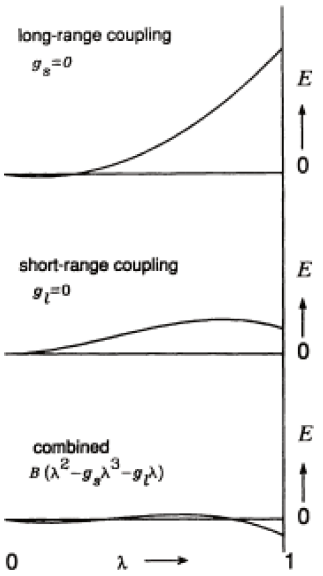


FIGURE 1.7 Résolution graphique de l'équation (1.6) issue du livre de Son et al. [77] représentant l'énergie adiabatique d'un électron dans un réseau déformable à 3 dimensions en fonction du paramètre de localisation λ.

Dans le premier cas où $g_s = 0$, il n'y a pas d'interaction à courte portée entraînant un minimum pour des valeurs de λ petites. On obtient alors un polaron dont la constante de couplage sera liée à g_λ.

Dans un second cas, si l'on ne considère que les interactions à courte portée ($g_l = 0$), on obtient des minimas à $\lambda = 0$ et $\lambda = 1$. Pour $\lambda = 0$, l'électron est entièrement délocalisé dans le réseau tandis que pour $\lambda = 1$, celui-ci est localisé sur une unité de réseau par le puits de potentiel lié aux interactions à courte portée. On dit alors qu'il est auto-piégé.

Enfin, dans le cas ou les deux interactions sont présentes, on peut obtenir plusieurs minima séparés par une énergie d'activation. La stabilité de l'état auto-piégé par rapport à l'état polaron dépendra de la force relative des deux interactions.

Cas des excitons auto-piégés

Dans le cas d'une paire de quasiparticules électron-trou, nous avons vu dans la section 1.5.1 qu'il est possible de former un état lié appelé exciton du fait des interactions coulombiennes entre porteurs. L'exciton est alors une quasiparticule pouvant être considérée comme un hydrogénoïde dont la charge est globalement neutre.

Cet exciton peut interagir avec un réseau élastique comme toute autre quasi-particule en suivant le modèle décrit dans la section 1.5.1. Comme sa charge est globalement neutre, nous sommes dans un cas où les interactions coulombiennes à longue portée n'interviennent pas et $g_l = 0$. Il y aura alors deux minima possibles pour $\lambda = 0$, correspondant à un état délocalisé, et $\lambda = 1$, correspondant à un état localisé. L'état localisé est appelé exciton auto-piégé (Self-Trapped Exciton, STE en anglais) du fait que sa localisation provient de sa propre interaction à courte portée avec le réseau. Une forte interaction entre le réseau et l'exciton favorisera le minima

d'énergie à $\lambda = 1$ et donc l'auto-piégeage de l'exciton. L'énergie d'interaction avec le réseau peut être importante et atteindre des valeurs de l'ordre de l'électron-volt. Malgré le caractère fortement localisé de l'exciton auto-piégé, celui-ci peut tout de même bouger dans le réseau sous forme d'une diffusion par sauts [77, 78], même à très basse température.

Récapitulatif des interactions et des états des porteurs

Pour décrire les porteurs photocrées dans un réseau cristallin, nous aurons donc à prendre en compte deux types d'interactions : l'interaction coulombienne entre porteurs pouvant former des excitons (énergie de l'ordre du meV à la centaine de meV) et les interactions avec le réseau pouvant donner lieu à des polarons ou des excitons auto-piégés (énergie pouvant être de l'ordre de l'électron-volt).

1.5.2 Travaux précédents

Avant 1991 : l'étude des propriétés optiques du rutile et d'autres polymorphes

La première étude des propriétés optiques du TiO_2 anatase semble remonter au travail de Deb et al. [79] en 1972. Les propriétés optiques d'une couche mince de TiO_2 particulièrement photoconductrice sont étudiées. Si dans ce travail, le TiO_2 est dit amorphe, les propriétés d'émission à 77 kelvins sont particulièrement semblables à celles observées actuellement sur des échantillons d'anatase.

En 1985, Haart et al. [80] étudient les propriétés optiques du rutile et de plusieurs de ses dérivés comme le $SrTiO_3$ ou le $MgTiO_3$. Les spectres de diffusion optique sur poudre permettent d'obtenir le gap optique des matériaux et des expériences de photoluminescence à basse température sont réalisées : les matériaux sont excités au-dessus de leur gap par un laser et la luminescence émise est étudiée. Ils proposent que la luminescence provient de la recombinaison d'excitons dont le niveau de localisation dans le cristal varie suivant la structure cristalline. Le rutile est alors considéré comme ayant des excitons libres, délocalisés tandis que des matériaux comme $BaTi(PO_4)_2$ ont des excitons qui interagissent fortement avec le réseau et deviennent des excitons auto-piégés. $SrTiO_3$, dont la structure et la luminescence sont proches de l'anatase, présente un comportement intermédiaire.

Leonelli et al. [81] s'intéressent, en 1986, plus précisément aux propriétés optiques du $SrTiO_3$. Ils observent une émission large dans le vert à basse température et ils l'associent à la recombinaison d'excitons auto-piégés. La dynamique de cette recombinaison des porteurs est également étudiée. Le déclin observé est le résultat d'une convolution entre une loi exponentielle, surtout présente aux temps courts, et d'une loi de puissance observable aux temps longs. Leonelli et al. proposent qu'une partie des excitons auto-piégés soient formés de façon indirecte à partir de porteurs piégés. Ces pièges sont saturés aux temps courts et des excitons auto-piégés sont alors directement créés et recombinent par un processus exponentiel classique associé à un temps de vie. Aux temps longs, ces porteurs piégés forment des excitons auto-piégés de façon indirecte expliquant la loi de puissance observée.

L'utilisation par Grätzel et O'Regan en 1991 [71] d'anatase pour obtenir des cellules solaires à colorant de rendement situé autour de 10% est le point de bascule à partir duquel les propriétés optiques de l'anatase vont être étudiées de façon intensive.

Caractérisation des propriétés optiques de l'anatase par l'étude de la photoluminescence sous excitation continue

Les propriétés optiques de l'anatase ont été caractérisées par Tang et al. dans quatre publications entre 1993 et 1995 [47, 69, 82, 83]. L'anatase présente une absorption notable dans le spectre de transmission à partir de 3,2 eV. Cette absorption s'accompagne à basse température d'une émission large dans le visible. Ces caractéristiques sont visibles dans la figure 1.8 issue de l'article [69]. Ces caractéristiques sont proches de celles qui avaient été observées dans le cas du $SrTiO_3$ par Leonelli et al. [81]

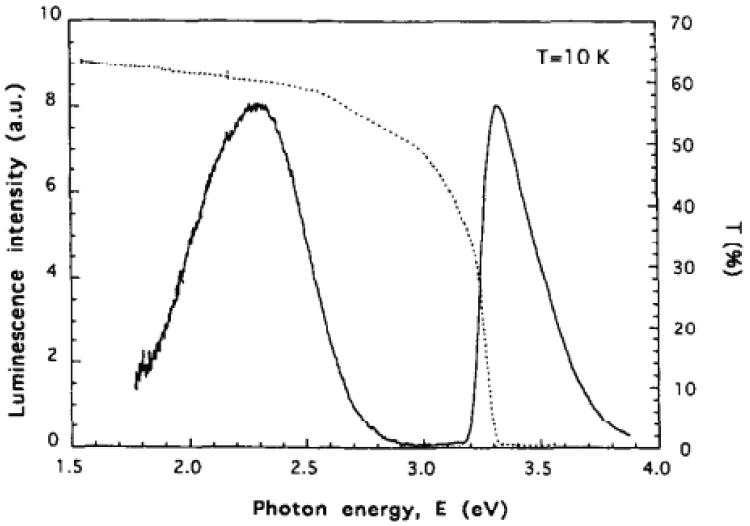


FIGURE 1.8 Spectre d'émission de la photoluminescence (à gauche) et d'excitation de la photoluminescence (à droite) d'un cristal d'anatase à 10 kelvins avec une lumière non polarisée. Le spectre de transmission optique est visible en pointillé (figure tirée de [69]).

Considérant le décalage entre l'émission et l'excitation ainsi que l'étude du spectre d'absorption par l'intermédiaire de la queue d'Urbach [83], Tang et al. proposent que la photoluminescence soit issue de la recombinaison d'excitons auto-piégés. Hosaka et al. [84] arrivent en 1997 à la même conclusion en étudiant la dépendance en polarisation du spectre d'absorption de l'anatase.

L'émission large dans le visible du TiO_2 anatase montrée auparavant a été obtenue à basse température. Tang et al. [47] montrent que celle-ci diminue fortement avec l'augmentation de la température, notamment dans le cas d'un cristal d'anatase dopé avec de l'aluminium. Si la forme de l'émission reste la même, la position du maximum de photoluminescence change avec la température. Sans dopage par de l'aluminium, le pic se décale vers les plus hautes énergies, ce qui pourrait être du à une meilleure occupation des états excités pour des niveaux vibrationnels plus élevés [47]. Dans le cas d'un dopage à l'aluminium, celui-ci se décale vers les plus basses énergies, ce qui pourrait être du à un couplage entre les porteurs et les atomes d'aluminium. Notre équipe a également observé le rôle de l'aluminium et a proposé un modèle expliquant la diminution de la photoluminescence dans plusieurs publications (Bieber et al. [85] puis Gallart et al. [86]), qui supposent l'existence de niveaux non-radiatifs activés par l'augmentation de la température. Ce modèle a été utilisé dans Bégin et al. [87] pour lier l'activité photocatalytique de poudre de TiO_2 et l'évolution de l'énergie des niveaux non-radiatifs.

Étude de la dynamique de déclin de la photoluminescence de l'anatase

Un des paramètres majeurs permettant d'améliorer les propriétés de photocatalyse d'un matériau est l'augmentation du temps de vie des porteurs. Cela augmente leur disponibilité et leur capacité à atteindre des états de surface d'où ils pourront participer à des réactions redox. Dans le TiO_2 anatase, la mesure du temps de vie des porteurs a été réalisée par de nombreuses équipes. Plusieurs ont mesuré les déclins de la photoluminescence à l'aide d'une caméra à balayage de fente [88, 89] ou encore les décroissances de populations par la méthode dite « pompe-sonde » [90], mais dans tous ces travaux, le déclin est ajusté avec une loi bi-exponentielle. Le déclin supposé est alors constitué d'une partie lente avec des temps de recombinaison de l'ordre de la nanoseconde et une partie beaucoup plus longue qui atteint plusieurs microsecondes pour les déclins de luminescence.

Watanabe et al. proposent dans trois articles [91–93] d'ajuster le déclin de la luminescence d'un monocristal d'anatase à basse température par deux fonctions : une fonction exponentielle pour les temps courts et une fonction en loi de puissance pour les temps longs. Cette configuration ressemble à celle observée par Leonelli et al. [81] sur $SrTiO_3$. Pour expliquer cette observation, Watanabe et al. proposent d'expliquer la loi de puissance aux temps longs par une formation indirecte d'excitons auto-piégés par des porteurs issus d'états pièges situés sous la bande de conduction. La loi de puissance provient alors de la réalimentation du niveau d'excitons auto-piégés. Aux temps courts, la densité de porteurs est importante et les états pièges sont saturés favorisant la formation directe d'excitons auto-piégés et le déclin serait ainsi dominé par leur recombinaison selon une loi exponentielle.

En 2012, Yamada et al. [94] rapportent également l'observation d'une loi de puissance avec un exposant de -2,4 aux temps longs dans une étude sur le déclin de la photoluminescence dans un monocristal d'anatase. Ils proposent d'expliquer cette dynamique par l'existence d'un processus de transport dominé par un multi-piégeage dans des états peu profonds sous la bande de conduction. Ce type de processus est décrit dans la littérature comme donnant lieu à des lois de puissance [95–98]. De plus, ils réalisent également des mesures de photoconduction montrant des temps de vie de porteurs très supérieurs à la microseconde. Cette observation de la photoluminescence se fait cependant à température ambiante dans cet article alors que la photoluminescence du TiO_2 anatase sans dopage n'est observée dans la littérature qu'à basse température.

Autres études optiques de l'anatase

D'autres études optiques ont été réalisées sur l'anatase, notamment par l'équipe de Chergi et al. [72, 99–103].

Sa et al. [99] étudient la dynamique d'électrons dans la bande de conduction du TiO_2 après injection directe ou provenant d'un colorant. Le temps de vie des porteurs dans la bande de conduction issues de l'excitation directe a été évalué à 2,5 nanosecondes et pour les porteurs injectés à 5,9 nanosecondes.

Hannelore et al. [100] ont caractérisé par spectroscopie d'absorption de rayons X des nanoparticules de TiO_2 anatase et ont montré que 100 ps après l'excitation, les porteurs sont piégés sur la surface des nanoparticules riches en défauts. L'ajout d'un colorant piège les électrons sur la surface externe avec des temps de vie allant de la nanoseconde à la dizaine de nanosecondes.

Santomauro et al. [101] ont ensuite continué à étudier la dynamique de piégeage des électrons photogénérés avec la technique de spectroscopie d'absorption des rayons X comparée à des calculs théoriques. Les électrons se localisent sur les atomes de titane en moins de 300 femtosecondes. Cette localisation est due à un piégeage sur des sites pentacoordinés, surtout présents à la surface des nanoparticules d'anatase.

Baldini et al. étudient ensuite les propriétés des porteurs dans l'anatase dans trois articles. Le premier [72] expose des résultats d'ARPES *(angle-resolved photoemission spectroscopy)* et d'ellipsométrie et les compare à des calculs théoriques. Cela permet d'établir que les porteurs dans l'anatase sont des excitons auto-piégés avec une énergie de liaison évaluée entre 180 et 220 meV. Ces porteurs sont confinés dans le plan (001) de l'anatase et sont donc quasiment en deux dimensions dans un matériau en trois dimensions. Il est également précisé que l'énergie de liaison évaluée est largement supérieure à celle des phonons optiques longitudinaux de plus haute énergie (108 meV). L'écrantage de l'interaction coulombienne entre porteurs est alors assez faible et n'est dû qu'à une contribution des électrons de valence, ce qui réduit le rayon de Bohr dans le plan (001) à une valeur évaluée à 3,2nm. Les deux autres publications de Baldini et al. [102, 103] utilisent la spectroscopie ultra-rapide. Les données montrent d'abord l'existence d'une modulation en amplitude de la résonance excitonique de l'exciton en deux dimensions de l'anatase. Ensuite, la transition de Mott de l'anatase est étudiée. La transition de Mott pour un semi-conducteur est le passage d'un état isolant à un état conducteur à haute densité de porteurs photocréés. Dans le cas du TiO_2, l'excitation crée des états liés excitoniques. L'augmentation de la densité de porteurs excités peut amener à la formation d'un plasma électrons-trous. Cette densité semble être très élevée d'après [103] montrant que les excitons sont très robustes lorsque la densité de porteurs augmente. Cette densité de Mott semble être l'une des plus importantes observées dans un semi-conducteur.

1.5.3 Les porteurs de charge dans l'anatase

Les travaux réalisés précédemment sur l'anatase et disponibles dans la littérature tendent à montrer que les porteurs photogénérés après une excitation dans l'ultraviolet forment rapidement des excitons [47, 72, 83–86]. Les valeurs de l'énergie de liaison calculée pour l'exciton s'étagent autour de 200 meV [72]. Même si ces valeurs sont très grandes comparées à celles de la majorité des semi-conducteurs (quelques meV ou dizaines de meV). Elles sont trop faibles pour contribuer au décalage de plus d'un électron-volt constaté entre l'excitation dans l'ultraviolet et l'émission dans le visible. Cela indique bien que les interactions avec le réseau sont importantes, ce qui conduit à l'autopiégegage de l'exciton et donc à une diminution drastique de son énergie. Il semble aussi être constitué d'un porteur beaucoup plus lié au réseau que l'autre [86].

Le rayon de Bohr de l'exciton, est quant à lui assez petit, en rapport avec l'énergie de liaison de 200meV : il est estimé à 3,2 nm [72]. Il reste cependant plus grand que les dimensions d'une maille d'anatase ce qui joue un rôle important dans le couplage de son moment dipolaire avec le réseau et donc pour la formation d'excitons auto-piégés. Il sera proche par contre des dimensions des échantillons utilisés dans ce travail (couches minces d'anatase de 11 nm à 80 nm) ce qui laisse penser que cela entraîne des effets de confinement sur le centre de masse de l'exciton, responsable d'un déplacement vers le bleu de sa résonance.

La loi de puissance observée par différents auteurs dans le TiO_2 anatase est expliquée par ces derniers essentiellement par des mécanismes de piégeages/dépiégeages indirects permettant

de réalimenter le niveau radiatif [93, 94]. Nous verrons par la suite que nous proposons, pour notre part, une interprétation mathématiquement beaucoup plus simple et plus directe basée sur des collisions entre porteurs et expliquant la dynamique observée sur l'ensemble de la plage temporelle et de température étudiée. Elle a aussi le mérite de mieux expliquer la disparition de la luminescence à haute température qui semble incompatible avec un mécanisme de dépiégeage.

1.6 Contexte industriel de l'étude

Leader mondial des verres pour l'habitat et le marché de la construction, Saint-Gobain développe notamment des vitrages fonctionnalisés, tels que des vitrages à isolation thermique renforcée, des vitrages à transmission optique variable (électro-chrome) et des vitrages autonettoyants, grâce à l'utilisation d'empilements de couches minces. Dans le cas des verres auto-nettoyants, point d'intérêt de la cette thèse, la fonctionnalité est assurée grâce au recours au dioxyde de titane (TiO_2). Ce matériau, transparent en couche mince, combine à la fois des propriétés de photocatalyse et de super-hydrophilie [18, 104]. Celles-ci sont essentielles aux propriétés d'auto-nettoyage et à la dégradation des composés organiques qui viennent s'accumuler en surface des vitrages.

Le produit développé par Saint-Gobain a ainsi plusieurs caractéristiques. Ce sont des couches nanométriques déposées par pulvérisation cathodique magnétron, initialement amorphe, et qui nécessitent un recuit pour se cristalliser sous forme anatase et ainsi activer les propriétés d'auto-nettoyage. Dans le passé, le développement industriel s'est focalisé sur l'amélioration de l'activité photocatalytique par modification de la couche (épaisseur, sous-couche de croissance, alliage, dopage ...). Des efforts sont toutefois nécessaires pour obtenir une meilleure compréhension des processus photocatalytiques fondamentaux intervenant au sein de telles couches ultra-minces de TiO_2.

L'objet du travail présenté ici a donc été de caractériser des échantillons proches des produits industriels avant d'approfondir les études optiques pour comprendre la nature et la dynamique des porteurs générés dans l'anatase après une excitation optique. Cette meilleure compréhension des phénomènes entourant la vie des porteurs dans l'anatase pourra donner lieu à une amélioration des produits industriels existants.

Chapitre 2

Matériel et méthodes

Cette thèse s'inscrit dans un contexte industriel autour des verres fonctionnalisés. Plus précisément, le système étudié est un vitrage autonettoyant constitué d'un substrat de verre industriel et d'une couche mince de TiO_2 anatase. Ce semi-conducteur est capable de photocatalyser des réactions de dégradation de polluants situés à la surface de la couche mince. Le dépôt est une étape clé pour la formation de la structure cristalline de la couche. Il peut être réalisé à chaud à la sortie d'un four verrier ou à froid dans une machine de dépôt indépendante. La technique utilisée est également cruciale dans l'obtention des propriétés de photocatalyse souhaitées. En usine, la technique de dépôt par pulvérisation cathodique magnétron à froid est privilégiée : elle permet des dépôts rapides d'une multitude de couches sur de grandes surfaces de verre. Dans le cas de l'oxyde de titane, les couches ainsi obtenues sont cependant amorphes et nécessitent un post-traitement de recuit pour générer la variété allotropique adaptée pour l'application visée.

Dans ce chapitre, nous nous intéresserons ainsi aux méthodes expérimentales que nous avons utilisées pour explorer les propriétés structurelles et optoélectroniques du TiO_2 en couche mince. Nous allons dans un premier temps décrire les échantillons étudiés, ainsi que la méthode de synthèse des échantillons en couche mince fabriqués au laboratoire (section 2.1). La méthode de dépôt par voie magnétron, proche des méthodes industrielles, sera détaillée en section 2.1.1. La suite du chapitre décrira les différentes méthodes de caractérisation des échantillons pour accéder notamment aux propriétés de photocatalyse, à la microstructure et aux informations sur la dynamique des porteurs. Différentes sections seront ainsi consacrées au montage Raman confocal (section 2.2) utilisé pour caractériser la cristallinité des couches minces, aux tests de mesure de l'activité photocatalytique (section 2.3), à la microscopie à force atomique (section 2.4) et à la microscopie électronique (section 2.5). Enfin, nous détaillerons les montages optiques utilisés pour étudier les propriétés optoélectroniques de l'échantillon. On décrira ainsi les montages de photoluminescence sous excitation continue (section 2.7), de photoluminescence résolue en temps (2.8) et de mesures dites « pompe sonde » (section 2.9).

2.1 Échantillons et substrats

L'objectif de la thèse est d'étudier l'impact de la microstructure sur la dynamique des porteurs et sur la photocatalyse d'une couche mince déposée sur un substrat de verre plat. La méthode utilisée pour déposer la couche mince de TiO_2 est une méthode de dépôt par voie physique : la pulvérisation cathodique magnétron. Cette méthode nous permet d'obtenir des couches minces de TiO_2 amorphes qui sont ensuite recristallisées par un recuit dans un four industriel. Dans le but d'étudier la corrélation entre la microstructure, la dynamique des porteurs et la photocatalyse, d'autres échantillons seront étudiés. Des couches minces, déposées à chaud par dépôt chimique en phase vapeur (CVD), ont été achetées dans le commerce. Le principe du dépôt chimique en phase vapeur activé thermiquement est de déposer une couche par réaction entre le substrat porté à une certaine température et un composé volatil. Des monocristaux d'anatase présentant en surface les faces (100), (001) et (110) ont également été achetés à SPL (Surface preparation laboratory).

2.1.1 Principe du dépôt magnétron

La pulvérisation cathodique magnétron est une des techniques les plus utilisées pour le dépôt industriel de couche mince sur verre, car elle permet de faire des dépôts de différentes natures (métal, oxyde...), uniformes sur des surfaces de très grande taille. Le principe général repose sur le transfert d'atomes entre une cible solide de même composition que le matériau souhaité et un substrat. Le transfert a lieu grâce aux ions présents au sein d'un plasma (généralement d'un gaz noble tel que l'Argon), généré par une différence de potentiel appliquée entre la cible et les parois du réacteur. La pression de cette enceinte de dépôt est régulée à une valeur réduite grâce à un système de pompage secondaire afin de réduire drastiquement les collisions subies par les atomes transférés et de maintenir la décharge plasma. La quantité de mouvement des ions incidents permet l'éjection des particules de la cible, qui vont ensuite venir se condenser sur le substrat situé en face. La particularité du dépôt « magnétron »tient dans la présence d'un champ magnétique qui permet de confiner les électrons dans une région proche de la cible. Ces électrons re-ionisent les atomes de gaz neutralisés ce qui induit une augmentation de la densité du plasma (plus précisément la densité d'ions Ar+) et donc, par voie de conséquence de la vitesse de déposition. Une variante du dépôt par pulvérisation fait intervenir l'injection d'une espèce gazeuse en plus du gaz plasmagène qui va jouer un rôle dans les mécanismes de dépôt : on parle alors de pulvérisation réactive. On peut alors obtenir des couches d'oxyde à partir d'une cible métallique et d'un mélange gazeux (Ar+O_2).

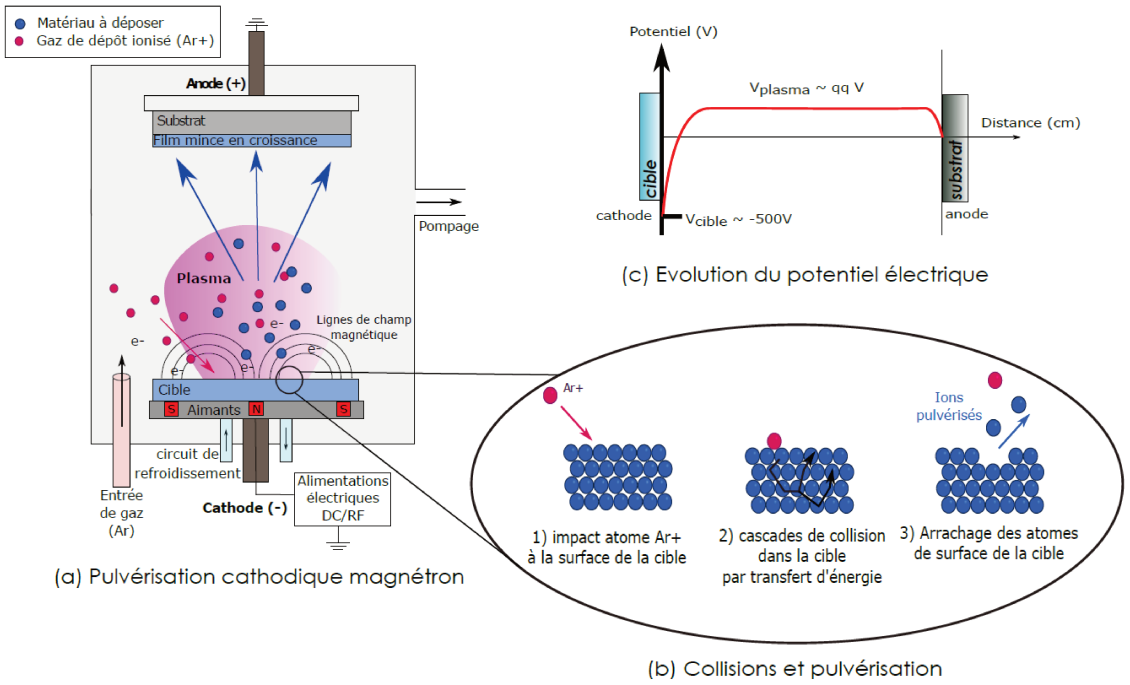


FIGURE 2.1 (a) Principe schématique du procédé de dépôt par pulvérisation cathodique magnétron. (b) Cascades de collisions lors de l'impact des atomes ionisés incidents sur la cible permettant l'arrachage des atomes à déposer. (c) Différence de potentiel anode-cathode aidant au guidage vers le substrat des atomes pulvérisés du matériau à déposer. Figure issue de [105].

2.1.2 Étapes de fabrication

Toutes les couches minces déposées pour cette thèse sont fabriquées par pulvérisation cathodique magnétron. Le dépôt est suivi d'un post-traitement thermique effectué sous air. En effet, le dépôt réalisé à température ambiante génère des films de TiO_2 amorphes qu'il faut ensuite cristalliser à l'aide d'un recuit pour activer les propriétés photocatalytiques. Pour éviter une diffusion d'alcalins depuis le verre jusqu'à la couche de TiO_2 lors de cette phase de recuit, une sous-couche de protection de SiO_2 s'avère nécessaire. En effet, une corrélation directe entre la diffusion des alcalins dans la couche de TiO_2 et une diminution de l'activité photocatalytique a pu être observée au cours de la thèse de Ben Khemis [106].

Les substrats de verre utilisés sont des verres plats industriels de type silico-sodo-calcique (Planiclear®) de 2 mm et 4 mm d'épaisseur. Celui de 4 mm est représentatif des produits commercialisés présentant une couche auto-nettoyante. Dans les expériences de photoluminescence, il sera nécessaire de descendre en température à l'aide d'un cryostat. Les échantillons ayant un substrat de verre de 2 mm seront alors privilégiés pour que la couche mince en surface soit mieux refroidie. Le dépôt a été également réalisé sur d'autres substrats utiles dans des expériences spécifiques : une membrane de nitrure de silicium (Ted Pella PELCO®) transparente aux électrons pour les expériences de microscopie électronique et un wafer de silice fondue (Neyco NEGS2) dans les expériences d'optique : les longueurs d'onde d'excitation utilisées dans les expériences de photoluminescence sont dans l'ultraviolet et le substrat de silice fondue est transparent dans cette gamme de longueurs d'onde (contrairement au verre plat).

Pour le dépôt nous avons utilisé un bâti semi-industriel (Leybold Heraeus A 550), dans lequel le substrat de 30 cm $\times$ 30 cm défile d'abord devant une cible de Si puis devant une cible de TiO_x. Le dépôt est ainsi fait de façon dynamique et la vitesse de défilement permet entre autre, de fixer l'épaisseur de matériau déposé. La vitesse de déposition est calibrée préalablement pour les conditions opératoires retenues à l'aide de dépôts tests dont l'épaisseur est mesurée par profilométrie. De nombreux paramètres peuvent être ajustés lors du dépôt pour contrôler la microstructure du film. Dans notre cas, nous nous limiterons à une configuration qui donne une couche bien cristallisée après recuit et des bons résultats en photoactivité et nous changerons seulement l'épaisseur de la couche. La cible de silicium contient 8% en masse d'aluminium pour des raisons d'optimisation du procédé de dépôt comme dans le cas du produit commercial. La couche de silice ainsi déposée en présence d'un mélange gazeux d'Argon et de dioxygène sera donc dopée avec de l'aluminium. La cible de TiO_x est elle volontairement sous-stœchiométrique pour obtenir une meilleur conductivité thermique.

Le gaz plasmagène injecté au niveau de la cible de TiO_x est de l'argon dont le flux est fixé à 150 sccm (Standard Cubic Centimeters per Minute) auquel est ajouté un flux d'oxygène de 10 sccm pour obtenir une couche mince stoechiométrique de TiO_2.

Dans ce manuscrit, nous allons étudier deux valeurs d'épaisseurs : 11 nm et 80 nm. L'épaisseur de 11 nm a été choisie pour représenter au mieux le vitrage autonettoyant industriel. Il s'agit d'un compromis entre une absorption dans les longueurs d'onde ultraviolettes suffisante pour obtenir une activité photocatalytique satisfaisante, une colorimétrie neutre (peu d'absorption dans le visible) et un coût moindre (moins de matériau à déposer). L'épaisseur de 80 nm a été choisie puisque morphologiquement différente de la couche de 11 nm et par rapport aux mesures de photoluminescence : une épaisseur de TiO_2 plus importante permet d'obtenir un meilleur signal de luminescence. Cette valeur est proche de la valeur maximale d'épaisseur de dépôt en un seul passage sous la cible (vitesse minimum de défilement sous la cible).

Le recuit se fait dans un four industriel de la société Nabertherm GmbH. Des études précédentes ont montré que 10 minutes à 650°C permet une bonne cristallisation dans la phase anatase sans apparition de phase rutile. En réalité, l'échantillon n'est pas à 650°C sur l'ensemble du temps de recuit du fait de la thermalisation initiale. Celle-ci est tout de même limitée par le fait que le four est déjà chaud au moment de l'insertion de l'échantillon.

2.2 Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une méthode non destructive utilisée dans cette thèse pour caractériser la cristallinité de nos échantillons. Cette technique est basée sur la diffusion inélastique d'une lumière monochromatique cohérente incidente dans le milieu, qui donne lieu à des raies Raman caractéristiques liées aux états vibrationnels et à la structure chimique locale. Puisqu'il s'agit d'une diffusion de lumière, la position de ces raies est liée à la longueur d'onde initiale et on parle plutôt de décalage Raman. Les mesures sont réalisées à l'aide d'un spectromètre Raman Renishaw à haute confocalité inViaTM®Qontor® doté d'un laser continu d'une longueur d'onde de 532 nm et d'une puissance de 50 mW. La détection se fait à l'aide d'une fibre à réseau de Bragg couplée à une barrette CCD (Charge Coupled Device). Les spectres sont enregistrés dans une plage spectrale de 90 cm^{-1} à 1374 cm^{-1} avec une résolution spectrale de 1,2 cm^{-1}.

Les mesures des spectres Raman se font dans nos couches sur une surface d'environ 1 μm^2 avec un objectif optique $\times 100$. Cette mesure peut être faite à un seul endroit ou sur une zone plus large en multipliant les acquisitions sur un maillage (x,y) prédéfini. Du fait de la texturation macroscopique des échantillons (voir la section 3.2), on utilisera la seconde option pour vérifier la cristallinité d'une zone étendue.

L'anatase est constituée d'un réseau tétragonal issu du groupe d'espace D_{4h}^{19}. La théorie des groupes permet d'obtenir la représentation irréductible des vibrations optiques de l'anatase et donc d'obtenir les différentes vibrations actives en spectroscopie Raman. La procédure est détaillée dans la thèse de Pighini [107]. Cinq pics sont ainsi détectables, situés à 144 cm^{-1}, 197 cm^{-1}, 399 cm^{-1}, 514 cm^{-1} (superposition de deux modes de vibration) et 639 cm^{-1}. Le pic de référence est celui situé à 144 cm^{-1} du fait de sa forte intensité.

La figure 2.2 est un exemple de spectre obtenu sur une couche mince de TiO_2 de 11 nm sur verre. On observe la présence des cinq pics et notamment du pic de référence très intense à 144 cm^{-1}. Les autres pics sont beaucoup plus faibles mais présents. Du fait de la présence des macrostructures (voir section 3.2), de nombreux spectres sont acquis sur une large zone. On vérifie ensuite la présence du pic de référence à 144 cm^{-1} sur l'ensemble des spectres.

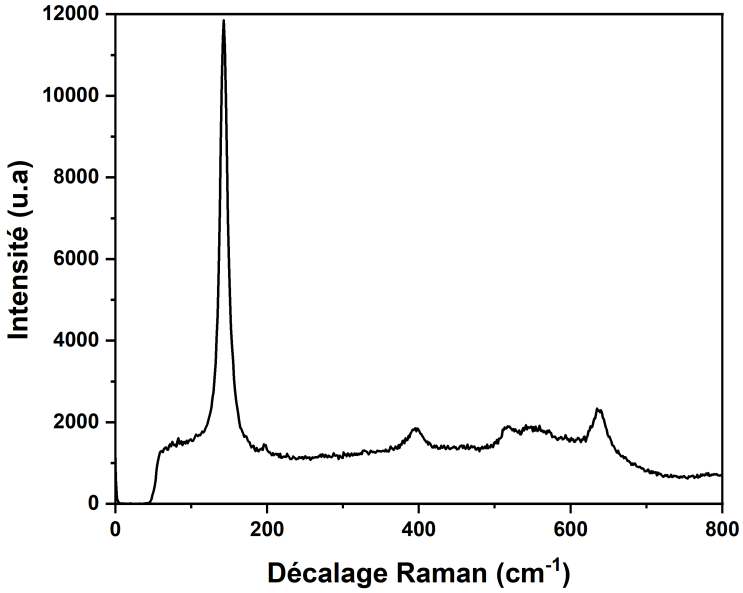


FIGURE 2.2 Spectre Raman acquis sur un échantillon constitué d'une couche mince de 11 nm de TiO_2 anatase sur verre réalisé par voie magnétron.

2.3 Mesure de photoactivité

La caractérisation de la photoactivité des échantillons peut se faire par différents tests qui se basent sur la dégradation d'une espèce dans le temps sous une illumination par une lumière de longueur d'onde située dans l'ultraviolet. Le suivi se fait grâce à l'évolution d'une propriété physique ou chimique comme par exemple l'absorption d'une longueur d'onde par l'impureté déposée ou l'hydrophilie de la surface sur laquelle est déposée l'impureté (par la mesure de l'angle de contact d'une goutte d'eau). Dans le cas de cette thèse, deux tests de photoactivité qui suivent l'évolution des propriétés chimiques de l'impureté sous illumination d'une longueur d'onde située dans l'ultraviolet ont été réalisés.

Le premier test est basé sur la dégradation du bleu de méthylène sous une irradiation UV. Ce test a la particularité de se faire en solution : le colorant bleu est dissous dans de l'eau distillée. En plus de la photodégradation directe avec la couche mince, l'eau sert également d'intermédiaire pour la production de photo-radicaux qui peuvent ensuite aider à dégrader le bleu de méthylène.

En pratique, une mesure préalable de l'absorbance de la solution est réalisée. La solution est ensuite placée au-dessus d'un verre actif et l'illumination ultraviolette est réalisée pendant un temps défini. La solution est récupérée et une mesure de l'absorbance finale est faite. On définit alors une constante de dégradation du colorant, Kb, définie par :

$$Kb = \frac{[BdM]_i - [BdM]_f}{Temps\ d'insolation\ UV} \tag{2.1}$$

$$[BdM]_f = [BdM]_i \frac{\ln \frac{Tl660}{Tl700_f}}{\frac{Tl660}{Tl700_i}} \tag{2.2}$$

Avec $[BdM]_i$ et $[BdM]_f$ qui sont les concentrations initiale et finale de bleu de méthylène. Les $Tl660$ et $Tl700$ correspondent aux transmissions de la solution à 660 nm et 700 nm respectivement.

Cette constante de dégradation est caractéristique de l'activité de la couche. Plus celle-ci va être élevée et plus la photocatalyse sera efficace. Ce test, qui présente notamment la caractéristique d'être facile et rapide à mettre en place, est celui qui est le plus souvent utilisé industriellement pour contrôler l'activité photocatalytique des produits industriels.

Un second test est réalisé dans lequel on regarde la dégradation de l'acide stéarique (le polluant) au cours du temps par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). La particularité de ce test est qu'il est fait à sec. Il n'y a pas de solution liquide qui permet une génération de radicaux aidant la photocatalyse. Une couche de quelques centaines de nanomètres de ce composé est déposée par spin-coating à la surface de notre verre photoactif. L'acide stéarique a la spécificité d'absorber la lumière infrarouge sur une plage allant de 3000 à 2700 nm^{-1}, principalement à cause de des vibrations d'élongation des liaisons entre carbones et oxygènes. On va donc pouvoir suivre l'évolution de l'aire de ce pic infrarouge sous illumination UV au cours du temps. On peut ensuite définir une constante de dégradation pour la vitesse à laquelle le polluant est éliminé. On obtient ainsi une mesure de l'activité photocatalytique de nos couches minces.

2.4 Microscope à force atomique

La microscopie à force atomique est une technique d'étude des surfaces [108]. Elle repose sur la mesure de l'interaction entre les atomes d'une pointe et la surface de l'échantillon à étudier. La pointe en question, qui doit être la plus fine possible avec un rayon de l'apex le plus petit pour que la résolution de la mesure soit optimal, est reliée à un levier (cantilever). Lorsque l'extrémité de l'apex balaie la surface d'intérêt et que la topographie de l'échantillon change, ce levier bouge légèrement et ce mouvement est détecté par un laser. On peut ainsi obtenir une image de la surface.

Pour les images de microscopie à force atomique nous avons utilisé deux microscopes « Dimension Icon »de chez Brüker (figure 2.3). Le premier est équipé du module standard pour les mesures de topographie uniquement et le second est équipé du module TUNA (Tunneling Atomic Force Microscopy) pour les mesures de courant et de potentiel. Pour effectuer les mesures de courant et de potentiel de surface (Kelvin probe force microscopy - KPFM) sous illumination, nous avons également utilisé un montage maison adapté au microscope qui permet d'amener une excitation lumineuse UV à proximité de la zone d'analyse. Cette excitation lumineuse est réalisée à l'aide d'une diode laser fibrée M340F4 (Thorlabs) émettant dans l'UV à 340 nm. Du fait de l'encombrement du système, l'excitation est réalisée en incidence rasante par le dessus de l'échantillon. Si cette approche a l'inconvénient d'un effet d'ombrage de la pointe et de son support, cela permet de faire la mesure sur n'importe quel substrat. Un éclairement par le bas limiterait l'utilisation de substrats transparents à l'UV uniquement.

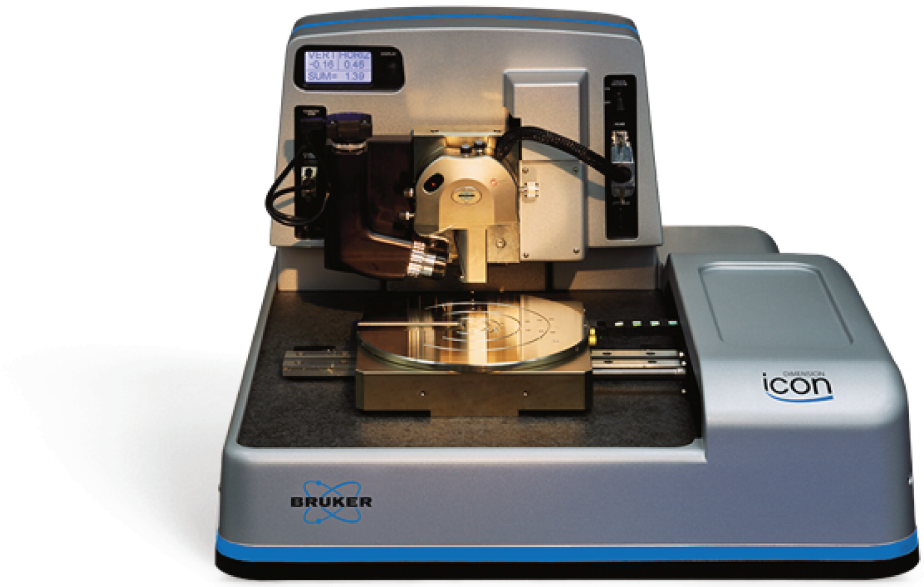


FIGURE 2.3 Image du microscope à force atomique Brücker Dimension Icon issue de https ://www.bruker.com/fr/products-and-solutions/microscopes/materials-afm/dimension-icon-afm.html

2.4.1 Mode *tapping* pour la topographie

La topographie de la surface de l'échantillon est obtenue en mode *tapping*. En surface de l'échantillon, le cantilever oscille près de sa fréquence de résonance, grâce à un moteur piézoélectrique, à une amplitude suffisamment élevée (supérieure à 20 nm) de façon à ce que la pointe traverse la couche de contamination présente sur la surface analysée. La pointe ne vient que périodiquement en contact avec l'échantillon et les forces de friction sont ainsi évitées.

L'image en hauteur représente la topographie de la surface. La variation de l'amplitude d'oscillation due à l'interaction avec la surface est utilisée comme signal d'asservissement afin de corriger le déplacement en z, pour conserver l'amplitude constante et ainsi suivre la morphologie de surface. En effet, proche de la résonance une faible variation de fréquence génère une grande variation d'amplitude.

Le mode contraste de phase peut être associé au mode *tapping* : dans ce cas, c'est le déphasage entre le mouvement d'oscillation de la pointe et le mouvement d'oscillation imposé par le moteur piézoélectrique qui est suivi. Ce déphasage est sensible aux caractéristiques de la surface en termes d'adhésion, d'élasticité... plutôt qu'à sa topographie. Le signal obtenu permet souvent d'obtenir une meilleure résolution morphologique que sur les images en hauteur et en amplitude et peut être utilisé par exemple pour révéler des grains séparés par des joints de grains dans une couche polycristalline.

2.4.2 AFM en conductivité

Le module TUNA (Tunneling Atomic Force Microscopy) permet de réaliser des mesures de conductivité à l'aide d'une pointe conductrice en appliquant une différence de potentiel entre la surface et la pointe. Les pointes utilisées dans les mesures sont des pointes de silicium recouvertes d'une couche d'un alliage de platine et d'iridium. Ces pointes sont plus adaptées au mode contact avec des échantillons durs que des pointes en or (très molles) et permettent une acquisition simultanée de la topographie de l'échantillon et du courant avec une moindre dégradation de la pointe par frottement.

La mesure du courant se fait par l'intermédiaire de la pointe conductrice comme présentée en figure 2.4. Une différence de potentiel constante est appliquée au support du substrat. Dans notre cas, le substrat étant isolant, pour extraire un courant nous avons dû créer une contre-électrode à la surface de l'échantillon éloignée de la zone de scan. Cette électrode est reliée au support par un fil d'aluminium. Si cela permet de réaliser les mesures de conductivité, l'étude est complexifiée : lorsque le substrat est conducteur, la conduction se fera perpendiculairement au plan de la couche mince étudiée, ce qui permet de mettre en place des modèles simples de diffusion des porteurs depuis la pointe jusqu'au substrat. Dans notre cas, le potentiel est appliqué en surface de la couche sur une électrode située à environ 70 μm de la zone d'analyse. Le circuit électrique à l'origine de la conduction est ainsi beaucoup plus complexe et le courant va circuler dans le plan de la couche. Le potentiel appliqué variera dans nos études entre -8 V et 8 V.

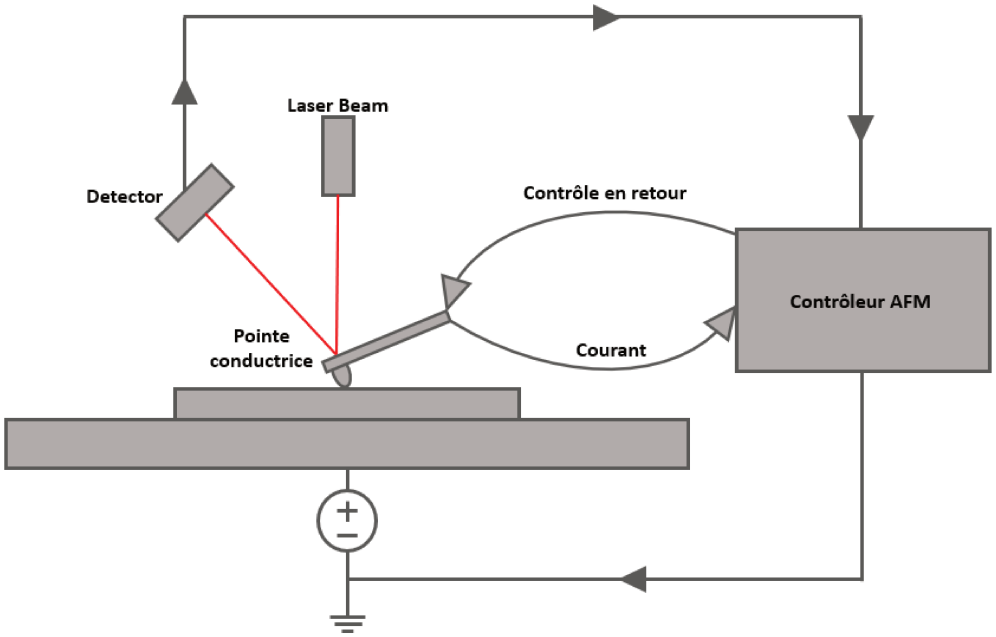
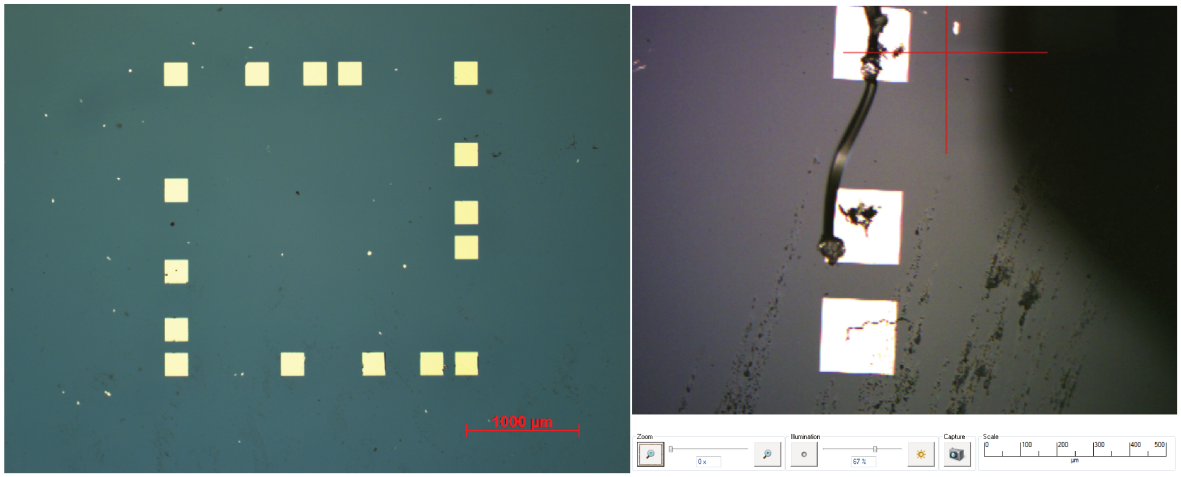


FIGURE 2.4 Image du système utilisé dans le cas de la microscopie à force atomique conductrice.

La contre-électrode est constituée d'une sous-couche de 5 nm de titane et d'une couche de 50 nm d'or. Le titane permet une meilleure adhérence de la couche mince d'or. Le dépôt de l'électrode se fait à travers un masque : deux résines sont déposées successivement par enduction centrifuge (spin-coating). D'abord on dépose la résine *LOR 3A* d'une épaisseur de 3 μm, puis on effectue un recuit à 160 $°C$ pendant 5 minutes. Ensuite, le dépôt de la résine *AZ 15 05* d'une épaisseur de 500 nm est fait, suivi d'un recuit à 100 $°C$ pendant 50 secondes. Les recuits servent à faire évaporer les solvants utilisés lors du dépôt. On illumine ensuite les résines à l'aide d'un laser de longueur d'onde 375 nm suivant un modèle prédéfini en utilisant le « *µPG101* »de chez Heidelberg Instruments. Un solvant particulier, le *AZ 726MIF* est utilisé pour enlever la résine ayant été illuminée par le laser. On dépose ensuite l'électrode par évaporation par faisceau d'électrons (e-beam evaporation) et on enlève le reste de la résine à l'aide d'un dernier solvant, le *Remover PG*. Le résultat final peut être vu en figure 2.5a. Plusieurs électrodes ont été déposées pour pouvoir analyser différentes zones. La disposition choisie est en carré avec un écart entre électrodes sur une ligne qui varie de 100 μm à 800 μm. Ces électrodes sont reliées au support, sur lequel est appliqué le potentiel, par un fil d'aluminium. La fixation se fait par pontage entre le support de l'échantillon et les électrodes d'or. On peut observer la fixation du fil d'aluminium sur deux électrodes en figure 2.5b. Les expériences d'AFM en conductivité ont été conduites à l'air. De l'aluminium anodisé a été utilisé pour cacher le hublot du capot de l'AFM et s'assurer de l'absence de lumière UV parasite lors des acquisitions. La lampe de la caméra a également été éteinte lors des acquisitions pour la même raison.



(a) Électrodes d'or déposées sur la couche mince de TiO_2.

(b) Pontage à l'aide d'un fil d'aluminium.

FIGURE 2.5 Images de la surface d'un échantillon avec les électrodes d'or.

2.4.3 KPFM

La technique de KPFM est une technique de caractérisation locale du potentiel de surface. Elle se base sur la mesure des interactions électrostatiques entre deux matériaux : une électrode oscillante, placée au-dessus d'un échantillon métallique, entraîne la création d'un courant alternatif. Celui-ci est proportionnel au potentiel de surface de l'échantillon. Ce phénomène a été découvert par Lord Kelvin [109] en 1898. L'alignement des niveaux de Fermi de deux électrodes métalliques entraîne un déplacement d'électrons et l'apparition d'un courant. Ce phénomène a été proposé comme méthode de mesure du potentiel de surface, V_{CPD}, par Zisman [110] en 1932. L'excitation mécanique d'une électrode entraîne une variation de la distance entre électrodes. Le courant établi par l'alignement des niveaux de Fermi devient alors alternatif. En appliquant une tension compensatrice, on peut alors mesurer le paramètre V_{CPD}. Nonnenmacher [111] en 1992 met au point une méthode de mesure reposant sur l'interaction entre une pointe AFM et la surface permettant d'améliorer grandement la résolution spatiale des mesures de potentiel de surface. Il nomme cette technique KPFM (Kelvin Probe Force Microscopy).

Dans le cas d'un métal ou d'un semi-conducteur, la mesure du paramètre V_{CPD} peut-être interprétée comme le travail d'extraction d'un électron de la surface de l'échantillon vers la pointe. Il est important de noter que dans un semi-conducteur, le travail de sortie depuis la surface ou depuis le volume n'est pas nécessairement le même. Cela peut être dû à plusieurs phénomènes, parmi lesquels la création d'une zone d'exclusion de charge (ZCE) ou une modification locale de la surface due à l'interaction avec d'autres atomes étrangers.

KPFM sous éclairement

Dans un semi-conducteur, des porteurs de charge sont générés lors d'un éclairement par une lumière dont les photons ont une énergie supérieure à celle de son gap. La courbure de bande en surface du semi-conducteur va entraîner une réorganisation des charges dans le matériau : les charges vont se séparer et entraîner une accumulation locale en surface d'un type de porteur modifiant le potentiel de surface. Cette différence de potentiel observée avec ou sans illumination

est appelée photovoltage de surface (SPV). Ce dernier étant dépendant des porteurs créés, il portera la marque des processus dans lesquels les porteurs sont impliqués en surface. Notamment, le signe du photovoltage de surface nous renseigne sur le type de porteur en surface. S'il est négatif, la surface est dite en déplétion et des électrons seront présents à la surface de l'échantillon. S'il est positif, la surface est dite en accumulation et sera témoin de la présence de trous.

Les expériences réalisées ici sont faites en modulation d'amplitude (KPFM-AM), c'est à dire que le paramètre de la boucle de rétroaction est l'amplitude d'oscillation de la pointe. La mesure se fait par un double passage de la pointe à la surface de l'échantillon, le premier permettant d'obtenir la topographie et le second faisant la mesure de potentiel à une distance fixée du substrat. La pointe utilisée est une pointe de silicium recouverte d'un dépôt d'or.

2.5 Microscope électronique en transmission

La microscopie électronique en transmission permet la formation d'une image par transmission d'un faisceau d'électrons à travers un échantillon. La technique étudie les interactions électrostatiques entre le faisceau et l'échantillon et a pour avantage d'avoir une résolution très supérieure à celle de la microscopie optique puisqu'elle est limitée uniquement par la longueur d'onde de Broglie de l'électron. Les instruments de microscopie électronique ont de nombreux modes de fonctionnement permettant d'extraire des informations structurales variées mais également des informations chimiques (le type d'atome ainsi que les liaisons formées par cet atome).

L'ASTAR est un module commercial pour des microscopes électroniques en transmission. Il permet de cartographier une couche cristalline et de déterminer l'orientation cristalline locale de cette dernière avec une résolution nanométrique [112]. Plus précisément, ce module contrôle et concentre un faisceau d'électrons pour obtenir un diagramme de diffraction lors d'une acquisition en pseudo-STEM. Un logiciel dédié est ensuite capable d'ajuster les diagrammes de diffraction obtenus par rapport à des diagrammes connus.

Nos échantillons étant des couches minces polycristallines, le TEM-ASTAR est un outil d'étude idéal pour l'étude structurale de nos échantillons. Comme pour des analyses TEM classiques, l'échantillon doit être suffisamment fin (classiquement, moins de 100 nm d'épaisseur) pour permettre la transmission des électrons. Si les couches minces d'anatase sont suffisamment fines pour être étudiées de cette façon, le substrat de verre utilisé est, lui, trop épais. Dans notre étude, les couches minces ont été déposées sur des membranes de nitrure de silicium d'une épaisseur de 15 nm. Un traitement thermique classique sur les échantillons de TiO_2 (10 min à 650 $^{\circ}C$) a été réalisé en plaçant la membrane sur la surface d'un verre commercial.

Du fait des contraintes expérimentales mentionnées précédemment, les mesures de TEM-ASTAR n'ont pas été réalisées sur les échantillons commerciaux.

2.6 Cryogénie

La photoluminescence du TiO_2 dépend fortement de la température. Cette variation est le signe d'une compétition entre les processus radiatifs et non-radiatifs qui dominent la recombinaison. Comme certains processus non radiatifs sont activés thermiquement déjà bien en dessous de la température ambiante, pour étudier cette photoluminescence il est donc nécessaire d'utiliser des systèmes cryogéniques qui permettent de faire descendre la température de l'échantillon à des températures proches du zéro absolu. Un premier cryostat à hélium recyclé de "Cryo Industries" a été utilisé pour faire les mesures de photoluminescence en excitation continue. Celui-ci refroidit de l'hélium gazeux à l'aide d'un compresseur. Cet hélium circule en boucle fermée pour refroidir un support de cuivre sur lequel est fixé l'échantillon. Un deuxième crysotat, produit par "Oxford Company" est utilisé pour les expériences de photoluminescence résolue en temps. Celui-ci fonctionne avec un réservoir d'hélium liquide. Le flux d'hélium vient refroidir ici aussi un support de cuivre sur lequel est attaché l'échantillon.

Pour les deux cryostats, un vide est réalisé autour de l'échantillon à l'aide d'une pompe turbo-moléculaire. Les deux cryostats sont dotés d'un système de chauffage à l'aide d'une résistance à l'intérieur du support en cuivre. On peut ainsi faire varier la température de 10 kelvins à la température ambiante.

Le refroidissement de l'échantillon se fait par contact avec le support de cuivre et la mesure de la température se fait dans ce dernier. Nos échantillons ayant un substrat assez épais (verre de 2 à 4 mm) et isolant, une mesure directe de la température à la surface de l'échantillon a été réalisée. Pour avoir une température en surface de l'échantillon (au niveau de la couche mince) proche de celle du support, le substrat choisi pour l'ensemble des échantillons a été le verre de 2 mm. L'échantillon issu du commerce a été aminci pour que le substrat ne fasse que 2 mm et que la comparaison soit pertinente avec les échantillons réalisés par pulvérisation cathodique magnétron. De plus, des écrans d'aluminium anodisé ont été accrochés au support et placés devant une partie de l'échantillon. Cela permet d'éviter un échauffement trop important issu des radiations infrarouges provenant de la pièce.

2.7 Photoluminescence en excitation continue

La photoluminescence en excitation continue est une technique puissante pour étudier les états électroniques de la matière. Il est possible d'obtenir de nombreuses informations sur la structure de bande ou sur les propriétés optoélectroniques d'un matériau, notamment les défauts radiatifs. Plus particulièrement, il est possible d'obtenir des informations sur la densité d'état électronique du matériau grâce au spectre d'excitation de la photoluminescence (PLE) [113].

Une expérience de photoluminescence consiste à exciter un matériau avec de la lumière dont les photons ont une énergie résonante avec des transitions électroniques dans le matériau puis à observer la lumière émise en retour par le matériau. Un semi-conducteur est un matériau ayant une structure particulière : les états électroniques de plus haute énergie sont constitués d'une bande remplie (bande de valence) et d'une bande vide (bande de conduction) qui sont séparées par un écart (gap). Pour ce type de matériau, une expérience de photoluminescence impliquera le plus souvent une excitation à une énergie supérieure à celle du gap électronique du

matériau. Ces photons, absorbés par les électrons constituant la bande de valence, donnent lieu à la création de paires de porteurs électron-trou. Ces porteurs vont relaxer jusqu'au bas de la bande de conduction par émission de phonons sur des temps courts par rapport aux recombinaisons radiatives : l'interaction électron-phonon se fait sur des temps de l'ordre de la centaine de femtosecondes alors que les recombinaisons radiatives se font plutôt sur des temps supérieurs à la nanoseconde. De fait, lorsque l'on excite en continu, la population de porteurs atteint un équilibre thermodynamique dans les niveaux d'énergies disponibles les plus profonds à partir desquels auront lieu les recombinaisons.

Dans cette thèse, deux systèmes expérimentaux ont été utilisés. Un premier système est présenté en figure 2.6. Ce système permet la mesure de la photoluminescence d'un échantillon à une longueur d'onde d'excitation fixe à l'aide d'un laser. Pour le TiO_2 anatase qui a été étudié, la longueur d'excitation choisie est 320 nm et est générée par un laser solide à pompage par diode LASOS d'une puissance mesurée de 1,5 mW avant l'échantillon. L'excitation se fait en incidence normale et le signal de PL est collecté par une lentille à la normale de la surface de l'échantillon. Un spectromètre (SPEX 270M) associé à un capteur CCD "charge coupled device" refroidi à l'azote liquide permet de collecter le spectre de luminescence de l'UV au proche infrarouge. Les spectres sont intégrés sur 1 seconde. Un filtre UV constitué d'une lame de polycarbonate permet d'atténuer fortement la lumière issue du laser d'excitation tout en gardant une transmission uniforme sur tout le visible.

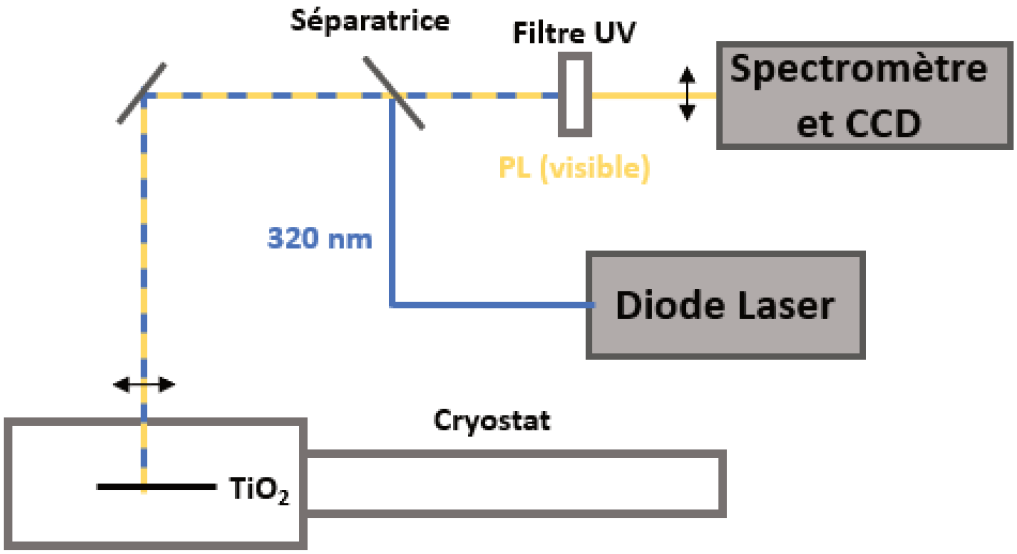


FIGURE 2.6 Système expérimental pour la mesure de photoluminescence avec une excitation laser continue fixée à 320 nm.

Le deuxième système sert à faire des expériences de photoluminescence en faisant varier la longueur d'onde d'excitation pour obtenir des informations sur l'absorption et la densité d'état. Il faut alors pouvoir changer la longueur d'onde d'excitation au cours de l'expérience. Dans ce cas, la source d'excitation du système est modifiée. Nous avons utilisé une lampe assistée par plasma à large spectre (200-800 nm) EQ99 de Energetiq Technology (Hamamatsu) et à forte puissance pour avoir une intensité acceptable après passage par le monochromateur (SPEX 270M). Les puissances mesurées avant focalisation sur l'échantillon sont de l'ordre de quelques dizaines de μW et les spectres sont intégrés sur 10 secondes. Le système expérimental est présenté en figure 2.7.

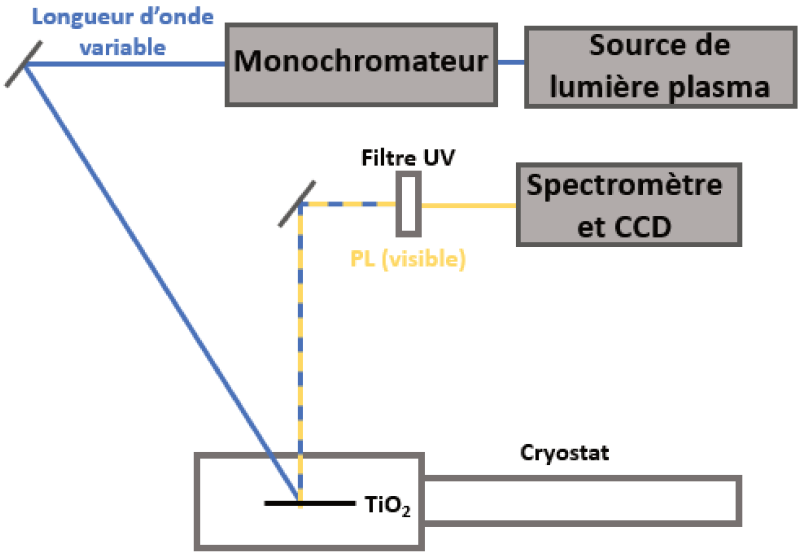


FIGURE 2.7 Système expérimental pour la mesure de photoluminescence en excitation.

Ce type de système nous donne des résultats sous la forme de cartes en deux dimensions comme présenté ci-dessous en figure 2.8. Ces données ont été prises sur un monocristal d'anatase dont la surface a pour orientation (110) à basse température et seront exploitées dans le chapitre 4. En abscisse, on retrouve la longueur d'onde d'excitation de la lumière incidente et en ordonnée, la longueur d'onde d'émission de l'échantillon.

Une section verticale dans cette carte 2D nous permet d'obtenir le spectre d'émission à une longueur d'onde donnée (ici, 3,4 eV, soit environ 360 nm). On peut retrouver, par cette coupe, le même type de spectre que celui obtenu avec un laser de longueur d'onde fixe. L'intensité d'excitation est cependant très différente (inférieure d'un facteur 100 environ).

Une section horizontale, quant à elle, permet d'obtenir un spectre d'excitation. Ce spectre dépend de tout le processus conduisant à l'émission de lumière par l'échantillon. Ce n'est donc pas uniquement un spectre d'absorption puisqu'il implique un processus de relaxation vers les niveaux émetteurs. Il permet cependant de caractériser les processus d'absorption à l'origine d'une émission donnée et, dans certains cas, de séparer spectralement des composantes.

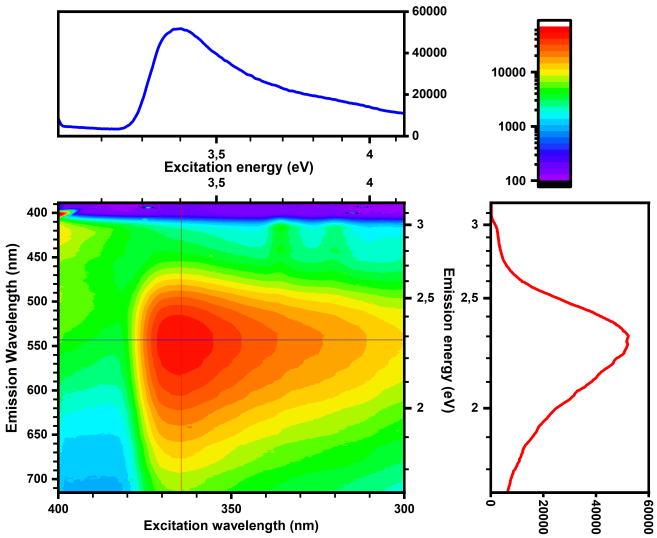


FIGURE 2.8 Spectre d'excitation de la photoluminescence mesuré sur un monocristal d'anatase dont la surface a pour orientation (110) à 10 kelvins. L'excitation a été réalisée dans l'UV de 300 nm à 400 nm. Les mesures ont été faites de 390 nm à 720 nm. La coupe verticale rouge est faite à 3,4 eV. La coupe horizontale noire est faite à 2,28 eV.

2.8 Photoluminescence résolue en temps

La dynamique de recombinaison des porteurs dans le TiO_2 anatase est obtenue par des expériences de photoluminescence résolue en temps (TR-PL). Les recombinaisons radiatives peuvent se faire sur des échelles de temps très variées. Dans le cas du TiO_2, les échelles de temps observées dans la littérature vont de la nanoseconde à la milliseconde [93]. Pour atteindre ces échelles de temps, une caméra à balayage de fente Hamamatsu avec une photocathode de type « S 20 » est utilisée. Son fonctionnement est décrit ci-après en figure 2.9.

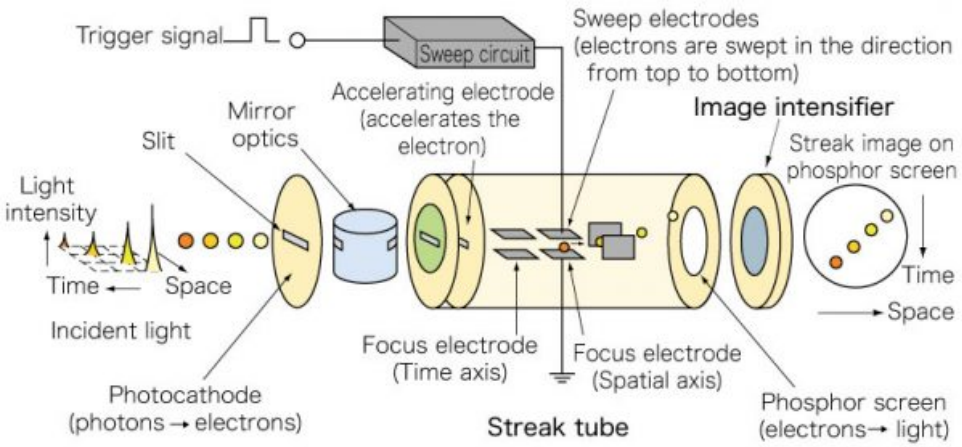


FIGURE 2.9 Schéma du fonctionnement général d'une caméra à balayage de fente issu de « https ://sdr.com.au/portfolio-items/hamamatsu-streak-camera-range/ ».

L'excitation de l'échantillon se fait à l'aide d'un laser impulsionnel femtoseconde, « Tangerine » du constructeur « Amplitude système ». Cette source est issue d'une fibre laser d'Ytterbium et permet d'obtenir des impulsions femtosecondes de 290 fs à 1030 nm avec un taux de répétition variable jusqu'à 10 Mhz. La puissance obtenable avec cette source est de 20 W. Le faisceau issu de ce laser est séparé en deux parties. La première est doublée par l'intermédiaire d'un cristal de Borate de Baryum (BBO) pour obtenir une longueur d'onde de 515 nm. La seconde passe par un cristal de saphir pour générer un continuum blanc par modulation de phase. Ces deux impulsions sont ensuite focalisées dans un nouveau cristal de BBO pour obtenir une amplification optique paramétrique (OPA) de la lumière. Le laser de 515 nm incident est rendu plus faible et des fréquences dans le continuum sont amplifiées donnant accès à des longueurs d'onde allant de 600 nm à 850 nm. L'angle du cristal de BBO ainsi que le délai entre les deux impulsions permettent de contrôler la longueur d'onde générée. Un dernier cristal de BBO permet de doubler la longueur d'onde obtenue en sortie de l'OPA et d'avoir accès à des impulsions femtosecondes dans le domaine de l'UV.

Après excitation de l'échantillon (système détaillé en figure 2.10), la photoluminescence est collectée et dispersée spatialement à travers un spectromètre. Les photons sont convertis en électrons par l'intermédiaire d'une photocathode, le nombre d'électrons générés étant directement proportionnel à la quantité de photons incidents. Ces électrons passent ensuite entre des électrodes qui génèrent un champ électrique. Ce champ est variable dans le temps et permet une distribution verticale des électrons sur une échelle de temps qui dépend de la vitesse de balayage du champ électrique. Le déclenchement se fait à l'aide de l'impulsion laser initiale. Une fois la distribution verticale effectuée, les électrons passent par une galette de micro-canaux qui permet d'en multiplier le nombre avant d'impacter un écran au phosphore. Cet écran retransforme les électrons en lumière et permet d'obtenir une image optique. Cette image est enfin enregistrée par une CCD. Ces étapes sont résumées dans la figure 2.9. La largeur spectrale utilisable avec la caméra à balayage de fente est comprise entre 200 nm et 850 nm. La résolution temporelle dépend du calibre choisi (la fenêtre temporelle observée). Pour les plus petits calibres (fenêtre totale de 1 nanoseconde), la résolution est de 4 picosecondes par pixel.

Les acquisitions se font en mode « comptage de photons ». Ce mode nécessite l'établissement d'un seuil de détection. Seules les positions ayant une intensité dépassant ce seuil seront enregistrées sur l'image finale. Cela permet de limiter le bruit lors de la mesure et d'obtenir un meilleur rapport signal sur bruit mais demande un temps d'acquisition plus long.

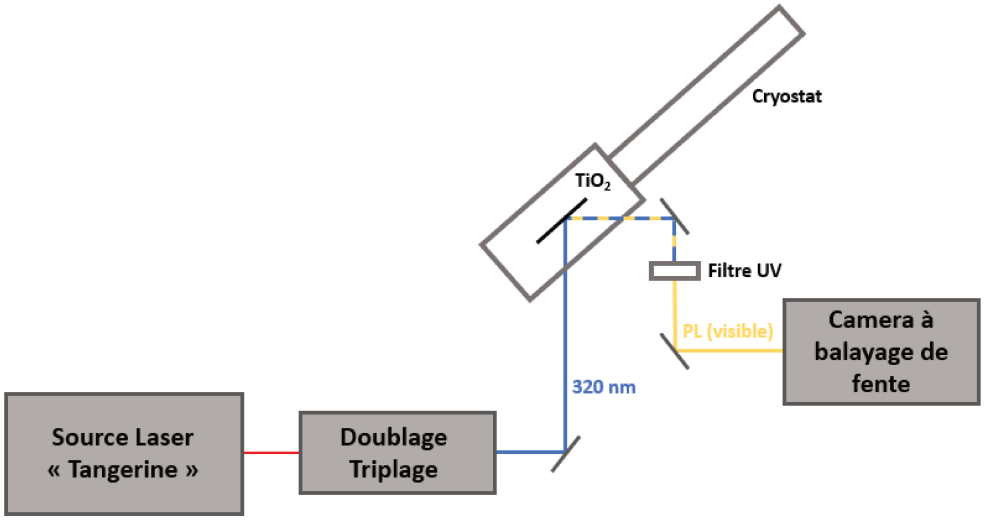


FIGURE 2.10 Schéma du fonctionnement du système utilisé pour obtenir les données de photoluminescence résolue en temps.

2.9 Pompe-sonde

Dans un semi-conducteur classique, lors d'une excitation optique, les porteurs sont transférés depuis la bande de valence dans la bande de conduction avec une différence d'énergie égale à celle des photons incidents. Ces porteurs vont ensuite relaxer par des processus rapides jusqu'au bas de la bande de conduction avant de recombiner radiativement et d'émettre de la photoluminescence. La compréhension des mécanismes de relaxation initiaux est importante pour comprendre l'état des porteurs et leur devenir dans le matériau.

L'excitation d'un matériau par une impulsion laser modifie les populations des états électroniques d'un matériau et donc les propriétés optoélectroniques de ce matériau. Pour suivre les relaxations, on peut ainsi étudier l'évolution des propriétés d'absorption ou de transmission de l'échantillon sur une échelle de temps (en général très courte) après l'impulsion. Cette étude se fait en utilisant des techniques dites de « pompe-sonde ».

Cette expérience nécessite l'utilisation de deux impulsions. Une première, dite « pompe », excite l'échantillon. Des porteurs sont créés (des électrons dans la bande de conduction et des trous dans la bande de valence) et changent l'état électronique du matériau. Une seconde impulsion arrive ensuite, dite « sonde ». Celle-ci est beaucoup moins puissante que la première et vient sonder la transmission de l'échantillon. Les deux impulsions sont séparées par un temps qui peut être ajusté à l'aide d'une ligne à retard : en bougeant, celle-ci modifie le chemin parcouru par l'impulsion sonde, modifiant le retard entre les deux impulsions incidentes. On peut ainsi obtenir la transmission avant, pendant, et après l'excitation pompe avec une résolution qui est donnée par le pas de la ligne à retard et la durée des impulsions. Il est possible d'obtenir dans ce type d'expérience des résolutions de l'ordre de la picoseconde, nécessitant des impulsions ultra-courtes pour ne pas être limité par la résolution temporelle de l'impulsion initiale (laser femtoseconde).

Le système utilisé est détaillé en figure 2.11. La source laser utilisée est un laser infrarouge « Satsuma » du constructeur Amplitude Système. À l'instar du laser présenté en section 2.8, le

système repose sur une fibre laser d'Ytterbium. Les impulsions laser ont une longueur d'onde de 1030 nm. La durée des impulsions a été mesurée à 290 fs avec un taux de répétition de 250 kHz. L'impulsion infrarouge est doublée dans un cristal de BBO pour obtenir une longueur d'onde de 515 nm. Les impulsions aux fréquences fondamentales et doublées sont ensuite focalisées et mixées dans un nouveau cristal de BBO ce qui permet d'obtenir une impulsion dont la fréquence est triplée par rapport à celle du fondamental : 343 nm. Les deux impulsions de longueurs d'onde 515 nm et 343 nm sont ensuite séparées. Celle de 343 nm nous servira à sonder le matériau tandis que celle à 515 nm sera de nouveau doublée pour obtenir une impulsion à une longueur d'onde de 257,5 nm qui nous servira de pompe.

Les impulsions laser sonde et pompe sont focalisées dans la couche mince de TiO_2 avec des angles d'incidence respectifs de 48 degrés et 41 degrés. Pour réaliser les mesures, l'impulsion pompe est modulée à 400 Hz par un hachoir optique. Après passage dans l'échantillon, l'impulsion sonde est récupérée en transmission par l'intermédiaire d'une photodiode dont le voltage est injecté dans un amplificateur « lock-in ». Une détection synchrone avec la pompe permet de mesurer un signal pompe-sonde.

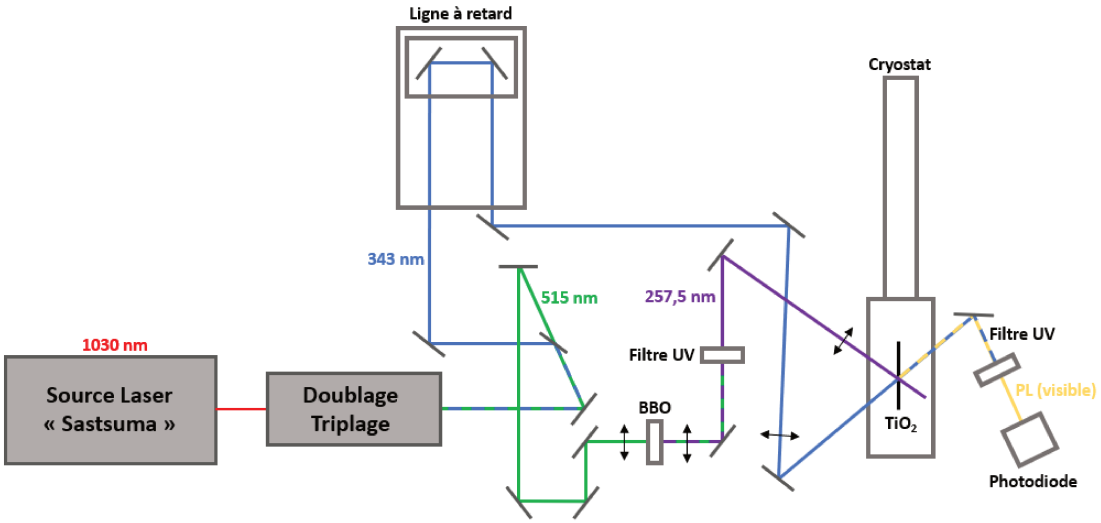


FIGURE 2.11 Schéma du fonctionnement du système « pompe-sonde » en fonctionnement non-dégénéré utilisé.

Chapitre 3

Photoactivité et caractérisation locale

Dans ce chapitre, nous nous intéresserons aux propriétés liés à la présence de porteurs dans des échantillons de TiO_2 commerciaux. Dans un premier temps, nous en étudierons l'activité photocatalytique par l'intermédiaire de tests de dégradation en section 3.1. Ensuite, nous examinerons les propriétés locales de structure et de conduction de ces couches minces d'anatase qui sont importantes pour comprendre le mouvement des charges vers la surface après leur génération. Ces propriétés seront étudiées par plusieurs méthodes :

— Les propriétés structurelles seront étudiées par microscopie électronique (TEM-ASTAR) et microscopie à force atomique (AFM). La microscopie électronique TEM-ASTARM en section 3.2 nous permettra d'obtenir des informations sur l'orientation locale des cristallites. La microscopie électronique a cependant des limites expérimentales (Voir la section 2.5). L'étude de la topographie de surface sera ainsi complétée par des mesures de microscopie à force atomique (AFM) en section 3.3 donnant par exemple des informations sur la rugosité de surface

— Les propriétés de conduction électronique locale des couches minces seront étudiées par des techniques de microscopie à force atomique conductrice (C-AFM) et des techniques de microscopie à sonde de Kelvin (KPFM). La section 3.4 dédiée au C-AFM reviendra sur la conductivité locale des couches minces avec et sans illumination excitatrice. Une comparaison sera faite avec la rugosité de surface de l'échantillon. La section 3.5 dédiée au KPFM étudiera le type de porteur majoritaire en surface au moment de l'illumination.

3.1 Photoactivité

La mesure de la photoactivité a été réalisée avec les techniques décrites dans la section 2.3 sur les différents échantillons de TiO_2 anatase en couches minces. Dans un premier temps, la dégradation du bleu de méthylène en solution a été étudiée. L'échantillon commercial réalisé par dépôt chimique en phase vapeur présente une constante de dégradation K_b autour de 45 tout comme l'échantillon magnétron de 11 nm d'épaisseur. À titre de comparaison, un échantillon avec une couche mince constituée de rutile, considéré comme peu photoactif, présente une constante autour de 20 et un échantillon de verre sans couche active a un coefficient de dégradation de 10. Cela montre bien l'impact de la couche d'anatase sur le colorant présent en solution.

Dans un second temps, des mesures de dégradation d'une couche mince d'acide stéarique ont été réalisées et les résultats sont présentés en figure 3.1. Ces mesures se font sans solvant, sur l'échantillon commercial réalisé par dépôt chimique en phase vapeur (courbe noire), sur l'échantillon de TiO_2 anatase réalisé par voie magnétron d'une épaisseur de 11 nm (courbe bleue) et sur un échantillon peu photoactif constitué d'une couche mince de rutile (courbe rouge). On voit encore une fois une claire différence de dégradation de l'acide stéarique entre les échantillons d'anatase et l'échantillon de rutile. Cependant, on remarque cette fois-ci que l'échantillon commercial dégrade plus rapidement l'acide carboxylique que l'échantillon réalisé par magnétron.

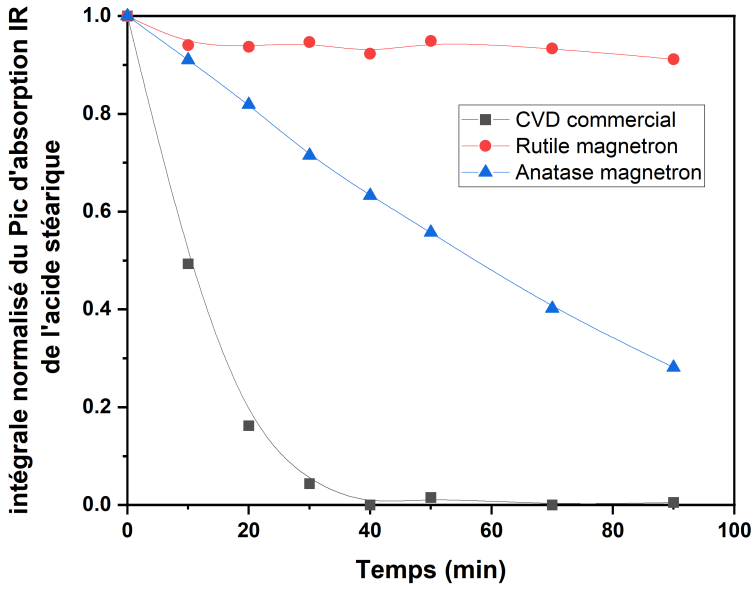


FIGURE 3.1 Évolution de l'intégrale normalisée du pic d'absorption infrarouge de l'acide stéarique en fonction du temps sur l'échantillon commercial réalisé par CVD (courbe noire), sur l'échantillon de TiO_2 anatase réalisé par voie magnétron d'une épaisseur de 11 nm et sur un échantillon très peu photoactif constitué d'une couche mince de rutile.

Pour comprendre les différences observées, il est nécessaire de replacer les tests dans leur contexte. Le test TAS n'est pas réalisé en milieu aqueux et se repose sur la dégradation des liaisons carbone/hydrogène dans une molécule simple, l'acide stéarique (un acide carboxylique). Le test K_b est lui un test de dégradation d'un colorant complexe dans un milieu aqueux. Cette dégradation se fait en plusieurs étapes dont on trouve la description dans la littérature [114, 115]. Le test est ainsi représentatif de la dégradation de l'ensemble de la molécule et fait particulièrement intervenir les espèces dites « ROS », c'est à dire, générées à l'interface entre l'eau et le TiO_2.

3.2 Microscopie électronique TEM-ASTAR

La figure 3.2 nous montre une cartographie d'orientation cristalline locale observée sur l'échantillon de TiO_2 de 11 nm réalisé par magnétron et déposé sur une membrane de nitrure de silicium. Le code couleur traduit les orientations locales indexées par comparaison entre les clichés de diffraction électronique obtenus et ceux calculés pour les familles de plans retenues pour TiO_2 anatase. La figure 3.2 présente la répartition des plans (110), (001) et (100) selon l'axe z, perpendiculaire à la surface de l'échantillon. Lorsque l'indexation faite par le logiciel de retraitement des données n'aboutit pas, pour diverses raisons (pixel amorphe, superposition de 2 nano-cristaux dans l'épaisseur de la lame, joint de grains...), une couleur noire est appliquée à la cartographie. L'intensité de la couleur rend donc compte de la qualité de l'indexation qui peut être liée, entre-autre, à l'orientation locale par rapport à l'axe z du nano-grain sondé, mais également à la « qualité cristalline » de celui-ci.

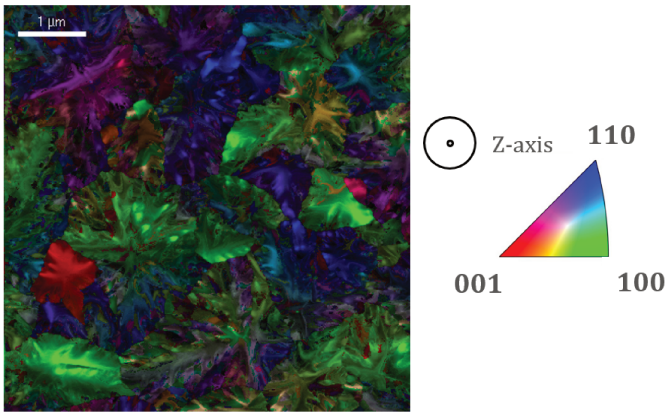


FIGURE 3.2 Carte d'orientation cristalline d'une couche mince de TiO_2 de 11 nm d'épaisseur sur verre.

La figure 3.2 nous montre une caractéristique importante de la structure locale de l'échantillon réalisé par voie magnétron : celui-ci est structuré par des macro-domaines d'une taille d'environ 1 μm possédant une orientation cristalline spécifique. Une étude plus fine par microscopie électronique en transmission est en cours pour tenter de caractériser la microstructure fine de ces domaines.

L'orientation est un paramètre important pour la photoactivité des couches minces. La section 1.3 a permis de présenter les enjeux de l'orientation cristalline des surfaces de nanocristaux de TiO_2 par rapport à l'activité photocatalytique observée. D'autres études théoriques comme expérimentales nous indiquent qu'une abondance de surfaces orientées (001) est bénéfique pour l'activité de l'échantillon. Ainsi, les macro-domaines observés localement pourraient avoir un impact important sur la photoactivité globale de l'échantillon.

Cependant, pour conclure sur une orientation majoritaire dans nos échantillons, une étude plus représentative de l'échantillon en terme de surface analysée est nécessaire.

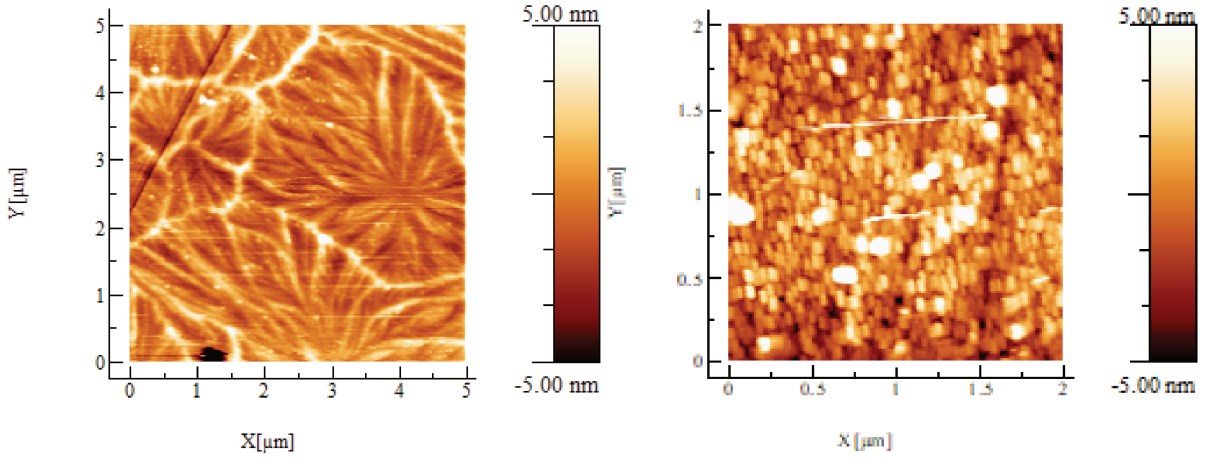
Les mesures réalisées avec la spectroscopie électronique restent limitées à un substrat particulier : les membranes TEM très fines. Pour continuer la caractérisation de la surface de nos échantillons, des mesures de spectroscopie à force atomique (AFM) ont été réalisées.

3.3 Microscopie à force atomique AFM

La topographie de surface des échantillons de TiO_2 de 11 nm réalisés par voie magnétron et de l'échantillon commercial fait par CVD a été observée grâce à la microscopie par force atomique. La mesure, à l'aide d'un laser, de la déviation du levier auquel est accrochée la pointe permet d'obtenir une image de la surface de l'échantillon. Les images obtenues sont visibles en figure 3.3.

La topographie de l'échantillon réalisé par magnétron (figure 3.3a) montre des variations de hauteur assez importantes compte tenu de l'épaisseur de la couche mince (11 nm) : il peut y avoir jusqu'à 10 nm de différence entre le haut d'une colline et le bas d'une vallée. Ces variations se développent sous la forme de fleurs que l'on peut corréler aux macro-domaines observés par l'intermédiaire de la microscopie électronique. La taille plus importante des structures observées par AFM par rapport à celles observées par TEM-ASTAR pourrait être attribuée notamment au type de substrat (membrane TEM contre verre) ou au traitement thermique. La variation de hauteur importante dans les structures peut également être due à des plissements du verre sous l'effet des contraintes imposées par la couche. En effet, lors du traitement thermique, le verre devient mou puisqu'on se retrouve au-dessus de sa température de transition vitreuse, Tg.

La topographie de l'échantillon commercial synthétisé par CVD (figure 3.3b) est quant à elle constituée uniquement d'objets de petite taille. Les structures précédemment observées sur l'échantillon magnétron ne sont pas observables.



(a) Magnétron **(b)** CVD

FIGURE 3.3 Topographie de surface des deux échantillons. La mesure est faite sur une surface de $5\mu m$*$5\mu m$ pour l'échantillon magnétron et de $2\mu m$*$2\mu m$ dans le cas de l'échantillon CVD. L'échelle verticale est donnée sur la droite de chacune des cartes.

3.4 Mesure de photocourant par AFM

La microscopie conductrice à force atomique permet de mesurer la variation locale de conductivité d'un échantillon. On accède ainsi aux propriétés électriques locales de surface de l'échantillon. Les mesures réalisées dans cette section utilisent le système décrit dans la section 2.4.2. Les échantillons caractérisés sont les échantillons de TiO_2 magnétron de 11 nm d'épaisseur sur verre, l'échantillon commercial CVD ainsi qu'un échantillon de référence sans TiO_2 constitué du substrat de verre et d'une sous-couche de SiO_2.

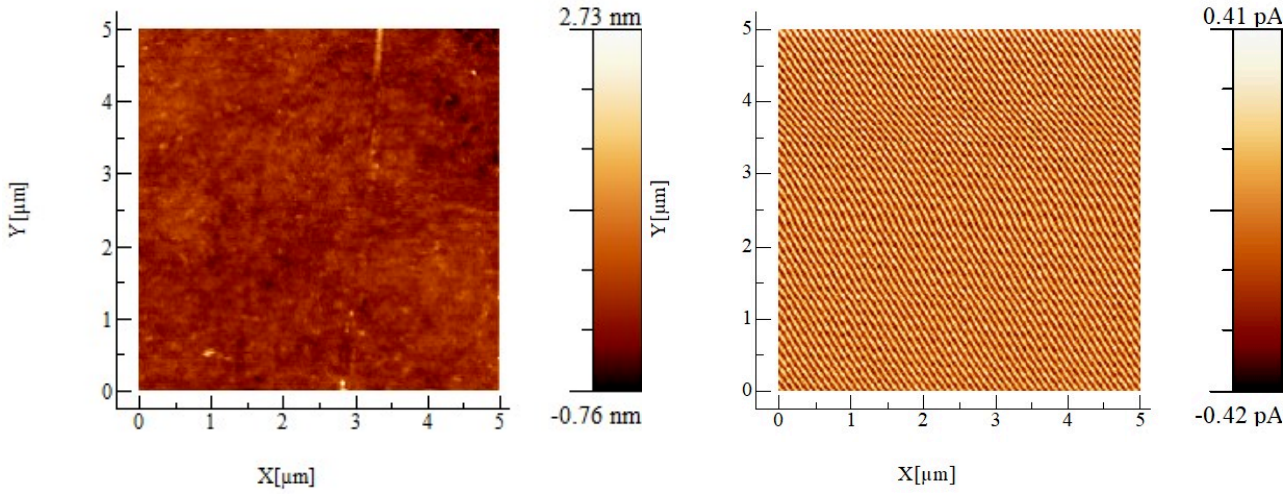
Puisque le substrat est a priori isolant (verre), la conduction ne peut se faire que latéralement dans la couche mince. Pour nous assurer qu'aucune diffusion chimique lors du recuit n'ait créé une couche d'interface conductrice, dans un premier temps, nous regarderons les mesures faites sur un échantillon de verre avec une couche mince de SiO_x (en section 3.4.1). Cela n'est malheureusement pas possible pour l'échantillon commercial. Ensuite, nous présenterons les mesures faites sur les échantillons magnétron de 11 nm (en section 3.4.2) et sur l'échantillon commercial fait par CVD (en section 3.4.3). Enfin, une brève discussion comparera les propriétés des deux échantillons.

3.4.1 Échantillon sans TiO_2

Pour s'assurer que la conduction locale observée par la pointe AFM n'est pas due à une couche intermédiaire fortement conductrice, le premier empilement étudié est donc constitué d'un substrat de verre et d'une couche mince de 20 nm de SiO_2 dopée par de l'aluminium, recuit à 650°C pendant dix minutes dans un four industriel. La pointe conductrice de PtIr est placée à 70 μm de l'électrode d'or sur laquelle est appliqué un potentiel de -2 Volt comparable à celui utilisé pour les cartographies de la surface du TiO_2. Les acquisitions de photocourant sont faites sous éclairement UV à 340 nm.

La topographie nous montre une surface plate (figure 3.4a) et sans défaut majeur apparent. La carte de courant (figure 3.4b) réalisée en même temps que la topographie présente des séries d'oscillations autour d'une valeur de courant nulle. Cette oscillation du courant est facilement expliquée par une légère vibration de la pointe de PtIr. Ainsi, la couche mince de SiO_2 ne semble pas conduire à -2 V sous illumination.

Pour vérifier que l'absence de courant n'est pas liée au potentiel spécifique appliqué (-2 V), une mesure intensité-potentiel est réalisée sous illumination UV (figure 3.5). La mesure est faite en faisant varier le potentiel à vitesse constante d'abord entre -8 V et +8 V (courbe noire) puis en sens inverse (courbe rouge). On observe une hystérèse entre l'aller et le retour avec une valeur de courant égale en valeur absolue. Cela est dû à un courant capacitif créé par la variation du potentiel. Les courbes suivantes seront corrigées en soustrayant la valeur moyenne de courant autour de 0 Volt. L'application soudaine d'un potentiel important met le système dans un état hors équilibre et ne permet pas l'utilisation des premiers points de la courbe noire. Pour l'ensemble des courbes intensité-potentiel suivantes, seule la courbe retour (rouge), corrigée par la valeur moyenne à 0 V, sera présentée.



(a) Topographie **(b)** Carte de courant

FIGURE 3.4 Topographie de surface de la sous-couche de SiO_2 et carte de courant correspondante réalisées sous illumination UV avec un voltage appliqué de -2 V.

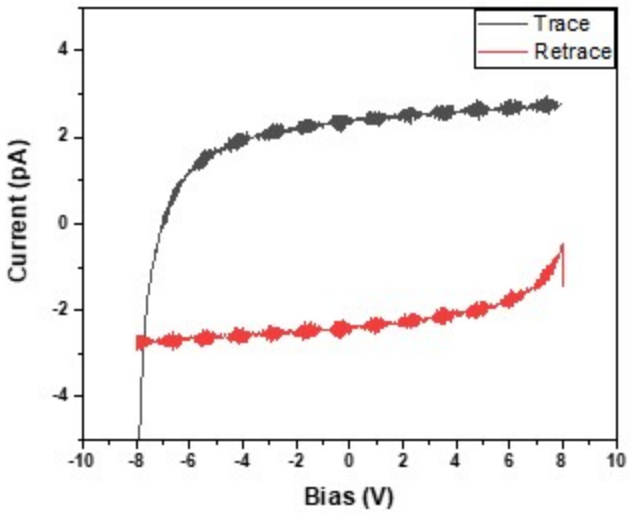


FIGURE 3.5 Courbe intensité-potentiel réalisée entre -8 V et 8 V sur un point de la couche de SiO_2 sous illumination.

3.4.2 Échantillon magnétron

L'échantillon magnétron, constitué d'une couche mince de 11 nm de TiO_2, est un échantillon localement texturé à différentes échelles (voir la section 3.2) et composé de macro-domaines cristallins de même orientation. Ces macro-domaines ont des tailles de l'ordre du micromètre.

La mesure de conduction est réalisée à 70 μm de l'électrode d'or. La topographie de l'échantillon peut être observée en figure 3.6. La mesure en courant à -4 V (figure 3.6) se fait simultanément. On utilise le temps de balayage du microscope lors de l'acquisition d'une image (1 ligne est réalisée toutes les 2 secondes) pour faire une mesure de photocourant en fonction du temps entre les états avec et sans éclairement UV, tout en surveillant la morphologie. L'illumination se fait de t =30 secondes à t= 8 minutes et le balayage a lieu du haut vers le bas. Sur la carte de courant, on peut ainsi observer un courant d'environ -5 pA avant illumination puis un courant négatif de l'ordre de quelques centaines de pA sous illumination. L'intensité du courant n'est pas homogène et varie d'une zone à l'autre sur la surface de l'échantillon. Cette variation semble au premier abord liée à la topographie de la surface, puisqu'on peut reconnaître les mêmes structures.

La répartition du courant sur la partie illuminée de la carte de courant peut être observée en figure 3.6 et montre qu'une majorité du courant se situe entre -50 pA (orange sur la carte de courant) et -400 pA (bleu sur la carte de courant).

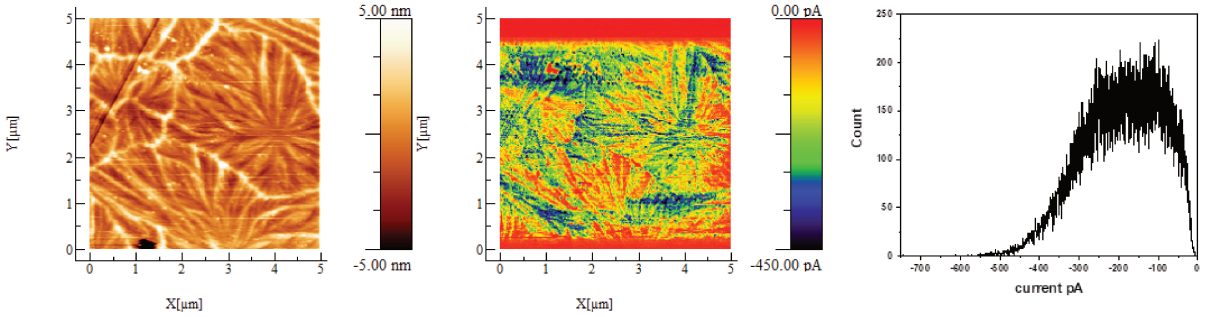
On observe dans la carte de courant en figure 3.6 la même morphologie à « fleurs » visible en topographie (3.2), avec des arêtes se propageant d'un point « central » pour chaque domaine. Les domaines sont aussi séparés par une arête en relief. Le TEM avait montré que ces domaines correspondent à différentes orientations cristallines. On peut alors envisager trois hypothèses pour expliquer les variations de courant locales observées à la surface de l'échantillon :

— Les variations de conduction peuvent être dues à des variations d'orientation des domaines, qui offrent une facette différente au contact de la pointe en or. En effet, on a pu voir précédemment en section 1.3 que l'orientation cristalline de surface est importante pour l'accessibilité des porteurs à la surface et pour l'activité photocatalytique.

— Les variations sont liées à des propriétés de conductivité locales (défauts, qualité cristalline) qui dépendent de la morphologie observée.

— Elles peuvent également être dues à la relation entre la forme de la pointe et la topographie, qui donne une surface de contact variable. Si c'est le cas, on devrait donc observer localement une meilleure conductivité dans les zones creuses. Dans des zones plus hautes de l'échantillon, la pointe pourra être moins en contact avec la surface.

Pour mieux mettre en évidence la corrélation entre le courant et la topographie, dans la figure 3.7 nous avons superposé en 3D la topographie (via l'effet d'ombrage) et la carte de courant (via l'échelle de couleur). On peut observer que les zones à fort courant sont plutôt associées à des crêtes, mais pas uniquement. Cela semble donc exclure la dernière hypothèse. Comme les arêtes se forment uniquement sur le verre (pas sur la silice fondue), nous pouvons faire l'hypothèse qu'elles sont dues à une relaxation de la contrainte locale créée soit par un défaut, soit par l'agencement d'orientations différentes. On peut envisager que l'explication des variations locales de conduction soit un mélange entre les deux autres hypothèses.



(a) Topographie **(b)** Carte de courant **(c)** densité de courant

FIGURE 3.6 Topographie de surface, carte de courant et densité de courant correspondante réalisée sous illumination UV avec un voltage appliqué de -4 V sur la couche de TiO_2 magnétron.

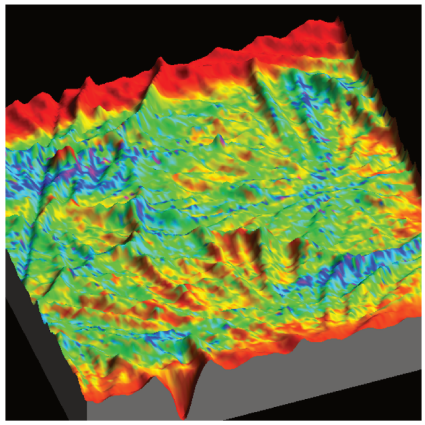
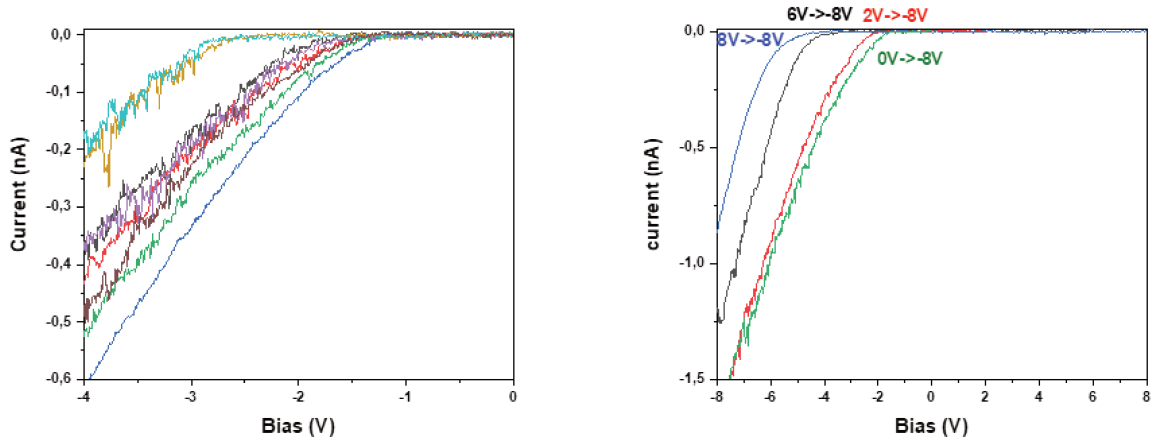


FIGURE 3.7 Corrélation entre la topographie et la carte de courant sur l'échantillon de TiO_2 Magnétron. La carte en relief est la topographie de l'échantillon présentée en figure 3.6a. Les couleurs superposées correspondent aux valeurs de courant mesurées sur l'échantillon présentées en figure 3.6b.

Pour appuyer ces observations, des courbes intensité-potentiel ont été réalisées sur différents points de la surface (figure 3.8). Si la plupart des zones ont une réponse en courant avant -2 V, on remarque que certaines zones ne conduisent pas sans l'application d'un potentiel bien plus élevé (-3 V). Cette hétérogénéité de comportement de conductivité vient appuyer l'hypothèse d'une influence de la structure de surface plus que de la variation du contact avec le substrat. Ce type de comportement a pu être observé précédemment sous l'appellation de "resistive switching" [116, 117]

L'étude des courbes intensité-potentiel aux potentiels positifs (figure 3.8) nous montre une absence de conduction dans ce cas et un comportement de type diode. Le balayage en potentiel a cependant un effet notable sur la conductivité : plus la mesure démarre avec un potentiel important (de 0 V, courbe verte à 8 V, courbe bleue), plus la conductivité démarre à un potentiel négatif important. Cela peut être dû à un effet mémoire de la couche : l'application d'un potentiel positif modifie les propriétés de conduction de notre empilement. Le comportement initial de conduction à des potentiels négatifs ne se rétablit qu'en appliquant un potentiel plus important.



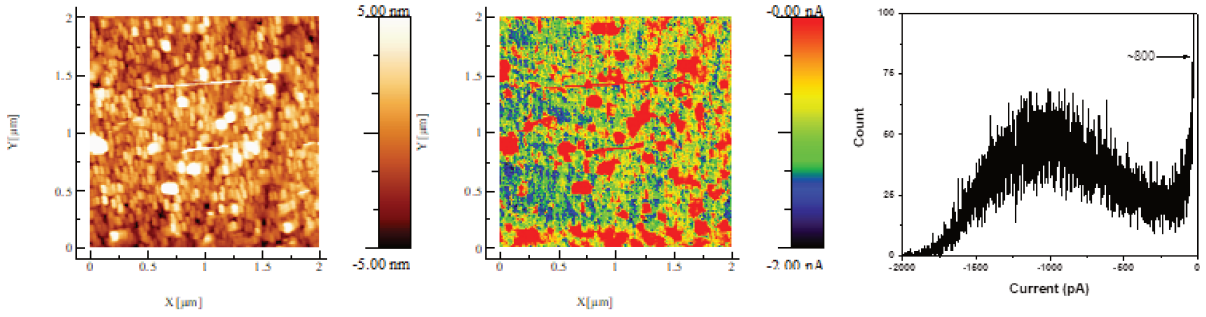
(a) Courbe intensité potentiel sur différents points de la carte de courant (figure 3.6).

(b) Courbe intensité potentiel sur un point de la carte de courant avec des balayages en potentiel différent (figure 3.6).

FIGURE 3.8 Courbes intensité potentiel réalisées sur l'échantillon de TiO_2 magnétron.

3.4.3 Échantillon CVD

Comme pour l'échantillon déposé par voie magnétron, la mesure de conductivité se fait à 70 μm de l'électrode d'or. La topographie de l'échantillon peut être observée en figure 3.9. La mesure en courant à -4 V se fait simultanément. L'illumination se fait pendant toute la mesure. L'intensité du courant n'est pas homogène et varie fortement d'une zone à l'autre sur la surface de l'échantillon. Comparée à l'échantillon magnétron, la plage de courant atteint des valeurs plus élevées, jusqu'à -2 nA contre -0,45 nA précédemment. La répartition du courant sur la partie illuminée de la carte de courant peut être observée en figure 3.9.



(a) Topographie **(b)** Carte de courant **(c)** densité de courant

FIGURE 3.9 Topographie de surface, carte de courant et densité de courant correspondante réalisée sous illumination UV avec un voltage appliqué de -4 V sur la couche de TiO_2 CVD.

Comme vu précédemment dans la section 3.3, l'échantillon commercial synthétisé par CVD présente majoritairement une structure granulaire avec une surface globalement plus rugueuse que l'échantillon réalisé par voie magnétron. On retrouve cette forte hétérogénéité de structure dans les cartes de courant : la conduction varie beaucoup sur toute la surface. On peut noter également que les valeurs de conductivité obtenues sont plus élevées dans l'échantillon CVD que dans l'échantillon magnétron. La corrélation entre topographie et carte de courant (figure 3.10) nous montre cette fois que les zones les plus hautes sont celles qui conduisent le moins tandis que les zones qui conduisent le plus sont les plus profondes. Cette corrélation nous indique que l'impact de la surface de contact entre l'apex et la surface est important dans le cas des échantillons CVD.

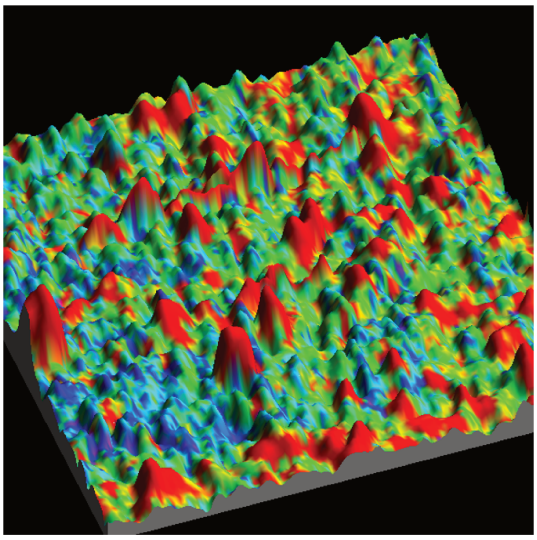
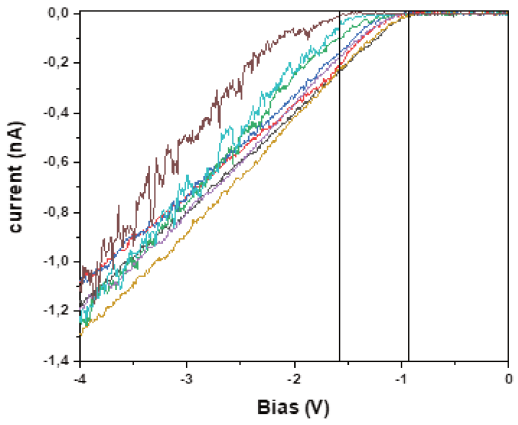
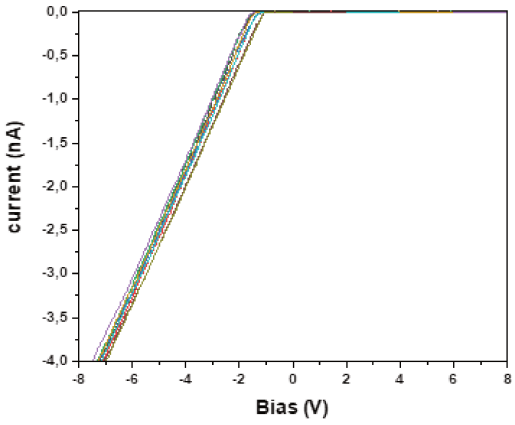


FIGURE 3.10 Superposition des valeurs de courant (échelle de couleur) sur l'image 3D de topographie pour l'échantillon de TiO_2 CVD. La carte en relief est la topographie de l'échantillon présentée en figure 3.9a. Les couleurs superposées correspondent aux valeurs de courant mesurées sur l'échantillon présentées en figure 3.9b.

Les courbes I-V prises sur différentes zones de l'échantillon (figure 3.11) nous montrent une homogénéité de la réponse en courant avec une conductivité qui apparaît sous illumination entre -1 V et -1,5 V. L'échantillon ne présente ainsi pas les hétérogénéités constatées dans l'échantillon fait par magnétron. L'absence de conductivité lors de l'application d'un potentiel positif nous assure également que l'échantillon présente bien un caractère diode comme l'échantillon magnétron. Il n'a pas été observé d'effet dû au potentiel de départ dans cet échantillon. L'application initiale de voltage allant de 0 V à 8 V nous a donné des courbes similaires avec un début de conduction avant -2 V.



(a) Courbe intensité potentiel sur différents points de la carte de courant.



(b) Courbe intensité potentiel sur un point avec des balayages en potentiel différent.

FIGURE 3.11 Courbes intensité-potentiel réalisées sur l'échantillon de TiO_2 CVD issus de la carte de courant en figure 3.9.

3.4.4 Profil moyen de courant dans un cycle OFF-ON-OFF

Lorsque l'illumination UV est arrêtée, l'échantillon ne se remet pas dans un état isolant instantanément. La chute se fait sur plusieurs dizaines de secondes et la persistance du courant n'est pas la même selon le type d'échantillon. Dans la figure 3.12, on observe quatre cartes de courant, deux pour chaque échantillon. Pour un échantillon donné, les deux cartes sont les mêmes et seule l'échelle de la valeur de courant change. Ainsi, dans le cas de l'échantillon magnétron, l'échelle de la carte de gauche s'étend sur toute la variation de valeurs de courant. La carte de droite quant à elle présente une échelle dont le maximum est beaucoup plus faible permettant ainsi de mettre à jour des variations fines au moment de l'extinction UV. La même expérience dans les mêmes conditions est réalisée dans le cas de l'échantillon CVD. La variation de l'intensité moyennée sur la carte de courant au cours du temps est visible en figure 3.13.

Les deux échantillons présentent une diminution de conductivité mais sur des temps différents. Si l'échantillon magnétron redevient isolant en quelques secondes, l'échantillon CVD met plusieurs dizaines de secondes. Cette différence pourrait provenir de la différence de morphologie de surface entre les deux échantillons. Dans le cas de l'échantillon magnétron, les chemins de conduction sont constitués des zones de forte conduction, elles-mêmes entourées par des zones de plus faible conduction et moins denses. Au contraire, dans le cas de l'échantillon CVD, les chemins de conductions sont plus nombreux au regard de la plus grande alternance entre zone de faible de faible et de forte conduction. Lors de l'extinction de l'illumination, les chemins se ferment ainsi plus vite lorsqu'ils sont moins denses.

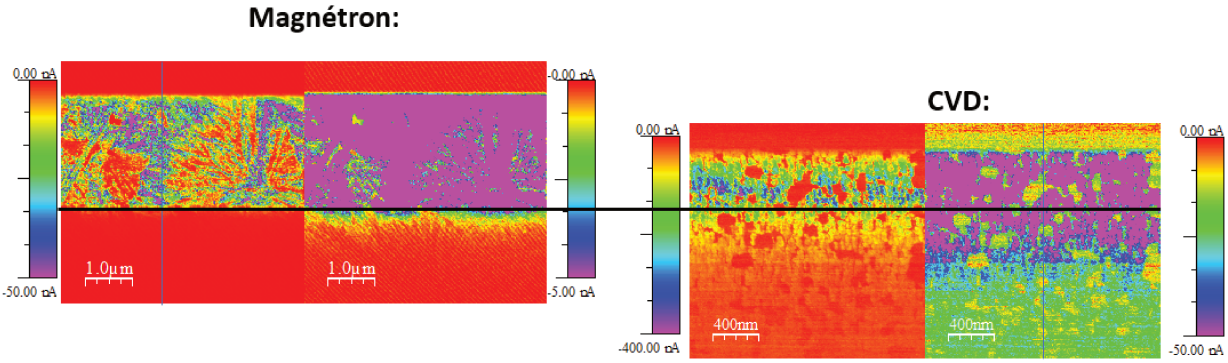
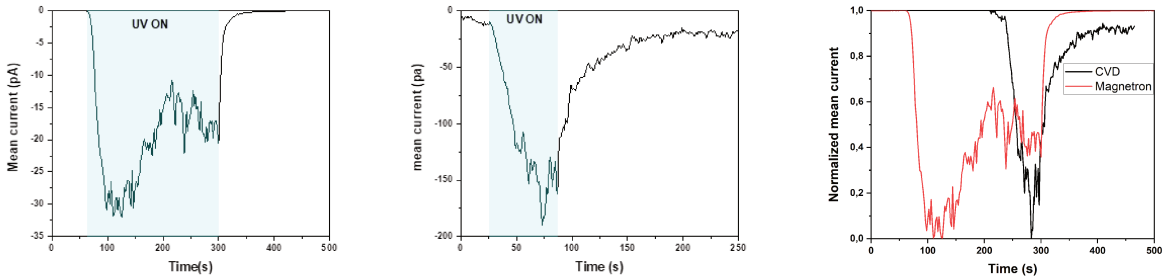


FIGURE 3.12 Carte de courant réalisée à -2 V pour les échantillons magnétron et CVD. La mesure du courant se fait de haut en bas, d'abord sans illumination puis avec illumination. La fin de l'illumination est synchronisée pour les quatre cartes (trait noir). Pour les deux échantillons, les cartes sont dédoublées, celle de droite étant une réplique de celle de gauche avec une échelle différente.



(a) TiO11

(b) CVD

(c) Comparaison du déclin lors de l'arrêt de l'illumination.

FIGURE 3.13 Valeur moyenne de courant des images C-AFM de la figure 3.12.

3.5 Mesure du potentiel de surface sous illumination par KPFM

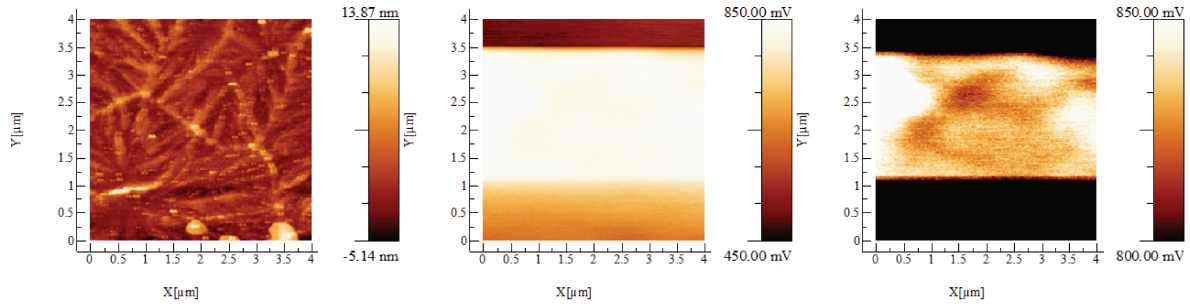
La microscopie à sonde de Kelvin (KPFM) est utilisée pour sonder les propriétés électriques de surface de l'échantillon. Plus précisément, elle consiste à mesurer le potentiel de surface de l'échantillon. Dans le cas d'un métal, cela revient à obtenir le travail d'extraction des porteurs du métal vers la pointe qui a un potentiel connu. Dans le cas d'un semi-conducteur, la différence de potentiel entre un état illuminé et un état sombre nous permet d'obtenir des informations sur la réorganisation des charges dans le matériau.

Le système expérimental utilisé est décrit dans la section 2.4.3. Les échantillons caractérisés seront les échantillons de TiO_2 magnétron d'une épaisseur de 11 nm et l'échantillon commercial de CVD.

3.5.1 Échantillon magnétron

La mesure du potentiel de surface sur l'échantillon magnétron est présentée en figure 3.14. Après une minute d'acquisition sans illumination, on illumine à l'aide de la LED UV l'échantillon pendant 5 minutes. On éteint ensuite l'illumination UV. L'image 3.14a correspond à la topographie de surface de notre échantillon tandis que les figures 3.14b et 3.14c sont les mesures de potentiel réalisées sur cette même surface. L'échelle de l'image 3.14c est choisie autour de la valeur moyenne obtenue lors de l'illumination pour améliorer le contraste dans la partie illuminée.

On observe que le potentiel de surface de la couche mince d'anatase est positif. Lors de l'illumination, ce potentiel augmente rapidement jusqu'à une valeur seuil. Il reste ensuite stable jusqu'à extinction de la LED UV qui entraîne la décroissance du signal. Cette augmentation de potentiel sur toute la surface nous indique que celle-ci est en accumulation et que des trous ont migré vers la surface. La figure 3.14c nous montre des hétérogénéités de potentiel de surface lors de l'illumination d'une taille comparable à celle des macro-domaines déjà observés en microscopie à force atomique classique et en microscopie électronique. Ainsi, des différences locales de concentration de porteurs pourraient être dues à des différences structurelles dans notre couche mince.



(a) Topographie de surface

(b) potentiel de surface

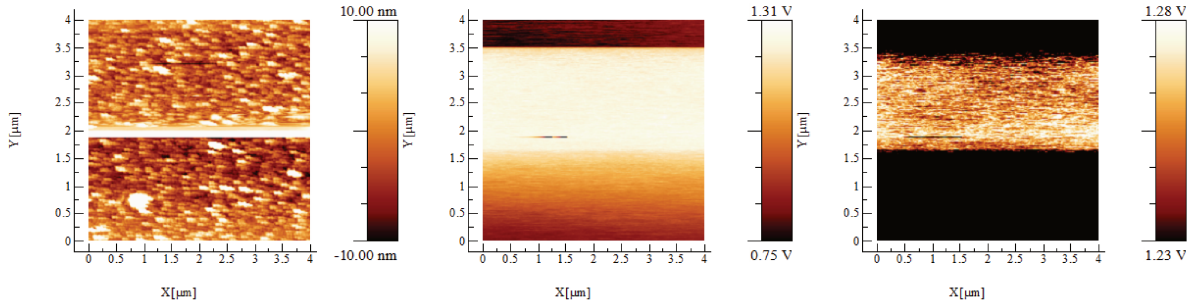
(c) potentiel de surface avec une échelle centrée autour du maximum.

FIGURE 3.14 Mesure simultanée de la topographie et du potentiel de surface sur l'échantillon de TiO_2 de 11 nm d'épaisseur et synthétisé par voie magnétron. La mesure se fait de haut en bas d'abord sans illumination puis avec. L'illumination est ensuite coupée.

3.5.2 Échantillon CVD

La mesure du potentiel de surface, sur l'échantillon synthétisé par voie CVD, est présentée en figure 3.16. Après une minute d'acquisition sans illumination, on illumine à l'aide de la LED UV l'échantillon pendant 5 minutes. On éteint ensuite l'illumination UV. L'image 3.15a correspond à la topographie de surface de notre échantillon tandis que les figures 3.15b et 3.15c sont les mesures de potentiel réalisées sur cette même surface. L'échelle de l'image 3.15c est choisie autour de la valeur moyenne obtenue lors de l'illumination pour améliorer le contraste dans la partie illuminée.

Comme pour l'échantillon magnétron, le potentiel de surface de la couche de TiO_2 augmente rapidement lors de l'illumination par la LED UV nous indiquant une accumulation de trous en surface. La figure 3.15c nous montre des hétérogénéités locales de cette valeur de potentiel. Ces hétérogénéités décrivent latéralement des structures plus fines et pourraient elles aussi correspondre à la microstructure de la couche mince de TiO_2 faite par CVD.

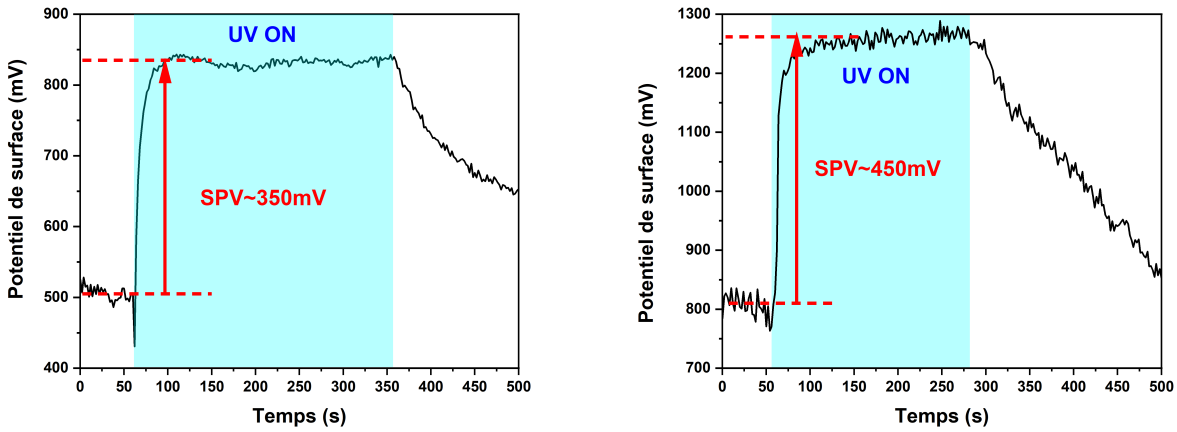


(a) Topographie de surface **(b)** potentiel de surface **(c)** potentiel de surface

FIGURE 3.15 Mesure simultanée de la topographie et du potentiel de surface sur l'échantillon de TiO_2 commercial synthétisé par voie CVD. La mesure se fait de haut en bas d'abord sans illumination puis avec. L'illumination est ensuite coupée.

3.5.3 Profil moyen de potentiel dans un cycle OFF-ON-OFF

La variation moyenne du potentiel de surface de l'échantillon magnétron au cours du temps est présentée en figure 3.16a. Celle-ci est obtenue à partir de la figure 3.14. Le potentiel de départ de la surface correspond au potentiel sans aucune illumination. Au moment de l'illumination, on observe d'abord l'apparition d'un signal SPV négatif très court avant une montée rapide du potentiel jusqu'à une valeur plateau. Cette différence de potentiel avec et sans illumination est définie comme le photovoltage de surface et vaut ici 350 mV. Dans le cas de l'échantillon CVD, il n'y a pas de signal transitoire court. Au moment de l'illumination, le potentiel augmente fortement. Le photovoltage de surface vaut ici 450 mV et est supérieur à ce qui était observé dans le cas de l'échantillon magnétron (Figure 3.16b). Ainsi, pour des conditions expérimentales similaires, une quantité plus importante de trous semble être en surface de l'échantillon CVD.



(a) Échantillon magnétron

(b) Échantillon CVD

FIGURE 3.16 Variation moyenne du potentiel de surface des échantillons magnétron d'épaisseur 11 nm et CVD.

3.6 Discussion

Les observations réalisées au cours de ce chapitre nous montrent que le TiO_2 en couche mince est isolant en absence d'illumination quel que soit le potentiel appliqué. Lorsque de la lumière UV l'éclaire, la couche mince devient conductrice. Ce type de comportement a déjà pu être observé dans la littérature sur le TiO_2. Ainsi, en 2001, Jiang et al [118] ont étudié le comportement d'électrodes de TiO_2 par C-AFM. Ce TiO_2 est déposé par voie sol-gel sur un substrat d'ITO (Idium-Tin oxide). Il présente un comportement de type diode Schottky sous illumination UV, c'est à dire que la conductivité est très faible et stable jusqu'à atteindre la valeur de la barrière Schottky. À partir de cette valeur, le courant augmente rapidement. Jiang et al. [118] observent ainsi, sous illumination, une barrière à 5,6 V qui se réduit à 2,3 V après un traitement au tétrachloride de titane. Cela a été interprété par une amélioration des connections électriques entre les nanodomaines. Si le comportement de type diode Schottky est visible sur nos échantillons, le courant n'est visible dans notre cas qu'à des potentiels négatifs. Le sens du courant est ainsi inversé entre les deux systèmes.

Ce comportement de type diode Schottky a également été étudié de façon extensive à partir de 2010 en raison de l'apparition d'un seuil de commutation [116, 117, 119–122]. Celui-ci a été regardé par microscopie à force atomique et par microscopie à sonde de Kelvin. Le seuil de commutation est lié à l'apparition de filaments électriques de conduction par migration d'oxygène. Une partie de la conductivité observée dans nos échantillons est ainsi probablement liée à l'apparition de filaments de conduction, ce qui est cohérent avec nos observations faites dans la section 3.4.4. En effet, la comparaison des cartes de courant réalisées sur les échantillons synthétisés par voie magnétron et CVD montre que la conduction se fait par zones que l'on peut comparer aux structures observées. Cette structuration des zones de conductivité entraîne une densité de chemins de conduction différente. Ce type de corrélation entre structure et conductivité a été étudié, notamment sur des électrodes de TiO_2 [123–125] pour améliorer les systèmes de cellules solaires à colorant. Notamment, l'étude de Qudsia et al. [125] met en avant le rôle de

la structure et de la qualité du film de TiO_2 pour ses propriétés de sélectivité d'électrons et de blocage de trous.

Les différences de structures étant fortement liées à la méthode de synthèse, plusieurs études se sont également attachées à étudier le lien entre ces méthodes, la structure observée et les propriétés de conduction [126, 127]. Miquelot et al. [127] étudient des échantillons de couches minces de TiO_2 de plusieurs centaines de nanomètres d'épaisseur déposées par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) et par dépôt chimique en phase vapeur à partir de précurseurs métalorganiques (MOCVD). Les conditions de dépôts (pression de NH_3 et température de dépôt) entraînent des changements drastiques de structure, passant d'un film dense à un film constitué de colonnes avec des porosités plus importantes. Les propriétés de conduction varient alors fortement d'un échantillon à l'autre. Dans notre cas, les variations de structure sont moins importantes du fait de la finesse des couches étudiées (une dizaine de nanomètres contre une centaine de nanomètres dans [127]). Des différences sont cependant bien visibles d'un type de dépôt à l'autre. Une étude plus poussée sur l'impact des conditions du dépôt magnétron sur les propriétés de conduction observées par microscopie à force atomique conductrice pourrait permettre de mieux comprendre l'influence de la structure.

L'étude de microscopie à force atomique par sonde de Kelvin réalisée ici est préliminaire mais peut se comparer à d'autres études [128–131]. En particulier, Aubriet et al. [130] et Sydorenko et al. [131] mettent en avant une corrélation entre les mesures de potentiels (sous la forme de photovoltage de surface ou de différence de potentiel de contact) et la dégradation d'espèces en surface de la couche mince. Le suivi in situ de la dégradation d'une pollution par KPFM sous illumination et l'évolution du potentiel de surface dans ce cas sur nos échantillons pourrait permettre de mieux comprendre les réactions de dégradation d'un polluant. Ces données peuvent ensuite être confrontées à des études de modélisation des états de surface [132] ou de transfert d'électrons entre la couche et d'autres molécules [133].

Si les mesures locales de conductivité et de potentiel sont restées à un niveau préliminaire dans le cadre de cette thèse, nous avons tout de même pu observer des corrélations importantes entre la conduction, le potentiel de surface, le type de dépôt et la structure des échantillons. Les techniques de caractérisation locale sont ainsi prometteuses pour comprendre l'influence du dépôt et accroître l'efficacité de la photocatalyse.

Chapitre 4

Photoluminescence sous excitation continue

La photocatalyse observée dans le TiO_2 résulte de la génération de porteurs de charge lors d'une excitation au-dessus du gap. Comme vu précédemment dans le chapitre 1, ce gap est indirect et est situé dans l'ultraviolet. Le calcul réalisé par Zhu et al. donne une valeur pour le gap indirect de 3,57 eV et pour le gap direct de 4,11 eV [68] là où le gap optique est plutôt observé dès 3,2 eV [69]. Cette différence est probablement due à la méthode de calcul employé, connue pour surestimer ces valeurs. L'absorption de lumière d'une longueur d'onde inférieure à 350 nm entraîne l'excitation d'électrons à travers la bande interdite. Une partie de cette énergie est perdue très rapidement via l'interaction avec d'autres porteurs ou avec le réseau d'atomes (thermalisation, formation d'autres types d'objets plus complexes ...). Ces porteurs de charge peuvent ensuite transmettre l'énergie accumulée vers la surface pour catalyser des réactions. La compréhension de la photocatalyse est donc très liée à celle de la génération des porteurs et de leur transfert en surface.

L'objectif de ce chapitre est de mieux comprendre la nature et les processus de génération des porteurs de charge dans le TiO_2. Pour ce faire, on caractérisera la photoluminescence des échantillons en couches minces de TiO_2 sous une excitation continue de longueur d'onde accordable située dans l'ultraviolet. Plus particulièrement, la variation de la photoluminescence avec la température nous permettra de caractériser l'activation de transitions entre niveaux, apportant de la compréhension sur la nature et les propriétés de nos porteurs.

4.1 Photoluminescence à 10 kelvins

La photoluminescence du TiO_2 est issue de l'absorption de lumière UV. Les travaux précédents montrent les caractéristiques expérimentales suivantes, détaillées au chapitre 1 :

— Si l'absorption se fait dans le proche UV, la luminescence est décalée dans le visible (dans le vert à 2,25 eV). Ce décalage (appelé Stokes shift) est très important (plus de 1 eV).

— Un couplage électron-phonon élevé entraîne une déformation du réseau et la formation de polarons [134, 135] et d'excitons auto-piégés [77, 91–93].

Ces caractéristiques ont pu être vérifiées précédemment à l'IPCMS par l'étude de la photoluminescence à basse température réalisée sur des nanocristaux [85, 87] ainsi que sur des monocristaux [86] commerciaux. Dans le cadre de cette thèse, les échantillons utilisés sont des

couches minces de quelques dizaines de nanomètres synthétisées par pulvérisation cathodique magnétron et ayant des applications industrielles. Elles seront comparées à un monocristal commercial présentant une face (110) qui nous servira de référence. L'orientation du monocristal a été choisie car elle est connue pour avoir une des plus grandes photo-activité en surface [58]. L'étude de la photoluminescence à basse température a été réalisée en utilisant le système décrit en section 2.7. Pour rappel, l'échantillon est placé dans un cryostat à hélium permettant de refroidir l'échantillon à 10 kelvins. L'excitation lumineuse est produite à partir d'une source de lumière blanche couplée à un spectromètre. On mesure ensuite la luminescence émise dans le visible à l'aide d'un capteur CCD couplé à un spectromètre.

4.1.1 Photoluminescence du monocristal de référence

La figure 4.1 montre une cartographie de photoluminescence en fonction de la longueur d'onde d'excitation obtenue sur un monocristal commercial de TiO_2 au niveau d'une face (110). Pour chaque longueur d'onde d'excitation, un spectre d'émission est enregistré par la CCD. L'échelle des abscisses représente la longueur d'onde d'excitation tandis que celle des ordonnées représente la longueur d'onde émise par la couche mince de TiO_2. L'échelle de couleur représente l'intensité de la photoluminescence émise pour une excitation à une longueur d'onde donnée. Le graphique situé en haut de la figure 4.1 est une coupe horizontale, ici à 2,28 eV, qui nous permet d'obtenir le spectre d'excitation de la couche mince à cette énergie d'émission. Le graphique situé à droite est quant à lui une coupe verticale de la photoluminescence émise pour une excitation donnée, ici 3,4 eV. La petite zone de forte intensité située en haut à gauche de la figure est due à l'observation de la diffusion du faisceau de la lampe sur la surface de l'échantillon (excitation à 400 nm et détection à 400 nm).

Cette figure 4.1 nous permet de retrouver les principales caractéristiques de photoluminescence de l'anatase TiO_2 :

— L'absorption se fait dans le proche UV à partir de 3,3 eV et le spectre d'excitation montre un maximum à 3,4 eV avant de diminuer ensuite. Ce spectre d'excitation correspond à l'émission de lumière après l'absorption d'une lumière UV et prend en compte les processus de relaxation des porteurs au contraire d'un spectre d'absorption simple.

— La luminescence est décalée dans le visible (dans le vert à 2,25 eV). Cela est compatible avec les valeurs de la littérature confirmant l'important décalage Stokes entre l'excitation et l'émission caractéristique du TiO_2 anatase.

— La bande de luminescence est très large et n'est pas symétrique. À une excitation de 3,4 eV, celle-ci s'étale de 1,8 eV à 2,6 eV.

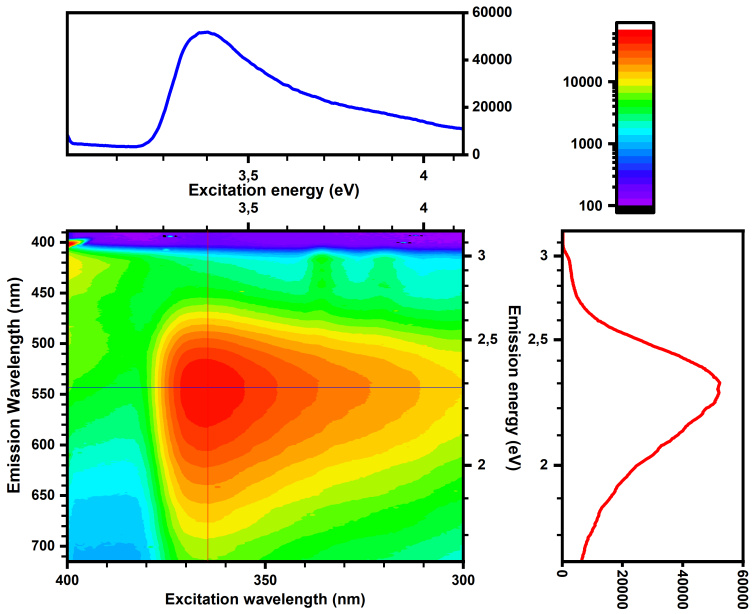


FIGURE 4.1 Émission d'un monocristal d'anatase d'orientation (110) à 10 kelvins en fonction des longueurs d'onde d'excitation et de luminescence. L'excitation a été réalisée dans l'ultraviolet de 250 nm à 400 nm. Les mesures d'émissions ont été faites de 450 nm à 760 nm. La coupe verticale rouge donne le spectre de luminescence à 3,4 eV. La coupe horizontale noire donne le spectre d'excitation à 2,28 eV.

4.1.2 Photoluminescence du substrat de verre

Les échantillons d'anatase en couche mince que nous étudions sont synthétisés sur un substrat de verre de 2 mm d'épaisseur. Sur celui-ci, la couche de TiO_2 est déposée par pulvérisation cathodique magnétron. Les couches actives de TiO_2 étant très minces (11 et 80 nm) une bonne partie de l'énergie de l'excitation traversera la couche mince, malgré la forte absorption de l'anatase dans cette gamme, pour pénétrer dans le verre. Une étape préliminaire, avant l'étude de nos échantillons, est donc de déterminer la photoluminescence émise par notre substrat pour la discerner des contributions issues de la couche de TiO_2. La synthèse de nos couches minces polycristallines nécessitant une étape de recuit, le substrat étudié est également soumis à un recuit dans les mêmes conditions. Ce protocole impose alors la présence d'une couche barrière de silice qui limite les interdiffusions entre les deux matériaux.

La figure 4.2 est une carte de la photoluminescence du substrat recuit. On observe deux zones d'excitation donnant lieu à une forte luminescence dans les limites supérieures du spectre visible (700-750 nm) à des énergies d'excitation de 3,3 eV et au-dessus de 3,8 eV. On observe également une luminescence faible autour de 2,15 eV pour une excitation située vers 4 eV.

Les deux bandes d'excitation émettant une luminescence entre 700 nm et 750 nm sont très décalées par rapport à la luminescence attendue du TiO_2 qui est située au milieu du spectre visible entre 500 nm et 650 nm. Ce type de bande est observé par Eichelbaum et al. [136] qui les attribuent à des dimères d'or et d'argent dans le verre. Cette luminescence ne sera ainsi pas gênante dans l'exploitation de nos données.

La faible luminescence autour de 2,15 eV est quant à elle située dans la même zone que l'émission

du TiO_2 anatase. Cependant, elle intervient à des énergies d'excitation plus élevées (3,9 eV à 4 eV). De plus, celle-ci est faible devant les autres luminescences issues du verre. Selon l'intensité de la photoluminescence issue de la couche mince de TiO_2, il sera possible de négliger cette luminescence parasite.

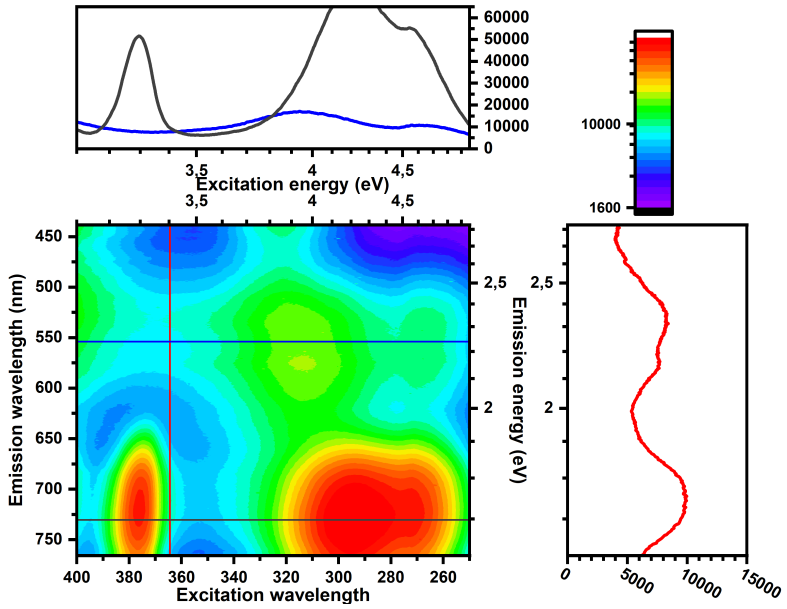


FIGURE 4.2 Émission à 10 kelvins du verre d'épaisseur 2 mm et recuit à $650^{\circ}C$ en fonction des longueurs d'onde d'excitation et de luminescence. La coupe verticale rouge donne le spectre de luminescence à 3,4 eV. Les coupes horizontales bleue et noire donnent respectivement les spectres d'excitation à 2,25 eV et 1,7 eV.

Cependant, comme dit auparavant, la couche de TiO_2 n'est pas déposée à même le verre mais sur une sous-couche de SiO_2. Pour s'assurer que cette sous-couche protectrice ne parasite pas elle-même la luminescence émise par la couche d'anatase, nous avons étudié également un échantillon formé d'une couche mince de SiO_2 déposée sur du verre. La cartographie de PLE de ce système est présentée dans la figure 4.3. On observe les mêmes caractéristiques qu'en figure 4.2. La sous-couche de SiO_2 ne semble ainsi pas émettre de luminescence, ou alors un spectre qui se superpose à celui du verre, et ne sera pas un obstacle à l'étude de notre système par photoluminescence.

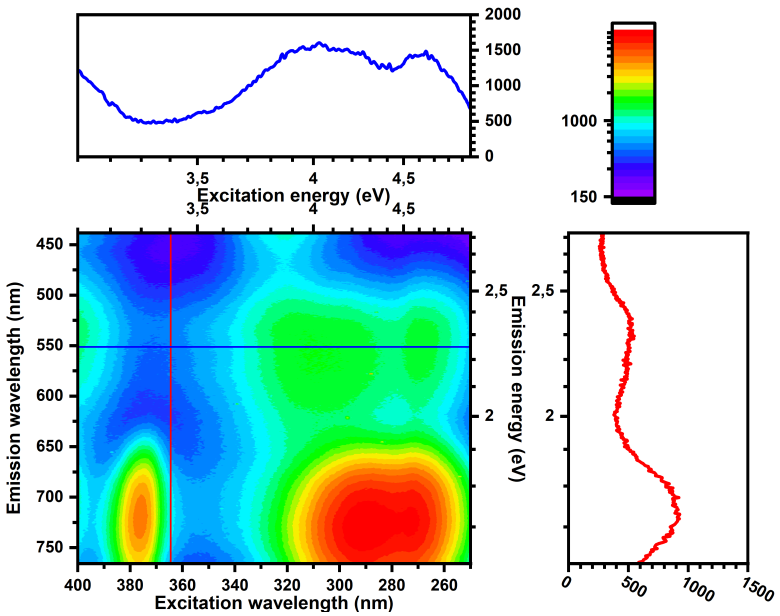


FIGURE 4.3 Émission à 10 kelvins d'un échantillon formé d'une couche mince de SiO_2 déposée sur du verre d'épaisseur 2 mm et recuit à 650°*C* en fonction des longueurs d'onde d'excitation et de luminescence. La coupe verticale rouge donne le spectre de luminescence à 3,4 eV. La coupe horizontale bleue donne le spectre d'excitation à 2,25 eV.

4.1.3 Photoluminescence de couches minces de TiO_2 de différentes épaisseurs

Connaissant les propriétés de photoluminescence de notre substrat, nous pouvons maintenant étudier notre système complet avec notre couche active de TiO_2 anatase. La figure 4.4 est un résultat obtenu sur une couche mince de TiO_2 de 11nm d'épaisseur. On constate aussi la présence des deux bandes d'excitation de luminescence entre 700 nm et 750 nm associées au verre, mais le rapport d'intensité entre ces deux bandes a changé. Cela provient probablement de la diminution de l'excitation du verre dans les longueurs d'onde UV qui sont maintenant absorbées par la couche de TiO_2. On constate l'apparition d'une luminescence dans le milieu du spectre visible à 2,3 eV. Si la plage d'émission se superpose avec une des émissions du verre, l'excitation est piquée à 3,82 eV contre une très large bande s'étendant de 3,7 eV à 5 eV. On peut donc attribuer cette bande à la couche d'anatase.

Contrairement à ce qui avait été observé pour le monocristal, l'absorption de la couche de TiO_2 se fait à des énergies d'excitation plus élevées. La luminescence est observée pour des excitations à partir de 3,7 eV contre 3,3 eV dans le cas du monocristal. Cette différence peut s'expliquer par des effets de confinement dus à la finesse de la couche mince d'anatase. En effet, le rayon de Bohr des porteurs, calculé par Baldini et al. [72] est de 3,2 nm ce qui n'est pas très éloigné des valeurs d'épaisseur de nos couches minces (11 nm et 80 nm)

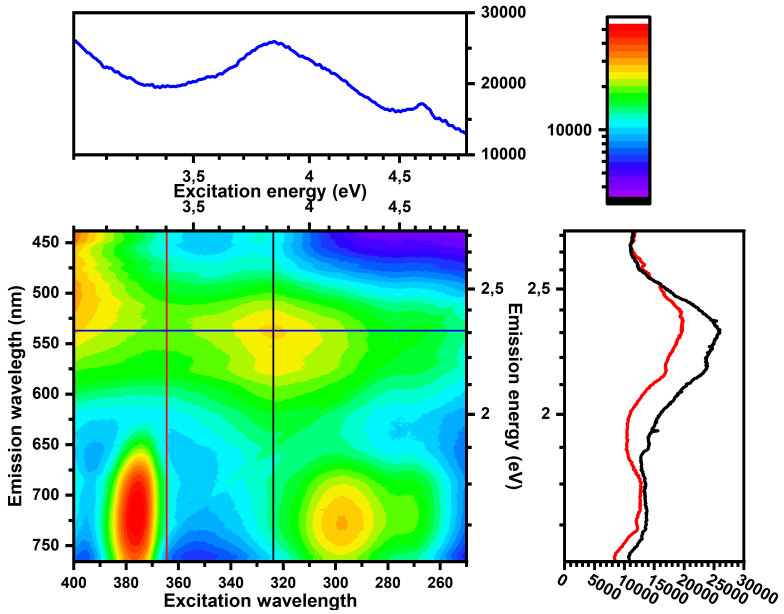


FIGURE 4.4 Émission à 10 kelvins de l'échantillon de TiO_2 de 11 nm d'épaisseur déposé sur un verre de 2 mm et recuit à 650°C en fonction des longueurs d'onde d'excitation et de luminescence. Les coupes verticales rouge et noire donnent respectivement les spectres de luminescence à 3,4 eV et 3,82 eV. La coupe horizontale bleue donne le spectre d'excitation à 2,3 eV.

Pour obtenir un signal plus important provenant de la couche de TiO_2 anatase par rapport aux autres sources de luminescence issues notamment du verre, un échantillon avec une couche mince de 80 nm d'épaisseur a été réalisé. La photoluminescence issue de cet échantillon est présenté dans la figure 4.5. Cette fois-ci, on observe une bande d'excitation intense entre 3,4 eV et 4,5 eV. La luminescence associée s'étale sur une bande large dans le visible entre 1,8 eV et 2,6 eV. Elle atteint un maximum d'émission à 2,25 eV pour une excitation de 3,9 eV.

Pour comparer la luminescence émise par les différents échantillons, on récupère des spectres d'excitation et d'émission comme représentés en figure 4.6. Les spectres d'excitation, situés dans la partie droite du graphique sont issus d'une coupe réalisée à une émission de 2,28 eV (maximum d'émission pour les trois échantillons). Les spectres d'émission, situés dans la partie gauche sont issus d'une coupe réalisée au maximum d'absorption pour chaque échantillon. Dans le cas du monocristal, ce maximum est à 3,4 eV et pour les couches minces, celui-ci est à 3,9 eV. Toutes les courbes ont été normalisées.

La figure 4.6 résume l'ensemble des caractéristiques de l'émission de l'anatase. On observe bien une excitation dans le proche UV et une émission large, centrée entre 2,2 eV et 2,3 eV et décalée de plus d'1 eV par rapport à l'excitation. On observe également le décalage constaté dans les spectres d'excitation du monocristal et des couches minces. Ce décalage peut être expliqué par des effets de confinement dus à la différence d'épaisseur des couches minces. Ce type d'effet a pu être observé dans la littérature sur des nanoparticules de tailles variées [137].

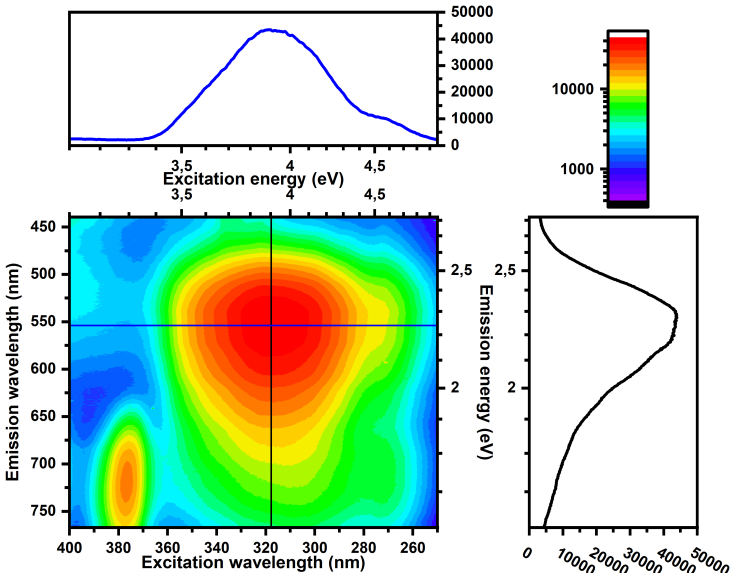


FIGURE 4.5 Émission à 10 kelvins de l'échantillon de TiO_2 de 80 nm d'épaisseur déposé sur un verre de 2 mm et recuit à 650°*C* en fonction des longueurs d'onde d'excitation et de luminescence. La coupe verticale noire donne le spectre de luminescence à 3,9 eV. La coupe horizontale bleue donne le spectre d'excitation à 2,25 eV.

On remarque que les trois spectres d'émission issus d'échantillons très différents sont très similaires. Aucun effet dû à la modification d'épaisseur de la couche mince de TiO_2 ou au passage d'une couche mince à un matériau massif n'a été observé dans le spectre d'émission. Cela appuie l'hypothèse d'un caractère intrinsèque de la photoluminescence dans le TiO_2, c'est à dire qui n'est pas issue d'un dopage et qui n'est pas liée directement à la microstructure.

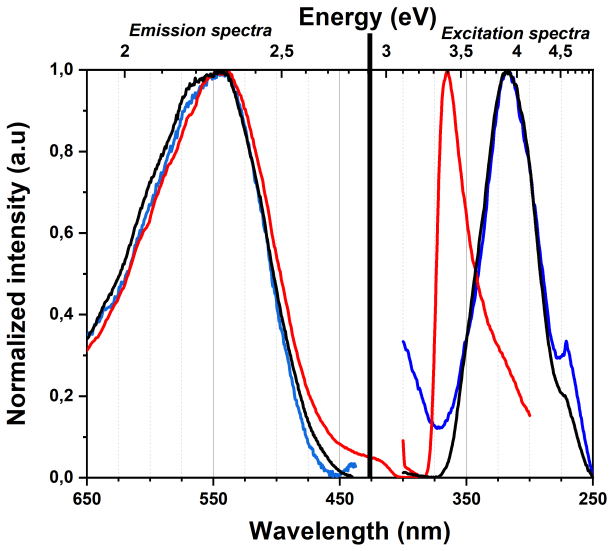


FIGURE 4.6 Spectres de photoluminescence et d'excitation de la photoluminescence réalisés sur des couches minces de TiO_2 de 11 nm et 80 nm d'épaisseur (respectivement en bleu et en noir) et sur un monocristal d'orientation (110) (en rouge).

4.1.4 Origine de la photoluminescence du TiO_2 anatase à basse température

De nombreux processus ont été envisagés pour expliquer la photoluminescence du TiO_2. Parmi les phénomènes physiques évoqués, on peut citer la formation d'excitons auto-piégés, les états de surface ou encore la présence de lacunes d'oxygène [47, 92, 138–141]. L'explication qui recueille le plus large consensus reste la présence d'excitons auto-piégés [47, 84, 86, 93]. Le mécanisme physique permettant d'obtenir ce type de porteur peut être séparé en deux parties que l'on va détailler ici. Après une excitation, les porteurs relaxent très rapidement en transmettant leur énergie au réseau sous la forme de phonons. Les électrons se retrouvent en bas de la bande de conduction tandis que les trous se retrouvent en haut de la bande de valence. Ensuite, un fort couplage électron-phonon entraîne la formation de polarons. Ces porteurs polarisent fortement le réseau, le déformant autour d'eux. Dans le même temps, un second effet intervient : les deux porteurs photo-générés peuvent interagir entre eux par des interactions coulombiennes entraînant la formation d'une paire de porteurs électron-trou. On obtient alors un dipôle qui polarise le réseau et qui est appelé exciton. Si la distorsion est suffisamment importante, l'exciton peut se piéger lui-même et se localiser dans le réseau. Ces différentes interactions ont été décrites plus en détail dans la section 1.5.1.

Reprenons les caractéristiques observées dans nos mesures. Le décalage Stokes observé de plus d'un électron-volt nous indique une interaction forte entre les porteurs de charge et le réseau correspondant à la formation d'excitons auto-piégés. Cependant la bande d'émission est très large, montrant que l'émission résulte d'une grande variété de niveaux atteignables par les porteurs. Un exciton constitué de porteurs fortement liés et interagissant avec le réseau présenterait une émission beaucoup plus fine [77] et n'est donc pas compatible avec nos observations. Au contraire, on peut considérer que l'exciton est constitué de deux porteurs interagissant faiblement entre eux et qui se localisent séparément dans le réseau, le polarisant fortement. Les deux polarons peuvent alors prendre des configurations d'énergies diverses permettant un élargissement de la bande d'émission.

4.2 Influence de la température

L'étude à basse température réalisée précédemment permet de proposer un modèle pour décrire les porteurs à l'origine de la photoluminescence. Si les porteurs sont localisés dans le réseau et liés entre eux sous la forme d'un exciton auto-piégé, on pourrait se dire qu'ils ne sont pas facilement disponibles pour des applications de photocatalyse. Cependant, l'augmentation de la température peut activer de nouveaux processus modifiant le rôle de l'interaction entre les porteurs et l'émission de photoluminescence.

4.2.1 Mesure de la photoluminescence à différentes températures

La mesure de la photoluminescence se fait à différentes températures grâce au système de cryogénie développé en section 2.6. La figure 4.7 rassemble les données de photoluminescence acquises de 22 kelvins à 251 kelvins sur l'échantillon de TiO_2 anatase d'une épaisseur de 80 nm. Les données tracées n'ont pas été corrigées par la réponse de la CCD. En accord avec les précédentes observations [83, 85–87], une décroissance de la luminescence est observée lorsque la température augmente.

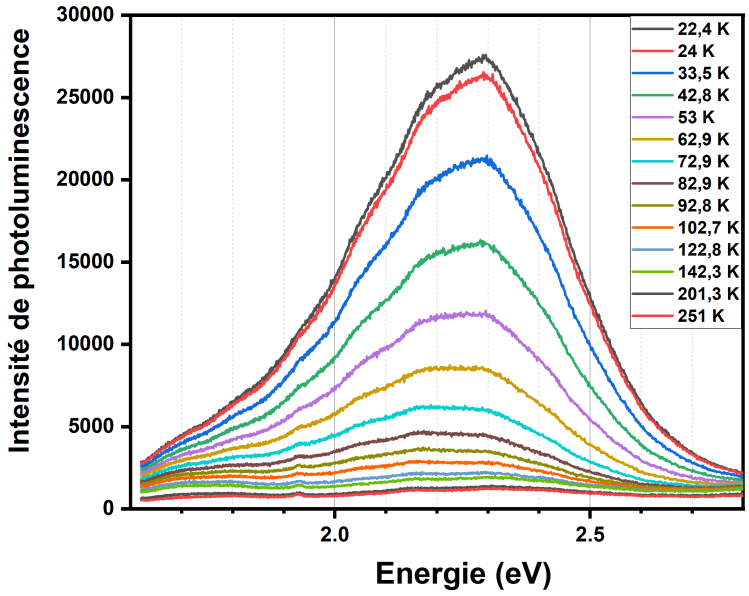


FIGURE 4.7 Évolution de la photoluminescence d'une couche mince de 80 nm d'épaisseur de 22 kelvins à 251 kelvins.

Pour étudier plus en détail l'émission du TiO_2 et quantifier la position, la largeur et l'intensité des bandes d'émission, nous allons procéder à un ajustement par des gaussiennes.

4.2.2 Traitement des données : ajustements gaussiens

L'ajustement des courbes d'émission du TiO_2 anatase est réalisé en utilisant une fonction gaussienne :

$$y = y_0 + \frac{A}{w\sqrt{\frac{\pi}{4\ln 2}}} e^{\frac{-4\ln 2(x-x_c)^2}{w^2}} \tag{4.1}$$

Cette fonction gaussienne est caractérisée par 4 paramètres : y_0 est la base de la gaussienne, x_c est le centre de la gaussienne, A est l'aire de la gaussienne et w est la largeur à mi-hauteur. La base est liée au bruit général acquis par le capteur CCD pendant la durée de l'acquisition tandis que les 3 autres paramètres décrivent le signal de photoluminescence.

L'ajustement est d'abord réalisé sur l'émission à 20K d'un monocristal pour éviter d'avoir à prendre en compte le substrat de verre. Le résultat de l'ajustement de la bande large d'émission par une seule gaussienne est réalisé en figure 4.8. Les paramètres de cet ajustement sont indiqués dans le tableau 4.1. Cet ajustement présente un coefficient de détermination, R^2, proche de 1, indiquant un bon ajustement mais ne reproduisant pas parfaitement la forme de la courbe.

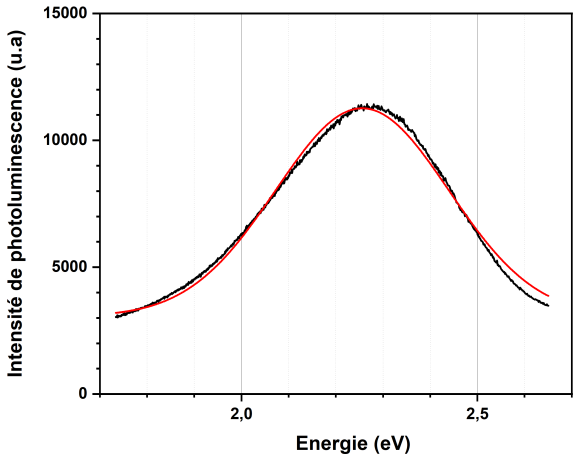


FIGURE 4.8 Ajustement par une gaussienne de la bande large d'émission d'un monocristal de TiO_2 anatase de face exposée (110) excité par une lumière de longueur d'onde 320 nm. La courbe expérimentale est en noire et la courbe ajustée est en rouge.

ajustement	y_0	x_c	A	w	R^2
Gaussienne 1	3057	2,256	3772,9	0,43182	0,994

TABLE 4.1 Paramètres d'ajustement de l'émission (voir figure 4.8).

Cela pourrait indiquer la présence d'une deuxième transition. En effet, si on utilise deux gaussiennes comme proposé par Iijima et al. [142], cela permet de mieux reproduire la forme de l'émission comme on l'observe en figure 4.9 et en table 4.2.

Comme vu précédemment en section 4.1.2, une excitation à 3,8 eV entraîne une luminescence issue de la couche mince avec une émission située autour de 2,3 eV. Le substrat de verre émet lui aussi dans le rouge autour de 1,7 eV. Pour pouvoir ajuster l'émission issue du TiO_2 anatase, il faut également pouvoir ajuster la composante issue du verre. L'ajustement initial se fait d'abord à plus haute température, lorsque la composante issue du verre est suffisamment importante comparée aux autres contributions pour être isolée des composantes issues du TiO_2. On obtient alors un ajustement visible en figure 4.10 et dont les paramètres de l'ajustement sont rassemblés dans le tableau 4.3. La luminescence du verre ayant une position en énergie fixe aux différentes températures, la position et les paramètres de ce pic de luminescence pourront être conservés pour les ajustements aux différentes températures.

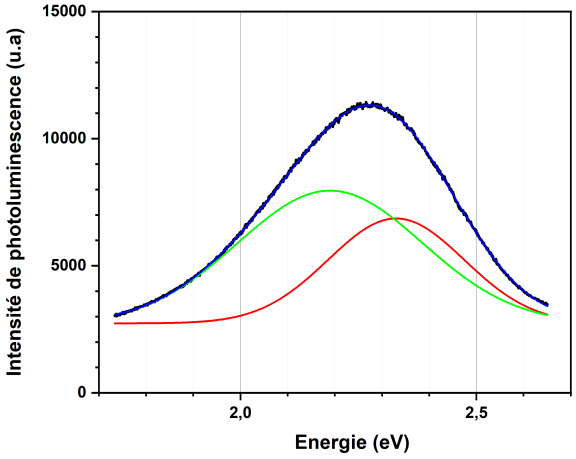


FIGURE 4.9 Ajustement par deux gaussiennes de la bande large d'émission d'un monocristal de TiO_2 anatase de face exposée (110) excité par une lumière de longueur d'onde 320 nm. La courbe expérimentale est en noire et les courbes d'ajustement sont en vert et rouge.

ajustement	y_0	x_c	A	w	R^2
Gaussienne 1	2736	2,19	2559	0,46	0,999
Gaussienne 2	2736	2,33	1490	0,34	0,999

TABLE 4.2 Paramètres d'ajustement de l'émission (voir figure 4.9).

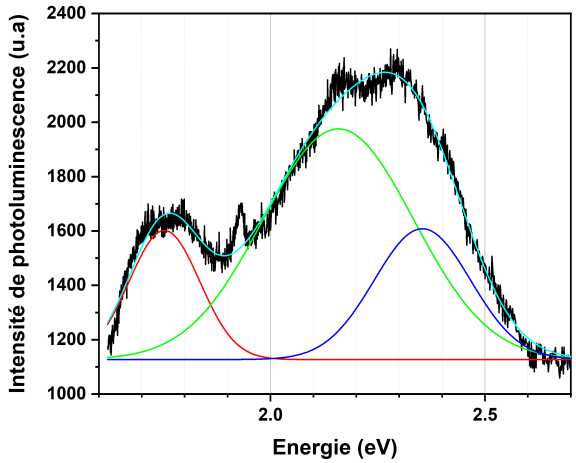


FIGURE 4.10 Ajustement par trois gaussiennes de la bande large d'émission du TiO_2 anatase ainsi que de la composante issue du verre. L'acquisition est faite à 120 kelvins. La courbe expérimentale est en noire et les courbes d'ajustement sont en rouge pour la contribution du verre et en vert et bleu pour les contributions issues de la couche mince.

ajustement	y_0	x_c	A	w	R^2
Gaussienne 1	1127	2,16	373	0,41	0,977
Gaussienne 2	1127	2,35	136	0,26	0,977
Verre	1127	1,75	98	0,19	0,977

TABLE 4.3 Paramètres d'ajustement de l'émission (voir figure 4.10).

La figure 4.11 présente un ajustement avec les paramètres du tableau 4.4 réalisé à basse température sur les échantillons ayant du verre comme substrat. Cet ajustement pourra être reproduit sur l'ensemble des données aux différentes températures.

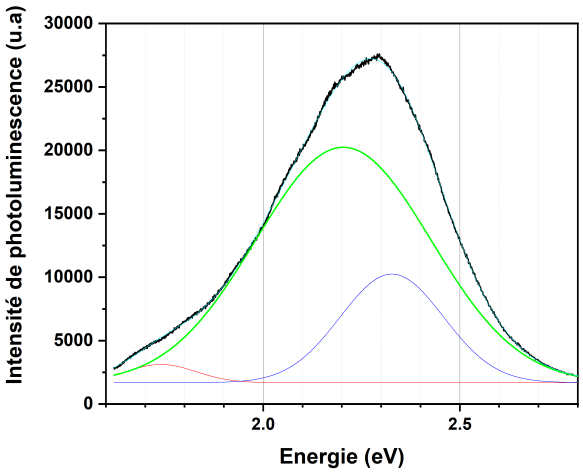


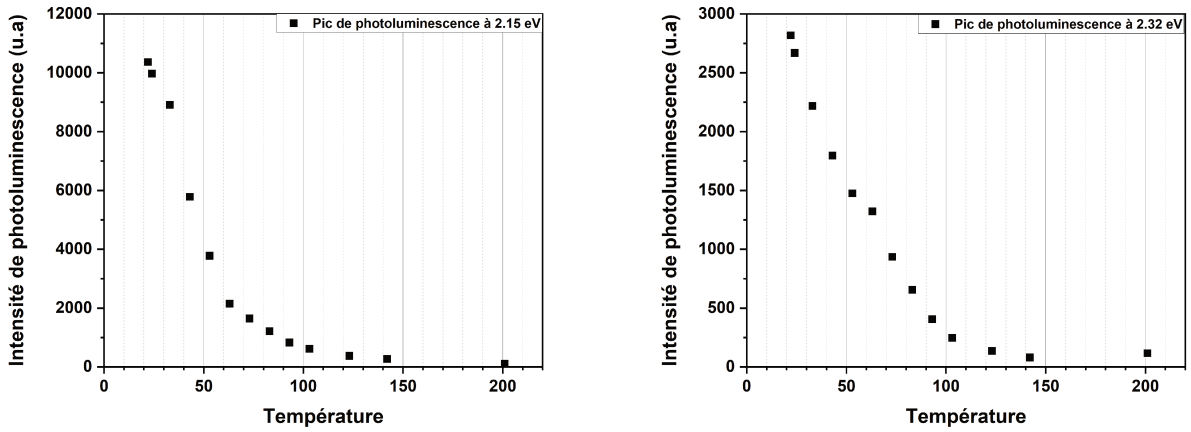
FIGURE 4.11 Ajustement par trois gaussiennes de la bande large d'émission du TiO_2 anatase ainsi que de la composante issue du verre. L'acquisition est faite à 20 kelvins. La courbe expérimentale est en noire et les courbes d'ajustement sont en rouge pour la contribution du verre et en vert et bleu pour les contributions issues de la couche mince.

ajustement	y_0	x_c	A	w	R^2
Gaussienne 1	1681	2,20	10 365	0,52	0,999
Gaussienne 2	1681	2,33	2818	0,31	0,999
Verre	1681	1,74	320	0,21	0,999

TABLE 4.4 Paramètres d'ajustement de spectre d'émission (voir figure 4.11).

4.2.3 Modèle d'interprétation par des niveaux non-radiatifs

Les figures 4.12a et 4.12b représentent la décroissance de l'amplitude des deux pics de photoluminescence (dont l'ajustement a été réalisé tel qu'indiqué en section 4.2.2) au cours d'une montée en température. L'échantillon utilisé est la couche mince de TiO_2 de 80 nm d'épaisseur sur du verre.



(a) 2,15 eV **(b)** 2,32 eV

FIGURE 4.12 Décroissance de l'amplitude des pics gaussiens situés à 2,15 eV et 2,32 eV en fonction de la température pour l'échantillon de TiO_2 de 80 nm d'épaisseur sur verre.

Dans les cas des deux pics de photoluminescence, on observe une décroissance sur environ deux ordres de grandeur entre 20 K et 200 K. La compréhension de cette décroissance peut se faire grâce au modèle développé par Gallart et al. [86] : le « quenching » provient d'une compétition entre un niveau radiatif et des niveaux non radiatifs. Le transfert de population du niveau radiatif aux niveaux non radiatifs est favorisé par l'augmentation de température.

Considérons un système simple constitué de 3 niveaux comme présenté dans la figure 4.13 :

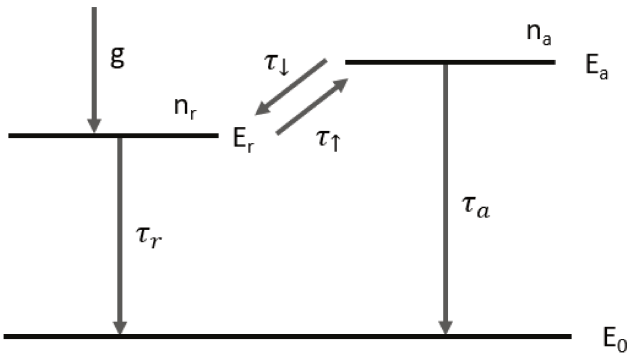


FIGURE 4.13 Modèle à 3 niveaux pour simuler la diminution de l'intensité de photoluminescence au cours de l'augmentation de la température.

Le niveau fondamental du système est noté E_0 et les niveaux radiatifs et non radiatifs sont notés respectivement E_r et E_a avec $E_r < E_a$. Les paires électrons-trous sont formées avec un rendement de génération notée g. Cette génération se fait par absorption d'une lumière d'énergie supérieure ou égale à celle du niveau radiatif suivie d'une relaxation jusqu'à ce dernier. Les paires peuvent alors se recombiner dans l'état fondamental avec un temps de décroissance τ_r, ou passer dans le niveau non radiatif (avec un temps de décroissance non radiatif τ_a). Ce transfert d'un niveau à l'autre est un équilibre dépendant de la température suivant un facteur de Boltzmann. Considérons $\tau_\uparrow$ et $\tau_\downarrow$ les temps pour passer de l'état radiatif à l'état non radiatif et inversement. On peut alors écrire :

$$\tau_\uparrow = \tau_\downarrow \exp \frac{\Delta E}{k_B T} \tag{4.2}$$

avec $\Delta E = E_a - E_r$ et k_B la constante de Boltzmann. Les équations décrivant les populations des états radiatifs (n_r) et non radiatifs (n_a) peuvent alors s'écrire :

$$\frac{dn_r}{dt} = -\frac{n_r}{\tau_r} - \frac{n_r}{\tau_\uparrow} + \frac{n_a}{\tau_\downarrow} + g \tag{4.3}$$

$$\frac{dn_a}{dt} = -\frac{n_a}{\tau_a} - \frac{n_a}{\tau_\downarrow} + \frac{n_r}{\tau_\uparrow} \tag{4.4}$$

En se plaçant à l'état stationnaire et à l'équilibre thermique, on a $\frac{dn_r}{dt} = \frac{dn_a}{dt} = 0$. on voit alors que le terme de génération est égal aux pertes issues des recombinaisons radiatives et non radiatives :

$$g = \frac{n_r}{\tau_r} + \frac{n_a}{\tau_a} \tag{4.5}$$

et :

$$\frac{n_a}{\tau_\downarrow} + \frac{n_a}{\tau_a} = \frac{n_r}{\tau_\uparrow} \tag{4.6}$$

$$n_a = \frac{n_r}{\tau_\uparrow(\frac{1}{\tau_a} + \frac{1}{\tau_\downarrow})} \tag{4.7}$$

L'efficacité η de la recombinaison radiative s'écrit :

$$\eta = \frac{\frac{n_r}{\tau_r}}{g} = \frac{\frac{n_r}{\tau_r}}{\frac{n_r}{\tau_r} + \frac{n_a}{\tau_a}} = \frac{1}{1 + \frac{n_a \tau_r}{n_r \tau_a}} \tag{4.8}$$

En utilisant l'équation (4.7), le rendement η devient :

$$\begin{aligned} \eta &= \frac{1}{1 + \frac{\tau_r}{\tau_a \tau_\uparrow (\frac{1}{\tau_a} + \frac{1}{\tau_\downarrow})}} \\ &= \frac{1}{1 + (\frac{\tau_r}{\tau_\downarrow + \tau_a}) \exp \frac{-\Delta E}{k_B T}} \\ &= \frac{1}{1 + A \exp \frac{-\Delta E}{k_B T}} \end{aligned} \tag{4.9}$$

Le paramètre A correspond au ratio entre le temps de vie radiatif et le temps de décroissance du niveau amenant à une recombinaison non-radiative. Il est donc caractéristique de l'efficacité de la recombinaison radiative par rapport à une recombinaison non radiative. Si ce facteur de « quenching » présente un ratio inférieur à 1, il favorise une émission radiative. Avec un ratio supérieur à 1 il favorise le circuit de recombinaison non radiatif.

L'intensité de photoluminescence est proportionnelle à l'efficacité de cette recombinaison radiative. Il est alors possible d'ajuster les données obtenues en température par la loi suivante :

$$I = \frac{I_0}{1 + A \exp \frac{-\Delta E}{k_B T}} \tag{4.10}$$

La décroissance de la photoluminescence en fonction de la température observée en figure 4.12 ne correspond pas au simple modèle à 3 niveaux décrits précédemment. Cette observation est analogue à ce qui avait pu être observé sur des nanocristaux de TiO_2 anatase [85, 87] ou sur des monocristaux d'anatase [86]. Pour pouvoir ajuster nos courbes, il faut ajouter un second niveau non-radiatif décrit par l'équation (4.11) correspondant à un modèle à 4 niveaux décrits en figure 4.14. L'intensité de photoluminescence évolue donc suivant la formule :

$$I = \frac{I_0}{1 + A_a \exp \frac{-\Delta E_a}{k_B T} + A_b \exp \frac{-\Delta E_b}{k_B T}} \tag{4.11}$$

avec I_0 l'intensité limite aux basses températures et ΔE_a et ΔE_b correspondant à la différence d'énergie entre le niveau radiatif et les niveaux non radiatifs d'énergie E_a et E_b.

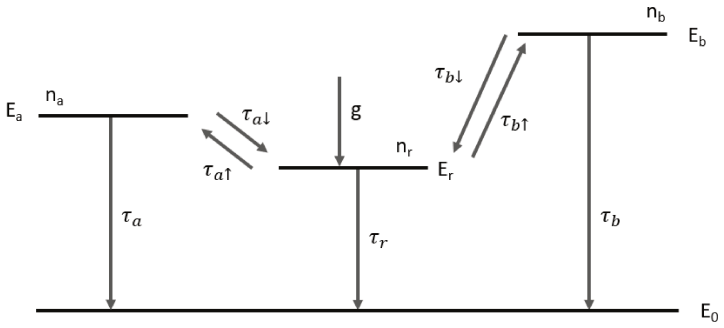
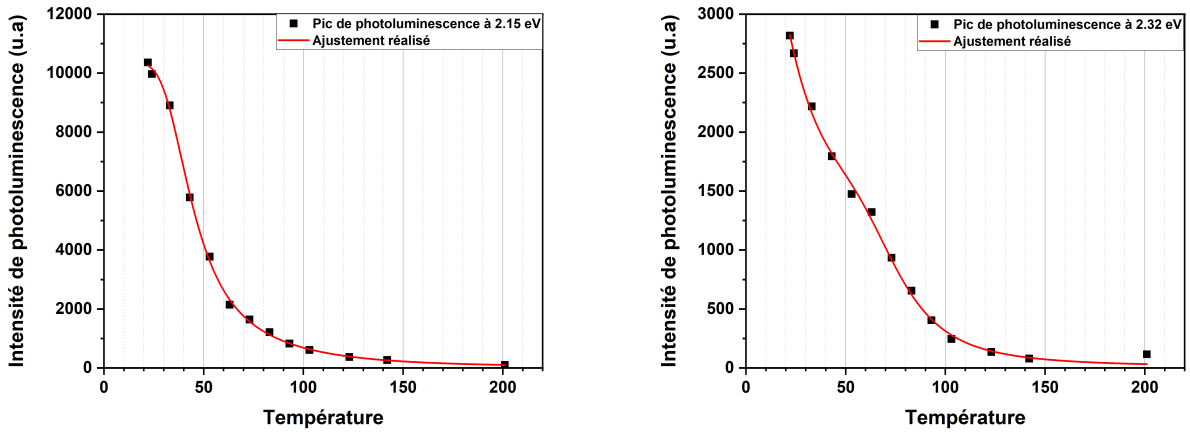


FIGURE 4.14 Modèle à 4 niveaux pour simuler la diminution de l'intensité de photoluminescence au cours de la température.

En utilisant ce modèle, il est possible d'ajuster nos courbes avec l'équation (4.11) et d'obtenir les ajustements visibles en figure 4.15. Les paramètres A et ΔE sont extraits pour chaque ajustement et présentés dans le tableau 4.5. L'ensemble de la procédure d'ajustement a également été réalisée sur un substrat de silice amorphe. Les résultats de cette procédure sont visibles dans le tableau 4.5. Les valeurs observées ne sont pas très différentes, ce qui semble indiquer que les porteurs participant à la photoluminescence ne sont que très peu influencés par le substrat de verre.



(a) 2,15 eV **(b)** 2,32 eV

FIGURE 4.15 Décroissance de l'amplitude des pics gaussiens situés à 2,15 eV et 2,32 eV en fonction de la température pour l'échantillon de TiO_2 de 80 nm d'épaisseur sur verre. Les courbes rouges correspondent à l'ajustement effectué sur les données.

échantillon	A_a	ΔE_a (meV)	A_b	ΔE_b (meV)
TiO_2 sur verre pic 2,15 eV	85	17,5	1566	54,5
TiO_2 sur verre pic 2,32 eV	3,5	4,13	1439	43
TiO_2 sur Silice amorphe pic 2,15 eV	3,83	11,09	748	55,39
TiO_2 sur Silice amorphe pic 2,32 eV	0,65	2,16	509	41,23

TABLE 4.5 Paramètres d'ajustement de la décroissance de l'intensité des gaussiennes constituants le spectre d'émission du TiO_2 anatase par une loi issue d'un modèle à quatre niveaux.

Reprenons le modèle à 4 niveaux utilisé précédemment. Ce modèle est une simplification de la réalité : la bande d'émission est très large (600 meV) et indique l'existence d'une multitude de porteurs d'énergies différentes (voir le paragraphe 4.1.3) et réalisant des transitions entre l'état radiatif et l'état fondamental. Dans notre cas, nous avons scindé la gaussienne en deux contributions pour mieux ajuster la totalité de l'émission. La gaussienne centrée autour de 2,3 eV représentera mieux l'équilibre entre recombinaisons radiative et non radiative pour les porteurs de plus haute énergie tandis que celle centrée à 2,15 eV représentera mieux l'évolution des porteurs de plus basse énergie.

Considérons d'abord le niveau non radiatif de plus basse énergie. Les écarts ΔE_a entre ce niveau et le niveau radiatif sont petits par rapport à la taille totale de la bande d'émission. Notamment, dans le cas de l'échantillon sur silice amorphe, l'écart obtenu entre le niveau radiatif représenté par la gaussienne centrée à 2,30 eV et le niveau non-radiatif n'est que de 2,16 meV (ce qui équivaut à une température de 23 kelvins proche de la limite basse de refroidissement de la surface de l'échantillon obtenue lors des expériences). On peut donc estimer que les parties les plus énergétiques de l'émission (représentées par la gaussienne centrée à 2,3 eV) sont déjà en équilibre à basse température avec le niveau non radiatif de plus basse énergie. La largeur de la bande d'émission et la proximité avec un niveau non-radiatif expliquent ainsi l'asymétrie de la

bande d'émission, obligeant à utiliser deux gaussiennes pour ajuster correctement l'émission à basse température.

Considérons maintenant le niveau non radiatif de plus haute énergie. Les paramètres d'ajustement donnent un écart ΔE_b autour de 50 meV ce qui correspond à des températures d'environ 580 kelvins. Cependant, le facteur A, caractéristique de l'amplitude de "quenching" de l'émission est très élevé (10^3). Cela indique que l'efficacité de la recombinaison radiative sera très faible devant la recombinaison non radiative. Cela permet aussi d'expliquer le "quenching" global qui a lieu sur l'ensemble de la bande d'émission.

Les données à basses températures (voir le paragraphe 4.1.3) indiquaient que les porteurs sont présents sous la forme d'excitons auto-piégés constitués de deux porteurs différents. L'un des deux polarons est fortement lié au réseau et interagit faiblement avec l'autre porteur. Cette interaction permet aux deux porteurs de se recombiner de façon radiative. L'augmentation de la température active ensuite la séparation et la diffusion des deux porteurs vers des sites distants expliquant le "quenching" de la photoluminescence.

La nature de la recombinaison non radiative et l'activation de la séparation des porteurs et de la disparition de la luminescence lors de l'augmentation de la température seront discutées plus en détail dans le chapitre 5.

Chapitre 5

Dynamique des porteurs après excitation impulsionelle femtoseconde

Le chapitre précédent nous a permis de comprendre les caractéristiques de la photoluminescence à basse température (10 kelvins) : une excitation réalisée dans l'ultraviolet (320 nm) donne naissance à une émission large dans le spectre visible. Un modèle à quatre niveaux, proposé auparavant par notre équipe [86], a été utilisé pour décrire la dépendance de cette photoluminescence avec la température. L'émission est attribuée à la recombinaison d'excitons auto-piégés constitués de deux polarons interagissant faiblement entre eux et dont l'un est très lié au réseau. La diminution de la photoluminescence résulte ainsi de l'activation thermique du processus de séparation des porteurs qui ont ainsi la possibilité de diffuser.

L'objectif de ce chapitre est de mieux comprendre la dynamique des porteurs et d'identifier les processus de diffusion à l'oeuvre dans le TiO_2 ainsi que leurs conséquences. Pour ce faire, on caractérisera le déclin des populations de porteurs après une excitation par une impulsion femtoseconde. Nous allons suivre deux signaux sur des températures et des échelles de temps différentes : d'un côté on utilisera une caméra à balayage de fente pour suivre l'évolution de la photoluminescence à basse température jusqu'à la microseconde ; de l'autre nous allons nous servir d'un montage pompe-sonde pour suivre l'évolution de la transmission de l'échantillon (de la basse température à la température ambiante) sur des temps plus courts.

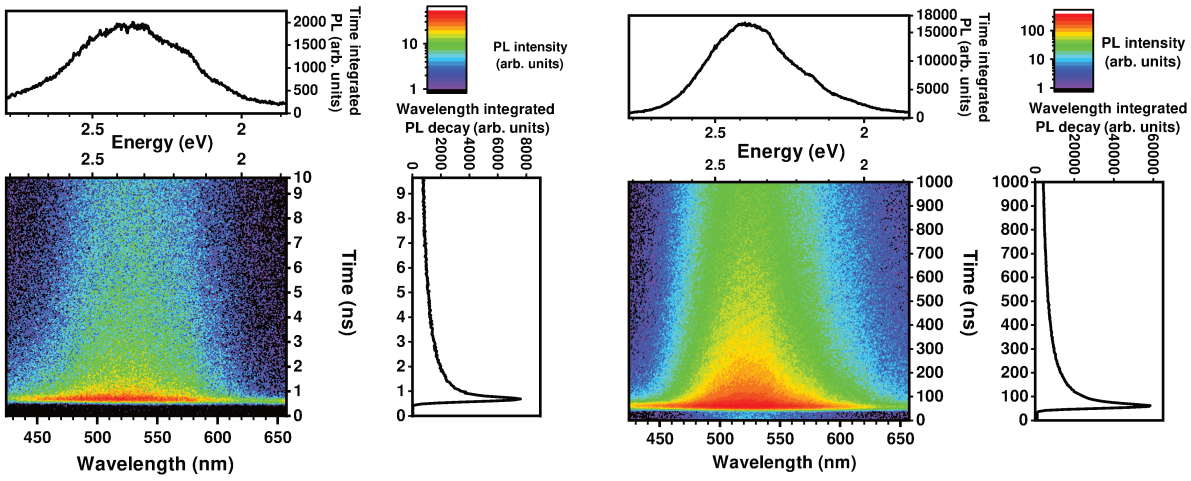
5.1 Photoluminescence résolue en temps

La photoluminescence résolue en temps est une technique d'étude de la luminescence d'un échantillon qui permet plus particulièrement d'obtenir la dynamique temporelle des recombinaisons radiatives des porteurs suite à une courte excitation impulsionelle. La dynamique globale obtenue est caractéristique des processus radiatifs et non-radiatifs entraînant la diminution de la population des porteurs.

L'acquisition des déclins de photoluminescence se fait en utilisant le système décrit dans la section 2.8. Nous allons étudier un monocristal d'orientation (110) et une couche mince de TiO_2 anatase d'une épaisseur de 80 nm déposée par pulvérisation magnétron sur un substrat de verre et cristallisée par recuit. Le monocristal ne présentant pas de joints de grain, la mobilité des porteurs pourrait être différente en comparaison de celle observée sur la couche mince polycristalline. L'excitation des échantillons se fait à l'aide d'une impulsion femtoseconde de longueur d'onde 320 nm et la détection se fait par l'intermédiaire d'une caméra à balayage de fente.

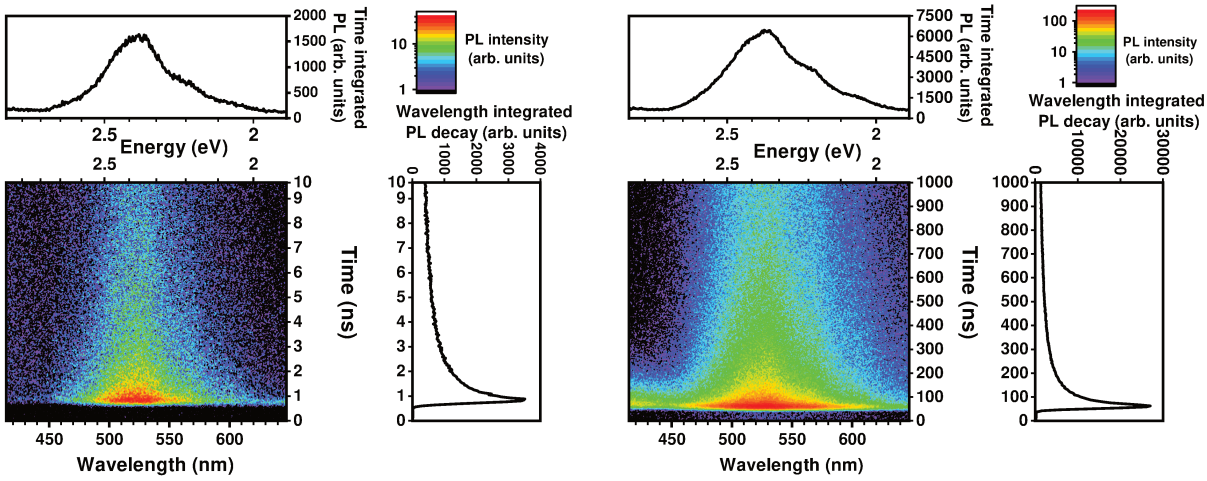
5.1.1 Carte temporelle de photoluminescence

Les données acquises, à deux échelles de temps différentes, sur le monocristal d'anatase de face (110) et sur l'échantillon en couche mince de 80 nm d'épaisseur sont respectivement présentées en figure 5.1 et 5.2. Elles sont présentées sous la forme d'une carte en deux dimensions où l'abscisse correspond à la longueur d'onde de détection et l'ordonnée est l'échelle de temps. La caméra à balayage de fente permet d'atteindre des échelles de temps variées, modifiant de fait la résolution temporelle donnée par le nombre de pixels (qui est fixe) sur lesquels se fait le balayage à la vitesse choisie. Le plus petit calibre balaie une échelle d'une nanoseconde et permet d'atteindre une résolution de 4,2 picosecondes. Les données présentées en figure 5.1 et 5.2 sont faites sur des échelles de temps allant de dix nanosecondes et une microseconde et ayant respectivement des résolutions de 42 picosecondes et 4,2 nanosecondes. Pour chaque carte en deux dimensions, le spectre de photoluminescence, intégré sur l'échelle de temps correspondante, est présenté au dessus de la carte. À droite de celle-ci on observe le déclin intégré sur l'ensemble du spectre de photoluminescence.



(a) 10 ns **(b)** 1 μs

FIGURE 5.1 Carte de photoluminescence résolue en temps acquise sur le monocristal d'anatase d'orientation (110) à 10 kelvins pour 2 échelles de temps de la caméra à balayage de fente : (a) 10 ns et (b) 1 μs.



(a) 10 ns **(b)** 1 μs

FIGURE 5.2 Carte de photoluminescence résolue en temps acquise sur la couche mince d'épaisseur 80 nm d'anatase à 10 kelvins pour 2 échelles de temps de la caméra à balayage de fente : (a) 10 ns et (b) 1 μs.

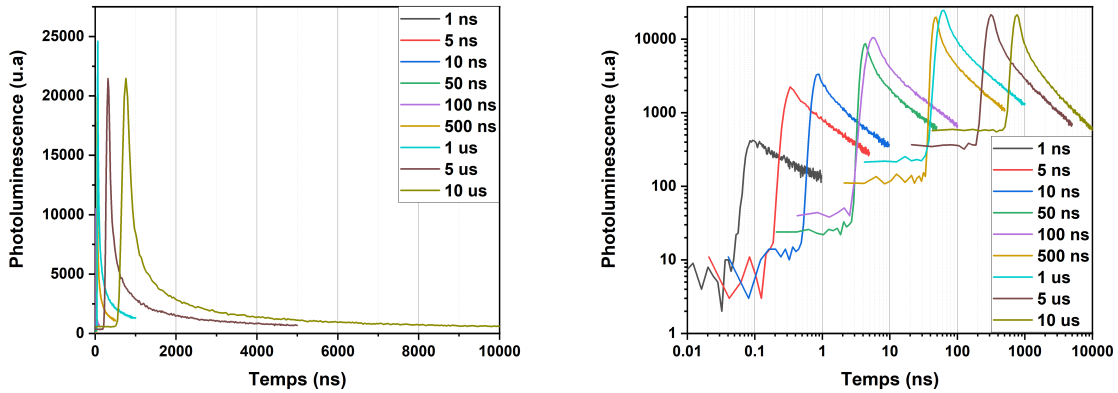
Les deux échantillons sont caractérisés par une émission large dans le visible (450-580 nm) en accord avec les observations réalisées dans le chapitre 4 et avec la littérature [86, 88, 90, 93]. L'émission se fait aux mêmes longueurs d'onde aux temps courts (10 nanosecondes) ou à des temps plus longs (1 microseconde) et elle est caractérisée par un temps de vie très long : la photoluminescence peut encore être observée plusieurs microsecondes après l'arrivée de l'impulsion laser.

Pour obtenir l'allure précise du déclin sur plusieurs ordres de grandeur de l'échelle de temps, plusieurs mesures ont été réalisées avec différents calibres ouvrant des fenêtres allant d' 1 nanoseconde à 10 microsecondes. L'exploitation de ces données nécessite donc un traitement préalable permettant de rassembler toutes ces données de façon cohérente.

5.1.2 Méthode rigoureuse de suivi du déclin de la photoluminescence sur une grande échelle de temps

Ce paragraphe a pour objectif de détailler la méthode de traitement utilisée pour rassembler les différents déclins acquis grâce à la caméra à balayage de fente.

La figure 5.3 présente les déclins obtenus sur une couche mince de TiO_2 de 80 nm sur verre fait par voie magnétron. Les résultats sont présentés en échelle linéaire sur la figure 5.3a et avec une double échelle logarithmique sur la figure 5.3b. La représentation en double échelle logarithmique présente l'avantage considérable de mieux représenter les données prises sur des échelles de temps très différentes.



(a) Échelle linéaire **(b)** Échelle logarithmique

FIGURE 5.3 Déclins de la photoluminescence à chaque échelle de temps utilisée avec la caméra à balayage de fente. L'échantillon utilisé est la couche mince de TiO_2 de 80 nm d'épaisseur. Les données sont présentées en échelles linéaires (a) et logarithmiques (b).

Une première étape de traitement consiste à renormaliser les déclins issus des différentes échelles de temps : sur une échelle de temps de dix nanosecondes, la valeur d'un pixel regroupera le même nombre de photons que dix pixels sur l'échelle de temps d'une nanoseconde. L'intensité des différents déclins sera ainsi divisée par la valeur de l'échelle de temps. Comme montré en figure 5.4, les déclins s'alignent en intensité pour former un déclin unique dans le temps.

L'utilisation de l'échelle logarithmique pose cependant un problème : l'arrivée de l'impulsion ne se fait pas au même moment pour les différentes échelles. Cela vient autant de la différence de calibrage entre les différentes échelles de temps que de la différence de résolution. L'échelle logarithmique étant très sensible aux décalages suivant l'axe temporel, il est nécessaire de déterminer précisément l'origine des temps pour chaque déclin, faute de quoi, il peut y avoir une distorsion de la répartition des données sur l'axe temporel. À cette fin, on ajuste une courbe gaussienne sur les premiers points de la montée de la photoluminescence. Ce type d'ajustement, présenté en figure 5.5 sur une échelle de temps de cinquante nanosecondes, représente la fonction d'appareil de notre caméra à balayage de fente et est réalisé sur l'ensemble des déclins. On définit le sommet de cette gaussienne comme le temps zéro et on coupe les données des courbes avant ce temps zéro. On obtient alors le déclin complet de la photoluminescence de l'échantillon en figure 5.6. On voit donc que ce traitement permet de superposer proprement toutes les données issues des différentes échelles de temps et que les déclins s'ajustent les uns sur les autres pour former un signal que l'on peut suivre sur presque 4 ordres de grandeur en intensité et 6 ordres de grandeur en temps.

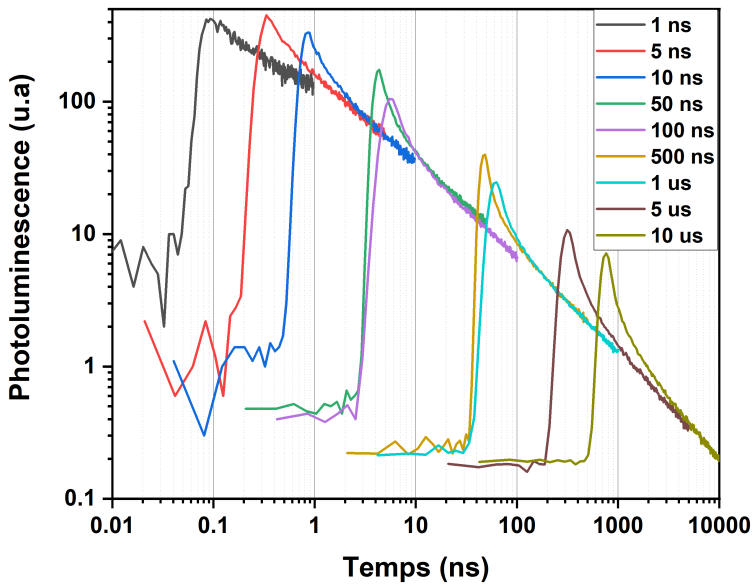


FIGURE 5.4 Déclins de la photoluminescence, issus de l'échantillon en couche mince de 80 nm d'épaisseur, à chaque échelle de temps en double échelle logarithmique après renormalisation et avant recalibrage de l'axe temporel.

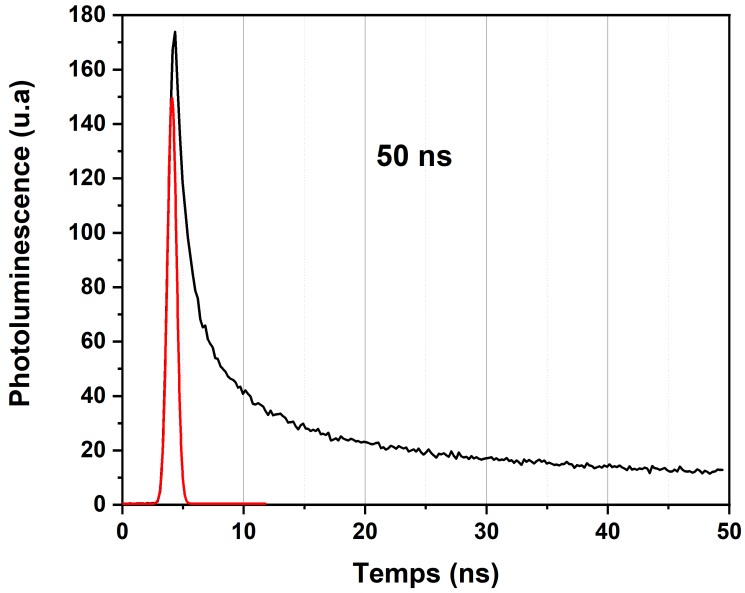


FIGURE 5.5 Déclin de photoluminescence (courbe noire) issu de l'échantillon en couche mince de 80 nm d'épaisseur à une échelle de temps de cinquante ns. La courbe rouge est la gaussienne qui ajuste les premiers points de la montée du signal.

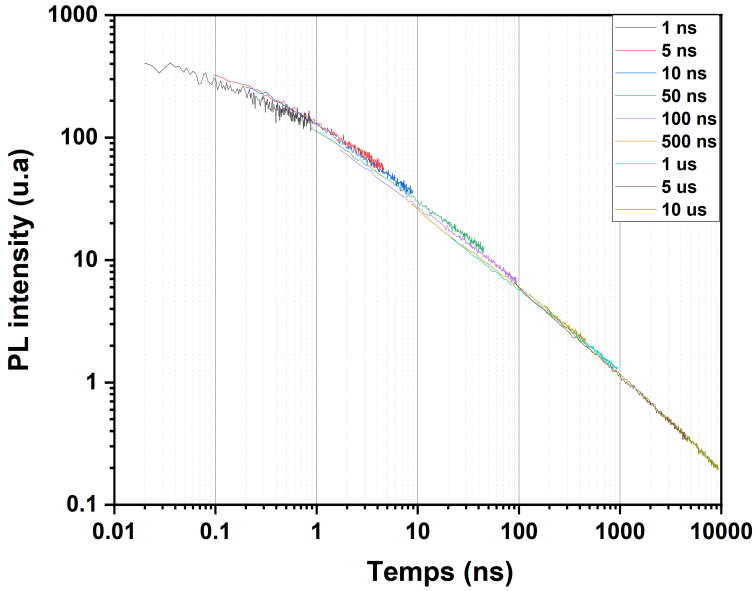


FIGURE 5.6 Superposition des déclins de photoluminescence issus de l'échantillon en couche mince de 80 nm d'épaisseur après le traitement des données à toutes les échelles de temps.

5.1.3 Déclin à 10 kelvins

Avec ce traitement, les déclins observés pour les échantillons (monocristal et couche mince magnétron de 80nm) sont montrés dans la figure 5.7. La courbe noire correspond à l'échantillon de TiO_2 d'épaisseur 80 nm sur verre et la bleue correspond au monocristal d'anatase d'orientation (110). Dans la représentation en double échelle logarithmique, nous constatons que pour les deux échantillons les déclins deviennent linéaires pour des temps supérieurs à une nanoseconde. Cela est caractéristique d'un déclin suivant une loi de puissance et non pas une loi exponentielle. Il devient alors possible d'ajuster nos données avec une loi du type :

$$I(t) = \frac{I_0}{1 + AN_0 t^b} \tag{5.1}$$

Nous avons constaté que cette loi de puissance à 3 paramètres permet d'ajuster aussi bien la partie linéaire aux temps longs que la courbure observée au temps courts. La courbe ajustée peut être observée en figure 5.7 sous la forme de traits pointillés rouges. Les pentes observées aux temps longs sont de -0,73 pour la couche mince et de -0,57 pour le monocristal d'orientation (110).

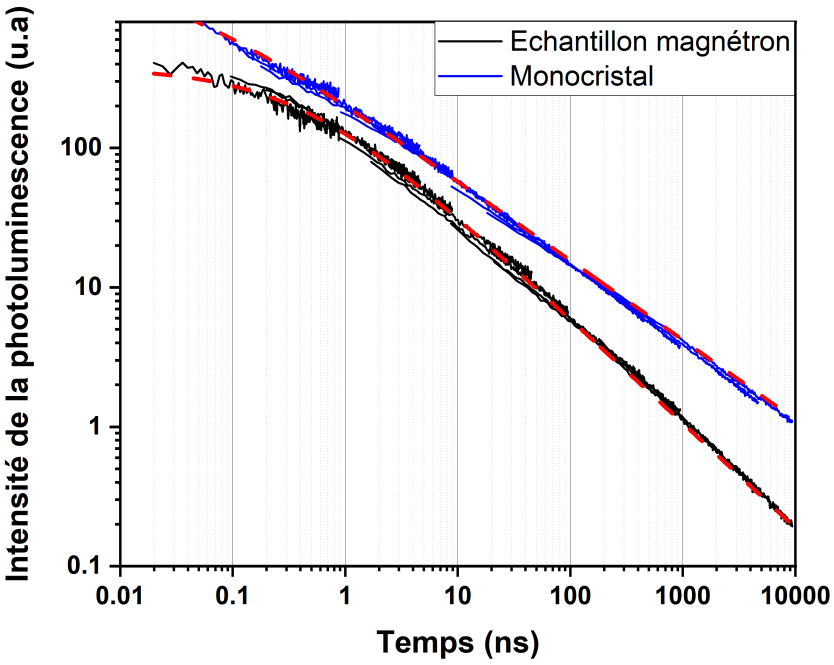


FIGURE 5.7 Déclin de la photoluminescence issue de l'échantillon en couche mince de 80 nm d'épaisseur (courbe noire) et du monocristal de TiO_2 d'orientation (110) (courbe bleue). Les courbes en pointillés rouges sont des ajustements réalisés par une loi de puissance

5.1.4 Variation du déclin de photoluminescence avec la température

La figure 5.8 présente les déclins de photoluminescence de l'échantillon en couche mince à différentes températures. Comme montré par les données de PL en température obtenues avec une excitation continue dans le chapitre 4, on observe une décroissance de l'intensité de la photoluminescence en augmentant la température. En intégrant dans le temps l'intensité du signal pour chaque température, on obtient une décroissance de l'intensité avec la température. La normalisation par rapport à l'intensité du départ permet de voir que le déclin d'intensité est comparable à celui observé lors d'une excitation continue (Figure 5.9).

Lors de l'augmentation de la température, le déclin temporel de la photoluminescence conserve la tendance générale observée à basse température : le déclin peut être décrit par une loi de puissance avec une linéarité caractéristique aux temps longs en double échelle logarithmique. Un aplatissement aux temps les plus longs (plus d'une microseconde) est observé dans le cas des températures les plus hautes (120 kelvins et 160 kelvins). Cela correspond à un retour au niveau de bruit.

La figure 5.10 montre les ajustements réalisés aux différentes températures et le tableau 5.1 les paramètres utilisés pour l'ajustement. La pente aux temps longs qui est le paramètre b de la formule (5.1) a pour valeur -0,73 à 10 kelvins et progresse jusqu'à -1,21 à 160 kelvins, indiquant une accélération des dynamiques de disparition des populations de porteurs dans l'échantillon. Dans la prochaine section nous mettrons en place un modèle de la dynamique des populations

des porteurs et nous pourrons interpréter la signification de ces paramètres.

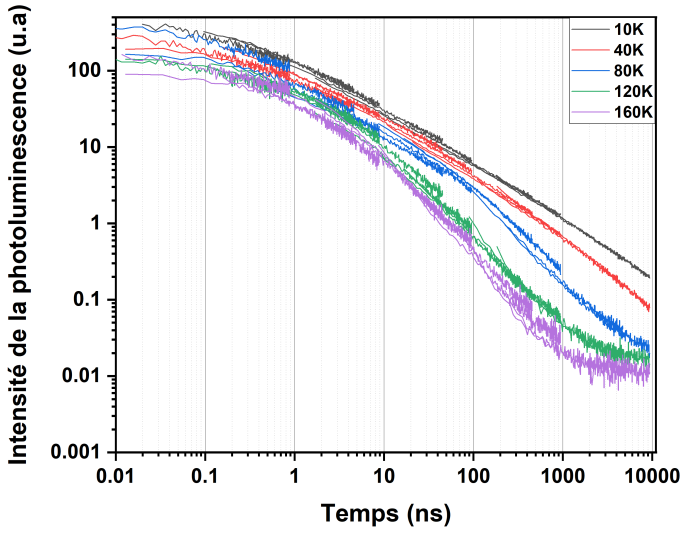


FIGURE 5.8 Déclin de la luminescence d'une couche mince de TiO_2 anatase de 80 nm à différentes températures.

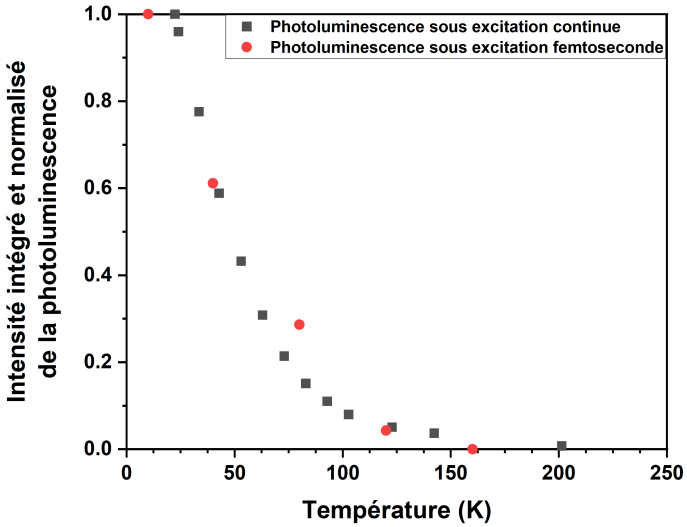


FIGURE 5.9 Comparaison de l'intensité de la photoluminescence issue de l'échantillon en couche mince d'épaisseur 80 nm lorsque l'excitation est continue (courbe noire) et lorsque l'excitation est impulsionnelle. Les deux jeux de données sont normalisés par rapport à leurs valeurs maximum à basse température.

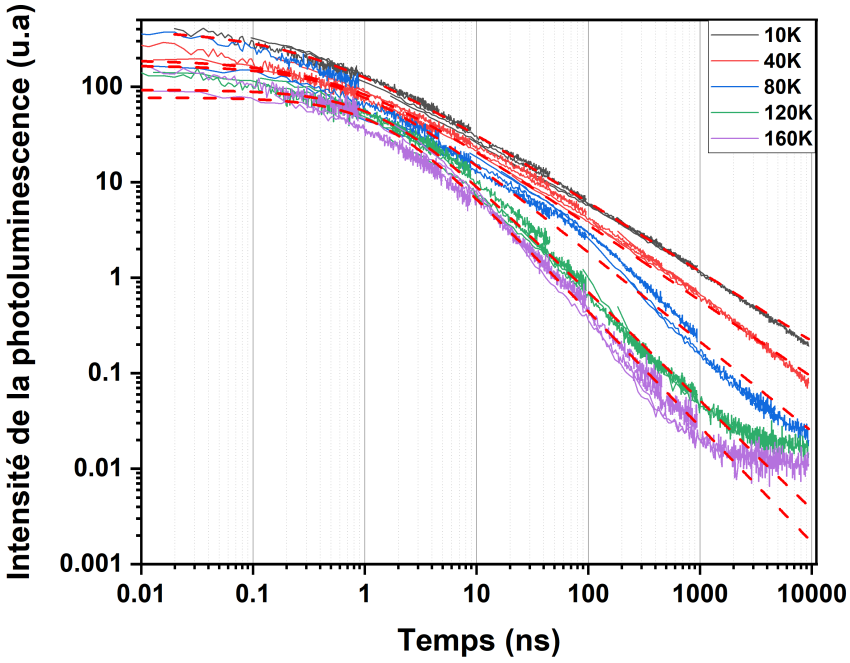


FIGURE 5.10 Déclin de la luminescence d'une couche mince de TiO_2 anatase de 80 nm à différentes températures. Les lignes en pointillés sont des fits réalisés à l'aide de la loi de puissance écrite dans l'équation (5.1)

Paramètres	10 kelvins	40 kelvins	80 kelvins	120 kelvins	160 kelvins
AN_0	2,21	1,32	1,18	0,68	0,65
I_0	398,41	191,20	166,7	92,59	76,92
b	0,73	0,8	0,94	1,14	1,21

TABLE 5.1 Paramètres utilisés lors de l'ajustement des courbes aux différentes températures.

5.2 Modèle dynamique des déclins de photoluminescence

Les résultats de photoluminescence montrés dans les sections précédentes sur les échantillons d'anatase en couche mince comme sur les monocristaux ont mis en évidence des mécanismes de recombinaison dus à la formation d'excitons auto-piégés. Ces excitons sont formés par l'action simultanée de deux processus. D'une part, l'interaction avec le réseau crée des polarons, d'autre part, l'interaction coulombienne entre les deux porteurs amène à la formation d'un exciton [86]. Dans le cas de l'anatase, l'interaction électron-phonon responsable de la création des excitons est très forte [143]. L'exciton, par ses interactions avec le réseau, se piège dans la perturbation à l'intérieur de celui-ci. Les porteurs sont alors localisés dans le réseau.

On peut tenter de modéliser chacune de ces paires de porteurs (exciton) comme un centre localisé émettant de la luminescence. Considérons une excitation lumineuse absorbée par le semi-

conducteur, ici l'anatase. Une rapide cascade de phonons entraîne la création d'une population d'excitons auto-piégés $N_X(t)$. Lorsque l'excitation est coupée, la décroissance de la luminescence dans le temps ne peut se faire que par la recombinaison spontanée des excitons auto-piégés et doit s'exprimer comme :

$$\frac{dN_X(t)}{dt} = -\frac{N_X(t)}{\tau_X} \tag{5.2}$$

La constante de temps $\tau_X(t)$ représente le temps de vie de l'exciton avant sa recombinaison radiative. Ce temps de vie est caractéristique de l'exciton. La solution de l'équation (5.2) s'exprime alors :

$$N_X(t) = N_X(0)\mathrm{e}^{-\frac{t}{\tau_X}} \tag{5.3}$$

L'intensité de la photoluminescence dans le temps est ensuite proportionnelle à la décroissance de la population d'excitons, soit :

$$I(t) = I(0)\mathrm{e}^{-\frac{t}{\tau_X}} \tag{5.4}$$

Cette loi de décroissance de la photoluminescence est analogue à ce que l'on peut observer en physique nucléaire lorsque l'on décrit la décroissance de population d'un ensemble de noyaux radioactifs par désintégration. Ce type de loi est caractéristique d'un processus monomoléculaire, c'est-à-dire qu'elle ne fait intervenir qu'une seule population. La décroissance suit alors une tendance exponentielle comme présenté en équation (5.4).

Cependant, ce n'est pas la loi que l'on observe sur les échantillons d'anatase. Au contraire, nous avons montré que celle-ci suit une loi de puissance négative que l'on peut suivre sur plusieurs ordres de grandeur dans le temps et en intensité de luminescence. Ce résultat expérimental, qui est très différent de ce que l'on pouvait attendre d'une recombinaison d'excitons auto-piégés, sera au cœur de la discussion sur les processus à l'œuvre dans le TiO_2 anatase.

5.2.1 Loi de puissance et processus de collision

Pour mieux comprendre la dynamique de recombinaison des porteurs, il est nécessaire de repartir de la principale caractéristique observée dans les données de photoluminescence acquises via la caméra à balayage de fente : la décroissance linéaire en échelle log-log pour des temps suffisamment longs (>1 ns). Cette décroissance linéaire est typique des processus de collision entre porteurs, comme observé dans les nanotubes de carbone [144] ou dans des perovskytes 2D [145, 146].

Pour une population de porteurs $n(t)$, l'interaction entre q particules peut être décrite par l'équation suivante :

$$\frac{dn(t)}{dt} = -Cn^q(t) \tag{5.5}$$

Pour une population initiale $n(0)$:

$$n(t) = \frac{n(0)}{\left(1 + (q-1)\,Cn^{q-1}(0)\,t\right)^{\frac{1}{q-1}}} \tag{5.6}$$

Lorsque $t \gg 1/\left(C n^{q-1}(0)\right)$

$$n(t) \simeq \left(\frac{1}{(q-1)\,Ct}\right)^{\frac{1}{q-1}} \tag{5.7}$$

Dans le cas de la collision entre deux particules, q = 2 et :

$$n(t) = \frac{n(0)}{1+Cn(0)t} \tag{5.8}$$

Cette équation 5.7 décrit un processus standard de collision dans lequel la probabilité de recombinaison est le produit des probabilités d'avoir q particules au même endroit. C'est notamment le cas lorsqu'il y a une superposition des fonctions d'ondes de particules délocalisées.

Ce type de décroissance a été précédemment observé dans le cas du TiO_2 anatase par Watanabe et al. [91–93]. Ils avaient alors ajusté leurs données expérimentales par une loi de puissance empirique :

$$n(t) = \frac{n(0)}{\left(1+\frac{t}{\tau_p}\right)^m} \tag{5.9}$$

Tout comme ce que nous avons observé en figure 5.7, dans une représentation avec une échelle logarithmique en abscisse et en ordonnée, les auteurs obtiennent une courbe avec deux particularités : un plateau aux temps cours et un déclin linéaire à partir d'une valeur $t \simeq \tau_p$. Pour accompagner cette loi empirique, dans la publication, un déclin exponentiel est ajouté pour expliquer la première partie de la courbe.

En comparant les expressions (5.9) et (5.8), on remarque que τ_p dépend de l'intensité initiale de l'excitation : $\tau_p = 1/(Cn(0))$. Par conséquent, il est impossible de définir un véritable temps caractéristique étant donné que celui-ci dépend fortement des conditions d'excitation. Nous remarquons aussi que Watanabe et al. [93] avaient utilisé des impulsions nanosecondes avec des intensités d'excitation importantes allant de 100 $\mu J/cm^2$ à $0,4\ \mu J/cm^2$. La quantité de paires électrons-trous photo-injectées était ainsi très importante (jusqu'à $n \simeq 2,10^{14}$ photons/cm^2). Dans le cas de notre étude, ce sont des impulsions femtosecondes qui ont été utilisées avec des énergies par impulsions estimées à 10 $\mu J/cm^2$. La quantité de porteurs générés est alors beaucoup plus faible ($n \simeq 10^{13}$ photons/cm^2) tout comme la densité de porteurs. Ainsi, le terme exponentiel utilisé par Watanabe et al. pour ajuster les premiers temps de la décroissance pourrait ne pas être visible à cette échelle.

De plus, la nature non-linéaire des processus en jeu rend l'analyse encore plus complexe : Watanabe et al. ont proposé un déclin exponentiel initial avec un poids toujours plus important lorsque l'intensité d'excitation augmente. Nous avons constaté dans nos expériences que la fonction d'appareil de l'instrument de détection peut créer des artefacts de ce type dans la dynamique initiale d'une loi de puissance. En effet, une loi de puissance décrit un processus qui ralentit au cours du temps. La plus grande partie de la luminescence est ainsi émise dans les premiers temps du déclin et est intégrée pour l'appareil de détection donnant une contribution qui reproduit la réponse instantanée de cet appareil.

Nos données nous montrent ainsi qu'aux intensités utilisées la décroissance en loi de puissance est observée à tous les instants, même aux plus courts sans avoir besoin d'utiliser d'autres processus.

Cette loi de puissance peut alors être suivie de la picoseconde à la dizaine de microsecondes sur plus de 5 ordres de grandeurs en temps et en intensité. Nous avons aussi mentionné qu'une loi de puissance négative est typique des processus de collision.

Pour comprendre ce phénomène, il est nécessaire de s'intéresser aux différents types de collisions qui peuvent donner lieu à une décroissance en loi de puissance.

5.2.2 Cas d'une collision de porteurs libres

Dans un semi-conducteur, une excitation optique va générer deux types de porteurs : électrons (e) et trous (h). Considérons la possibilité que la dynamique du déclin de la population soit donc dominée par des processus de collisions entre ces deux populations. Il s'agirait donc d'un processus bimoléculaire : les termes de collision et de recombinaison sont proportionnels à la probabilité de trouver un électron et un trou à la même position. Le terme bimoléculaire serait alors responsable de l'émission radiative et l'intensité émise est proportionnelle au produit des deux populations de porteurs. Appelons ces populations respectives n(t) et p(t), on obtient alors :

$$\left.\frac{dn(t)}{dt}\right|_{rad} = \left.\frac{dp(t)}{dt}\right|_{rad} = -Bn(t)\,p(t) \tag{5.10}$$

Dans le cas d'une excitation optique, les densités d'électrons et de trous sont égales : $n(t) = p(t)$. On peut alors passer de l'équation 5.10 à 5.5 avec q = 2 particules.

Le déclin de l'émission de lumière est maintenant donné par le terme bimoléculaire :

$$\begin{aligned} I(t) &= -\frac{dn(t)}{dt} \\ &= C\,n(t)\,p(t) \\ &\propto C\left(\frac{n(0)}{1+Bn(0)t}\right)^2 \end{aligned} \tag{5.11}$$

On obtient une intensité proportionnelle à l'inverse du carré du temps $\frac{1}{t^2}$ aux temps longs.

Dans le cas de l'anatase, lorsque les lois de puissance sont analysées aux temps longs, on constate que l'exposant de la loi de puissance est beaucoup plus faible à 10 kelvins (-0,73). Malgré une accélération de la dynamique avec la température, l'exposant maximal observé à 160 kelvins (-1,21) reste plus faible que ce qui est prévu par le modèle bimoléculaire (-2).

5.2.3 Cas d'une collision d'excitons

Un deuxième cas permettant l'obtention d'une loi de puissance négative est observé dans certaines perovskites [145, 146] ou encore dans des nanotubes de carbone [144]. Les porteurs majoritaires dans ce type de semi-conducteurs sont des excitons. Ces derniers vont pouvoir se recombiner de façon radiative et émettre de la lumière. Ils peuvent également interagir entre eux par l'intermédiaire de collisions. Dans ce cas, à l'instar d'un processus Auger, la collision entraîne la recombinaison non radiative d'un des deux excitons et un gain d'énergie pour l'autre exciton. La disparition des excitons dans le semi-conducteur sera donc la combinaison de deux effets : une recombinaison radiative avec un temps de vie τ_X et une recombinaison non radiative issue des processus de collisions. La dynamique peut alors s'écrire :

$$\frac{dN_X(t)}{dt} = -\frac{N_X(t)}{\tau_X} - A N_X^2(t) \tag{5.12}$$

Dans cette équation, N_X désigne la population d'excitons. Le premier terme, en $\frac{N_X(t)}{\tau_X}$, correspond au terme de recombinaison radiative de l'exciton. Le second terme, en $A N_X^2(t)$ correspond quant à lui au terme de collision entre deux excitons. L'intensité observée, donnée par le premier terme, est alors proportionnelle à la population d'excitons :

$$I(t) \propto N_X(t) = \frac{N_X(0)\, e^{-t/\tau_X}}{1 + A N_X(0)\, \tau_X \left(1 - e^{-t/\tau_X}\right)} \tag{5.13}$$

Dans le cas où la dynamique de recombinaison, et donc la décroissance de la population d'excitons, est dominée par les collisions, on a $A N_X(t) \gg 1/\tau_X$. On peut alors simplifier l'expression de l'intensité observée en :

$$I(t) \propto N_X(t) \simeq \frac{N_X(0)}{1 + A N_X(0)\, t} \tag{5.14}$$

On obtient une intensité proportionnelle à $\frac{1}{t}$ aux temps longs.

Il est important de noter ici que l'intensité observée provient bien de la recombinaison radiative des excitons. Cette recombinaison dépend de la population. Mais l'évolution de cette population provient principalement des collisions entre excitons. Pour que cette évolution soit possible, il y a deux possibilités : soit la recombinaison radiative est extrêmement lente face aux collisions, soit le phénomène de collision est très efficace.

On observe dans l'expression (5.14) que l'intensité de la population évolue suivant une loi de puissance négative d'exposant -1. Ainsi, dans le cas d'une collision d'excitons, on peut expliquer l'apparition de dynamiques moins rapides que pour des porteurs libres.

Un mécanisme de collision exciton-exciton peut expliquer les processus que nous avons observés à basse température en considérant qu'un effet supplémentaire peut ralentir encore plus la dynamique théorique. Aux températures plus élevées, le déclin observé est trop rapide pour un mécanisme de collision exciton-exciton et n'est alors plus compatible qu'avec des mécanismes de collision entre porteurs libres.

5.2.4 Impact de la taille du paquet d'onde : diffusion de porteurs

Pour mieux comprendre l'évolution des déclins observés, il faut prendre en compte notre système dans toute sa complexité. Les équations décrites précédemment pour des porteurs libres (5.11) où des excitons (5.14) qui collisionnent prennent en considération des porteurs dont les fonctions d'ondes sont délocalisées, c'est-à-dire qu'elles s'étalent sur un volume infini (au moins sur l'ensemble d'un nanocristal). Dans ce cas, les fonctions d'ondes se recouvrent à tout instant et les porteurs n'ont pas besoin de bouger dans le cristal pour se recombiner. Cependant, la réalité d'un cristal doit prendre en compte l'effet du réseau, des impuretés ou de tout processus de collisions. Les fonctions d'ondes vont alors se transformer en paquets limités dans l'espace. Un porteur ayant une fonction d'onde très petite pourra même être décrit comme une particule ponctuelle. Il faudra alors que les porteurs se déplacent pour interagir entre eux. Ces mouvements peuvent être

décrits comme de la diffusion [147–151] et les processus de recombinaison ou de collision dans le cristal sont limités par celle-ci et vont donc ralentir.

Il faut alors prendre en compte ces phénomènes dans nos équations décrivant les déclins de population. Prenons l'exemple d'un processus de diffusion à une dimension entre deux particules. La distance moyenne entre ces deux particules variera en $D\sqrt{t}$ avec D une constante de diffusion caractéristique. Le processus de collision entre ces particules ponctuelles sera alors décrit par :

$$\frac{-A N_X^2(t)}{D\sqrt{t}} \tag{5.15}$$

Entre le cas où nos particules sont entièrement délocalisées et décrites par un terme quadratique en $AN_X^2(t)$, et le cas où les particules sont ponctuelles, décrites par le terme $\frac{-AN_X^2(t)}{D\sqrt{t}}$, il y a tout les cas intermédiaires :

$$-C\frac{N_X^2(t)}{t^\beta} \tag{5.16}$$

avec $0 \leqslant \beta \leqslant 1/2$. Dans un espace à trois dimensions, le processus de diffusion peut être encore ralenti : la probabilité que deux particules se retrouvent au même point dans un temps fini peut décroître jusqu'à zéro. La valeur du paramètre β devient alors plus grand que $1/2$.

Considérons l'hypothèse que nos porteurs sont des excitons. L'équation générale pour des excitons avec des paquets d'ondes finis est :

$$\frac{dN_X(t)}{dt} = -\frac{N_X(t)}{\tau_X} - C\frac{N_X^2(t)}{t^\beta} \tag{5.17}$$

l'intégration de l'expression (5.17), pour $t \ll \tau_X$ donne :

$$I(t) \propto N_X(t) \simeq \frac{N_X(0)}{1 + \frac{1}{1-\beta} C N_X(0) t^{1-\beta}} \tag{5.18}$$

Cela nous donne bien une loi de puissance négative, pouvant varier entre t^{-1} et $t^{-\varepsilon}$ avec ε proche de zéro. Il est alors possible de décrire l'ensemble des processus ayant lieu à basse température, lorsque l'exposant de la loi de puissance négative est inférieur ou égal à 1.

Considérons maintenant l'hypothèse que nos porteurs sont des électrons et des trous. L'équation (5.5) devient :

$$\frac{dn(t)}{dt} = -C\frac{n^2(t)}{t^\beta} \tag{5.19}$$

l'intégration de l'expression (5.19), pour un temps suffisamment grand, donne :

$$I(t) \propto \frac{n^2(t)}{t^\beta} \simeq \left(\frac{1-\beta}{C}\right)^2 \frac{1}{t^{2-\beta}} \tag{5.20}$$

On obtient cette fois-ci une loi de puissance négative, pouvant varier entre t^{-2} et t^{-1}.

Il est donc possible, en jouant sur la nature et le degré de localisation des fonctions d'ondes des porteurs, d'expliquer une variété importante de déclins, de $t^{-\varepsilon}$ (ε proche de zéro) jusqu'à t^{-2}. À la lumière de ces équations, il est ainsi possible de décrire l'ensemble des déclins observés dans le TiO_2.

5.2.5 Excitons auto-piégés et polarons

Nous pouvons maintenant revenir à l'analyse de nos mesures. L'étude des caractéristiques optiques du TiO_2 anatase à basse température, notamment la forme et la position de la bande de photoluminescence, avait suggéré l'apparition d'excitons auto-piégés après une excitation UV (voir la section 4.1.4). L'argument principal reste la différence d'énergie observée entre l'excitation UV et l'émission dans le visible. La perte de plus d'un électron-volt d'énergie ne peut être due qu'à des fortes interactions avec le cristal. Dans le même temps, l'étude de la photoluminescence résolue en temps nous a montré un déclin de photoluminescence suivant une loi de puissance qui est la marque d'un processus collisionnel et de porteurs en mouvement. Nous avons aussi avancé, en regardant les valeurs de l'exposant, que, dans un matériau réel, la taille de la fonction d'onde des porteurs est finie et fait que ceux-ci ont besoin de diffuser pour se rencontrer.

Il y a donc une contradiction apparente, puisque les excitons auto-piégés sont des porteurs fortement localisés dans un cristal. Pourtant, s'ils ne peuvent effectivement pas bouger librement, ils sont tout de même connus comme étant capables de diffuser par saut dans un cristal [77, 78] même à basse température. Cette capacité leur permet d'interagir entre eux : deux excitons auto-piégés, lorsqu'ils atteignent le même site, vont effectuer un transfert d'énergie. L'un des deux va donner son énergie et disparaître de façon non radiative. Le second sera envoyé dans des niveaux d'énergie beaucoup plus hauts, niveaux desquels il pourra ensuite se relaxer vers son état d'énergie initial en quelques picosecondes. Nous pouvons donc retenir l'hypothèse que les collisions entre excitons ponctuels jouent dans le déclin suivant l'équation (5.17). Cependant, pour pouvoir obtenir la loi de puissance négative obtenue en (5.18), qui décrit aussi bien l'expérience, il faut également supposer que le processus de collision domine celui de recombinaison. Cette hypothèse n'est pas triviale. Comme dit précédemment, les excitons auto-piégés sont des porteurs ponctuels dont le mouvement ne se fait que par saut et le processus de collision est forcément limité. Il faudrait donc que quelque chose limite également la recombinaison. On peut rappeler ici que le TiO_2 anatase a une structure de bande particulière avec un gap indirect. Les valeurs calculées par Zhu et al [68] nous donnent un gap direct de 4,11 eV au point Γ de la zone de Brillouin et un gap indirect de 3,57 eV entre le minimum de la bande de conduction (point Γ) et le maximum de la bande de valence (point Δ). Cette structure de gap indirect assure une séparation rapide des porteurs électrons et trous dans l'espace réciproque. Cela assure dans un premier temps la stabilité des porteurs photo-générés qui ne pourront pas recombiner directement après l'excitation. Ensuite, le couplage fort entre les porteurs et le réseau transforme les porteurs d'un état libre à un état lié : on forme des polarons. Ces derniers, en se localisant, s'étalent dans l'espace réciproque. Les trous et électrons, sous forme de polarons, vont alors pouvoir se superposer malgré leurs séparations dans l'espace indirect et former un exciton auto-piégé indirect. Cet exciton devient donc très stable avec une durée de vie radiative longue. Cela permet d'expliquer la domination des phénomènes de collision sur ceux de recombinaison.

Le TiO_2 anatase rassemble donc toutes les propriétés permettant de justifier l'utilisation de l'ex-

pression (5.18). Cette expression, comme vu précédemment, nous permet d'ajuster des courbes en loi de puissance allant de t^{-1} et $t^{-\varepsilon}$ avec ε proche de zéro. Cela correspond particulièrement bien aux mesures réalisées à basse température avec des exposants allant de -1 à -0,73.

En reprenant l'équation (5.18), on peut alors faire correspondre les paramètres obtenus par notre loi d'ajustement en section 5.1.4 aux paramètres physiques présents dans l'expression. On obtient à 10 kelvins :

$$\frac{CN_0}{1-\beta} = 2,21$$
$$CN_0 = 0,6s^{\beta-1}$$

Pour évaluer la densité maximum possible de porteurs initiale N_0, on évalue le nombre de photons présents dans une impulsion femtoseconde de longueur d'onde 320 nm. L'énergie par impulsion est de 10 μJ.cm^{-2}, soit une densité de porteurs de 10^{13} photons.cm^{-2}. Sur une épaisseur de 80 nm, dans le cas où l'ensemble des photons de l'impulsion sont absorbés dans le volume, la densité volumique de porteurs générés est de $1,25 \times 10^{18}$ porteurs.cm^{-3} = $1,25 \times 10^{24}$ porteurs.m^{-3}.

On a alors accès au coefficient $C = 4,8 \times 10^{-25}$ m^{3}s$^{\beta-1}$

5.2.6 Impact de la température

L'augmentation de la température entraîne une accélération de la dynamique de collision. Les porteurs disparaissent plus vite, réduisant le nombre de recombinaisons radiatives à chaque instant. Si les courbes expérimentales sont toujours bien ajustables par l'équation (5.18) jusqu'à 80 kelvins, montrant que le déclin est toujours dirigé par les collisions, l'accélération continue à augmenter jusqu'à -1,21 à 160 kelvins. Or, au-delà d'un exposant de -1, l'ajustement ne colle plus avec notre hypothèse de collision d'excitons auto-piégés.

On remarque également une baisse globale de la luminescence émise. La comparaison d'un côté de la décroissance de la luminescence en température observée avec un laser continu et de l'autre de la décroissance en température intégrée sur toute l'échelle de temps obtenue par photoluminescence résolue en temps nous indique que les deux décroissances suivent la même loi et décrivent un même phénomène physique.

Précédemment, nous avons pu décrire la baisse de la photoluminescence à l'aune du travail de Gallart et al. [86]. La diminution de la luminescence avec la température a été expliquée par un processus thermiquement activé. L'exciton auto-piégé est en effet décrit comme constitué de deux polarons interagissant ensemble, l'un très localisé, l'autre beaucoup moins. L'augmentation de la température permet l'ionisation de cet exciton auto-piégé. Le porteur faiblement lié au réseau peut alors se déplacer plus librement dans le cristal et devient capable d'aller réaliser des réactions d'oxydo-réduction en surface.

Cette interprétation nous permet de mieux comprendre l'augmentation de la dynamique de collision : l'ionisation de l'exciton auto-piégé sépare les polarons trous et électrons. Les collisions interviennent alors de plus en plus entre polarons plutôt qu'entre des excitons auto-piégés. Ces collisions peuvent envoyer des porteurs vers des états de surface où ils seront disponibles pour de la photo-catalyse. La variation de l'intensité de la photoluminescence va aussi suivre

une dynamique qui implique les deux populations de porteurs et donc suivre des processus bimoléculaires décrits par les équations (5.19) et (5.20). Ces équations permettent d'obtenir des déclins avec des lois de puissances qui sont comprises entre t^{-2} et t^{-1}. Cela correspond bien aux dynamiques observées aux plus hautes températures.

5.2.7 Conclusion sur la photoluminescence résolue en temps

L'analyse de la photoluminescence résolue en temps nous a permis de mettre en évidence une caractéristique fondamentale de la photoluminescence du TiO_2 anatase : la décroissance de la luminescence au cours du temps suit une loi de puissance qui peut être suivie de quelques ps à plusieurs µs et de 10 kelvins à 160 kelvins. Ce déclin a la même allure que ce soit dans un monocristal ou dans une couche mince polycristalline. Cette décroissance est donc la marque d'une caractéristique primordiale du TiO_2 : les porteurs interagissent entre eux par l'intermédiaire d'un mécanisme de collision. L'un des deux porteurs transfère alors toute son énergie à un autre, disparaissant de façon non radiative dans le processus.

À basse température, les porteurs sont des excitons indirects auto-piégés dont les fonctions d'ondes sont finies. Ils peuvent se déplacer par des processus de diffusion. Ces derniers sont très stables grâce au gap indirect du TiO_2 et leur décroissance est dirigée par les processus de collision.

Lors de l'augmentation de la température, les excitons s'ionisent et se séparent en deux polarons, l'un fortement lié au réseau et l'autre beaucoup moins. Le polaron très lié au réseau se déplace suivant un processus de diffusion tandis que celui faiblement lié peut bouger plus facilement. Par l'intermédiaire des collisions, il peut aller se piéger sur des états de surface.

Le mécanisme de collision a été observé dans nos expériences sur toute l'échelle de temps atteignable par la caméra à balayage de fente, de la dizaine de picosecondes à la dizaine de microsecondes. Il est le processus majoritaire qui domine la recombinaison sur l'ensemble de cette gamme de temps. Les données observées par Watanabe et al. [93], cohérentes avec les nôtres, s'étirent sur des temps encore plus longs (jusqu'à la milliseconde) et nous permettent de compléter nos données au delà de la microseconde.

5.3 Expériences dites de « pompe-sonde »

Les expériences de photoluminescence résolue en temps réalisées sur les échantillons de TiO_2 anatase ont mis au jour des processus de disparition des porteurs par l'intermédiaire d'un processus de collision. Cependant, ce processus entraîne une diminution forte de la photoluminescence pour des températures supérieures à 160 kelvins. Il devient alors impossible de continuer à suivre la vie des porteurs de charge à plus haute température par cette technique. Pour comprendre la dynamique des porteurs, nous allons étudier, à différentes températures, l'évolution des propriétés optiques du matériau après une excitation à l'aide d'une expérience de pompe-sonde. Cette dernière consiste à exciter un matériau pour changer l'état des porteurs dans le système puis à sonder l'évolution des propriétés de transmission ou de réflexion du matériau dans le temps.

5.3.1 Principe des expériences de pompe-sonde

L'excitation est réalisée à l'aide d'une impulsion femtoseconde dite « pompe » qui crée des paires de porteurs électron-trou. Une seconde impulsion, dite « sonde » passe ensuite à travers l'échantillon. L'intensité de celle-ci est mesurée à l'aide d'une photodiode et est comparée à l'intensité transmise sans impulsion pompe. Dans le cas où l'impulsion sonde est de suffisamment faible puissance comparée à l'impulsion pompe (pour négliger l'impact d'une excitation supplémentaire par l'impulsion sonde), on obtient la différence de transmission due à la perturbation initiée par l'impulsion pompe. Le signal observé est donc la conséquence du passage d'une partie des porteurs dans un état excité. Ce signal dure le temps que les porteurs relaxent de leur état excité.

Deux types de mesure pompe-sonde peuvent être réalisés. Si la pompe et la sonde sont à la même longueur d'onde, l'expérience est dite dégénérée. On teste alors la dynamique de dépopulation de l'état d'énergie vers lequel les porteurs de charge ont été excités. Si la pompe et la sonde ne sont pas à la même longueur d'onde (sonde de plus grande longueur d'onde/de plus basse énergie que la pompe), l'expérience est dite non-dégénérée. On teste alors la dynamique des populations de l'état sondé. En pratique, lorsque l'on réalise une expérience de pompe-sonde de façon non-dégénérée, on ne teste pas le niveau correspondant à l'énergie de notre impulsion sonde. En effet, les porteurs excités peuvent interagir entre eux ou avec le réseau modifiant de fait temporairement non seulement la population mais aussi la position des niveaux d'énergie dans le matériau. On sonde alors une contribution globale des porteurs excités à la modification de la transmission de l'échantillon.

5.3.2 Résultats sur l'échantillon en couche mince de TiO_2

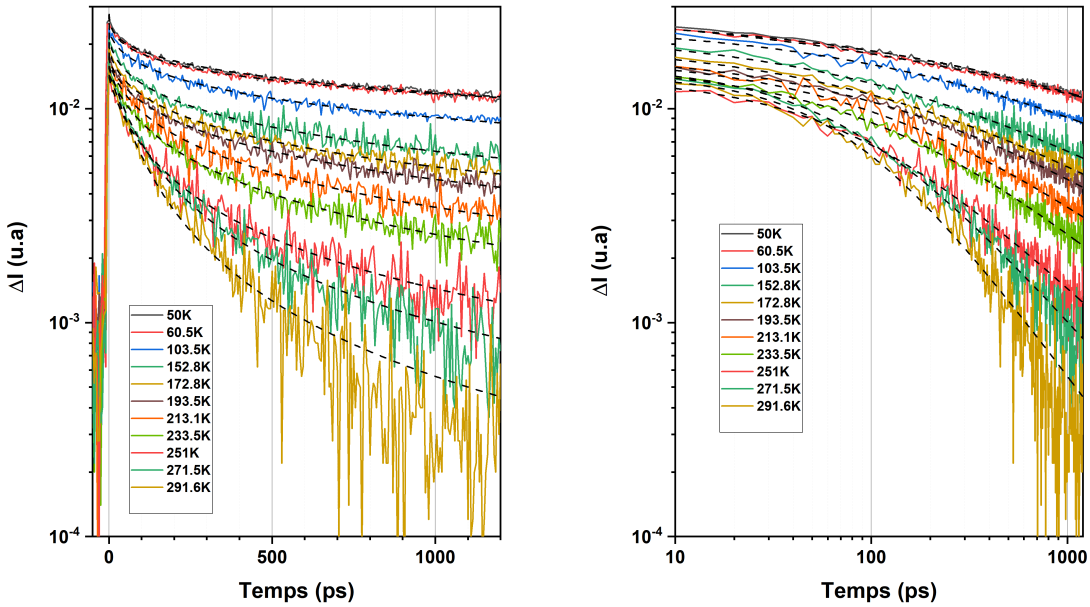
Des expériences de pompe-sonde utilisant le système décrit dans la section 2.9 ont été réalisées en faisant varier la température de 50 kelvins à la température ambiante. Pour éviter des signaux parasites provenant du substrat de verre plat (qui absorbe dans les ultraviolets), on utilisera ici de la silice amorphe n'absorbant pas à la longueur d'onde d'excitation de 257,5 nm. L'échantillon est constitué d'une double couche mince de SiO_2 d'une épaisseur de 20 nm et de TiO_2 anatase d'une épaisseur de 80 nm. L'impulsion pompe est à une longueur d'onde de 257,5 nm, excitant les porteurs avec une énergie largement au-dessus du gap.

Les signaux obtenus par la technique de pompe-sonde sont visibles dans la figure 5.11 à deux échelles différentes. Au moment où les impulsions sonde et pompe arrivent, l'intensité augmente brusquement. Ensuite, on observe un déclin qui s'accélère avec la température. À basse température, le déclin est assez lent. L'intensité transmise diminue de moins d'un ordre de grandeur sur l'échelle de temps sur laquelle sont réalisées les expériences (une nanoseconde). Aux plus hautes températures, la diminution est plus rapide et, à 200 kelvins, le niveau de bruit observé avant l'arrivée de l'impulsion pompe est de nouveau atteint une nanoseconde après l'excitation.

L'observation de ces courbes avec une double échelle logarithmique nous montre des déclins similaires à ceux qui avaient été observés pendant les expériences de photoluminescence résolue en temps : on observe une droite aux temps longs et une courbure au temps les plus courts. Ce type de courbe s'ajuste bien avec une loi de puissance de la forme :

$$I(t) = \frac{1}{N + A\,t^{b}} \tag{5.21}$$

Les ajustements réalisés avec cette loi sont observables en pointillé et correspondent bien à l'évolution de nos données sur les deux ordres de grandeur disponibles dans le cas des expériences en pompe-sonde. Cela est moins que dans le cas de la photoluminescence résolue en temps pouvant s'ajuster sur la totalité des six ordres de grandeur sur lesquels s'étalaient les données, mais suggère une évolution du même type. L'accélération de la dynamique de déclin avec l'augmentation de la température est également compatible avec les observations réalisées en photoluminescence résolue en temps. Il est alors possible d'émettre l'hypothèse que les dynamiques observées avec ces deux techniques caractérisent les mêmes dynamiques de collisions entre porteurs. Celles-ci peuvent donc être suivies jusqu'à la température ambiante, indiquant que les collisions sont bien prédominantes à haute température et gouvernent la recombinaison dans le TiO_2 anatase.



(a) Échelle linéaire-logarithmique **(b)** Échelle logarithmique-logarithmique

FIGURE 5.11 Signal de pompe-sonde obtenu en transmission à travers l'échantillon de TiO_2 de 80 nm d'épaisseur sur un substrat de silice amorphe à différentes températures (de 6 kelvins à 200 kelvins). Une échelle logarithme-linéaire est utilisée en (a) et une échelle logarithme-logarithme est utilisée en (b). Les courbes en pointillé sont les ajustements réalisés avec la loi de puissance (5.21).

5.4 Discussion autour de la dynamique des charges et de la densité de puissance

Dans ce travail, nous avons pu montrer par des techniques de photoluminescence résolue en temps et par des techniques de pompe sonde que les collisions dominent la recombinaison des porteurs à basse température comme à température ambiante. Ce processus est quadratique et dépend ainsi fortement de la densité de porteur. Les excitations réalisées avec des lasers femtoseconde impliquent l'utilisation d'impulsions d'une intensité élevée. Il est donc nécessaire de comparer les densités de porteurs injectés dans les conditions expérimentales à celles obtenues lors d'une excitation en continu, notamment lors d'une illumination par le soleil comme dans une utilisation par des verres fonctionnalisés.

5.4.1 Collisions de porteurs, relaxation et piégeage

Cas d'un nombre de pièges infini

Dans le cas d'un nombre de pièges infini, le système peut être décrit par les deux équations suivantes :

$$\begin{cases} \dfrac{dN(t)}{dt} = G(t) - 2AN^2(t) + (1-q)AN^2(t) - \dfrac{N(t)}{\tau_R} & \text{(5.22a)} \\ \dfrac{dP(t)}{dt} = qAN^2(t) - \dfrac{P(t)}{\tau_P} & \text{(5.22b)} \end{cases}$$

La première équation nous donne la dynamique d'une population d'excitons N(t), tandis que la seconde correspond à la dynamique d'une population de paires piégées, P(t). Dans l'équation (5.22a), le premier terme, G(t), est celui de photogénération de la population d'excitons. Le second terme, $-2\mathrm{AN}^2(\mathrm{t})$ décrit le processus de collision entre les excitons. Lors de ce processus, une paire d'excitons est annihilée en transférant son énergie à une autre paire. Cette paire de haute énergie pourra ensuite se relaxer, entraînant le réapprovisionnement du niveau excitonique tel que décrit par le troisième terme, $(1-\mathrm{q})\mathrm{AN}^2(\mathrm{t})$, ou alors un piégeage des porteurs tel que décrit par le premier terme, $\mathrm{qAN}^2(\mathrm{t})$ de l'équation (5.22b), q donnant le ratio entre les deux processus. Les deux derniers termes des deux équations, $-\frac{\mathrm{N(t)}}{\tau_\mathrm{R}}$ et $-\frac{\mathrm{P(t)}}{\tau_\mathrm{P}}$ décrivent les relaxations respectives des paires libres et des paires piégées en surface. Le nombre de photons émis est proportionnel au seul terme de recombinaison radiatif présent dans l'équation (5.22a) et est donc proportionnel à N(t) :

$$I(t) = -\frac{N(t)}{\tau_R} \tag{5.23}$$

Ce terme de recombinaison ne joue qu'un rôle mineur dans la dynamique d'évolution de la population d'excitons N(t) lorsque :

$$(1+q)AN^2 \gg \frac{N}{\tau_R} \tag{5.24}$$

Ce qui nous donne :

$$N \gg \frac{1}{(1+q)A\tau_R} \tag{5.25}$$

Cette condition est remplie lorsque le temps de recombinaison τ_R est très long. Considérons cette hypothèse ; les équations d'évolution des populations d'excitons et de paires piégées deviennent :

$$\begin{cases} \dfrac{dN(t)}{dt} = -(1+q)AN^2(t) + G(t) & \text{(5.26a)} \\ \dfrac{dP(t)}{dt} = qAN^2(t) - \dfrac{P(t)}{\tau_P} & \text{(5.26b)} \end{cases}$$

Dans le cas d'une excitation continue, le terme de génération devient une constante : $G(t) = G_0$.

$$\begin{cases} 0 = -(1+q)AN^2 + G_0 & \text{(5.27a)} \\ 0 = qAN^2 - \dfrac{P}{\tau_P} & \text{(5.27b)} \end{cases}$$

On obtient alors :

$$\begin{cases} N = \sqrt{\dfrac{G_0}{A\,(1+q)}} & \text{(5.28a)} \\ P = \dfrac{q}{1+q}\, G_0\, \tau_P & \text{(5.28b)} \end{cases}$$

Considérons maintenant le cas d'une excitation avec une impulsion très courte. Le terme de génération devient alors $G(t) = N_0\,\delta(t)$ avec N_0 le nombre d'excitons photogénérés après l'excitation par l'impulsion. De l'équation (5.26a) on obtient alors pour le nombre d'excitons :

$$N(t) = \theta(t)\frac{N_0}{1+(1+q)AN_0\,t} \tag{5.29}$$

En plus de l'hypothèse d'un nombre de pièges infinis, faisons l'hypothèse que le temps de relaxation τ_P des paires piégées est très long. Il est alors possible de négliger le terme correspondant dans l'équation (5.26b) :

$$\begin{aligned} P(t) &= \int_0^t qAN^2(t')dt' \\ &= qN_0\frac{AN_0\,t}{1+(1+q)AN_0\,t} \end{aligned} \tag{5.30}$$

Pendant un temps caractéristique défini par $(1+q)\,A$, la population de paires piégées peut atteindre la valeur de :

$$P(t\to\infty) = \frac{q}{1+q}N_0 \tag{5.31}$$

Ce qui nous donne un comportement asymptotique similaire au cas continu avec $N_0 = G_0\tau_p$

Cas de la saturation des sites de piégeage

Considérons maintenant le cas où la quantité de sites de piégeage est limitée. Ces sites vont alors devenir saturés et le coefficient q, des équations (5.22a) et (5.22b), correspondant au ratio de transfert entre retour dans l'état excitonique initial et piégeage en surface, dépendra désormais de la capacité en pièges disponibles :

$$q = q_0 \left(1 - \frac{P(t)}{P_S}\right) \tag{5.32}$$

avec P_S la quantité de pièges maximale. En gardant l'hypothèse que le temps de recombinaison des τ_R est très long, les équations (5.22a) et (5.22b) deviennent alors :

$$\begin{cases} \dfrac{dN(t)}{dt} = -\left(1 + q_0\left(1 - \dfrac{P(t)}{P_S}\right)\right) AN^2(t) + G(t) & \text{(5.33a)} \\ \dfrac{dP(t)}{dt} = q_0\left(1 - \dfrac{P(t)}{P_S}\right) AN^2(t) - \dfrac{P(t)}{\tau_P} & \text{(5.33b)} \end{cases}$$

Comme précédemment, nous allons étudier les cas des excitations en continu ($G(t) = G_0$) et de l'excitation par une impulsion très courte ($G(t) = N_0\,\delta(t)$). Considérons d'abord le cas d'une excitation continue. Les équations (5.33b) deviennent :

$$\begin{cases} 0 = -\left(1 + q_0\left(1 - \dfrac{P}{P_S}\right)\right) AN^2 + G_0 & \text{(5.34a)} \\ 0 = q_0\left(1 - \dfrac{P}{P_S}\right) AN^2 - \dfrac{P}{\tau_P} & \text{(5.34b)} \end{cases}$$

Ces deux équations nous donnent :

$$(P - P_S)(P - G_0\tau_P) - \frac{P_S}{q_0} P = 0 \tag{5.35}$$

En développant et en notant $u = (1 + q_0)/q_0$, on finit par obtenir :

$$\frac{P}{P_S} = \frac{1}{2}\left(u + \frac{G_0\tau_P}{P_S}\right) - \frac{1}{2}\sqrt{\left(u + \frac{G_0\tau_P}{P_S}\right)^2 - 4\frac{G_0\tau_P}{P_S}} \tag{5.36}$$

Le rapport $P_S/G_0\tau_P$ est la clé de l'expression précédente. Considérons dans un premier temps que ce rapport est suffisamment petit. Cela peut vouloir dire que la quantité de pièges est faible (P_S est petit), que la quantité de porteurs photogénérés initialement est très importante (G_0 est grand), ou encore que les pièges ont un temps de vie long (τ_P est grand). Dans ce cas, tous les sites de piégeage sont facilement saturés et l'équation (5.36) devient :

$$\begin{aligned} \frac{P}{P_S} &\simeq \frac{1}{2}\left(u + \frac{G_0\tau_P}{P_S}\right) - \frac{1}{2}\sqrt{\frac{G_0^2\tau_P^2}{P_S^2} + (2u-4)\frac{G_0\tau_P}{P_S}} \\ &\simeq \frac{1}{2}\left(u + \frac{G_0\tau_P}{P_S}\right) - \frac{1}{2}\frac{G_0\tau_P}{P_S}\sqrt{1 + (2u-4)\frac{P_S}{G_0\tau_P}} \\ &\simeq \frac{1}{2}\left(u + \frac{G_0\tau_P}{P_S}\right) - \frac{1}{2}\frac{G_0\tau_P}{P_S}\left(1 + \frac{1}{2}(2u-4)\frac{P_S}{G_0\tau_P}\right) \\ &\simeq 1 \end{aligned}$$

$$P \simeq P_S \tag{5.37}$$

La densité de paires piégées atteint alors le niveau de saturation correspondant au remplissage de l'ensemble des pièges.

Considérons maintenant que le rapport $P_S/G_0\tau_P$ est suffisamment grand ($P_S/G_0\tau_P \gg 1$). La densité de pièges est alors suffisamment grande pour éviter tout type de saturation :

$$\begin{aligned}\frac{P}{P_S} &\simeq \frac{1}{2}\left(u+\frac{G_0\tau_P}{P_S}\right)-\frac{1}{2}\sqrt{u^2+(2u-4)\,\frac{G_0\tau_P}{P_S}}\\ &\simeq \frac{1}{2}\left(u+\frac{G_0\tau_P}{P_S}\right)-\frac{1}{2}u\sqrt{1+2\frac{u-2}{u^2}\frac{G_0\tau_P}{P_S}}\\ &\simeq \frac{1}{2}\left(u+\frac{G_0\tau_P}{P_S}\right)-\frac{1}{2}\left(u+\frac{u-2}{u}\frac{G_0\tau_P}{P_S}\right)\\ &\simeq \frac{1}{u}\frac{G_0\tau_P}{P_S}=\frac{q_0}{1+q_0}\frac{G_0\tau_P}{P_S}\end{aligned}$$

$$P \simeq \frac{q_0}{1+q_0}G_0\tau_P \tag{5.38}$$

On retrouve le résultat observé dans le cas d'une quantité de pièges infinie ce qui est cohérent avec le fait que le rapport $P_S/G_0\tau_P$ est grand et que la densité de pièges évite tout type de saturation.

Revenons maintenant aux équations (5.33a) et (5.33b) dans le cas d'une excitation impulsionnelle très courte. Le terme de génération devient $G(t) = N_0\,\delta(t)$ avec N_0 le nombre initial d'excitons photocréés. Faisons l'hypothèse que le temps de relaxation τ_P des paires piégées est suffisamment long, nous permettant de négliger le terme correspondant dans l'équation (5.33b). On obtient alors :

$$\begin{cases}\dfrac{dN(t)}{dt} = -\left(1+q_0\left(1-\dfrac{P(t)}{P_S}\right)\right)AN^2(t)+G(t) & \text{(5.39a)}\\[2ex] \dfrac{dP(t)}{dt} = q_0\left(1-\dfrac{P(t)}{P_S}\right)AN^2(t) & \text{(5.39b)}\end{cases}$$

Deux cas limites se présentent alors à nous suivant le ratio entre le nombre de d'excitons et le nombre de paires piégées. Considérons d'abord le cas qui se produit dans les premiers temps : le nombre d'excitons reste très grand devant le nombre de paires piégées ($P(t) \gtrapprox 0$). Alors la dynamique dirigeant l'évolution de la densité d'excitons ne dépend pas de la population de paires piégées dans l'équation (5.39a). Cela nous donne :

$$1+q = 1+q_0\left(1-\frac{P(t)}{P_S}\right) \simeq 1+q_0 \tag{5.40}$$

Au contraire, lorsque la population de paires piégées approche de la saturation, $P(t) \lessapprox P_S$ et on a :

$$1+q = 1+q_0\left(1-\frac{P(t)}{P_S}\right) \simeq 1 \tag{5.41}$$

Entre ces deux cas limites, les équations (5.39a) et (5.39b) deviennent :

$$\begin{cases} N(t) \simeq \theta(t)\dfrac{N_0}{1+(1+q)AN_0\,t} & (5.42) \\ -\dfrac{d\ln(1-P(t)/P_S)}{dt} = \dfrac{qA}{P_S}\dfrac{N_0^2}{(1+(1+q)AN_0\,t)^2} & (5.43) \end{cases}$$

Plaçons nous dans le premier cas limite, au début de la relaxation, où $1+\mathrm{q} \simeq 1+\mathrm{q_0}$. La concentration de paires piégées est alors égale à zéro et la concentration d'excitons est celle initiale, $\mathrm{N_0}$.

$$\begin{aligned} -\ln(1-P(t)/P_S) &= \frac{q_0 A}{P_S}\int_0^t N^2(t')dt' \\ &= q_0\frac{N_0}{P_S}\frac{AN_0 t}{1+(1+q_0)AN_0\,t} \end{aligned} \tag{5.44}$$

On obtient une concentration en paires piégées :

$$P(t) = P_S\left(1-\exp\left(-q_0\frac{N_0}{P_S}\frac{AN_0 t}{1+(1+q_0)AN_0 t}\right)\right) \tag{5.45}$$

Tant que l'on reste au début de la relaxation, la concentration de paires piégées est faible et reste très inférieure au seuil de saturation ($\mathrm{P(t)} \ll \mathrm{P_S}$). L'exponentielle est alors très proche de 1 et son argument est proche de zéro. Alors :

$$P(t) \simeq q_0 N_0\frac{AN_0 t}{1+(1+q_0)AN_0 t} \tag{5.46}$$

Plaçons nous maintenant dans le second cas limite, proche de la saturation ; Alors, $1+\mathrm{q} \simeq 1$ et, à partir d'un temps $\mathrm{t_1}$ où $\mathrm{P(t=t_1)=P_1}$ et $\mathrm{N(t=t_1)=N_1}$, on obtient :

$$\begin{aligned} &-\ln(1-P(t)/P_S)+\ln(1-P_1/P_S) \\ &= \frac{q_0 A}{P_S}\int_{t_1}^t N^2(t')dt' \\ &= q_0\frac{N_1}{P_S}\frac{AN_1\,(t-t_1)}{(1+AN_1\,t_1)\,(1+AN_1\,t)} \\ &= q_0\frac{N_1}{P_S}\frac{1+AN_1 t-1-AN_1 t_1}{(1+AN_1\,t_1)\,(1+AN_1\,t)} \\ &= q_0\frac{N_1}{P_S}\left(\frac{1}{1+AN_1\,t_1}-\frac{1}{1+AN_1\,t}\right) \end{aligned}$$

et finalement :

$$P(t) = P_S + (P_1-P_S)\exp\left(-q_0\frac{N_1}{P_S}\left(\frac{1}{1+AN_1\,t_1}-\frac{1}{1+AN_1\,t}\right)\right)$$

On remarque alors que pour $\mathrm{t=t_1}$, $\mathrm{P(t)=P_1}$ et que $\mathrm{P(t)}$ tend vers $\mathrm{P_S}$ lorsque le temps devient très grand.

5.4.2 Récapitulatif des populations de paires piégées sous excitation continue ou impulsionnelle

Résumons les différentes situations d'intérêt pour nos expériences et les équations qui les décrivent. Dans le cas d'un nombre de pièges infini et sous excitation continue, la population évolue comme :

$$P = \frac{q}{1+q}\, G_0\, \tau_P \tag{5.47}$$

Dans le cas d'un nombre de pièges infini et sous excitation impulsionnelle :

$$\begin{aligned} P(t) &= qN_0 \frac{AN_0\, t}{1+(1+q)AN_0\, t} \\ P(t\to\infty) &= \frac{q}{1+q} N_0 \end{aligned} \tag{5.48}$$

Comparons (5.47) et (5.48). Les populations de paires de porteurs piégés en surface et disponibles pour la photocatalyse sont similaires. La comparaison doit se faire entre le nombre initial d'excitons photocréés N_0 dans le cas de l'excitation par une impulsion et la quantité $G_0 \times \tau_P$, correspondant au nombre moyen d'excitons photogénérés pendant le temps caractéristique τ_P, dans le cas de l'excitation continue.

Dans le cas d'une saturation des sites de piégeages et sous excitation continue :

$$\begin{aligned} P &\simeq P_S \qquad\qquad \text{pour } \frac{P_S}{G_0\tau_P} \ll 1 \\ P &\simeq \frac{q_0}{1+q_0} G_0\tau_P \quad \text{pour } \frac{P_S}{G_0\tau_P} \gg 1 \end{aligned} \tag{5.49}$$

Tant que l'excitation continue n'est pas suffisamment importante pour saturer les pièges, on retrouve le résultat issu de l'équation (5.47).

Dans le cas d'une saturation des sites de piégeages et sous excitation impulsionnelle :

$$\text{Aux temps courts :} \quad P(t) \simeq q_0 N_0 \frac{AN_0\, t}{1+(1+q_0)AN_0 t} \tag{5.50}$$

$$\begin{aligned} \text{Proche de la saturation :} \quad & P(t) = P_S + (P_1 - P_S)\exp\left(-q_0 \frac{N_1}{P_S}\left(\frac{1}{1+AN_1\, t_1} - \frac{1}{1+AN_1\, t}\right)\right) \\ & P(t\to\infty) \to P_S \end{aligned} \tag{5.51}$$

Éssayons d'évaluer un ordre de grandeur de la densité de porteurs piégés dans notre échantillon. On s'intéresse ici à la surface de notre échantillon où se déroulent les réactions de photocatalyse. Les paramètres de maille de l'anatase sont a = 3,79 Å et c = 9,51 Å. La surface la plus grande obtenable dans ce volume est la grande diagonale de surface $S = 38,8$ Å^2. Ainsi, au maximum, une maille observée en surface mesure $S = 38,8 \times 10^{-16}$ cm^2. Si on considère que chaque maille

présentera un piège sur lequel peut se piéger un porteur, on obtient une densité de pièges en surface de l'ordre de $S = 2,5 \times 10^{14}$ cm^{-2}. Cette valeur est à comparer au nombre de porteurs injectés dans notre échantillon, évalué dans la section 5.2.1 à $N = 10^{13}$ excitons par cm^{-2}. Si tous les excitons étaient piégés dès leur création, on aurait un taux de remplissage des pièges en surface d'environ 4%.

Ce chiffre est à relativiser au vu des hypothèses utilisées. Du fait de la variabilité des facettes exposées en surface des couches minces (voir la cartographie TEM-ASTAR en section 3.2) et du nombre réel de pièges par maille en surface, la densité de pièges disponibles n'est pas uniforme. Le travail de Carey et al. [152] montre notamment des différences dans les sites de piégeages en surface suivant l'orientation cristalline. Nous pouvons également ajouter que l'ensemble des excitons ne vont pas se piéger, amenant à une quantité de porteurs piégés qui pourra beaucoup varier et être localement proche de la saturation.

Chapitre 6

Génération et disparition des porteurs dans le TiO_2 : une synthèse du travail effectué

Dans cette thèse, nous nous sommes intéressés de façon générale au TiO_2 par l'intermédiaire de différentes techniques réalisées à l'IPCMS à Strasbourg et au laboratoire Surface du Verre et Interfaces à Aubervilliers. Nous proposons ici dans cette synthèse de reprendre la « vie » des porteurs dans l'anatase de leur génération à leur disparition, en revenant sur l'ensemble des propriétés étudiées, de la photogénération à la photoactivité en surface en passant par leur dynamique de recombinaison et par les processus de conduction de surface.

Génération et nature des porteurs de charge générés :

La génération des porteurs se fait dans le TiO_2 par une excitation UV au-dessus du gap. Juste après cette excitation, les porteurs vont subir différents processus de relaxation. Pour comprendre ces phénomènes, nous avons étudié les caractéristiques spectrales de la photoluminescence à basse température dans le chapitre 4. Celle-ci est une propriété intrinsèque du TiO_2 anatase qui varie peu entre les couches minces industrielles et le monocristal. Elle provient de la recombinaison des porteurs de charge qui interagissent entre eux et surtout avec le réseau : ce sont des polarons qui peuvent former des excitons auto-piégés. Cette photoluminescence est présente quand la température est basse et disparaît lorsqu'elle augmente, ce qui indique la présence de mécanismes non-radiatifs qui rythment le devenir des porteurs.

La naissance des porteurs de charge dans le TiO_2 est ainsi le résultat de deux caractéristiques : tout d'abord, une absorption dans l'UV au-dessus du gap du matériau et ensuite, des interactions fortes avec le réseau.

Dynamique de disparition des porteurs de charge dans le TiO_2

Une fois la génération et la nature de nos porteurs comprises, il faut s'intéresser à leur « histoire » dans le matériau. Pour ce faire, nous nous sommes attardés sur la dynamique des recombinaisons radiatives observées précédemment mais surtout sur l'influence des mécanismes non-radiatifs observés lors de l'évolution en température. Les sections 5.1 et 5.2 ont été consacrées à l'étude du déclin de la photoluminescence et à l'établissement d'un modèle de recombinaison des charges dans le TiO_2 anatase. Nous montrons une caractéristique fondamentale de la recombinaison des porteurs dans le TiO_2 : le mécanisme principal à l'origine de la disparition des porteurs est non-radiatif et se produit par l'intermédiaire de collisions entre porteurs. L'augmentation de la température accélère ensuite leur diffusion et leur ionisation entraînant une nette accélération de

la dynamique. Cette étude nous a ainsi permis d'étudier les porteurs de charge « en négatif » : les recombinaisons non-radiatives n'émettent pas de lumière mais leurs conséquences sur le déclin de la photoluminescence sont elles bien visibles.

La disparition de la photoluminescence aux plus hautes températures limite cependant l'étude du déclin de la population de porteurs. Pour la suivre jusqu'à la température ambiante, nous avons utilisé une autre technique, basée sur l'étude des propriétés de transmission optique de l'échantillon après une excitation : la technique dite de « pompe-sonde » (voir la section 5.3). Grâce à celle-ci, nous avons pu déterminer que le mécanisme collisionnel se poursuit jusqu'à la température ambiante, dominant la recombinaison. La « vie » de nos porteurs est ainsi largement dominée par des recombinaisons non-radiatives sous la forme de collisions qui interviennent à toutes les températures. Celles-ci entraînent certes une perte de porteurs d'un côté mais surtout la création d'une population de plus haute énergie de l'autre. Cette population, peut alors revenir dans son état initial ou se piéger. Les calculs détaillant ces possibilités ont été réalisés dans la section 5.4.

Nos porteurs ont ainsi divers modes de disparition possibles. Ils peuvent, de façon minoritaire même à basse température, se recombiner radiativement en émettant de la lumière ou disparaître après une collision en transférant leur énergie à un autre porteur ou encore se piéger pour être utilisé dans des réactions d'oxydo-réduction. Cette dernière possibilité est particulièrement intéressante : si le piégeage se fait sur des états de surface, les porteurs deviennent alors disponibles pour venir réaliser des réactions chimiques et donc être les acteurs du processus de photocatalyse.

Disponibilité et participation des porteurs aux réactions en surface

Tout d'abord, il est nécessaire de noter que les volumes sondés précédemment avec nos expériences optiques sont restreints du fait de la profondeur de pénétration des ultraviolets, estimés à 200 nm dans le TiO_2 [86]. Cela est confirmé par la similarité des déclins observés sur la couche mince et sur le monocristal. Les mécanismes observés avec nos études optiques sont ainsi pertinents pour observer des phénomènes qui se déroulent dans la zone d'intérêt de notre étude, c'est à dire proche de la surface.

Malgré le caractère intrinsèque de la dynamique des porteurs dans le TiO_2 anatase, on observe des différences de photoactivité entre les échantillons commerciaux comme l'indiquent les tests réalisés en section 3.1. Pour comprendre ces différences, il est nécessaire de s'attarder sur l'étude des populations piégées en surface qui peuvent réagir avec des polluants ou de l'eau. Nos techniques optiques ne sont plus d'aucune aide à cette étape, non seulement parce que les porteurs n'émettent plus de lumière une fois piégés mais aussi à cause de l'établissement d'un vide lors de ces expériences, nécessaire pour atteindre les basses températures. Nous nous sommes ainsi tournés, dans le chapitre 3, vers des études locales de la surface des échantillons commerciaux et plus particulièrement vers des expériences de conductivité de surface par microscopie à force atomique. Celles-ci, bien que préliminaires ont mis en avant l'activation des propriétés de conduction sous illumination UV, faisant un lien avec nos techniques optiques : l'excitation au-dessus du gap permet de générer des porteurs visibles par cette nouvelle technique au niveau de la surface. De plus, nous avons observé une forte corrélation entre la structure des échantillons et la conductivité locale. L'échantillon magnétron présente des zones larges de même orientation pouvant correspondre tantôt à des zones de forte conduction, tantôt à des zones de très faible conduction. Une hypothèse, qui naît aussi par la lecture des publications disponibles sur le sujet et qui reste encore à confirmer par d'autres travaux, est de faire correspondre ces zones de

forte conduction à une meilleure disponibilité des porteurs en surface et donc à une meilleure activité chimique. Les zones de faible conduction seraient quant à elle des zones de faible activité. L'échantillon CVD présente des zones de conduction et de non-conduction beaucoup plus petites et sans organisation macroscopique. La différence d'organisation structurelle pourrait ainsi apporter une première explication aux différences observées dans les tests de photoactivité. Prenons le test TAS, celui-ci n'est pas fait en milieu aqueux mais par la dégradation des liaisons carbone-oxygène de l'acide stéarique à la surface. Une répartition homogène des porteurs disponibles en surface favorisera alors la dégradation tandis que la présence de larges zones avec peu de porteurs disponibles rendra la dégradation sur l'ensemble de la surface plus difficile. On obtient alors une explication de la meilleure activité photocatalytique de l'échantillon CVD dans le cas du test TAS. Prenons maintenant le cas du test Kb, celui-ci se base sur la dégradation du bleu de méthylène en solution. Cette dégradation passe particulièrement par la création d'espèce dites « ROS » dans une succession d'étapes décrites dans la littérature [114, 115]. Une variation de la disponibilité des porteurs en surface aura ainsi beaucoup moins d'impact sur la dégradation du polluant, expliquant les performances semblables du test pour les échantillons magnétron et CVD. Ces techniques de conduction locale sont ainsi particulièrement prometteuses pour comprendre l'impact de la microstructure sur la disponibilité des porteurs piégés en surface et donc sur les propriétés de photocatalyse.

Conclusion et ouverture

L'objectif principal de cette thèse a été de comprendre les phénomènes entourant la génération, la « vie » et la disparition des porteurs de charges photocréés dans un semi-conducteur. L'étude de ces propriétés est cruciale pour pouvoir optimiser les propriétés de photo-catalyse de ces matériaux.

Le cas du TiO_2 est ici exploré dans le contexte industriel des produits proposés par Saint-Gobain : l'utilisation de ce matériau sous la forme d'une couche mince transparente à la surface d'une vitre permet de catalyser des réactions de dégradation des polluants et ainsi d'obtenir un produit ayant la propriété d'être auto-nettoyant. Cette couche mince transparente est réalisée par pulvérisation cathodique magnétron, permettant d'obtenir des épaisseurs homogènes sur de grandes surfaces. Le dépôt est suivi d'un recuit permettant de cristalliser la couche mince sous la forme anatase. Les propriétés structurales des couches minces ont été explorées dans le chapitre 3, montrant notamment une organisation locale de l'orientation cristalline à l'échelle du µm. Cette organisation est également visible avec des techniques de mesure de conduction locale (microscope à force atomique en conductivité) indiquant une corrélation entre la structure de l'échantillon et la conductivité locale sous illumination. Si ce travail sur la structure n'est que préliminaire, il montre l'efficacité de ces techniques pour comprendre l'influence du type de dépôt sur la structure cristalline et le transport des porteurs afin d'accroître l'efficacité de la photocatalyse.

L'utilisation de différentes techniques d'étude optique nous a permis de caractériser les porteurs créés dans nos couches minces de TiO_2. Nous avons d'abord travaillé sur la photoluminescence sous excitation continue et à différentes températures dans le chapitre 4. L'excitation de l'anatase dans l'ultraviolet entraîne à basse température une luminescence large dans le visible fortement décalée par rapport à l'excitation. Cette luminescence diminue lorsque la température augmente jusqu'à disparaître à température ambiante. Ce comportement peut être expliqué si l'émission est attribuée à la recombinaison d'excitons auto-piégés constitués de deux polarons et caractérisés par une forte interaction des charges avec le réseau et une plus faible influence de l'interaction coulombienne entre porteurs. L'augmentation de la température permet alors d'activer une transition vers des niveaux où la recombinaison se fait ensuite de façon non-radiative.

Pour éclaircir la nature de la recombinaison non-radiative nous avons détaillé dans le chapitre 5 la dynamique des recombinaisons radiatives et l'évolution de celle-ci avec la température. Les mesures de photoluminescence résolue en temps réalisées à basse température ont mis en évidence que la recombinaison radiative des porteurs suit une loi de puissance. Nous avons alors proposé, dans ce travail, un modèle expliquant l'évolution de la population de porteurs dans le TiO_2 : les porteurs, sous la forme d'excitons auto-piégés, peuvent se recombiner radiativement en émettant de la lumière mais le processus dominant de disparition des populations de porteurs se fait par

collision. Ces collisions entraînent un transfert d'énergie : l'une des quasi-particules disparaît, tandis que l'autre est envoyée dans des niveaux de haute énergie. Ce processus s'accélère avec la montée en température : les excitons, qui se déplacent par sauts dans le réseau, sont alors ionisés, laissant place à des polarons beaucoup plus mobiles. La diffusion des photoporteurs est donc favorisée par l'augmentation de la température. Les expériences dites de « pompe-sonde », qui permettent de suivre les populations de porteurs même quand il n'y a plus d'émission radiative, ont ensuite mis en évidence que la dynamique suit une loi de puissance jusqu'à la température ambiante indiquant que ce processus de collisons domine également la disparition des porteurs à haute température.

Les résultats résumés précédemment permettent donc de comprendre que la recombinaison de la majorité des porteurs dans le TiO_2 se fait sous la forme d'un processus de collision. Pour prolonger ce travail, il s'avèrera nécessaire de comprendre maintenant plus précisément les processus qui suivent le piégeage, et qui ne sont plus accessibles par des méthodes optiques. Nous présentons ici plusieurs idées :

— Dans le cas des propriétés de conduction de surface, les techniques de mesure de conductivité par microscopie à force atomique ont montré une corrélation importante entre conduction et structure. Nous avons donc une technique prometteuse pour comprendre les liens entre structure de surface et photocatalyse. Cependant, un travail supplémentaire doit être réalisé pour pouvoir relier les propriétés de conduction aux porteurs piégés observés par les techniques optiques. Des pistes issues de la littérature nous montrent que l'orientation cristalline en surface a un impact très important sur le piégeage des porteurs [152]. De plus, la diffusion des porteurs de leurs sites de génération aux pièges doit être mieux caractérisée. Celle-ci dépendra beaucoup de la microstructure des échantillons. Il serait ainsi intéressant de quantifier plus précisément l'impact des défauts ponctuels, des joints de grains et des différentes orientations sur cette diffusion.

— Les résultats des expériences dites de « pompe-sonde » sont prometteurs et ont déjà permis de suivre des dynamiques de population sur une échelle de temps de l'ordre de la nanoseconde et sur une plage de température de 10 kelvins à la température ambiante. Elles sont cependant limitées par la longueur d'onde de l'impulsion sonde fixée par l'utilisateur : pour comprendre l'ensemble des processus à l'œuvre dans le TiO_2, il sera nécessaire de mettre au point une impulsion sonde sous la forme d'un continuum large. Il pourrait ainsi être possible de discriminer les déclins de populations sur une gamme de longueurs d'ondes large et de faire la différence entre les dynamiques des populations d'excitons et de porteurs piégés.

Pour conclure ce travail, réalisé sur des échantillons proches de produits industriels, il est nécessaire de comprendre si les mécanismes de collisions, observés dans des expériences de laboratoire avec une excitation laser impulsionnelle, ont la même importance pour le fonctionnement des couches minces des produits commercialisés qui ne sont soumis qu'à une excitation continue par le soleil. Cette dernière est en effet, a priori et intuitivement, très faible comparée à la première.

Dans le cas des expériences résolues en temps, la source d'excitation utilisée est une impulsion femtoseconde d'une longueur d'onde de 320 nm et ayant une énergie par impulsion de $10\ \mu\text{J.cm}^{-2}$ équivalente à une densité de porteurs de $10^{13}\ \text{cm}^{-2}$ si tous les photons sont absorbés. Estimons la densité de porteurs générés par une excitation continue provenant du soleil. La puissance maximum reçue sur terre est proche de $1\ \text{kW/m}^2 = 0,1\ \text{W/cm}^2$. Seule la partie étant

dans l'ultraviolet sera absorbée par le TiO_2, soit environ 5%. Cela nous donne une estimation du nombre de paires à 10^{16} cm^{-2} par seconde.

La comparaison de ces deux quantités nous dit que les densités initiales de porteurs dans nos expériences sont comparables à l'effet du soleil intégré sur une milliseconde. Néanmoins, nous savons par nos observations que le déclin de la population de porteurs peut être décrit par une loi de puissance donnée par (5.29) sur plusieurs ordres de grandeur en temps, jusqu'à 10 μs, comme en densité. Les publications de Watanabe et al. [91–93] valident ce type de déclin pour des échelles de temps encore plus longues, jusqu'à 10 ms. Les densités de porteurs alors atteintes sont extrêmement faibles, de l'ordre de 2×10^7 cm^{-2}, ce que crée le soleil en seulement 2 ns. Et, pourtant, même à ces densités extrêmement faibles, ce sont toujours les mécanismes de collisions qui continuent de gouverner la décroissance des populations de porteurs !

Le processus de collisions proposé ici est donc bien celui qui domine les pertes des populations de porteurs avant leur piégeage et leur utilisation potentielle dans les processus d'oxydoréduction de polluants en surface. Si la photocatalyse utilisée dans le produit industriel bénéficie en partie du mécanisme de collision qui participe au piégeage en surface d'une part des porteurs, ce même mécanisme de collision est cependant responsable des pertes importantes des populations initialement créées par absorption de la lumière ultraviolette. Nous pouvons donc en conclure que l'amélioration des propriétés du matériau passe par une maîtrise et une diminution des processus de collisions entre porteurs, par exemple par leur confinement individuel dans des cristallites indépendantes l'une de l'autre.

Liste des références

[1] H. Du, N. Li, M. Brown, Y. Peng et Y. Shuai, « A bibliographic analysis of recent solar energy literatures : The expansion and evolution of a research field », *Renewable Energy*, vol. 66, p. 696–706, 2014. 1

[2] G. C. Righini et F. Enrichi, « Chapter one - solar cells' evolution and perspectives : a short review », *in Solar Cells and Light Management* (F. Enrichi et G. C. Righini, éds), p. 1–32, Elsevier, 2020. 1

[3] J. Schneider, M. Matsuoka, M. Takeuchi, J. Zhang, Y. Horiuchi, M. Anpo et D. W. Bahnemann, « Understanding TiO_2 photocatalysis : Mechanisms and materials », *Chem. Rev.*, vol. 114, p. 9919–9986, 2014. 1, 4, 5

[4] X. Chen et S. Mao, « Titanium dioxide nanomaterials : synthesis, properties, modifications, and applications », *Chem. Rev.*, vol. 107, p. 2891–2959, 2007. 1

[5] M. Kitano, M. Takeuchi, M. M., J. Thomas et M. Anpo, « Photocatalytic water splitting using pt-loaded visible light-responsive tio2 thin film photocatalysts », *Catalysis Today*, vol. 120, no. 2, p. 133–138, 2007. Preparation of New Functional Catalysts and Photocatalysts : Theoretical Analysis Characterizations, Reactivities and Applications. 1

[6] A. FUJISHIMA et K. HONDA, « Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode », *Nature*, vol. 238, p. 37–38, 1972. 1

[7] O. Al-Madanat, Y. AlSalka, W. Ramadan et D. W. Bahnemann, « Tio2 photocatalysis for the transformation of aromatic water pollutants into fuels », *Catalysts*, vol. 11, no. 3, 2021. 1

[8] M. Zulfiqar, S. Sufian, A. Bahadar, N. Lashari, N. Rabat et N. Mansor, « Surface-fluorination of tio2 photocatalysts for remediation of water pollution : A review », *Journal of Cleaner Production*, vol. 317, p. 128354, 2021. 1

[9] J. Chen, M. Liu, L. Zhang, J. Zhang et L. Jin, « Application of nano tio2 towards polluted water treatment combined with electro-photochemical method », *Water Research*, vol. 37, no. 16, p. 3815–3820, 2003. 1

[10] L. Pastrana-Martínez, S. Morales-Torres, A. Kontos, N. Moustakas, J. Faria, J. Doña-Rodríguez, P. Falaras et A. Silva, « Tio2, surface modified tio2 and graphene oxide-tio2 photocatalysts for degradation of water pollutants under near-uv/vis and visible light », *Chemical Engineering Journal*, vol. 224, p. 17–23, 2013. 1

[11] H. Paumo, S. Dalhatou, L. Katata-Seru, B. Pone Kamdem, J. Tijani, V. Vishwanathan, A. Kane et I. Bahadur, « Tio2 assisted photocatalysts for degradation of emerging organic pollutants in water and wastewater », *Journal of Molecular Liquids*, vol. 331, p. 115458, 2021. 1

[12] A. Mavrikos, D. Papoulis, N. Todorova, I. Papailias, C. Trapalis, D. Panagiotaras, D. Chalkias, E. Stathatos, E. Gianni, K. Somalakidi, D. Sygkridou et S. Komarneni, « Synthesis of zn/cu metal ion modified natural palygorskite clay – tio2 nanocomposites for the photocatalytic outdoor and indoor air purification », *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, vol. 423, p. 113568, 2022. 1

[13] M. Grätzel, « Photoelectrochemical cells », *Nature*, vol. 414, p. 338–344, 2001. 1, 10

[14] M. Kaneko, J. Nemoto, H. Ueno, N. Gokan, K. Ohnuki, M. Horikawa, R. Saito et T. Shibata, « Photoelectrochemical reaction of biomass and bio-related compounds with nanoporous tio2 film photoanode and o2-reducing cathode », *Electrochemistry Communications*, vol. 8, no. 2, p. 336–340, 2006. 1

[15] K. Iyatani, Y. Horiuchi, M. Moriyasu, S. Fukumoto, S. Cho, M. Takeuchi, M. Matsuoka et M. Anpo, « Development of separate-type pt-free photofuel cells based on visible-light responsive tio2 photoanode », *J. Mater. Chem.*, vol. 22, p. 10460–10463, 2012. 1

[16] Y. Nam, J. H. Lim, K. C. Ko et J. Y. Lee, « Photocatalytic activity of tio2 nanoparticles : a theoretical aspect », *J. Mater. Chem. A*, vol. 7, p. 13833–13859, 2019. 3, 5

[17] X. Zhao, G. Zhang et Z. Zhang, « Tio2-based catalysts for photocatalytic reduction of aqueous oxyanions : State-of-the-art and future prospects », *Environment International*, vol. 136, p. 105453, 2020. 3, 4

[18] A. Fujishima, X. Zhang et D. Tryk, « Tio2 photocatalysis and related surface phenomena », *Surface Science Reports*, vol. 63, no. 12, p. 515–582, 2008. 4, 18

[19] V. Etacheri, C. Di Valentin, J. Schneider, D. Bahnemann et S. Pillai, « Visible-light activation of tio2 photocatalysts : Advances in theory and experiments », *Journal of Photochemistry and Photobiology C : Photochemistry Reviews*, vol. 25, p. 1–29, 2015. 4

[20] P. Evans, S. Mantke, A. Mills, A. Robinson et D. Sheel, « A comparative study of three techniques for determining photocatalytic activity », *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, vol. 188, no. 2, p. 387–391, 2007. 4

[21] M. Hoffmann, S. Martin, W. Choi et D. Bahnemann, « Environmental applications of semiconductor photocatalysis », *Chemical Reviews*, vol. 95, no. 1, p. 69–96, 1995. 4

[22] J. Bandara, U. Klehm et J. Kiwi, « Raschig rings-fe2o3 composite photocatalyst activate in the degradation of 4-chlorophenol and orange ii under daylight irradiation », *Applied Catalysis B : Environmental*, vol. 76, no. 1, p. 73–81, 2007. 5

[23] X. Cheng, W. Leng, D. Liu, J. Zhang et C. Cao, « Enhanced photoelectrocatalytic performance of zn-doped wo3 photocatalysts for nitrite ions degradation under visible light », *Chemosphere*, vol. 68, no. 10, p. 1976–1984, 2007. 5

[24] N. Daneshvar, D. Salari et A. Khataee, « Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on zno as an alternative catalyst to tio2 », *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, vol. 162, no. 2, p. 317–322, 2004. 5

[25] D. Jing et L. Guo, « Ws2 sensitized mesoporous tio2 for efficient photocatalytic hydrogen production from water under visible light irradiation », *Catalysis Communications*, vol. 8, no. 5, p. 795–799, 2007. 5

[26] K. Teramura, T. Tanaka, M. Kani, T. Hosokawa et T. Funabiki, « Selective photo-oxidation of neat cyclohexane in the liquid phase over v2o5/al2o3 », *Journal of Molecular Catalysis A : Chemical*, vol. 208, no. 1, p. 299–305, 2004. 5

[27] Y. Zhai, S. Zhang et H. Pang, « Preparation, characterization and photocatalytic activity of ceo2 nanocrystalline using ammonium bicarbonate as precipitant », *Materials Letters*, vol. 61, no. 8, p. 1863–1866, 2007. 5

[28] K. Kanade, J. Baeg, U. Mulik, D. Amalnerkar et B. Kale, « Nano-cds by polymer-inorganic solid-state reaction : Visible light pristine photocatalyst for hydrogen generation », *Materials Research Bulletin*, vol. 41, no. 12, p. 2219–2225, 2006. 5

[29] C. Torres-Martínez, R. Kho, O. Mian et R. Mehra, « Efficient photocatalytic degradation of environmental pollutants with mass-produced zns nanocrystals », *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 240, no. 2, p. 525–532, 2001. 5

[30] K. Nakata et A. Fujishima, « Tio2 photocatalysis : Design and applications », *Journal of Photochemistry and Photobiology C : Photochemistry Reviews*, vol. 13, no. 3, p. 169–189, 2012. 5

[31] D. Eddy, M. Permana, L. Sakti, G. Sheha, Solihudin, S. Hidayat, T. Takei, N. Kumada et I. Rahayu, « Heterophase polymorph of tio2 (anatase, rutile, brookite, tio2 (b)) for efficient photocatalyst : Fabrication and activity », *Nanomaterials*, vol. 13, no. 4, 2023. 5

[32] C. Wang, J. Rabani, D. Bahnemann et J. Dohrmann, « Photonic efficiency and quantum yield of formaldehyde formation from methanol in the presence of various tio2 photocatalysts », *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, vol. 148, no. 1, p. 169–176, 2002. 5

[33] D. Chen, Y. Cheng, N. Zhou, P. Chen, Y. Wang, K. Li, S. Huo, P. Cheng, P. P., R. Zhang, L. Wang, H. Liu, Y. Liu et R. Ruan, « Photocatalytic degradation of organic pollutants using tio2-based photocatalysts : A review », *Journal of Cleaner Production*, vol. 268, p. 121725, 2020. 5

[34] J. Barbosa, D. Neto, R. Freire, J. Rocha, L. Fechine, J. Denardin, A. Valentini, T. Araújo, S. Mazzetto et P. Fechine, « Ultrafast sonochemistry-based approach to coat tio2 commercial particles for sunscreen formulation », *Ultrasonics Sonochemistry*, vol. 48, p. 340–348, 2018. 5

[35] S. Jafari, B. Mahyad, H. Hashemzadeh, S. Janfaza, T. Gholikhani et L. Tayebi, « Biomedical applications of tio2 nanostructures : Recent advances », *International Journal of Nanomedicine*, vol. 15, p. 3447–3470, 2020. 5

[36] M. Donachie, *Titanium : a technical guide*. 5

[37] R. Jribi, E. Barthel, H. Bluhm, M. Grunze, P. Koelsch, D. Verreault et E. Søndergård, « Ultraviolet irradiation suppresses adhesion on tio2 », *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 113, no. 19, p. 8273–8277, 2009. 5

[38] R. Jribi, *Mécanismes fondamentaux de l'hydrophilie photoinduite du dioxide de titane*. Theses, Paris 6, 2009. 5

[39] K. Hashimoto, H. Irie et A. Fujishima, « Tio2 photocatalysis : A historical overview and future prospects », *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 44, p. 8269, dec 2005. 5

[40] F. A. Grant, « Properties of rutile (titanium dioxide) », *Rev. Mod. Phys.*, vol. 31, p. 646–674, Jul 1959. 5

[41] D. Cromer et K. Herrington, « The structures of anatase and rutile », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 77, no. 18, p. 4708–4709, 1955. 5

[42] U. Diebold, « The surface science of titanium dioxide », *Surf. Sci. Rep.*, vol. 48, p. 53–229, 2003. 5, 6

[43] S. M. Gupta et M. Trpathi, « A review of TiO_2 nanoparticles », *Chin. Sci. Bull.*, vol. 56, p. 1639–1657, 2011. 5, 6

[44] M. Fehse et E. Ventosa, « Is tio2(b) the future of titanium-based battery materials ? », *ChemPlusChem*, vol. 80, no. 5, p. 785–795, 2015. 5

[45] T. Arlt, M. Bermejo, M. A. Blanco, L. Gerward, J. Z. Jiang, J. Staun Olsen et J. M. Recio, « High-pressure polymorphs of anatase tio_2 », *Phys. Rev. B*, vol. 61, p. 14414–14419, Jun 2000. 5

[46] A. L. Linsebigler, G. Lu et J. T. J. Yates, « Photocatalysis on tio2 surfaces : Principles, mechanisms, and selected results », *Chemical Reviews*, vol. 95, no. 3, p. 735–758, 1995. 6

[47] H. Tang, H. Berger, P. E. Schmid et F. Levy, « Photoluminescence in TiO_2 anatase single crystals », *Solid State Commun.*, vol. 87, p. 847–850, 1993. 6, 15, 17, 60

[48] N. Godbert, T. Mastropietro et T. Poerio, *Mesoporous TiO2 Thin Films : State of the Art*. 06 2018. 6

[49] Q. Zhang, L. Gao et J. Guo, « Effects of calcination on the photocatalytic properties of nanosized tio2 powders prepared by ticl4 hydrolysis », *Applied Catalysis B : Environmental*, vol. 26, no. 3, p. 207–215, 2000. 7

[50] N. Satoh, T. Nakashima et K. Yamamoto, « Metastability of anatase : size dependent and irreversible anatase-rutile phase transition in atomic-level precise titania », *Scientific reports*, 2013. 7

[51] H. Zhang et J. F. Banfield, « Understanding polymorphic phase transformation behavior during growth of nanocrystalline aggregates : Insights from tio2 », *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 104, no. 15, p. 3481–3487, 2000. 7

[52] H. Zhang et J. F. Banfield, « Size dependence of the kinetic rate constant for phase transformation in tio2 nanoparticles », *Chemistry of Materials*, vol. 17, no. 13, p. 3421–3425, 2005. 7

[53] M. Pal, J. García S., P. Santiago et U. Pal, « Size-controlled synthesis of spherical tio2 nanoparticles : morphology, crystallization, and phase transition », *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 111, no. 1, p. 96–102, 2007. 7

[54] D. Hanaor et C. Sorrell, « Review of the anatase to rutile phase transformation », *Journal of Materials Science*, vol. 46, p. 855–874, 2011. 7

[55] O. Carp, C. Huisman et A. Reller, « Photoinduced reactivity of titanium dioxide », *Progress in Solid State Chemistry*, vol. 32, no. 1, p. 33–177, 2004. 7

[56] U. Akpan et B. Hameed, « Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using tio2-based photocatalysts : A review », *Journal of Hazardous Materials*, vol. 170, no. 2, p. 520–529, 2009. 7

[57] M. Xu, Y. Gao, M. E. Martinez, M. Kunst, M. Muhler, Y. Wang, H. Idriss et C. Wöll, « Photocatalytic activity of bulk TiO_2 anatase and rutile single crystals using infrared absorption spectroscopy », *Phys Rev. Lett.*, vol. 106, p. 138302, 2011. 7

[58] K. Bourikas, C. Kordulis et A. Lycourghiotis, « Titanium dioxide (anatase and rutile) : surface chemistry, liquid-solid interface chemistry, and scientific synthesis of supported catalysts », *Chem. Rev.*, vol. 114, p. 9754–9823, 2014. 7, 8, 54

[59] D. Majumder et S. Roy, « Non-fluorinated synthesis of anatase tio2 with dominant 001 facets : influence of faceted structures on formaldehyde sensitivity », *New J. Chem.*, vol. 41, p. 7591–7597, 2017. 7

[60] A. Selloni, « Anatase shows its reactive side. », *Nature Mater.*, vol. 7, p. 613–615, 2008. 8

[61] W. Yuan, H. Wu, H. Li, Z. Dai, Z. Zhang, C. Sun et Y. Wang, « In situ stem determination of the atomic structure and reconstruction mechanism of the tio2 (001) (1 × 4) surface », *Chemistry of Materials*, vol. 29, no. 7, p. 3189–3194, 2017. 8

[62] G. Giorgi, M. Palummo, L. Chiodo et K. Yamashita, « Excitons at the (001) surface of anatase : Spatial behavior and optical signatures », *Phys. Rev. B*, vol. 84, p. 073404, Aug 2011. 8

[63] W. Kang et M. Hybertsen, « Quasiparticle and optical properties of rutile and anatase tio_2 », *Phys. Rev. B*, vol. 82, p. 085203, Aug 2010. 9

[64] L. Chiodo, J. M. García-Lastra, A. Iacomino, S. Ossicini, J. Zhao, H. Petek et A. Rubio, « Self-energy and excitonic effects in the electronic and optical properties of tio_2 crystalline phases », *Phys. Rev. B*, vol. 82, p. 045207, Jul 2010. 9

[65] C. Patrick et F. Giustino, « Gw quasiparticle bandgaps of anatase tio2 starting from dft + u », *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 24, p. 202201, apr 2012. 9

[66] M. Landmann, E. Rauls et W. Schmidt, « The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite tio2 », *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 24, p. 195503, apr 2012. 9

[67] L. Thulin et J. Guerra, « Calculations of strain-modified anatase tio2 band structures », *Phys. Rev. B*, vol. 77, p. 195112, May 2008. 9

[68] T. Zhu et S. P. Gao, « The stability, electronic structure and optical property of TiO_2 polymorphs », *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, p. 11385–11396, 2014. 9, 53, 85

[69] H. Tang, H. Berger, P. Schmid et F. Lévy, « Optical properties of anatase (tio2) », *Solid State Communications*, vol. 92, no. 3, p. 267–271, 1994. 9, 15, 53

[70] K. Ozawa, S. Yamamoto, K. Mase et I. Matsuda, « A surface science approach to unveiling the TiO_2 photocatalytic mechanism : Correlation between phtocatalytic activity and carrier lifetime », *e-J. Surf. Sci Nanotechnol.*, vol. 17, p. 130–147, 2019. 10

[71] B. O'Regan et M. Grätzel, « A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal tio2 films », *Nature*, 1991. 10, 14

[72] E. Baldini, L. Chiodo, A. Dominguez, M. Palummo, S. Moser, M. Yazdi-Rizi, G. Auböck, M. B.P.P., H. Berger, A. Magrez, C. Bernhard, M. Grioni, A. Rubio et M. Chergui, « Strongly bound excitons in anatase TiO_2 single crystals and nanoparticles », *Nat. Commun.*, vol. 8, p. 13, 2017. 11, 16, 17, 57

[73] L. Landau *Phys. Z. Sowjetunion*, vol. 3, p. 644, 1933. 11

[74] P. S. I. et D. M.F., « quantum states and optical transitions of electron in a polaron and at a color center of a crystal », *Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, vol. 16, p. 341–348, 1946. 11

[75] C. Franchini, M. Reticcioli, M. Setvin et U. Diebold, « Polarons in materials », *Nature Reviews*, vol. 6, p. 1–27, 2021. 11

[76] J. R. De Lile, A. Bahadoran, S. Zhou et J. Zhang, « Polaron in tio2 from first-principles : A review », *Advanced Theory and Simulations*, vol. 5, no. 2, p. 2100244, 2022. 11

[77] K. S. Song et R. Williams, *Self-Trapped Exitons*. second édition . 12, 13, 14, 53, 60, 85

[78] K. Tanimura et N. Itoh, « The hopping motion of the self-trapped exciton in nacl », *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 42, no. 10, p. 901–910, 1981. 14, 85

[79] S. K. Deb, « photoconductivity and photoluminescence in amorphous titanium dioxide », *Solid State Commun.*, vol. 11, p. 713–715, 1972. 14

[80] L. G. J. De haart, A. J. de Vries et G. Blasse, « On the photoluminescence of semiconducting titantes applied in photoelectrochemical cells », *J. Solid State Chem.*, vol. 59, p. 291–300, 1985. 14

[81] R. Leonelli et J. L. Brebner, « Time-resolved spectroscopy of the visible emission band in strontium titanate », *Phys. Rev. B*, vol. 33, p. 12, 1986. 14, 15, 16

[82] H. Tang, K. Prasad, R. Sanjinès, P. E. Schmid et F. Lévy, « Electrical and optical properties of TiO2 anatase thin films », *Journal of Applied Physics*, vol. 75, p. 2042–2047, 02 1994. 15

[83] H. Tang, F. Levy, H. Berger et P. E. Schmid, « Urbach tail of anatase TiO_2 », *Phys. Rev. B*, vol. 52, p. 11, 1995. 15, 17, 61

[84] N. Hosaka, T. Sekiya et S. Kurita, « Excitonic state in anatase TiO_2 single crystal », *J. Lumin.*, vol. 72–74, p. 874–875, 1997. 15, 17, 60

[85] H. Bieber, P. Gilliot, M. Gallart, N. Keller, V. Keller, S. Bégin-Colin, C. Pighini et N. Millot, « Temperature dependent photoluminescence of photocatalytically active titania powder », *Catal. Today*, vol. 122, p. 101–108, 2007. 15, 17, 53, 61, 67

[86] M. Gallart, T. Cottineau, B. Hönerlage, V. Keller, N. Keller et P. Gilliot, « Temperature dependent photoluminescence of anatase and rutile tio_2 single crystals : Polaron and self trapped exciton formation », *J. Appl. Phys.*, vol. 124, p. 133104, 2018. 15, 17, 53, 60, 61, 65, 67, 71, 73, 79, 86, 98

[87] S. Bégin-Colin, A. Gadalla, G. Le Caër, O. Humbert, F. Thomas, O. Barres, F. Villiéras, L. F. Toma, G. Bertrand, O. Zahraa, M. Gallart, B. Hönerlage et P. Gilliot, « On the origin of the decay of the photocatalytic activity of TiO_2 powders ground at high energy », *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, p. 16589–16602, 2009. 15, 53, 61, 67

[88] N. Harada, M. Goto, K. Iijima, H. Sakama, N. Ichikawa, H. Kunugita et K. Ema, « Time-resolved luminescence of TiO_2 powders with different crystal structures », *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 46, p. 4170–4171, 2007. 16, 73

[89] K. Wakabayashi, Y. Yamaguchi, T. Sekiya et S. Kurita, « Time-reolved luminescence spectra in colorless anatase TiO_2 single crystal », *J. Lumin.*, vol. 112, p. 50–53, 2005. 16

[90] T. Hashimoto, K. Takahashi, H. Kunugita, H. Sakama et K. Ema, « Dynamics of photo-excited carriers in anatase TiO_2 thin film investigated by pump-probe method », *J. Phys. : Conf. Ser.*, vol. 193, p. 012051, 2009. 16, 73

[91] M. Watanabe, S. Sasaki et T. Hayashi, « Time-resolved study of photoluminescence in anatase TiO_2 », *J. Lum*, vol. 87-89, p. 1234–1236, 2000. 16, 53, 81, 103

[92] M. Watanabe, T. Hayashi, H. Yagasaki et S. Sasaki, « Luminescence process in anatase TiO_2 studied by time-resolved spectrocopy », *Int. J. Mod. Phys. B*, vol. 28-29-30, p. 3997–4000, 2001. 16, 53, 60, 81, 103

[93] M. Watanabe et R. Hayashi, « Time-resolved study of self-trapped exciton luminescence in anatase TiO_2 under two-photon excitation », *J. Lum*, vol. 112, p. 88–91, 2005. 16, 18, 33, 53, 60, 73, 81, 87, 103

[94] Y. Yamada et Y. Kanemitsu, « Determination of electron and hole lifetimes of rutile and anatase TiO_2 single crystal », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 101, 2012. 16, 18

[95] A. V. Barzykin et M. Tachiya, « Mechanism of charge recombination in dye-sensitized nanocrystalline semiconductors : Random flight model », *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 106, no. 17, p. 4356–4363, 2002. 16

[96] J. Nelson, S. A. Haque, D. R. Klug et J. R. Durrant, « Trap-limited recombination in dye-sensitized nanocrystalline metal oxide electrodes », *Phys. Rev. B*, vol. 63, p. 205321, May 2001. 16

[97] H. Scher et E. Montroll, « Anomalous transit-time dispersion in amorphous solids », *Phys. Rev. B*, vol. 12, p. 2455–2477, Sep 1975. 16

[98] T. Tiedje et A. Rose, « A physical interpretation of dispersive transport in disordered semiconductors », *Solid State Communications*, vol. 37, no. 1, p. 49–52, 1981. 16

[99] J. Sá, P. Friedli, R. Geiger, P. Lerch, M. H. Rittmann-Frank, C. J. Milne, J. Szlachetko, F. G. Santomauro, J. A. van Bokhoven, M. Chergui, M. J. Rossi et H. Sigg, « Transient mid-ir study of electron dynamics in tio2 conduction band », *Analyst*, vol. 138, p. 1966–1970, 2013. 16

[100] M. Hannelore Rittmann-Frank, C. J. Milne, J. Rittmann, M. Reinhard, T. J. Penfold et M. Chergui, « Mapping of the photoinduced electron traps in tio2 by picosecond x-ray absorption spectroscopy », *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 53, no. 23, p. 5858–5862, 2014. 16

[101] F. G. Santomauro, A. Lübcke, J. Rittmann, E. Baldini, A. Ferrer, M. Silatani, P. Zimmermann, S. Grübel, J. A. Johnson, S. O. Mariager, G. Ingold, S. Johnson et M. Chergui, « Femtosecond x-ray absorption study of electron localization in photoexcited anatase tio2 », *Scientific Reports*, vol. 5, 2015. 16, 17

[102] E. Baldini, T. Palmieri, A. Dominguez, P. Ruello, A. Rubio et M. Chergui, « Phonon-driven selective modulation of exciton oscillator strengths in anatase tio2 nanoparticles », *Nano Letters*, vol. 18, no. 8, p. 5007–5014, 2018. 16, 17

[103] E. Baldini, T. Palmieri, A. Dominguez, A. Rubio et M. Chergui, « Giant exciton mott density in anatase tio_2 », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 125, p. 116403, Sep 2020. 16, 17

[104] S. Banerjee, D. Dionysiou et S. Pillai, « Self-cleaning applications of tio2 by photo-induced hydrophilicity and photocatalysis », *Applied Catalysis B : Environmental*, vol. 176-177, p. 396–428, 2015. 18

[105] J. Voronkoff, *Interactions dans les empilements de couches NiCR/ZnO déposées par pulvérisation : impact couplé des paramètres de dépôt et de recuit*. Theses, Sorbonne Université, oct. 2020. 21

[106] S. Ben Khemis, *Couche mince de silice amorphe dopée en alumine comme barrière de diffusion dans les verres fonctionnalisés*. Theses, Sorbonne Université, déc. 2021. 21

[107] C. Pighini, *Synthèses de nanocristaux de TiO2 anatase à distribution de taille contrôlée. Influence de la taille des cristallites sur le spectre Raman et étude des propriétés de surface.* Theses, Université de Bourgogne, nov. 2006. 23

[108] P. Eaton et P. West, *Atomic Force Microscopy*. 25

[109] L. Kelvin, « V. contact electricity of metals », *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, vol. 46, no. 278, p. 82–120, 1898. 28

[110] W. A. Zisman, « a New Method of Measuring Contact Potential Differences in Metals », *Review of Scientific Instruments*, vol. 3, p. 367–370, juil. 1932. 28

[111] M. Nonnenmacher, M. O'Boyle et W. H.K., « Surface investigation with a Kelvin probe force microscope », *Ultrananoscopy*, no. 42-44, p. 268–273, 1992. 28

[112] D. Viladot, M. Véron, M. Gemmi, F. Peiro, J. Portillo, S. Estradé, J. Mendoza, N. Llorca-Iserne et S. Nicolopoulos, « Orientation and phase mapping in the transmission electron microscope using precession-assisted diffraction spot recognition : state-of-the-art results », *Journal of Microscopy*, vol. 252, no. 1, p. 23–34, 2013. 29

[113] L. Mascaretti, V. Russo, Z. G., A. Lucotti, C. Casari, S. Kment, A. Naldoni et A. Li Bassi, « Excitation Wavelength- and Medium-Dependent Photoluminescence of Reduced Nanostructured TiO2 Films », *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 123, p. 17, 2019. 30

[114] A. Houas, H. Lachheb, M. Ksibi, E. Elaloui, C. Guillard et J. Herrmann, « Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water », *Applied Catalysis B : Environmental*, vol. 31, no. 2, p. 145–157, 2001. 38, 99

[115] Y. Yang, Q. Wu, Y. Guo, C. Hu et E. Wang, « Efficient degradation of dye pollutants on nanoporous polyoxotungstate–anatase composite under visible-light irradiation », *Journal of Molecular Catalysis A : Chemical*, vol. 225, no. 2, p. 203–212, 2005. 38, 99

[116] M. Linares Moreau, B. M., L. López Mir, N. Ghenzi, F. Golmar, L. Granja, C. Ocal et P. Levy, « Bipolar resistive switching on tio2/au by conducting atomic force microscopy », *Materials Today : Proceedings*, vol. 14, p. 100–103, 2019. 44, 51

[117] Y. Du, A. Kumar, H. Pan, K. Zeng, S. Wang, P. Yang et A. T. S. Wee, « The resistive switching in TiO2 films studied by conductive atomic force microscopy and Kelvin probe force microscopy », *AIP Advances*, vol. 3, p. 082107, 08 2013. 44, 51

[118] F. Z. Jiang, D. S. Zhang, Y. Lin, Y. L. Song, X. R. Xiao, L. Jiang et D. B. Zhu, « Local conductivity study of tio2 electrodes by atomic force microscopy », *Surface and Interface Analysis*, vol. 32, no. 1, p. 125–129, 2001. 51

[119] J.-J. Huang, C.-W. Kuo, W.-C. Chang et T.-H. Hou, « Transition of stable rectification to resistive switching in ti/tio2/pt oxide diode », *Applied Physics letters*, vol. 96, June 2010. 51

[120] Y. Shin, M. H. Lee, K. M. Kim, G. Kim, S. Song, J. Seok et C. Hwang, « Bias polarity dependent local electrical conduction in resistive switching tio2 thin films », *physica status solidi (RRL) - Rapid Research Letters*, vol. 4, p. 112 – 114, 06 2010. 51

[121] L. Yang, *resistive switching in TiO2 thin films*. Theses, Schriften des Forschungszentrums Jülich, 2011. 51

[122] M. Trapatseli, D. Carta, A. Regoutz, A. Khiat, A. Serb, I. Gupta et T. Prodromakis, « Conductive atomic force microscopy investigation of switching thresholds in titanium dioxide thin films », *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 119, p. 11958–11964, 05 2015. 51

[123] J. Macpherson, J.-P. Gueneau de Mussy et J.-L. Delplancke, « Conducting-atomic force microscopy investigation of the local electrical characteristics of a ti/tio2/pt anode », *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol. 4, p. E33, jul 2001. 51

[124] X. Wu, « Tio2 thin film interlayer for organic photovoltaics », 2015. 51

[125] S. Qudsia, S. Dahlström, C. Ahläng, E. Rosqvist, M. Nyman, J. Peltonen, R. Österbacka et J.-H. Smått, « Role of surface coverage and film quality of the tio 2 electron selective layer for optimal hole-blocking properties », *ACS Omega*, vol. 7, 03 2022. 51

[126] E. Carranza, « Scanning probe investigation of anatase tio2 films using afm, pc-afm, and kpfm », July 2020. 52

[127] A. Miquelot, L. Youssef, C. Villeneuve-Faure, N. Prud'Homme, N. Dragoe, A. Nada, V. R. Rouessac, S. Roualdes, J. Bassil, M. Zakhour, M. Nakhl et C. Vahlas, « In-and out-plane transport properties of chemical vapor deposited tio 2 anatase films », *Journal of Materials Science*, vol. 56, p. 10458–10476, mars 2021. 52

[128] A. Henning, G. Günzburger, R. Jöhr, Y. Rosenwaks, B. Bozic-Weber, C. Housecroft, E. Constable, E. Meyer et T. Glatzel, « Kelvin probe force microscopy of nanocrystalline tio2 photoelectrodes », *Beilstein journal of nanotechnology*, vol. 4, p. 418–428, 07 2013. 52

[129] T. Olukan, J. Sydorenko, A. Katerski, M. Mahri, C.-Y. Lai, A. Al-hagri, S. Santos et M. Chiesa, « Insights into tio 2 thin film photodegradation from kelvin probe afm maps », *Applied Physics Letters*, vol. 121, p. 031901, 07 2022. 52

[130] V. Aubriet, *Étude du photo-potentiel de surface pour la caractérisation des interfaces enterrées par microscopie à sonde de Kelvin*. Theses, Université Grenoble Alpes, mars 2022. 52

[131] J. Sydorenko, A. Mere, M. Krunks, M. Krichevskaya et I. Acik, « Transparent tio2 thin films with high photocatalytic activity for indoor air purification », *RCS adv.*, vol. 12, p. 35531–35542, 2022. 52

[132] Y. Huang, A. Gheno, A. Rolland, L. Pedesseau, S. Vedraine, O. Durand, J. Bouclé, J. Connolly, L. Etgar et J. Even, « A new approach to modelling kelvin probe force microscopy of hetero-structures in the dark and under illumination », *Optical and Quantum Electronics*, vol. 50, 01 2018. 52

[133] M. Setvin, J. Hulva, G. Parkinson, S. M. et U. Dieblod, « Electron transfer between anatase tio2 and an o2 molecule directly observed by atomic force microscopy », *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, vol. 114, p. E2556–E2562, 2017. 52

[134] A. Stevanovic et J. Yates, « Electron hopping through tio2 powder : A study by photoluminescence spectroscopy », *J. Phys. Chem C*, vol. 117, p. 24189–24195, 2013. 53

[135] N. A. Deskins et M. Dupuis, « Electron transport via polaron hopping in bulk Tio_2 : A density functional theory characterization », *Phys. Rev. B*, vol. 75, p. 195212, May 2007. 53

[136] M. Eichelbaum, K. Rademann, A. Hoell, W. Tatchev, D.M. andWeigel, R. Stößer et G. Pacchioni, « Photoluminescence of atomic gold and silver particles in soda-lime silicate glasses », *Nanotechnology*, vol. 19, p. 135701, feb 2008. 55

[137] S. Baek, S. Chai, K. Hur et W. Lee, « Synthesis of highly soluble tio2 nanoparticle with narrow size distribution », *Bull. Korean Chem. Soc.*, vol. 26, p. 1333, 2005. 58

[138] M. Scepanovic, Z. Dohčević-Mitrović, I. Hinic, M. Grujić-Brojčin, G. Stanišić et Z. Popovic, « Photoluminescence of laser-synthesized anatase titanium dioxide nanopowders », *Mater. Sci. Forum.*, vol. 494, p. 265–270, 01 2005. 60

[139] W. Zhang, M. Zhang, Z. Yin et Q. Chen, « Photoluminescence in anatase titanium dioxide nanocrystals », *Appl. Phys. B*, vol. 70, p. 261–265, 2000. 60

[140] T. Sekiya, S. Kamei et S. Kurita, « Luminescence of anatase tio2 single crystals annealed in oxygen atmosphere », *J. Lumin.*, vol. 87-89, p. 1140–1142, 2000. 60

[141] K. Jung, S. Park et M. Anpo, « Photoluminescence and photoactivity of titania particles prepared by the sol–gel technique : effect of calcination temperature », *J. Photochem. Photobiol. A : Chem.*, vol. 170, no. 3, p. 247–252, 2005. 60

[142] K. Iijima, M. Goto, S. Enomoto, H. Kunugita, K. Ema, M. Tsukamoto, N. Ichikawa et H. Sakama, « Influence of oxygen vacancies on optical properties of anatase TiO_2 thin films », *J. Lumin.*, vol. 128, p. 911–913, 2007. 62

[143] S. Moser, S. Fatale, P. Krüger, H. Berger, P. Bugnon, A. Magrez, H. Niwa, J. Miyawaki, Y. Harada et G. M., « Electron-phonon coupling in the bulk of anatase tio2 measured by resonant inelastic x-ray spectroscopy », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 115, p. 096404, Aug 2015. 79

[144] B. Yuma, S. Berciaud, J. Besbas, J. Shaver, S. Santos, S. Ghosh, R. B. Weisman, L. Cognet, M. Gallart, M. Ziegler, B. Hönerlage, B. Lounis et P. Gilliot, « Biexciton, single carrier, and trion generation dynamics in single-walled carbon nanotubes », *Phys. Rev. B*, vol. 87, p. 205412, May 2013. 80, 82

[145] S. Deng, E. Shi, L. Yuan, L. Jin, L. Dou et L. Huang, « Long-range exciton transport and slow annihilation in two-dimensional hybrid perovskites », *Nat Commun.*, vol. 11, p. 664, jan 2020. 80, 82

[146] G. Delport, G. Chehade, F. Lédée, H. Diab, C. Milesi-Brault, G. Trippé-Allard, J. Even, J. S. Lauret, E. Deleporte et D. Garrot, « Exciton–exciton annihilation in two-dimensional halide perovskites at room temperature », *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 10, p. 5153–5159, 2019. 80, 82

[147] S. H. Northrup et J. T. Hynes, « On the description of reactions in solution », vol. 454, no. 2, p. 244–247, 1978. 84

[148] Z. Zhu, J. Crochet, M. S. Arnold, M. C. Hersam, H. Ulbricht, D. Resasco et T. Hertel, « Pump-Probe spectroscopy of exciton dynamics in (6,5) carbon nanotubes », *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 111, p. 3831–3835, mar 2007. 84

[149] A. Srivastava, H. Htoon, V. I. Klimov et J. Kono, « Direct observation of dark excitons in individual carbon nanotubes : Inhomogeneity in the exchange splitting », *Physical Review Letters*, vol. 101, no. 8, p. 087402, 2008. 84

[150] Y. Murakami et J. Kono, « Nonlinear photoluminescence excitation spectroscopy of carbon nanotubes : Exploring the upper density limit of One-Dimensional excitons », *Physical Review Letters*, vol. 102, p. 037401, jan 2009. 84

[151] J. Allam, M. T. Sajjad, R. Sutton, K. Litvinenko, Z. Wang, S. Siddique, Q.-H. Yang, W. H. Loh et T. Brown, « Measurement of a reaction-diffusion crossover in exciton-exciton recombination inside carbon nanotubes using femtosecond optical absorption », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 111, p. 197401, Nov 2013. 84

[152] J. J. Carey et K. P. McKenna, « Does polaronic self-trapping occur at anatase tio2 surfaces ? », *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 122, no. 48, p. 27540–27553, 2018. 96, 102

Table des matières

introduction **1**

1 État de l'art **3**
1.1 La photocatalyse . . . 3
1.1.1 Définition de la photocatalyse . . . 3
1.1.2 Le cas du TiO_2 . . . 5
1.2 Les différentes formes cristallines du TiO_2 . . . 5
1.3 Chimie de surface de l'anatase . . . 7
1.4 Structure électronique du TiO_2 anatase . . . 8
1.5 Propriétés optiques du TiO_2 anatase . . . 10
1.5.1 Les porteurs de charge dans les semi-conducteurs . . . 10
1.5.2 Travaux précédents . . . 14
1.5.3 Les porteurs de charge dans l'anatase . . . 17
1.6 Contexte industriel de l'étude . . . 18

2 Matériel et méthodes **19**
2.1 Échantillons et substrats . . . 20
2.1.1 Principe du dépôt magnétron . . . 20
2.1.2 Étapes de fabrication . . . 21
2.2 Spectroscopie Raman . . . 22
2.3 Mesure de photoactivité . . . 24
2.4 Microscope à force atomique . . . 25
2.4.1 Mode *tapping* pour la topographie . . . 26
2.4.2 AFM en conductivité . . . 26
2.4.3 KPFM . . . 28
2.5 Microscope électronique en transmission . . . 29
2.6 Cryogénie . . . 30
2.7 Photoluminescence en excitation continue . . . 30
2.8 Photoluminescence résolue en temps . . . 33
2.9 Pompe-sonde . . . 35

3 Photoactivité et caractérisation locale **37**
3.1 Photoactivité . . . 37
3.2 Microscopie électronique TEM-ASTAR . . . 39
3.3 Microscopie à force atomique AFM . . . 40
3.4 Mesure de photocourant par AFM . . . 41

3.4.1 Échantillon sans TiO_2 . . . 41
3.4.2 Échantillon magnétron . . . 43
3.4.3 Échantillon CVD . . . 45
3.4.4 Profil moyen de courant dans un cycle OFF-ON-OFF . . . 47
3.5 Mesure du potentiel de surface sous illumination par KPFM . . . 48
3.5.1 Échantillon magnétron . . . 49
3.5.2 Échantillon CVD . . . 49
3.5.3 Profil moyen de potentiel dans un cycle OFF-ON-OFF . . . 50
3.6 Discussion . . . 51

4 Photoluminescence sous excitation continue 53
4.1 Photoluminescence à 10 kelvins . . . 53
4.1.1 Photoluminescence du monocristal de référence . . . 54
4.1.2 Photoluminescence du substrat de verre . . . 55
4.1.3 Photoluminescence de couches minces de TiO_2 de différentes épaisseurs 57
4.1.4 Origine de la photoluminescence du TiO_2 anatase à basse température . 60
4.2 Influence de la température . . . 60
4.2.1 Mesure de la photoluminescence à différentes températures . . . 61
4.2.2 Traitement des données : ajustements gaussiens . . . 61
4.2.3 Modèle d'interprétation par des niveaux non-radiatifs . . . 65

5 Dynamique des porteurs après excitation impulsionnelle femtoseconde 71
5.1 Photoluminescence résolue en temps . . . 71
5.1.1 Carte temporelle de photoluminescence . . . 72
5.1.2 Méthode rigoureuse de suivi du déclin de la photoluminescence sur une grande échelle de temps . . . 73
5.1.3 Déclin à 10 kelvins . . . 76
5.1.4 Variation du déclin de photoluminescence avec la température . . . 77
5.2 Modèle dynamique des déclins de photoluminescence . . . 79
5.2.1 Loi de puissance et processus de collision . . . 80
5.2.2 Cas d'une collision de porteurs libres . . . 82
5.2.3 Cas d'une collision d'excitons . . . 82
5.2.4 Impact de la taille du paquet d'onde : diffusion de porteurs . . . 83
5.2.5 Excitons auto-piégés et polarons . . . 85
5.2.6 Impact de la température . . . 86
5.2.7 Conclusion sur la photoluminescence résolue en temps . . . 87
5.3 Expériences dites de « pompe-sonde » . . . 87
5.3.1 Principe des expériences de pompe-sonde . . . 88
5.3.2 Résultats sur l'échantillon en couche mince de TiO_2 . . . 88
5.4 Discussion autour de la dynamique des charges et de la densité de puissance . . . 89
5.4.1 Collisions de porteurs, relaxation et piégeage . . . 90
5.4.2 Récapitulatif des populations de paires piégées sous excitation continue ou impulsionnelle . . . 95

Synthèse sur la dynamique des porteurs 97

6 Génération et disparition des porteurs dans le TiO_2 : une synthèse du travail effectué 97

Conclusion 101

Université de Strasbourg

ECOLE DOCTORALE pcp

Adrien GIRAULT

Corrélation entre les propriétés structurelles et optoélectroniques de couches ultra-minces de TiO_2 en vue d'application de photocatalyse

Résumé : Un système de couche mince de TiO_2 anatase, base d'un produit industriel de Saint-Gobain, a été étudié par différente méthodes pour mieux comprendre les propriétés de photocatalyse permettant la dégradation des polluants en surface par les porteurs de charge photocréés. Une forte corrélation entre la structure de l'échantillon et la conductivité locale a été observée montrant l'efficacité de la technique pour comprendre l'influence du dépôt sur la structure cristalline et le transport des porteurs. L'étude de la photoluminescence par excitation continue puis de la dynamique de recombinaison des porteurs après une excitation femtoseconde a permis de préciser la nature des porteurs et des processus gouvernant les recombinaisons: les porteurs sont à basse température des excitons auto-piégés qui s'ionisent à plus haute température sous la forme de polarons. Ces porteurs recombinent très majoritairement par un mécanisme non-radiatif de collisions qui perdure même lorsque la densité de porteurs devient faible. Ce mécanisme domine la recombinaison et participe à la fois à la perte d'une partie de la population et au piégeage en surface indispensable pour obtenir des réactions d'oxido-réduction en surface.

Mots-clés : TiO_2, anatase, polarons, excitons, conductivité, photoluminescence, photoluminescence résolue en temps, expériences « pompe-sonde ».

Correlation between the structural and optical properties of ultra-thin layers of TiO_2 for photocatalysis applications

Abstract : In this study, a system using a thin layer of TiO_2 anatase, base of an industrial product of Saint-Gobain, has been studied by various methods to get a better understanding of the photocatalytic properties coming from the degradation of pollutants by surface trapped charge photocarriers. A strong correlation has been observed between the sample structure and the local conductivity demonstrating the efficiency of this method to understand the influence of the deposition parameters on the cristalline structure and the charge carrier transport. Photoluminescence and recombination dynamic studies have been performed on the TiO_2 anatase using continuous wave excitation and femtosecond excitation to figure out the carriers nature and the processes governing their recombination. At low temperature, charge carriers are self-trapped exciton that get ionized into polarons with increasing temperatures. These carriers mostly recombine by a non-radiative collision mecanism that is still present at low carrier density. This mecanism dominates the recombination. It gives rise to the origin of the loss of carriers but also to the surface trapping of a part of the carriers essential to realize surface oxido-reduction reactions.

Keywords : TiO_2, Anatase, Polarons, Excitons, Conductivity, Photoluminescence, Time-resolved photoluminescence, "pump-probe" experiment.

cnrs

SAINT-GOBAIN