

Andreea CRISBĂȘAN

Denis CHAUMONT

Camelia GABOR

**Synthèse de nanostructures de  
TiO<sub>2</sub>  
par la methodé MOCVD**



Editura  
Universității  
Transilvania  
din Brașov

2024

## **EDITURA UNIVERSITĂȚII TRANSILVANIA DIN BRAȘOV**

Adresa: Str. Iuliu Maniu nr. 41A

500091 Brașov

Tel.: 0268 476 050

Fax: 0268 476 051

E-mail: editura@unitbv.ro

**Editură recunoscută CNCSIS, cod 81.**

Copyright © Autorii, 2024

Referenți științifici: Prof. dr. ing. Aurel CRIȘAN

Conf. dr. ing. Tibor BEDŐ

### **Descrierea CIP a Bibliotecii Naționale a României**

**CRISBĂȘAN, ANDREEA**

**Synthèse de nanostructures de TiO<sub>2</sub> par la méthode MOCVD /**

Andreea Crisbășan, Denis Chaumont, Camelia Gabor. - Brașov :

Editura Universității Transilvania, 2024

Conține bibliografie

ISBN 978-606-19-1721-1

I. Chaumont, Denis

II. Gabor, Camelia

*A mon père...  
qui savait que la France allait me plaire...*

*Andreea Crisbășan*



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

***Henry Miller***



# Sommaire

INTRODUCTION.....	13
PARTIE I : Eléments bibliographiques conceptuels et théoriques.....	16
Chapitre I : Le matériau TiO <sub>2</sub> .....	16
I.1. Les phases .....	16
I.1.1. Le rutile.....	16
I.1.2. L'anatase.....	17
I.1.3. Le Brookite.....	17
I.2. La transition de phase Anatase-Rutile.....	18
I.3. Applications de TiO <sub>2</sub> .....	25
I.4. Optimisation des propriétés du TiO <sub>2</sub> .....	27
I.4.1. Dopage.....	27
I.4.2. Couplage avec d'autres semi-conducteurs ou colorant organique.....	28
I.4.3. Nanostructuration de la surface de TiO <sub>2</sub> .....	29
Chapitre II : Les techniques de formation de couches minces et nanostructures de TiO <sub>2</sub> .....	31
II.1 Par voies physique.....	31
II.1.1. PVD.....	33
II.1.1.1. Evaporation par faisceau d'électrons.....	33
II.1.1.2. Pulvérisation cathodique.....	34
II.1.2. Nanolithographie.....	35
II.1.2.1. Lithographie à faisceau d'électrons.....	36
II.1.3. Abrasion.....	37
II.1.3.1. La gravure ionique réactive (RIE).....	38
II.1.3.2. Usinage ionique.....	39
II.2 Par voies chimiques.....	39
II.2.1. Phase liquide.....	40
II.2.1.1. Spin-Coating.....	40
II.2.1.2. Dip-Coating.....	41
II.2.1.3. La technique doctor Blade.....	42
II.2.2. Phase gazeuse.....	43
II.2.2.1. CVD.....	43
II.2.2.2. MOCVD.....	45

Chapitre III : Mécanismes de croissance de couches minces et de nanostructures en phase vapeur.....	48
III.1. Mécanismes de croissance de couches minces... ..	48
III.1.1. Modèles de croissance de couches minces.....	48
III.1.2. Croissance et nucléation.....	50
III.1.3. Points de vue thermodynamiques et cinétiques.....	54
III.1.3.1. Thermodynamique.....	54
III.1.3.2. Cinétique.....	57
III.1.3.3. Ombrage et réémission .....	57
III.2. Croissance et nucléation des couches de TiO <sub>2</sub> .....	59
Chapitre IV : Croissances catalysées de couches minces et de nanostructures de TiO <sub>2</sub> en réacteur CVD.....	65
IV.1. Par utilisation de catalyseurs métalliques.....	65
IV.1.1. VLS (Vapor-Liquid-Solid).....	66
IV.1.2. Croissance OAG (Oxide Assisted Growth).....	66
IV.1.3. VSS (Vapor-Solid-Solid) .....	67
IV.2. Par utilisation de catalyseurs moléculaires: métallocènes.....	68
IV.3. Par couplage de catalyseurs ferromagnétiques (Fe Co Ni) / chauffage par induction .....	70
Chapitre V : Techniques des caractérisations .....	76
V.1. Le microscope électronique à balayage (MEB).....	76
V.2. Le microscope électronique à transmission (MET) et Microscope électronique à balayage par transmission (MEBT) .....	79
V.3. Diffraction de rayons X (DRX).....	81
V.4. X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) .....	83
V.5. Système de mesure de tension de surface.....	85
Objectifs de l'étude .....	88
PARTIE II : Travail expérimental, discussions et valorisation.....	89
Chapitre VI : Conditions expérimentales de la croissance de TiO <sub>2</sub> par MOCVD.....	89
VI.1. Description système MOCVD d'équipe NanoForm.....	89
VI.1.1. Le précurseur.....	90
VI.1.2. Les catalyseurs. Métallocènes.....	94
VI.1.3. Le bain marie et les rubans chauffants.....	97

VI.1.4. La circulation des différents réactifs.....	98
VI.1.5. Le système de pompage.....	99
VI.1.6. La vanne d'équilibrage des pressions.....	99
VI.1.7. La chambre de réaction (réacteur MOCVD) . . . . .	99
VI.1.8. Le suscepteur et le chauffage par induction.....	100
VI.2. Conditions expérimentales et protocole de dépôt.....	100
 Chapitre VII : Obtention et caractérisation de Couches Minces et Nanostructures de TiO <sub>2</sub> .....	 103
VII.1. Couches minces de TiO <sub>2</sub> obtenues sans catalyseurs moléculaire. ....	103
VII.1.1. Caractérisation texturale des couches minces et des colonnes de TiO <sub>2</sub> .....	105
VII.1.1.1. Couche désordonnée .....	105
VII.1.1.2. Transition Anatase-Rutile.....	106
VII.1.1.3. Cristallinité des colonnes de TiO <sub>2</sub> .....	109
VII.1.2. Influence des paramètres de dépôts.....	116
VII.1.2.1. Le substrat.....	116
VII.1.2.2. Le temps de dépôt.....	117
VII.1.2.3. La température de dépôt .....	120
VII.1.3. Conclusion.....	126
VII.2. Nanostructures de TiO <sub>2</sub> obtenues en présence d'un catalyseur moléculaire : métallocène .....	126
VII.2.1. Couche de colonnes de TiO <sub>2</sub> .....	126
VII.2.1.1. Description.....	126
VII.2.1.2. Influence des paramètres de dépôt.....	130
VII.2.2. COHN (COaxial Hetero Nanostructures).....	139
VII.2.2.1. Fe@TiO <sub>2</sub> COHN.....	139
VII.2.2.2. Ni@TiO <sub>2</sub> COHN.....	171
VII.2.2.3. Fe@TiO <sub>2</sub> -Ni@TiO <sub>2</sub> COHN.....	175
VII.2.2.4. Conclusion.....	178
VII.2.3. Feuilles de TiO <sub>2</sub> .....	179
VII.2.3.1. Description de feuilles de TiO <sub>2</sub> .....	179
VII.2.3.2. Influence des paramètres de dépôt.....	182
VII.2.3.3. Conclusion.....	205
VII.3. Conclusion.....	205
 Chapitre VIII : Discussions : Proposition de modèles de croissance de ces nanostructures.....	 208
VIII.1. Evolution de la morphologie de la couche de catalyseur métallique.....	208
VIII.2. Modèle formation des colonnes de TiO <sub>2</sub> .....	210

VIII.3 Modèle de formation des Me@TiO <sub>2</sub> COHN (Me=Fe, Ni...)	213
VIII.3.1 Théorie	213
VIII.3.1.1. CNT (nanotubes de carbone) vides	213
VIII.3.1.2. CNT remplis	214
VIII.3.1.3. Modèles croissance CNT remplis	214
VIII.3.2 Modèle croissance des COHN obtenues	217
VIII.4. Modèle de formation de « feuilles » TiO <sub>2</sub>	225
VIII.5. Modèle de parenté dans la formation des Nanostructures	227
VIII.6. Effet du couplage catalyseurs ferromagnétiques / chauffage par induction	230
VIII.6.1 « Points chauds » ou chauffage renforcé localise	231
VIII.6.2 Interactions interatomiques	233
VIII.7. Conclusion	235
 Chapitre IX : Valorisation de ces nanostructures de TiO <sub>2</sub>	 235
 IX.1. TiO <sub>2</sub> et photoélectricité : photocatalyse et photovoltaïque	 235
IX.1.1 La Photocatalyse	237
IX.1.1.1. Principe	237
IX.1.1.2. Intérêt de nos structures pour la photocatalyse	239
IX.1.2. Le Photovoltaïque	241
IX.1.2.1. Principe	241
IX.1.2.2. Cellule solaires à colorant (DSC) ou de Graetzel	242
IX.1.2.3. Intérêt de nos structures pour le photovoltaïque	244
IX.2. TiO <sub>2</sub> et mouillage : surface super-hydrophobe	244
IX.2.1. La super-hydrophobie	247
IX.2.2. La super-hydrophobie des nanostructures de TiO <sub>2</sub>	250
IX.3. TiO <sub>2</sub> et électrochimie : Piles ion-Li	253
IX.3.1 Principe	253
IX.3.2. Les nanostructures de TiO <sub>2</sub>	254
IX.4. TiO <sub>2</sub> et laser : Laser aléatoire	256
IX.4.1. Principe de l'émission laser aléatoire	256
IX.4.2. Un laser aléatoire à base de feuilles de TiO <sub>2</sub>	257
IX.5. TiO <sub>2</sub> et biologie : Biocapteurs	257
IX.5.1. Principe des biocapteurs	257
IX.5.2. Les feuilles de TiO <sub>2</sub> au cœur du biotransducteur	259
IX.6. TiO <sub>2</sub> et optique : Filtres chromatiques à diffraction	259
IX.6.1. Principe des filtres chromatiques à diffraction	259