



Bachar AL CHIMALI

Fonctionnalisation de couches de silicium poreux par dioxyde de titane déposé par ALD :

Application à la photocatalyse

Résumé en français :

Cette thèse porte sur la fonctionnalisation du silicium poreux par dépôt de couches minces de TiO₂ élaborées par *Atomic Layer Deposition* (ALD) en vue d'applications de photocatalyse chimique. Le silicium poreux, grâce à sa surface spécifique élevée et sa géométrie ajustable, constitue un support idéal, mais souffre d'une instabilité intrinsèque en milieu aqueux. L'ALD, technique particulièrement adaptée aux structures à fort facteur d'aspect, a été exploitée pour déposer des films homogènes et conformes de TiO₂, matériau de référence en photocatalyse, à la surface des pores. Après optimisation des conditions de gravure électrochimique et du procédé ALD (mode *Stop-Flow*), des structures macroporeuses et mésoporeuses mécaniquement et chimiquement stables couvertes par des couches cristallines nanométriques continues ont été obtenues. Ce développement technologique évalue la qualité de la conformité de la couverture dans des structures poreuses complexes ayant un facteur d'aspect atteignant 300. De plus, l'étude a montré qu'une passivation efficace peut être atteinte dès l'échelle nanométrique, et que les performances photocatalytiques, évaluées via la dégradation du bleu de méthylène, sont fortement corrélées à la morphologie poreuse et à la qualité de la couverture ALD. En effet, les substrats mésoporeux fonctionnalisés par une couche conforme de 10 nm de TiO₂ se sont révélés les plus performants, confirmant que l'association entre une architecture poreuse optimisée et un dépôt ALD constitue une stratégie prometteuse pour la conception de dispositifs photocatalytiques innovants.

Mots clés: Silicium poreux, Couches minces, ALD, photocatalyse

Summary:

This thesis focuses on the development of porous silicon functionalized with thin TiO₂ layers deposited by Atomic Layer Deposition (ALD), for chemical photocatalysis applications. Porous silicon, thanks to its high specific surface area and adjustable geometry, provides an ideal carrier but is prone to intrinsic chemical instability in aqueous environments. ALD, a particularly well-suited technique particularly for the conformal coating of high-aspect-ratio structures, was employed to deposit homogeneous and conformal TiO₂ films, a well-known material in photocatalysis. After optimizing the electrochemical etching conditions and the ALD process (Stop-Flow mode), mechanically and chemically stable macroporous and mesoporous structures were obtained through their coating with continuous nanometric crystalline layers. This technological development assesses de quality of the coating on complex porous structure with an aspect ratio up to 300. The study demonstrated that effective passivation can even be achieved at the nanometer scale. It also confirmed that photocatalytic performance, evaluated through the degradation of methylene blue, is strongly correlated with pore morphology and coating crystalline quality. Then, mesoporous substrates functionalized with a conformal 10 nm TiO₂ layer exhibited the highest performance, confirming that the combination of an optimized porous architecture with ALD deposition represents a promising strategy for the design of innovative photocatalytic devices as well as other structures in the field of microelectronics.

Keywords: Porous silicon, Thin films, coatings, ALD, Photocatalysis