

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE	17
Chapitre 0 : Introduction bibliographique sur le dépôt de revêtements nanocomposites assisté par procédé plasma	19
I. Les revêtements anti givre.....	19
1) Problématique de la formation de glace sur les avions.....	19
2) Solutions curatives employées pour le dégivrage des avions.....	20
3) Solutions préventives de dégivrage	20
4) Lien entre superhydrophobicité et antigivre.....	23
II. Enjeux et problématiques des revêtements nanocomposites	24
1) Définition des revêtements nanocomposites et leurs applications	24
2) Propriétés de l'oxyde de zinc (ZnO)	26
3) Dépôt de couches minces nanocomposites assisté par plasma ...	27
a) Généralités sur les procédé plasma :	27
b) Mécanismes de dépôt de couches minces nanocomposites	31
III. Synthèse de nanoparticules d'oxyde de zinc.....	35
1) Généralités sur l'oxyde de zinc	35
2) Synthèse de nanoparticules de ZnO.....	36
a) Synthèse par approche descendante	36
b) Synthèse par approche ascendante	37
I. Conclusion	44
Chapitre 1 : Introduction au réacteur-injecteur de nanoparticules : synthèse organométallique dans un dispositif d'atomisation de liquide	45
I. Du DLI au réacteur-injecteur.....	45
1) Description du DLI ^{141,142}	45

2) Rôle des paramètres du DLI	47
3) Principe du réacteur-injecteur de nanoparticules ¹⁴³	48
a) Synthèse de nanoparticules par voie organométallique	49
b) Réacteur-injecteur de nanoparticules de ZnO par voie organométallique ¹⁴³	51
II. Conclusion	53
Chapitre 2 : Quantification des réactifs dans le réacteur-injecteur.....	55
I. Méthode pour le titrage de l'eau en sortie du réacteur-injecteur	55
1) Titrage de l'eau	55
2) Méthode et protocole expérimental.....	56
a) Dispositif expérimental.....	56
b) Détermination du débit d'eau.....	57
c) Mesures préliminaires	57
II. Débit d'eau dans les conditions standards d'utilisation du réacteur-injecteur	61
1) Évaluation de l'erreur	61
2) Débit d'eau dans la condition de référence	62
III. Influence des paramètres du RI	63
1) Effet de la température (TH2O)	63
2) Effet des paramètres de l'injecteur.....	66
3) Effet des pressions de travail	68
IV. Conclusion	70
Chapitre 3 : Optimisation du réacteur-injecteur de nanoparticules.....	71
I. Synthèse en voie liquide	72
1) Analyse RMN 1H : Analyse qualitative de la présence de précurseur	
72	

2) Microscopie électronique à transmission (MET): caractérisation de la morphologie	76
3) Caractéristiques optiques des nanoparticules	77
II. Synthèse en mode réacteur-injecteur	78
1) Bilan de matière	78
2) Caractérisation de l'aérosol	79
a) Montage Expérimental	79
b) RMN ¹ H	80
c) TEM et HRTEM.....	81
d) Analyse par rayon X : WAXD (Wide Angle X-ray Diffraction)	84
e) Propriétés optiques	85
3) Effet des paramètres du RI sur la synthèse de nanoparticules.....	86
a) Synthèse dans différentes solutions	86
b) Synthèse en fonction de la concentration en précurseur.....	89
c) Synthèse en fonction de la quantité d'agent stabilisant.....	91
d) Effet des paramètres d'injection.....	92
e) Effet de la pression en aval	97
f) Domaine de fonctionnement.....	98
III. CONCLUSION	99
Chapitre 4 : Couches minces nanocomposites déposées en couplant un réacteur-injecteur de nanoparticules et un réacteur plasma RF.....	101
I. Présentation du dispositif.....	101
1) Réacteur plasma et méthodes d'analyses in-situ	101
2) Substrats et méthodes de caractérisation des couches	102
II. Preuve de concept de dépôt de couches minces nanocomposites .	103
1) Principe.....	103

2) Caractéristiques des couches minces.....	104
a) Injection de pentane / Ar	104
b) Injection pentane/ $Zn(Cy)_2$ dans les conditions de synthèse de nanoparticules de ZnO	105
c) Injection d'une solution colloïdale	108
d) Injection pentane/ $Zn(Cy)_2$ dans les conditions de synthèse partielle de nanoparticules de ZnO.....	110
e) Injection dans les conditions de synthèse de nanoparticules de ZnO en présence de HMDSO	111
f) Quantification du rapport volumique de nanoparticules dispersées dans la matrice	112
g) Effets de la fréquence d'injection	115
3) Propriétés des couches minces nanocomposites.....	118
a) Dans les conditions de synthèse de nanoparticules de ZnO....	118
b) Effets de la fréquence d'injection	122
III. CONCLUSION :	123
Chapitre 5 – Physique du plasma avec injection pulsée d'argon.....	125
I. Caractéristiques d'un plasma d'argon avec injection continue de gaz.	
125	
1) Description d'un plasma	125
2) Détermination de la température d'excitation par la méthode de Boltzmann	129
a) Caractéristiques d'un plasma d'argon avec injection pulsée dans les conditions standards	131
b) Influence de la fréquence d'injection.....	135
II. Etude du plasma	144
1) Description de la partie expérimentale.....	144

2) Modèle collisionnel radiatif	145
a) Généralités sur le modèle collisionnel radiatif	145
b) Application du modèle aux données expérimentales.....	148
III. Conclusion	150
Chapitre 6 : Etude du procédé global	153
I. Dépot de la matrice – étude du plasma Ar/pentane	153
II. Dépôt de nanocomposite – étude du plasma Ar/pentane/ZnO	158
III. Conclusion	161
CONCLUSION GENERALE	165
Références bibliographiques :	169

INTRODUCTION GENERALE

Cette thèse s'inscrit dans un contexte pluridisciplinaire associant la chimie de coordination, la nanochimie, la physique et les procédés plasmas. Le but est de développer un procédé de dépôt pertinent pour l'aéronautique autour de la problématique de prévention de la formation de glace sur les avions.

Une des solutions envisagées est une méthode préventive par l'utilisation de revêtement anti-givre pour éviter la formation de cette glace. Cependant, pour une application industrielle, notamment associée à l'aéronautique, ces revêtements doivent présenter des propriétés de façon durable, en particulier vis-à-vis de l'érosion et des chocs mécaniques rencontrés par les avions.

Les matériaux nanocomposites sont des candidats potentiels. Composés de nanoparticules dispersées dans une matrice, ces revêtements développent des propriétés multifonctionnelles d'autant plus importantes que les nanoparticules sont de petite taille (inférieure à 10 nm) et qu'elles sont dispersées dans la matrice de façon homogène et non agrégées. Ces spécifications représentent un réel défi du point de vue du génie des matériaux et des procédés.

Toutefois, la toxicité potentielle des nanoparticules et les réglementations autour de ces matériaux sont un réel verrou dans l'exploitation des matériaux nanocomposites. Ils nécessitent donc le développement de procédés sûrs et sécurisés.

Cette thèse propose une méthode alternative et sécurisée de formation de revêtements nanocomposites qui associe une méthode de synthèse dans un système d'injection compatible avec des procédés en voie sèche et, en particulier, un plasma basse pression.

Le premier chapitre vise à dresser un état de l'art en commençant par l'enjeu des revêtements anti-givre, puis les méthodes de formation de revêtements nanocomposites et enfin les voies de synthèses chimiques de nanoparticules. Les chapitres suivants détaillent l'adaptation d'un outil

d'injection de gaz/liquide pour réaliser la synthèse de nanoparticules suivi de leur injection. Nous détaillerons les paramètres du dispositif puis leurs effets sur la quantité de réactifs et enfin leurs utilisations pour la maîtrise de la synthèse de nanoparticules. Ce dispositif est nommée réacteur-injecteur et permet en une étape la synthèse et l'injection pulsée de nanoparticules sous la forme d'un aérosol. Au chapitre 4, nous associons le réacteur-injecteur avec un procédé plasma basse pression pour la réalisation de revêtements nanocomposites et nous caractérisons leurs propriétés mécaniques et d'adhérence avec l'eau. Les derniers chapitres présentent une étude sur le comportement du plasma pour le dépôt du revêtement face à l'injection pulsée du réacteur-injecteur en présence d'argon, de pentane et de l'aérosol de nanoparticules.

Chapitre 0 : Introduction bibliographique sur le dépôt de revêtements nanocomposites assisté par procédé plasma

Dans ce chapitre, nous introduisons la problématique de formation de glace sur les avions et les solutions utilisées et envisagées. Nous montrerons que les nanocomposites représentent une solution potentielle pour la formation de revêtements antigivres durables. La manipulation de nanoparticules implique toutefois des mesures de sécurité et, en particulier, des mesures limitant la manipulation des nanoparticules par les utilisateurs. Cette thèse propose donc une méthode alternative et sécurisée de formation de revêtements nanocomposites. Celle-ci associe une méthode de synthèse dans un système d'injection compatible avec des procédés en voie sèche et, en particulier, un plasma basse pression.

I. Les revêtements anti-givres

1) Problématique de la formation de glace sur les avions

La formation et l'accumulation de glace sur les surfaces externes des avions ont de nombreux effets néfastes^{1,2}. Par exemple, la présence de glace en surface modifie l'aspect extérieur des pièces de l'appareil (notamment l'aile) et modifie la portance aérodynamique et affecte le comportement en vol de l'appareil³. La formation de glace sur le parebrise diminue la visibilité du pilote. L'accumulation de glace augmente le poids de l'appareil, donc la consommation en carburant, et altère la stabilité et le contrôle de l'appareil par le pilote. La glace est donc un problème sévère en aéronautique qui peut conduire l'appareil dans des situations extrêmes^{4,5}. On peut rappeler, par exemple, l'accident du vol Rio-Paris en 2009 lié au givrage des sondes de mesure de vitesse de l'appareil.

D'autre part, l'immobilisation des avions pendant le dégivrage ainsi que les méthodes de dégivrage au sol des appareils présentent des coûts élevés. La glace

est donc aussi un enjeu écologique et économique pour les compagnies aériennes.

De nombreuses solutions de dégivrage et d'antigivrage ont donc été développées^{6,7}.

2) Solutions curatives employées pour le dégivrage des avions

Les premières solutions employées sont curatives, c'est-à-dire des solutions mises en œuvre une fois que la glace est formée. Ces méthodes peuvent être classées en 3 catégories à savoir des méthodes chimiques, thermiques ou mécaniques⁸.

Les méthodes chimiques sont adaptées pour le nettoyage des surfaces au sol. La solution consiste à réduire la température de fusion afin de faire fondre la glace. Dans ce cas, des solutions à base de glycol sont projetées sur toute la surface de l'appareil. Néanmoins, ces méthodes utilisent de grandes quantités de produits, souvent nocifs, et qui, après dégivrage, doivent être récupérés et recyclés. Bien que peu couteuses, à l'heure actuelle, elles sont en voie de suppression.

Les méthodes thermiques mettent en œuvre un flux d'air chaud généré par le système électrique ou provenant des moteurs pour faire fondre la glace et les méthodes mécaniques utilisent des systèmes pneumatiques ou vibrants pour briser la glace^{9,10}. Néanmoins, ces méthodes sont consommatrices d'énergie et peuvent déstabiliser l'appareil.

D'autre part, ces méthodes ne permettent pas de prévenir la formation de glace et donc l'immobilisation au sol des appareils.

3) Solutions préventives de dégivrage

Les solutions préventives passent par le revêtement des surfaces par des matériaux anti-givre. Par exemple, l'hydrophobicité d'une surface contrôle la

formation de givre : plus la surface est hydrophobe et évacue l'eau facilement, moins la glace se formera à sa surface.¹¹⁻¹⁵

L'hydrophobicité est une propriété mesurée par 2 valeurs, l'angle contact θ_{ca} et l'hystérésis d'angle de contact θ_{CAH} schématisés sur la figure 1.

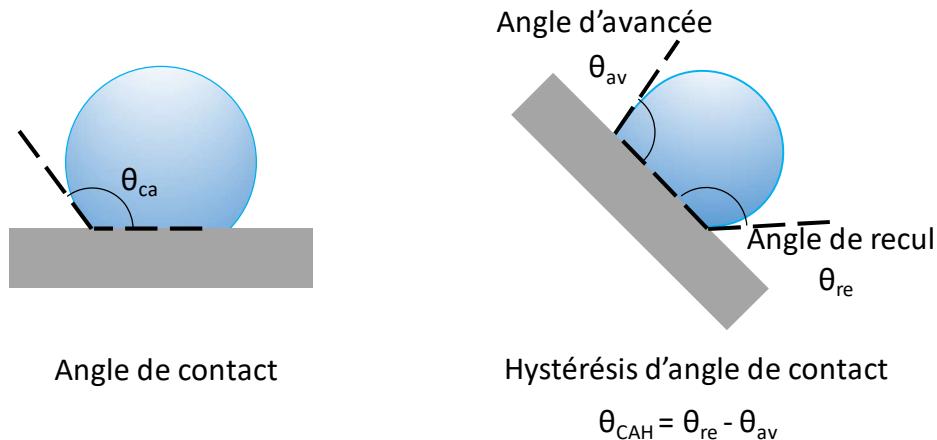
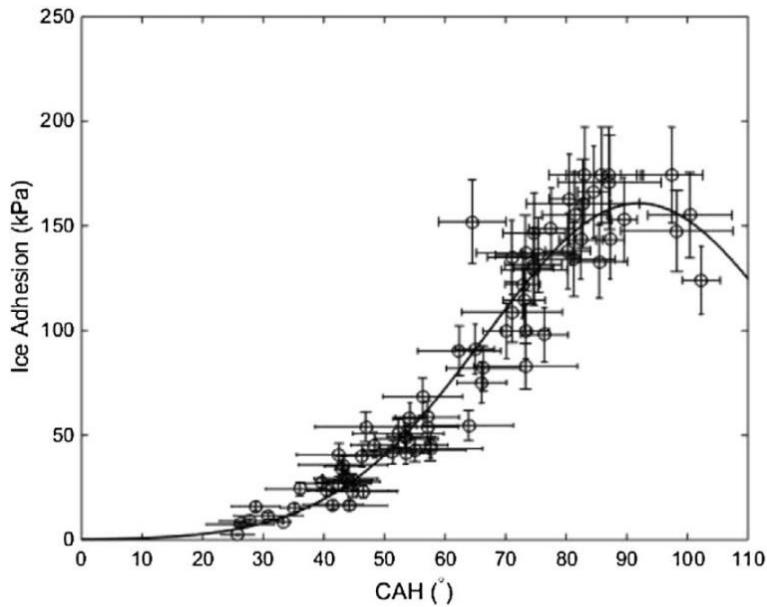


Figure 1: Schéma des valeurs d'angle de contact et d'hystérésis d'angle de contact

L'angle de contact est l'angle formé par une goutte d'eau déposée sur la surface étudiée. Plus cet angle est grand, plus la goutte conserve sa forme sphérique. Une surface est dite hydrophobe lorsqu'elle possède un angle de contact supérieur à 90°. Au-delà, ces surfaces sont définies comme superhydrophobes, l'angle de contact pouvant atteindre 150° et plus.

L'hystérésis d'angle de contact caractérise la déformation de la goutte c'est-à-dire son asymétrie sur un substrat ou lors du dépôt et du retrait de la goutte ou lorsque la surface est inclinée qui va se manifester par le ruissellement de la goutte sur la surface.¹⁶ Cet hystérésis contrôle aussi l'adhésion de la glace sur une surface, celle-ci étant minimisée pour des θ_{CAH} inférieurs à 30° (figure 2).¹⁷ Par exemple, dans le cas de surfaces superhydrophobes, la goutte d'eau va conserver sa forme sphérique ($\theta_{CAH} \sim 0$). Ceci conduira, comme sur la feuille de lotus¹⁸, au ruissellement de l'eau^{16,19,20} et donc à la prévention de la formation de glace.



*Figure 2 : Force d'adhésion de la glace en fonction de l'hystérésis d'angle de contact (CAH).
D'après Janjua et al.¹⁷*

La superhydrophobité d'une surface dépend de 2 facteurs : la composition chimique et la topographie²¹. La composition chimique contrôle l'énergie de surface, c'est-à-dire les interactions avec les molécules d'eau. Par exemple, l'ajout de groupements polaires affecte l'énergie de la surface et augmente l'angle de contact. La topologie permet aussi d'augmenter l'angle de contact en modifiant le régime de mouillage. En effet, l'angle de contact est directement relié à la surface de l'eau en contact avec la surface de l'objet et donc à sa topologie ou rugosité. Par ailleurs, selon l'énergie de surface, le liquide peut être en contact intime avec les aspérités (état Wenzel) ou reposer sur le sommet des aspérités (Cassie-Baxter) comme schématisé sur la figure 3. Ce dernier permet d'augmenter le ruissellement de la goutte d'eau tout comme sur les matériaux naturellement superhydrophobes où la topologie allie une microrugosité et une nanotexturation.

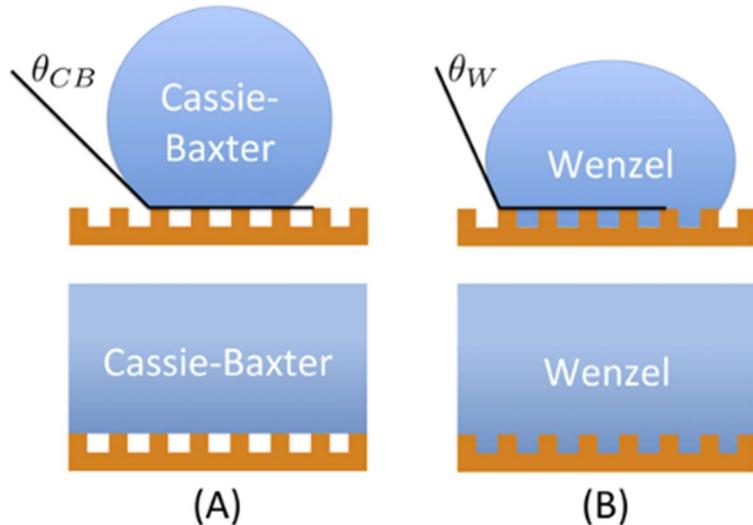


Figure 3 : Schéma des 2 régimes de mouillage : A) le régime Cassie-Baxter et en B) le régime de Wenzel²²

4) Lien entre superhydrophobicité et antigivre

Il est à noter que le lien entre superhydrophobicité et anti-givre est aujourd’hui très discuté.^{23–25} En particulier, la micro- et la nanotexturation de surface est généralement fragile et facilement détruite par abrasion, en particulier lors de cycles répétés de givrage/dégivrage²⁶. Or, dans le contexte de l'aéronautique, les surfaces sont exposées à de fortes contraintes d'abrasion et d'érosion (gouttes à haute vitesse ou sable, combustibles, etc).

Actuellement, les études se concentrent sur des revêtements hydrophobes (θ_{ca} de l’ordre de 90°) avec une hystérésis importante ($\theta_{CAH} < 30^\circ$).^{23,27,28} Néanmoins, ces revêtements ont pour vocation à être multifonctionnels, en particulier, avec des propriétés mécaniques et de résistance à l’abrasion élevées. En particulier, ces revêtements, faiblement texturés, seraient moins fragiles et plus durables.

La réalisation de cette multifonctionnalité nécessite de combiner plusieurs matériaux que les revêtements nanocomposites peuvent atteindre.

II. Enjeux et problématiques des revêtements nanocomposites

1) Définition des revêtements nanocomposites et leurs applications

Un revêtement nanocomposite est une couche composée d'une matrice dans laquelle sont dispersés des nano-objets, c'est-à-dire des matériaux dont au moins une dimension a une taille inférieure à 100 nm. Les propriétés de ce matériau combinent celles de la matrice, des nano-objets et des interfaces entre ces deux matériaux – les propriétés étant d'autant plus importantes que la taille des nanoparticules est faible. Par exemple, l'utilisation de nanoparticules de ZnO dispersées dans un revêtement permet d'améliorer les propriétés mécaniques et la résistance à l'abrasion^{29–31}, d'apporter des propriétés optiques pour des revêtements anti-UV^{32,33}, des propriétés catalytiques pour la dépollution ou la production d'hydrogène^{38,39}, des propriétés antibactériennes pertinentes dans le domaine médical et alimentaire^{30,34,35}, ou des propriétés d'hydrophobicité^{36–38}. Ces propriétés sont apportées par de faibles quantités de nanoparticules (généralement inférieures à 2% volumique).³³

De nombreux procédés sont développés pour le dépôt de revêtements nanocomposites^{39,40} (figure 4). Ils passent par des étapes successives :

- tout d'abord, le choix (propriétés et morphologie) et la synthèse des nano-objets (nanoparticules isotropes, nanobâtonnets, nanofils, etc).
- une étape de fonctionnalisation qui limite l'agrégation des nanoparticules entre elles, mais crée une interface entre les nanoparticules et la matrice.
- une étape finale de mélange ou de mise en forme avec la matrice.

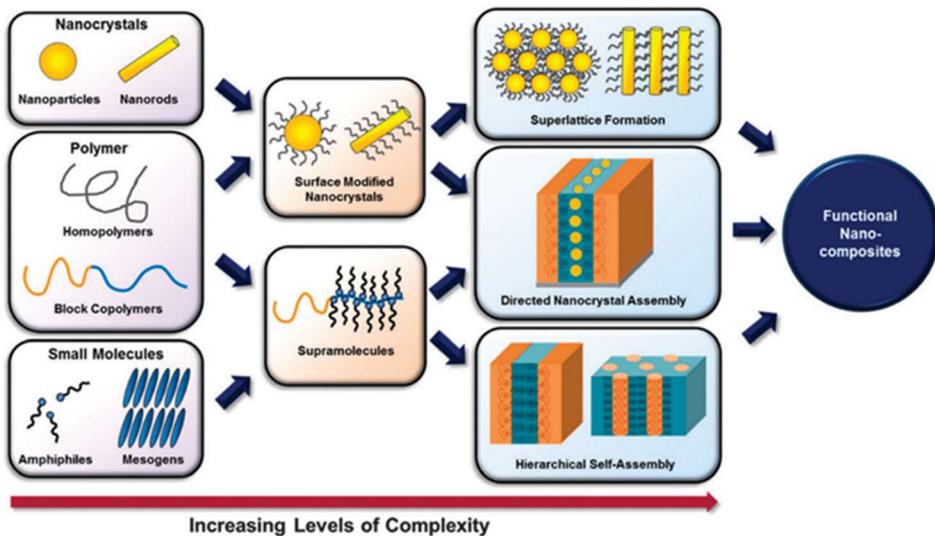


Figure 4 : Etapes de formation de nanocomposites³⁹

Ces étapes augmentent fortement le niveau de complexité du procédé et donc nécessitent un fort niveau de maîtrise pour contrôler l'assemblage du nanocomposite. En particulier, un inconvénient majeur rencontré est de conserver les propriétés des nano-objets dans le composite en évitant leur agglomération. En effet, ces agglomérats vont diminuer la surface spécifique des nanoparticules et appauvrir les propriétés des revêtements. Le dépôt de ces revêtements nanocomposites est donc un réel défi.

Par ailleurs, les nano-objets présentent un risque potentiel pour les manipulateurs et l'environnement⁴¹⁻⁴³. Leur grande réactivité liée à leur taille nanométrique leur permet d'interagir avec les cellules et les bactéries. A l'échelle européenne, le règlement REACH entré en vigueur en 2007 vise à sécuriser la fabrication et l'utilisation des substances chimiques dont les nanoparticules dans l'industrie européenne^{44,45}. L'utilisation de nanoparticules, de par leurs petites tailles, implique des mesures de sécurité élevées. Afin d'anticiper les restrictions et les limitations, il est donc pertinent de développer des procédés compatibles avec la réglementation REACH.

Une des premières méthodes concerne les procédés en voie sèche comme, dans cette thèse, les procédés plasmas froids à basse pression. En effet, ces procédés permettent de contrôler l'injection de réactifs et le traitement des

effluents. L'autre méthode consistera à injecter de façon sécurisée des nanoparticules.

Ainsi, l'objectif de ce travail est de déposer dans un procédé assisté par un plasma froid à basse pression, de façon sécurisée, des couches minces nanocomposites à base de nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO) dispersées de façon homogène dans une matrice (de type carboné) en vue de leur application dans l'aéronautique.

Nous allons maintenant nous focaliser sur ces nanoparticules en donnant dans un premier temps les propriétés de ZnO . Dans un second temps, nous rapporterons un état de l'art sur les revêtements nanocomposites assistés par procédés plasma froid.

2) Propriétés de l'oxyde de zinc (ZnO)

ZnO est un semi-conducteur à grand gap direct dont la largeur de bande interdite, c'est-à-dire l'écart entre la bande de valence (BV) et la bande de conduction (BC), est de 3,35 eV (370 nm) à température ambiante. L'irradiation de ce matériau par une source UV conduit au passage d'un électron de la BV à la BC et à la formation d'un trou dans la BV. Cette paire électron-trou peut se recombiner directement et émettre un photon de 3,2 eV (380 nm) à température ambiante.

En présence de défauts entre la BV et la BC, la recombinaison peut se faire sur des niveaux énergétiques intermédiaires. L'écart entre ces niveaux énergétiques étant plus faible, la recombinaison libérera une énergie plus faible correspondant à un photon de plus grande longueur d'onde. Ces niveaux intermédiaires permettent donc au ZnO d'être photoluminescent dans le visible avec une longueur d'émission comprise entre 400^{46,47} et 700 nm⁴⁸.

Plusieurs phénomènes peuvent expliquer cette luminescence, à savoir, les défauts de la structure cristalline, des lacunes d'atomes de zinc ou d'oxygène ou la présence d'oxygène interstitiel⁴⁸ ou la coordination de molécules avec la

surface du ZnO^{49,50}. Par exemple, la photoluminescence de ZnO à 580 nm, couramment rencontrée dans la littérature, est attribuée à des défauts d'atome d'oxygène ainsi qu'à la présence d'atomes de zinc interstitiel et/ou d'hydroxydes à la surface des nanoparticules^{51,52}.

ZnO présente donc des propriétés optiques, de photo-catalyse^{53–55}, de catalyse de la combustion de gaz tel que l'éthanol, l'acétylène et le monoxyde de carbone^{56–58}, de biocompatibilité^{59,60}, antibactérienne⁶¹, de piézoélectricité^{62,63}, des propriétés mécaniques, etc. Il peut donc être utilisé en optique, dans le domaine des capteurs de gaz, le biomédical et la cosmétique^{34,64,65}, ou les revêtements résistants à l'abrasion.^{65–67}

ZnO est donc un composé multifonctionnel qui touche de nombreux domaines d'application. Encapsulés sous la forme de nanoparticules dans une matrice, il formera un matériau à forts impacts technologiques. Nous allons maintenant décrire quelques méthodes de formation de revêtements nanocomposites assistées par plasma.

3) Dépôt de couches minces nanocomposites assisté par plasma

Avant de décrire les procédés en tant que tels, nous allons dans un premier temps définir l'état plasma. En particulier, les plasmas froids sont très répandus et rencontrent de nombreuses applications dans l'éclairage, le traitement de surface, la gravure ou le dépôt de couches minces.^{68–70}

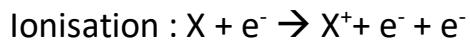
a) Généralités sur les procédé plasma :

i. Génération d'un plasma

Le plasma est le quatrième état de la matière après l'état solide, liquide et gazeux. Un plasma est un gaz ionisé composé d'une densité d'ions et d'électrons suffisante par rapport à la densité de particules neutres électriquement pour que le comportement du milieu soit différent de celui d'un gaz.

Nous allons nous limiter aux plasmas hors-équilibre thermodynamique, appelés aussi plasmas froids ou faiblement ionisés. En effet, le plasma est défini par plusieurs paramètres avec la densité et l'énergie des électrons, des ions et des neutres (T_e , n_e , T_i , n_i , T_n et n_n). Dans le cas des plasmas froids, seuls les électrons ont une énergie suffisante pour générer par ionisation ou excitation, due à des collisions électrons – neutres, de nouvelles espèces (écrit de façon schématique $T_e \gg T_i = T_n$).

Différentes réactions peuvent être générées lors de la collision d'un électron avec un atome ou une molécule de gaz. Par exemple, l'ionisation est la réaction de base de l'état plasma car, en une collision, elle génère un ion et deux électrons :



Outre l'ionisation, des collisions électrons - neutres peuvent induire des processus d'excitation d'un atome ou d'une molécule. Par désexcitation, cet atome va émettre un photon caractéristique de l'énergie de l'électron incident et de l'espèce considérée.



Ces réactions dépendent fortement de la fonction de distribution en énergie des électrons (EEDF). En effet, les électrons incidents contrôlent les réactions mises en jeu dans le procédé de PECVD, à savoir, le taux d'ionisation, la fragmentation du précurseur et de la population des différents fragments. Différents paramètres vont gouverner la EEDF tels que la puissance électrique injectée, la pression dans la chambre plasma, les dimensions du réacteur, etc.^{71,72}

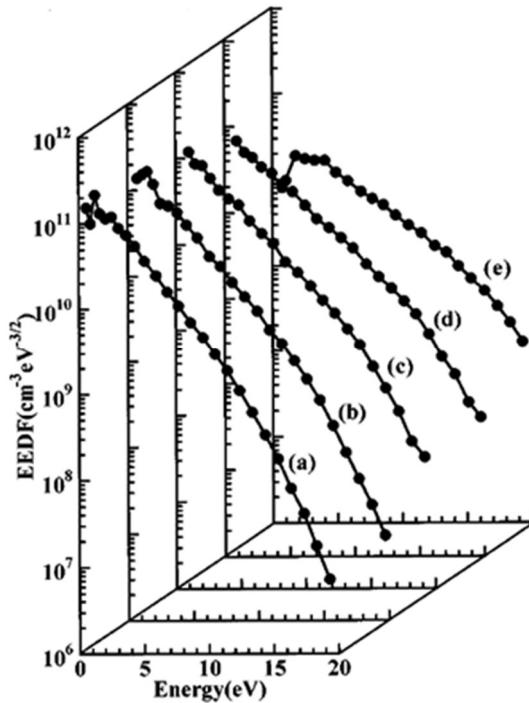


Figure 5 : Distribution en énergie des électrons dans un plasma d'argon à différentes conditions de pression. a) 50 mTorr, b) 40 mTorr, c) 30 mTorr, d) 20 mTorr, e) 10m Torr⁷³

Par exemple, la figure 5 montre l'évolution de la EEDF dans un plasma d'argon pour différentes pressions⁷³. La pente de cette EEDF évolue en fonction des processus de collision mis en jeu dans le plasma – cette pente correspond à l'énergie moyenne des électrons ou, en assimilant les électrons à un gaz, à la température électronique.

ii. Exemple d'un plasma généré par un signal radiofréquencé

Nous allons détailler l'exemple d'un plasma capacitif. Une de deux électrodes est alimentée par un générateur radiofréquence (RF) à une fréquence d'excitation de 13,56 MHz. A cette fréquence, les électrons vont osciller avec l'excitation électrique, gagner en énergie cinétique et générer le plasma par collisions électrons - neutres. Contrairement aux électrons, les ions formés, de masse plus importante, ne peuvent suivre le champ électrique RF. Ceux-ci suivront donc uniquement le champ électrique moyen. En effet, la grande mobilité de électrons face aux ions va porter le plasma à un potentiel plasma

positif V_p . Par ailleurs, le plasma étant globalement neutre, l'égalisation des courants d'électrons et d'ions sur chaque électrode pendant un cycle RF génère une tension d'auto-polarisation, V_{dc} ($V_{dc} < V_p$). Cette différence de potentiel permet repousser efficacement les électrons et transporte les ions vers les parois (figure 6). Cette tension d'auto-polarisation peut être contrôlée par le rapport de l'aire des surfaces des électrodes, la puissance injectée.

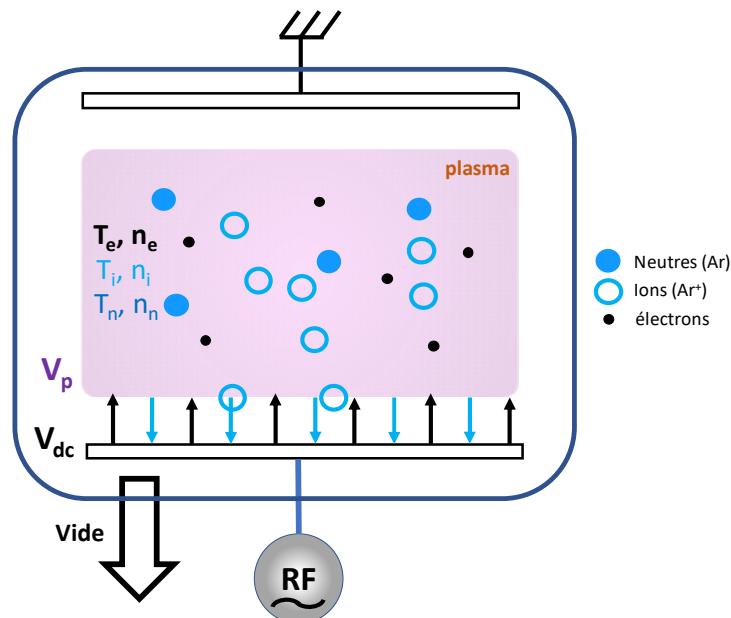
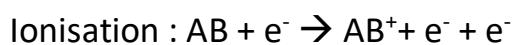


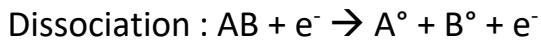
Figure 6 : Schéma d'un plasma basse pression à décharge radiofréquence de 13,56 MHz et des paramètres plasma

Les paramètres du plasma varient en fonction des conditions opératoires tel que la puissance électrique incidente, le débit et la pression de gaz, la distance et la surface des électrodes, le type de gaz, etc.

iii. Cas des gaz moléculaires

L'injection d'un gaz moléculaire dans un plasma permet d'initier des réactions chimiques. En effet, les collisions électrons - neutres peuvent générer des espèces réactives (ions moléculaires, radicaux, fragments moléculaires), par des réactions d'ionisation, d'ionisation dissociative et de dissociation :





Ces ions moléculaires, radicaux et fragments moléculaires vont réagir de façon différente lorsqu'ils vont rencontrer une paroi. Les espèces neutres diffusent dans le volume du réacteur jusqu'à la première paroi qu'elles rencontrent où elles vont réagir et se recombiner pour former un dépôt moléculaire à basse température. Ce phénomène explique le terme de dépôt en phase vapeur assisté par plasma (en anglais, Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition ou PE-CVD) fréquemment utilisé pour ce type de procédé. D'autre part, comme mentionné précédemment, les ions vont être accélérés sur les parois par la différence de potentiel $V_p - V_{DC}$. Ce processus de bombardement ionique participe au procédé de dépôt.

La couche obtenue en combinant les processus de recombinaison aux surfaces et de bombardement ionique est, en général, de composition homogène. Néanmoins, les procédés plasmas permettent aussi de former des couches minces nanocomposites.

b) Mécanismes de dépôt de couches minces nanocomposites

Selon les processus mis en jeu dans le plasma, il est possible de former des couches minces nanocomposites.

i. 1 procédé in-situ

La PE-CVD d'un précurseur complexe est un premier exemple⁷⁴⁻⁷⁶. Par exemple, Duque *et al.*⁷⁴ ont utilisé le zinc acétylacétonate ($\text{Zn}(\text{acac})_2$) comme précurseur de PE-CVD. Le dépôt obtenu comporte une matrice organique avec des inclusions de nanoparticules de ZnO avec un rapport ZnO - matrice variable en fonction de la puissance électrique. Néanmoins, le contrôle de la couche est limité par le choix des précurseurs chimiques.

ii. 2 procédés in-situ

Une autre voie consiste à former les nanoparticules et la matrice par deux méthodes différentes⁷⁷⁻⁸¹.

Tout d'abord, un procédé de pulvérisation peut être ajouté au procédé de PE-CVD : le premier du fait du bombardement ionique d'une cible par des ions lourds (argon, par exemple) génère les nanoparticules en parallèle de la croissance de la matrice sur les parois. Par exemple, Belmonte et *al.* ont combiné la pulvérisation d'une cible de zinc avec la PECVD d'un précurseur organosilicié (HMDSO) en présence d'oxygène.⁸² Les revêtements obtenus de particules de ZnO cristallisées, dispersées dans une matrice de silice amorphe sont contrôlés par les différents paramètres (débit de gaz du précurseur et distance cible-substrat).^{78,82}

Néanmoins, de même que l'ensemble des parois, au cours du procédé, la cible à pulvériser est recouverte par la matrice réduisant le rendement de la pulvérisation et modifiant la structure des nanoparticules. Une des solutions pour éviter cette pollution de la cible est d'injecter le précurseur de façon pulsée – la cible étant ainsi moins polluée et nettoyée par pulvérisation^{81,83}.

Par ailleurs, la formation de couches minces nanocomposites peut être assurée par deux processus chimiques, un sur les parois (dépôt de la matrice) et un dans le volume du plasma (croissance de nanoparticules). En effet, en fonction du précurseur utilisé, les collisions électrons – neutre peuvent produire des ions négatifs par attachement électronique :



Ces ions négatifs contrairement aux ions positifs vont se retrouver piégés dans le volume du plasma et induire des phénomènes de croissance en volume en suivant des mécanismes successifs de nucléation, de croissance et d'accrétion.⁸⁴⁻⁸⁷ En combinant processus de dépôt sur les surfaces et de

nucléation dans le volume (figure 7), il est ainsi possible de former une couche mince nanocomposite.

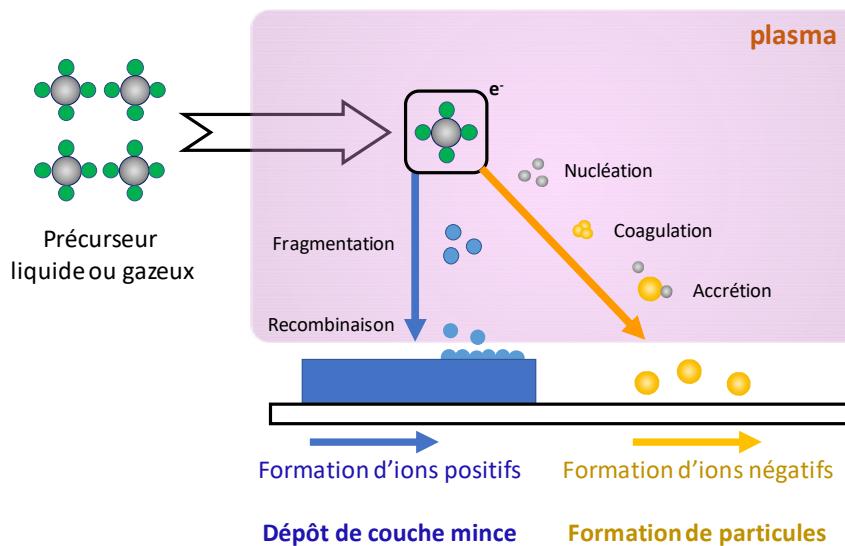


Figure 7 : Schéma représentant les différentes formations de couches minces et de particules par des interactions initiées en volume dans un procédé plasma

La littérature montre que la formation de particules et du dépôt homogène peut être contrôlée par les paramètres du plasma. Par exemple, Kobayashi et al. montrent que le contrôle du débit de précurseur et la pression dans la chambre plasma permettent de moduler la formation d'un film homogène ou la formation d'une couche nanocomposite.^{88,89} Néanmoins, il est difficile, voire impossible, d'obtenir des nanoparticules de structure et de composition différentes de la matrice.

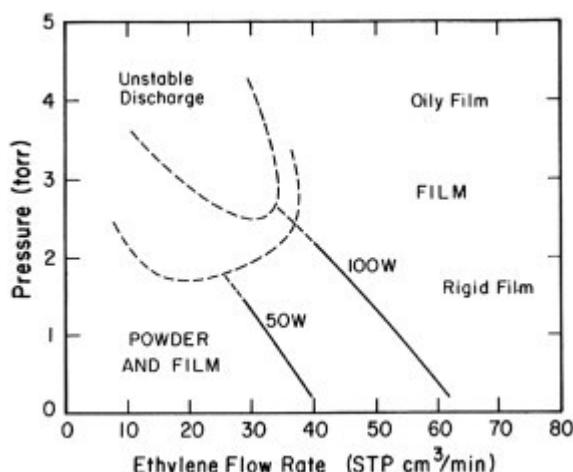


Figure 8 : Formation d'un film ou d'un film et de poussières dans un plasma d'éthylène en fonction de la pression de la chambre et du débit d'éthylène⁸⁸

iii. 2 procédés – 1 in-situ et 1 ex-situ

La dernière voie consiste à injecter dans un procédé PE-CVD, des nanoparticules formées ex-situ de façon contrôlée et dispersées dans le précurseur de la matrice. Le choix de la synthèse des nanoparticules permet une maîtrise directe sur leurs propriétés cristallines, chimiques et leurs morphologies.

Cette méthode est une des voies les plus simples. Elle nécessite toutefois quelques précautions, en particulier, du mode d'injection. De nombreux articles reportent la nébulisation de solutions colloïdales dans des procédés plasma à pression atmosphérique.^{90–98} Pour cela, il est nécessaire d'injecter un précurseur complexe composé d'une phase gaz (vapeurs de précurseur de la matrice) ou liquide (gouttelettes du précurseur) et une phase solide (nanoparticules). Une étape importante est la stabilisation des nanoparticules dans la solution. En effet, ces études montrent fréquemment une agglomération des nanoparticules dans la solution, lors de leur nébulisation, dans le plasma ou dans la matrice.

Par exemple, Fanelli et al.^{93,94} ont injecté dans un procédé plasma à pression atmosphérique, une solution colloïdale de nanoparticules de ZnO de 36 nm de diamètre en moyenne stabilisées par de l'acide oléique et dispersées dans de l'octane, ce dernier étant utilisé comme précurseur de la matrice de carbone amorphe hydrogéné.

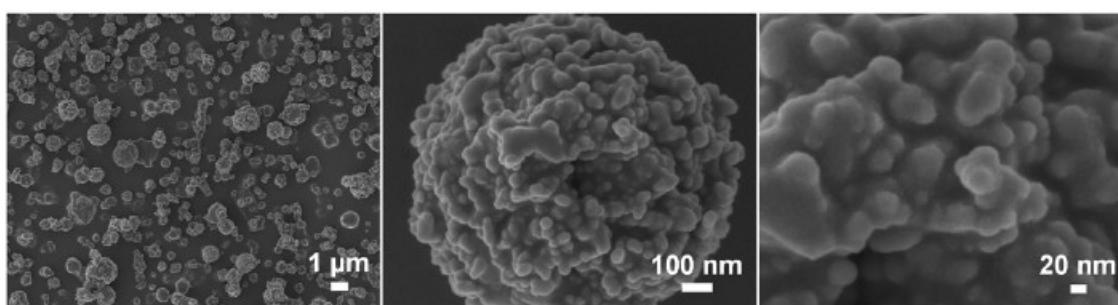


Figure 9 : Image MEB du revêtement nanocomposite réalisé par Fanelli et al⁹³ par l'injection d'une solution colloïdale de nanoparticule de ZnO dispersé dans de l'octane dans un procédé plasma à pression atmosphérique⁹³

La couche obtenue consiste en un dépôt d'agrégats de taille micrométrique de nanoparticules de ZnO recouvertes de la matrice (figure 9).

En particulier, ces travaux ont montré que l'aérosol, composé de gouttelettes d'octane chargées en nanoparticules, évolue durant le procédé : l'octane contenu dans les gouttelettes s'évapore pendant le transport de l'aérosol conduisant à une agglomération des nanoparticules. Des résultats analogues sont reportés sur des procédés d'injection par aérosol de différentes solutions colloïdales.^{99,100}

D'autre part, elle implique des voies de synthèse de nanoparticules. Dans la suite, nous allons reporter quelques éléments de la littérature sur la synthèse de nanoparticules de ZnO.

III. Synthèse de nanoparticules d'oxyde de zinc

Nous proposons ici de passer en revue différentes voies de synthèse de nanoparticules de ZnO.

1) Généralités sur l'oxyde de zinc

Le ZnO cristallise à pression atmosphérique et à température ambiante dans un système hexagonal (würtzite). Dans des conditions spécifiques de température et de pression les structures blende et rock-salt peuvent être formées mais nous ne les détaillerons pas ici.⁶⁶ La structure würtzite est une maille hexagonale dans laquelle un atome d'oxygène est entouré de quatre atomes de zinc et réciproquement (figure 10). Les paramètres de maille du ZnO sont : $a = b = 3,25 \text{ \AA}$ et $c = 5,21 \text{ \AA}$. La croissance selon l'axe c peut être favorisée par le contrôle de la température, la pression ou la présence de ligands. Elle permet, par exemple, la formation de bâtonnets ou, au contraire, l'obtention de matériaux isotropes. Les ligands, durant la synthèse, se lient moins suivant l'axe c. Cela facilite l'insertion dans le réseau d'atomes de zinc et d'oxygène pour la croissance selon l'axe c et l'obtention de nanoparticules de forme anisotrope¹⁰¹⁻¹⁰³.

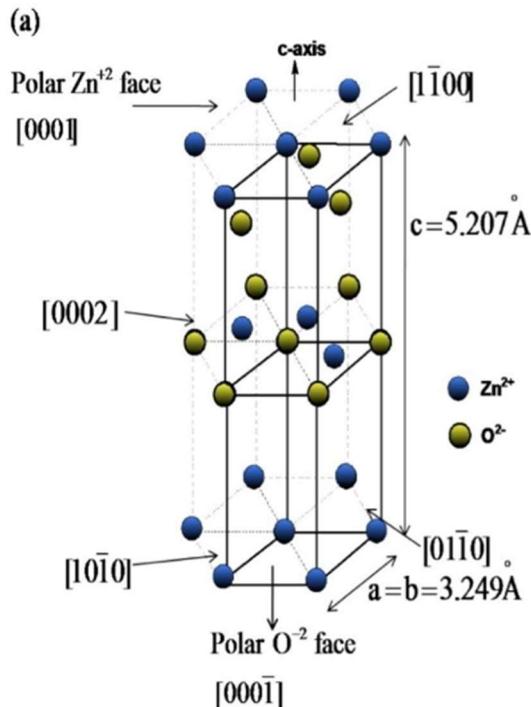


Figure 10 : Schéma de la structure de type wurtzite : atome d'oxygène (en noir), atome de zinc (en gris)⁶¹

2) Synthèse de nanoparticules de ZnO

Les méthodes de synthèse de nanoparticules sont classifiées en 2 grandes approches.

a) Synthèse par approche descendante

D'un côté, l'approche descendante, ou « top-down », a pour objectif d'amener un matériau massif vers une dimension nanométrique (figure 11). Par exemple, ces nanoparticules peuvent être obtenues par des techniques mécaniques telles que le broyage ou la mécanosynthèse¹⁰⁴⁻¹⁰⁷, l'ablation laser en milieu gaz ou liquide¹⁰⁸⁻¹¹⁰ ou par des techniques électrochimiques^{111,112}. Ces techniques impliquent des équipements de grande taille et ces procédés sont généralement lents.

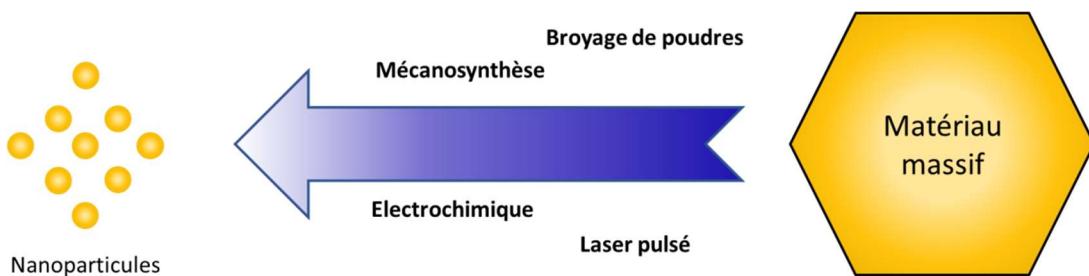


Figure 11 : Schéma de la méthode descendante pour la formation de nanoparticules

b) Synthèse par approche ascendante

L'approche montante, ou « bottom-up », vise à faire croître des nanoparticules par nucléation. Pour ZnO, ces synthèses impliquent l'utilisation de sels métalliques, de composés de coordination ou de précurseurs organométalliques (figure 12).^{113,114} Nous allons ici détailler les types de précurseurs chimiques utilisés et les différentes voies de synthèse (figure 12).

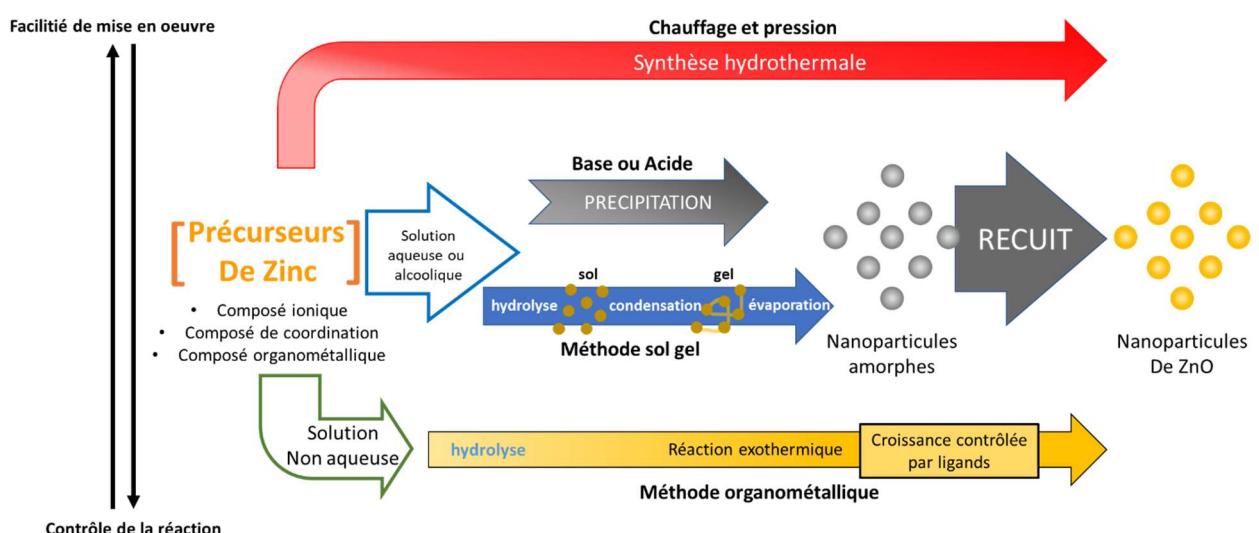


Figure 12 : Schéma résumant les différentes méthodes de synthèse de nanoparticules par voie chimiques

i. Les précurseurs chimiques

De nombreux précurseurs peuvent être utilisés. Ces molécules peuvent être classifiées en fonction de la force de la liaison entre l'atome métallique et la partie organique (figure 13).

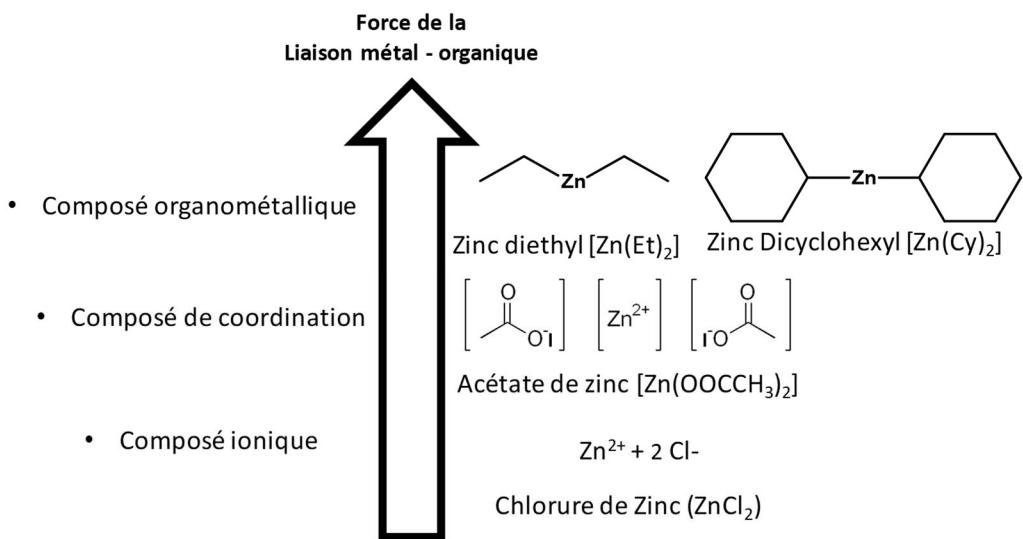


Figure 13 : Schéma présentant les différents types avec exemples de précurseurs chimiques utilisées pour la synthèse de nanoparticules de ZnO

3 catégories de précurseurs chimiques peuvent être définies pour la synthèse de ZnO :

- Si cette liaison est purement ionique, c'est-à-dire une association entre un cation et un anion, on parle de composés ioniques ou de sels comme par exemple le dichlorure de zinc, $ZnCl_2$ (Zn^{2+} et $2 Cl^-$)
- Les composés de coordination ou métal-organique sont formés par une liaison métal/ligand de type acide de Lewis/base de Lewis appelée liaison covalente de coordination. Ceci signifie qu'un atome partage une paire d'électrons pour former une liaison covalente avec un centre métallique. La force de cette liaison dépend de la différence d'électronégativité entre les 2 atomes mis en jeu et va définir son type ionique ou à l'inverse covalent. Le centre métallique est relié à des atomes d'azote ou d'oxygène comme l'acétate de zinc, $Zn(OOCCH_3)_2$.
- Dans le cas des liaisons covalentes, des centres métalliques se retrouvent fortement liés à des atomes de carbone comme dans les composés organométalliques. La différence d'électronégativité entre

le carbone et le zinc confère à cette liaison un fort type covalent. Dans les composés organométalliques à base de zinc, des exemples de molécules utilisés sont le diethyl zinc, $\text{Zn}(\text{Et})_2$, et le dicyclohexylzinc, $\text{Zn}(\text{Cy})_2$.

La force de cette liaison détermine la réactivité du précurseur dans la synthèse. Ainsi, selon le précurseur utilisé, différentes voies de synthèse peuvent être mises en œuvre. Par exemple, les composés ioniques forment de façon plus favorable par hydrolyse des particules d'hydroxyde de zinc ou de ZnO amorphe. Les voies mettant en œuvre des composés organométalliques sont d'autres part complexes. En effet, les alkyls zinc comme exemples, sont connus pour leur propriétés pyrophoriques au contact d'air humide.¹¹⁵

ii. Synthèse hydrothermale/solvothermale

Dans les voies de synthèse hydrothermale ou solvothermale, les précurseurs vont être mis dans des conditions de haute température ($> 100^\circ\text{C}$) et/ou de pression supérieure à la pression atmosphérique. La synthèse de ZnO est ici réalisée par la décomposition du précurseur ou par la précipitation de sels métalliques par une solution basique. En milieu aqueux, la synthèse est dite hydrothermale et, dans un milieu non-aqueux, solvothermale.

Par exemple, Qian et *al.*^{116–118} ont montré que différentes nanoparticules de ZnO pouvaient être obtenues par synthèse hydrothermale en autoclave à partir de 3 précurseurs de zinc (chlorure de zinc, acétate de zinc ou zinc métallique) en présence d'agents oxydants ou stabilisants (ammoniac, citrate de sodium, hydrazine, soude et peroxyde d'hydrogène). En fonction des conditions, des nanoparticules en forme de nano-disques et de nanobâtonnets ont été obtenues^{116–118}. Par la voie solvothermale, des solutions d'acétate de zinc dilué dans des alcools ou des alcanes et chauffées jusqu'à 300°C en autoclave montrent l'obtention de ZnO NP avec des diamètres moyens compris entre 43 et 107 nm en fonction des solvants.¹¹⁹ La figure 14 représente des nanoparticules obtenues par cette méthode.

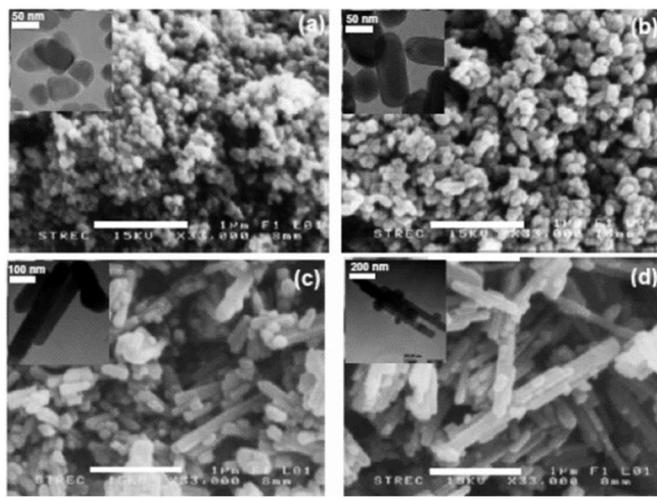


Figure 14 : Images MET de ZnO NP synthétisée par voie solvothermale à 250 °C dans différents solvants : a) 1,3-propanediol, b) 1,4-butanediol, c) 1-octanol et d) 1-decanol

Néanmoins, cette méthode nécessite des équipements volumineux et des consommations énergétiques élevées (pression et température élevées). Des méthodes dites de chimie douce, c'est-à-dire pour des températures inférieures à 100°C et à la pression atmosphérique ont été développées.

iii. Synthèse par précipitation

Cette méthode est basée sur le mélange de solutions liquides (alcoolique ou aqueuse) en présence d'une base, qui vont former, par réaction de précipitation, un composé insoluble.¹²⁰⁻¹²³ Des précurseurs ioniques tels que des acétates, nitrates ou des sels de zinc sont utilisés pour cette voie de synthèse^{124,125}. Par exemple, une solution aqueuse d'acétate de zinc et de soude (NaOH) peut former des nanoparticules de ZnO cristallisées selon la réaction :



Les paramètres de la synthèse (pH de la solution, concentration et vitesse d'ajout des réactifs) permettent de contrôler la synthèse. Par exemple, Goswani et al. ont montré la formation de nanoparticules de ZnO NP de diamètre moyen allant de 18 à 42 nm en fonction des conditions (figure 15).¹²⁶

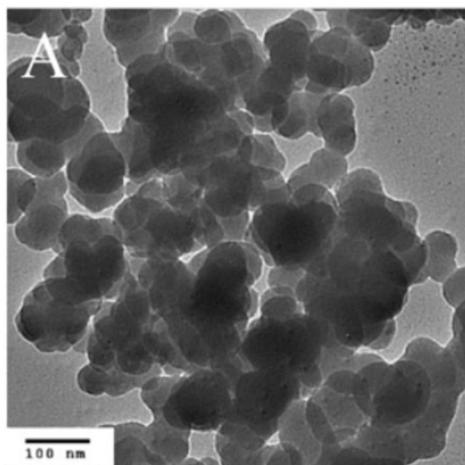


Figure 15 : Image MET d'une synthèse de nanoparticules de ZnO par précipitation (mélange de solutions d'acétate de zinc et de soude)¹²⁶

Après précipitation, les sels chlorés résultants ($\text{CH}_3(\text{COO})\text{Na}$ dans l'exemple ci-dessus) sont éliminés de la solution par lavage. Néanmoins, les nanoparticules présentent des impuretés après réaction telles que des hydroxydes de zinc ($\text{Zn}(\text{OH})_2$). Ces derniers sont éliminés de façon homogène pour obtenir une meilleure pureté de ZnO par une étape de calcination.¹²⁶

iv. Voie sol gel

La méthode sol-gel est une voie de chimie douce permettant l'élaboration d'une grande variété de matériaux tels que des verres, des céramiques ou encore une large gamme de composés hybrides organiques-inorganiques.

L'appellation sol-gel est une contraction des termes «solution-géification». Cette méthode se déroule en deux étapes (figure 16) : hydrolyse et condensation.¹²⁷ L'hydrolyse va dans un premier temps permettre de créer des espèces réactives (mélange d'oligomères colloïdaux et de petites macromolécules) par des réactions d'hydroxylation initiées par un changement de pH. La seconde étape, la condensation, vient former des particules solides en solution (le « sol ») par des réactions de polycondensation qui vont s'assembler au cours du temps jusqu'à former un réseau tridimensionnel (« le gel ») par des réactions de polymérisation. Le sol ou le gel est ensuite séparé de son solvant pour récupérer une poudre de nanoparticules. Ces poudres peuvent être amorphes ou cristallines après une étape de recuit.

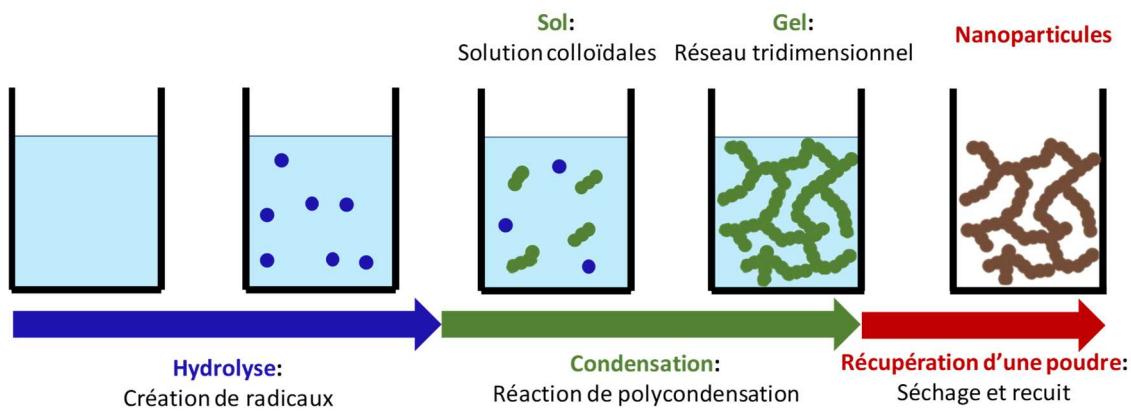


Figure 16 : Schéma des étapes de synthèse de nanoparticules par voie sol-gel

Il existe deux voies de synthèse sol-gel qui sont :

- la voie hydrolytique, obtenue à partir de sels métalliques (chlorures, nitrates, oxychlorures) en solution aqueuse. Pour le ZnO, les précurseurs utilisés sont les chlorures et nitrates de zinc.
- la voie non hydrolytique, obtenue à partir d'alcoxydes métalliques dans des solutions organiques. Dans le cas du ZnO, on retrouve l'acétate de zinc comme précurseur utilisé.

Il est ensuite possible de faire varier l'état de polymérisation des espèces en adaptant le pH de la solution. En effet, une solution acide va favoriser la formation de longues chaînes et donc un gel polymérique, alors qu'un milieu basique permet d'obtenir une solution colloïdale¹²⁸. Par exemple, dans la voie non hydrolytique, l'acétate de zinc est souvent utilisé dans la littérature.^{129–131} Celui-ci est dilué dans un solution alcoolique (éthanol ou éthylène glycol) avec des agents stabilisants (généralement des chaînes aminées) et chauffé à 60 °C sous agitation jusqu'à l'obtention d'une solution transparente homogène. Ces réactions d'hydrolyse et de condensation forment des hydroxydes de zinc ($Zn(OH)_x$).¹³² Cette solution est ensuite utilisée pour revêtir la surface de substrats, un recuit final entre 400 et 600°C permettant d'éliminer le solvant, d'obtenir un gel puis de former des nanoparticules de ZnO cristallisées.

v. Voie organométallique

Une autre technique de synthèse utilise des précurseurs organométalliques. Comme mentionné précédemment, ces composés sont pyrophoriques lié, en particulier, à leur grande réactivité en environnement humide. En effet, lorsqu'ils sont mis en contact avec de l'eau, ces précurseurs se décomposent, la réaction étant exothermique.¹³³

L'idée est d'utiliser cette réaction exothermique d'hydrolyse pour synthétiser des objets (figure 17). Cette réaction permet de former des nanoparticules cristallisées en une étape, dans des conditions douces, de taille et de forme contrôlées par différents paramètres tels que la température, le type de solvant et l'ajout d'agents stabilisants (SA).

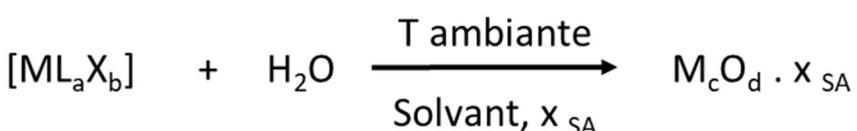
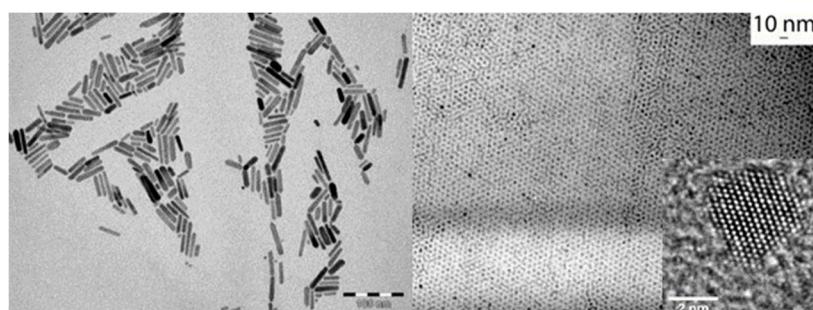


Figure 17 : Schéma de la réaction d'hydrolyse par voie organométallique

Par exemple, Kahn *et al.* ont montré que les paramètres du système (tels que la nature du précurseur, les ligands ou surfactants présents en solution, le solvant, etc.) permettaient de contrôler la taille et la forme des nanoparticules (par exemple, des nano-batonnets de ZnO lors d'une synthèse sans solvant ou des nanoparticules isotropes avec solvant comme sur la figure 18).



*Figure 18 : Cliché de microscopie électronique à transmission de morphologie de ZnO obtenues par synthèse organométallique par M Kahn *et al.*¹⁰¹ : à gauche des nanobatonnets et à droite des nanoparticules de forme isotrope avec un cliché haute résolution d'une nanoparticule cristallisée*

Cette voie permet de synthétiser différents oxydes métalliques (zinc, fer, cobalt, cuivre). L'avantage de cette méthode est que la synthèse se produit en une seule étape sans recuit. De plus, les sous-produits de la réaction permettent de stabiliser les nanoparticules en solution.

Dans la littérature, de telles synthèses sont réalisés avec du diéthyl de zinc¹³⁴⁻¹³⁶. L'hydrolyse de ce précurseur permet de former des nanoparticules de ZnO de forme isotrope avec un diamètre inférieur à 10 nm.^{137,138} Néanmoins ce précurseur est extrêmement réactif et la réaction chimique se limite principalement à la nucléation de petits objets isotropes.

Le zinc dicyclohexyl ($\text{Zn}(\text{Cy})_2$)^{101,133} est un précurseur organométallique moins réactif. Ainsi l'utilisation de ligands permet un contrôle de la morphologie durant la phase de croissance sous la forme de nanoparticules, de nanobatonnets, de structures 2D et 3D ou d'hybridosomes.^{101,139,140} La synthèse avec ce précurseur sera détaillée dans le chapitre 3.

I. Conclusion

Ce chapitre a permis de définir l'enjeu de cette thèse. Nous avons montré que la formation et l'accumulation de glace étaient des enjeux majeurs dans le domaine de l'aéronautique. Cette problématique a permis le développement de technologies basées sur des revêtements anti-givre. En particulier, les couches minces nanocomposites à base de nanoparticules de ZnO dispersées de façon homogène dans une matrice durable permettent de générer des revêtements hydrophobes résistants au niveau mécanique.

Le procédé utilisé dans cette thèse doit être flexible, sécurisé et compatible avec tous types de matériaux de l'aéronautique (aluminium, titane et composites). La solution proposée s'appuie donc sur un procédé plasma froid à basse pression couplé à une injection de nanoparticules de ZnO avec le précurseur de la matrice. Les chapitres suivants seront consacrés à la méthode d'injection puis au procédé de dépôt des revêtements nanocomposites.

Chapitre 1 : Introduction au réacteur-injecteur de nanoparticules : synthèse organométallique dans un dispositif d'atomisation de liquide

Nous avons développé une méthode qui permet de synthétiser des nanoparticules dans un système d'injection compatible avec un procédé de dépôt. Pour ce faire, nous avons détourné de son utilisation initiale un dispositif commercial d'injection directe de liquide (DLI).

Dans un premier temps, ce chapitre décrira les composants et le fonctionnement de ce DLI commercial. Le but sera de montrer la démarche qui nous a porté au développement du concept de réacteur-injecteur. Dans un second temps, pour montrer la validité du concept, il est nécessaire d'utiliser une voie de synthèse avec des précurseurs compatibles avec le DLI (pression, température, composants) et rapide. Notre choix s'est porté sur des nanoparticules d'oxydes de zinc synthétisées par une approche organométallique développée au sein de l'équipe « Nanochimie, Organisation et Capteurs » du LCC. La dernière partie sera donc consacrée à la preuve de concept du réacteur-injecteur de nanoparticules de ZnO.

I. Du DLI au réacteur-injecteur

1) Description du DLI^{141,142}

Dans cette première partie, nous allons décrire le DLI utilisé et son fonctionnement. Dans notre cas, nous avons utilisé un dispositif commercial ATOKIT de la société KEMSTREAM. Initialement, cet outil a été développé pour l'injection et l'atomisation de liquides ou de solutions liquides dans des procédés en voie sèche sous vide ou à pression atmosphérique.

Un ATOKIT se présente comme une tête d'injection (figure 19) constituée de plusieurs composants, à savoir, un injecteur liquide, une chambre de mélange, un injecteur gaz, un dissipateur thermique et un ventilateur.

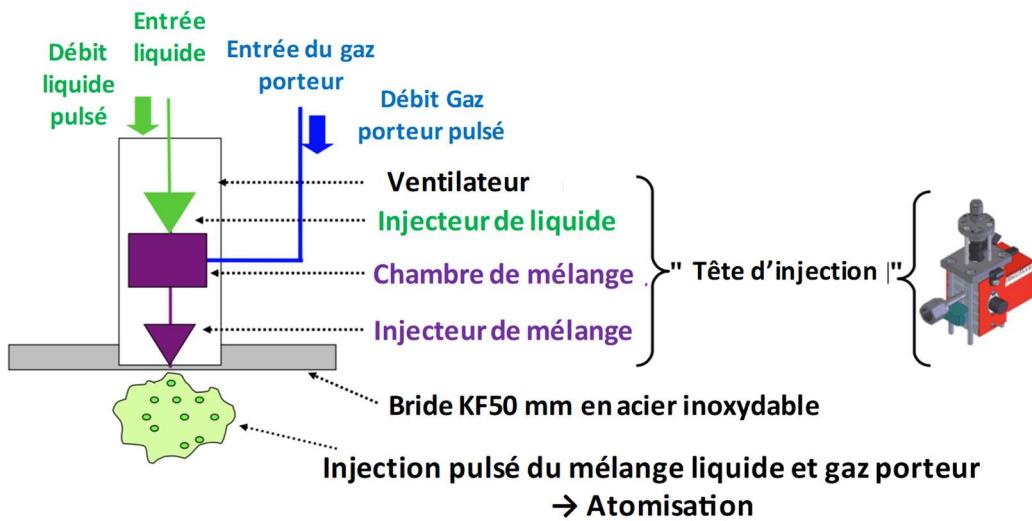


Figure 19 :Schéma de description du DLI commercial utilisé¹⁴¹

Les 2 injecteurs sont contrôlés par des vannes rapides. En fonctionnement normal, il sont fermés et ouverts en mode pulsé comme des injecteurs de carburants (figure 20).

L'entrée de l'injecteur liquide est connectée à un réservoir contenant le liquide ou la solution à injecter. Ce dernier est pressurisé à une consigne P_{liq} . La buse de l'injecteur liquide, connectée en haut de la chambre de mélange, est contrôlée par un temps d'ouverture t_{liq} et une fréquence d'injection f_{liq} .

La seconde entrée de la chambre de mélange est connectée à une ligne contenant un gaz porteur introduit à une pression constante P_{gaz} . Le gaz porteur peut être de l'hélium, de l'argon ou de l'azote, les gaz réactifs étant en général proscrits pour éviter toute réaction et toute décomposition du(des) précurseur(s) liquide(s) dans la chambre de mélange.

La sortie de la chambre de mélange est contrôlée par l'injecteur de gaz, à savoir, par un temps d'ouverture t_{gaz} et une fréquence d'injection f_{gaz} .

De série, l'ouverture des deux injecteurs n'est pas synchronisée, ils s'ouvrent avec un décalage Δt (figure 20b). Ceci signifie que lorsque l'injecteur liquide est ouvert, l'injecteur de mélange est fermé et vice versa.

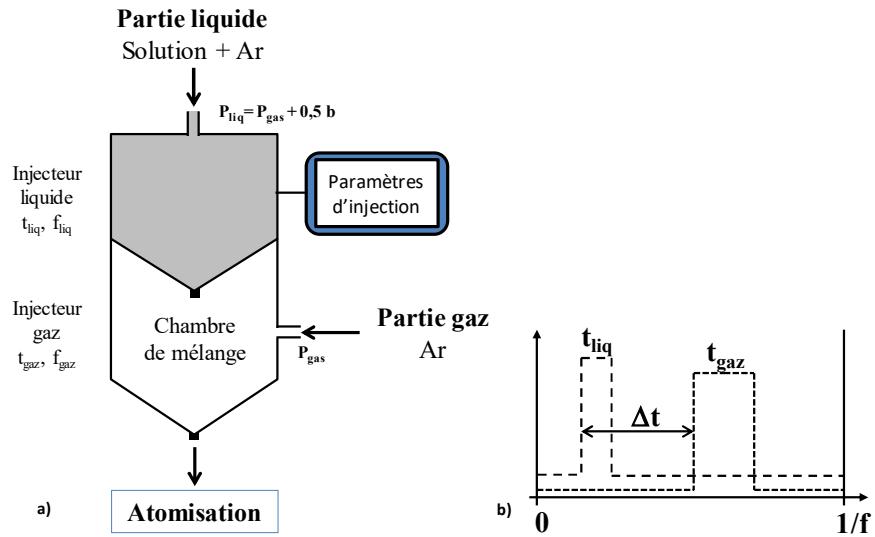


Figure 20 : Schéma de fonctionnement du DLI utilisé

L'ATOKIT éjecte donc de façon pulsée un aérosol, c'est-à-dire de fines gouttelettes dispersées dans le gaz porteur. En effet, l'injecteur liquide introduit de façon pulsée le liquide dans la chambre où il se mélange avec le gaz porteur avant son atomisation dans la buse de sortie.

L'injecteur liquide, la chambre de mélange et l'injecteur de gaz sont entourés d'un dissipateur thermique avec un ventilateur pour maintenir la tête d'injection à température ambiante. Ceci permet d'éviter toute décomposition des précurseurs liquides avant leur injection.

2) Rôle des paramètres du DLI

Les différents paramètres de l'ATOKIT permettent de contrôler l'aérosol. La figure 21a représente, par exemple, l'évolution du flux d'azote à la sortie de l'ATOKIT en fonction de la pression P_{gas} pour des valeurs limites d'ouverture de t_{gaz} (1,5 ms et 250 ms). Plus la pression en amont est importante plus la quantité de gaz porteur injectée sera importante.

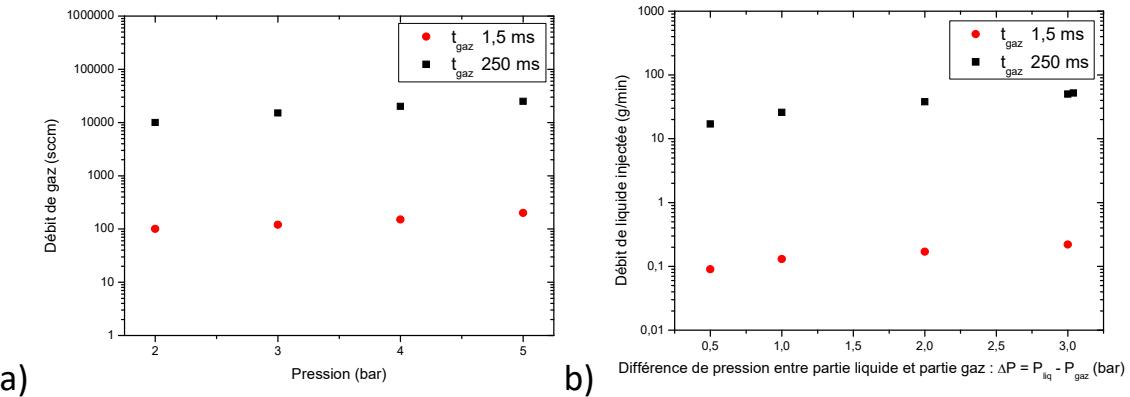


Figure 21 : Variation des débits de gaz et de liquide en sortie de DLI en fonction de la pression pour les temps limites d'ouverture de l'injecteur gaz : en orange 1,5 ms et en noir 250 ms a) Variation du débit de gaz en fonction de la pression, b) Variation du débit de liquide pour le différentiel de pression entre gaz et liquide $\Delta P = P_{liq} - P_{gaz}$

De façon similaire, la figure 21b reporte l'évolution du flux de n-heptane à la sortie de l'ATOKIT en fonction de la différence de pression $\Delta P = P_{liq} - P_{gaz}$ pour des valeurs limites d'ouverture de t_{gas} (1,5 ms et 250 ms). De même, la quantité de liquide injecté augmente avec la différence de pression. Toutefois, plus la différence de pression entre la ligne de liquide et la ligne de gaz est faible, moins l'injection est importante.

En résumé, un ATOKIT permet de vaporiser un liquide dans un procédé. Ce système est contrôlé par différents paramètres (figure 20) :

- Le temps d'ouverture des injecteurs et la fréquence d'ouverture ;
- Les pressions de consignes appliquées sur le liquide ou dans la chambre de mélange ;
- Le délai d'ouverture entre les deux injecteurs.

Nous reviendrons, dans la suite de ce manuscrit, sur le rôle de ces différents paramètres.

3) Principe du réacteur-injecteur de nanoparticules¹⁴³

L'idée du réacteur-injecteur de nanoparticules repose sur le fonctionnement de l'ATOKIT. En effet, de façon opposée aux consignes du constructeur, si on reprend la figure 20, la chambre de mélange peut être utilisée

en chambre de réaction chimique si (1) le gaz porteur contient un gaz réactif avec le précurseur liquide, (2), le délai Δt est suffisamment long pour réaliser la synthèse de nanoparticules et (3) cette réaction est obtenue à température ambiante.

Pour cela, il faut trouver une voie de synthèse de nanoparticules compatible avec ces 3 conditions.

a) Synthèse de nanoparticules par voie organométallique

Comme nous l'avons décrit dans le chapitre bibliographique de ce manuscrit, de nombreuses voies de synthèse de nanoparticules ont été développées. Des méthodes hydrothermales, par précipitation et sol-gel ont été expliquées et développées et exemplifiées pour chacune par la synthèse de nanoparticules de ZnO.^{117,125,144} Ces méthodes impliquent plusieurs étapes lors de la synthèse (calcination, lavage...) et/ou nécessitent des temps de réactions longs (> 1 h). Pour cela, ces méthodes ne peuvent pas s'implémenter dans le DLI.

Une des méthodes se déroulant en une étape et qui est très réactive et qui peut ainsi s'implémenter à l'intérieur du DLI est l'approche organométallique. Cette dernière consiste en l'hydrolyse contrôlée de précurseurs organométalliques (figure 22). Rappelons ici que, stricto sensu, un composé organométallique est un complexe de coordination mettant en jeu des liaisons métal-carbone. Par extension, certains complexes mettant en jeu des liaisons métal-azote, tels que les amidures, ou métal-phosphore tels que les phosphines, font également partie de cette famille. Par contre, les complexes de coordination de type acétylacétonates, ne sont pas des composés organométalliques.

La thermodynamique d'une réaction d'hydrolyse d'un précurseur organométallique est très favorable. Cette réaction est exothermique (parfois fortement). Elle conduit donc à la formation de nanoparticules cristallines d'oxydes métalliques de façon rapide (en une étape) et à température ambiante.¹⁴⁵

L'ajout de ligands dans le milieux réactionnel permet un contrôle cinétique de la réaction mais maîtrise aussi la morphologie des nano-objets au cours de leur formation.¹⁰¹ Cette approche de synthèse a été développée au début des années 2000 et sa mise en œuvre a permis d'obtenir des nano-objets de morphologie diverse (sphères, pyramides, bâtonnets...) d'oxydes métalliques de nature différente (ZnO , FeO_x , CuO_x ...)^{101,133,140,146}.

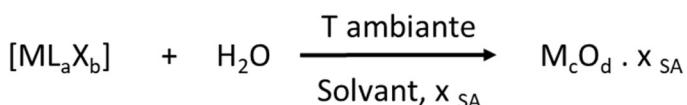


Figure 22 : Schéma de synthèse de nanoparticules par voie organométallique

Le choix du précurseur est déterminant dans cette réaction. Schématiquement, il s'agit d'avoir une réaction suffisamment exothermique pour que l'hydrolyse et la condensation puisse avoir lieu sans apport extérieur de chaleur. Par exemple, l'hydrolyse du précurseur organométallique, dicyclohexyl de zinc ($[\text{Zn}(\text{Cy})_2]$) permet d'obtenir des nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO) (figure 23).^{101,145} Cette méthode s'appuie sur les travaux réalisés au sein de l'équipe « Nanochimie, Organisation et Capteurs » du LCC.

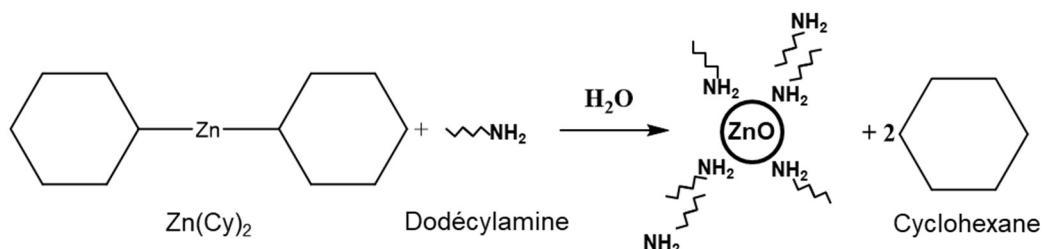


Figure 23 : Exemple de la synthèse de nanoparticules de ZnO

En solution, $[\text{Zn}(\text{Cy})_2]$ et le ligand, la dodécyamine (DDA), sont mis en solution dans des solvants polaires, typiquement le tétrahydrofurane (THF).^{147,148} Une solution de THF contenant deux équivalents molaires d'eau par rapport au précurseur est ajoutée en goutte à goutte à la solution sous agitation. Après 12h, une solution colloïdale stable est obtenue. Celle-ci consiste en des nanoparticules de ZnO stabilisées par la DDA.

La réaction de la figure 23 fonctionne en solution de THF de façon optimale pour 2 équivalents molaire d'eau par rapport au précurseur de Zn et 2 de DDA. Des nanoparticules isotropes d'environ 6 nm sont obtenues (figure 24).^{147,148}

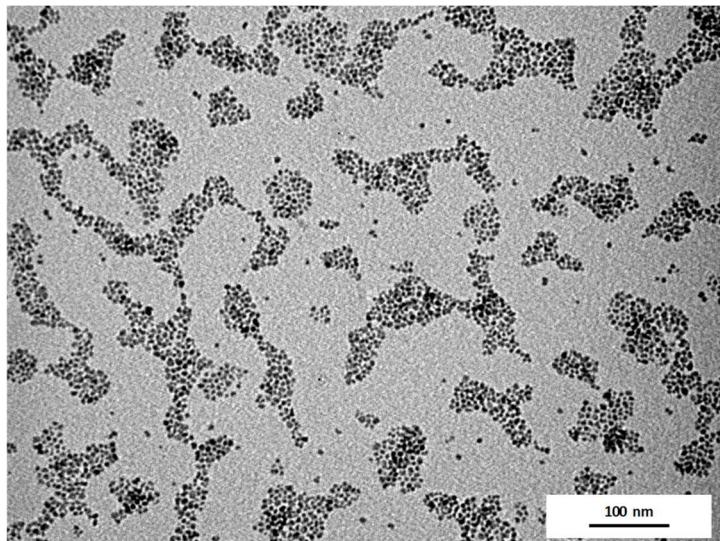


Figure 24 : Grille de microscopie électronique à transmission de nanoparticules de ZnO réalisée par synthèse organométallique dans une solution de THF avec 2 équivalents molaires de DDA et ayant réagi avec 2 équivalents d'eau

b) Réacteur-injecteur de nanoparticules de ZnO par voie organométallique¹⁴³

La réaction de la figure 23 se produit (1) en présence d'eau, (2) avec des cinétiques rapides (réaction pyrophorique) ; il n'a pas été possible de faire d'étude RMN de cette réaction d'hydrolyse car le précurseur est consommé totalement avant que la mesure ne puisse commencer et (3) à température ambiante.¹⁴⁵ Elle répond donc totalement au principe du réacteur-injecteur.

Pour mettre en œuvre cette réaction dans le réacteur-injecteur, nous allons séparer les deux réactifs (figure 25).

D'un côté, la solution liquide comporte le précurseur organométallique $[Zn(Cy)_2]$ et la DDA dilués dans un solvant. La concentration en précurseur et en agent stabilisant dépend uniquement des quantités dissoutes lors de la préparation de la solution. Cette solution est réalisée en boîte à gant dans un

tube Fischer-Porter permettant de conserver la solution sous atmosphère contrôlée d'argon. La solution est ensuite connectée au réacteur-injecteur sous flux d'argon.

De l'autre, l'eau est transportée par un flux d'argon sous la forme de vapeur. La ligne de gaz bulle dans de l'eau placée dans un tube Fischer-Porter thermostaté. L'argon pressurisé va entraîner par effet de bullage un mélange de vapeur d'eau et d'argon du tube Fischer Porter jusqu'à la chambre de réaction.

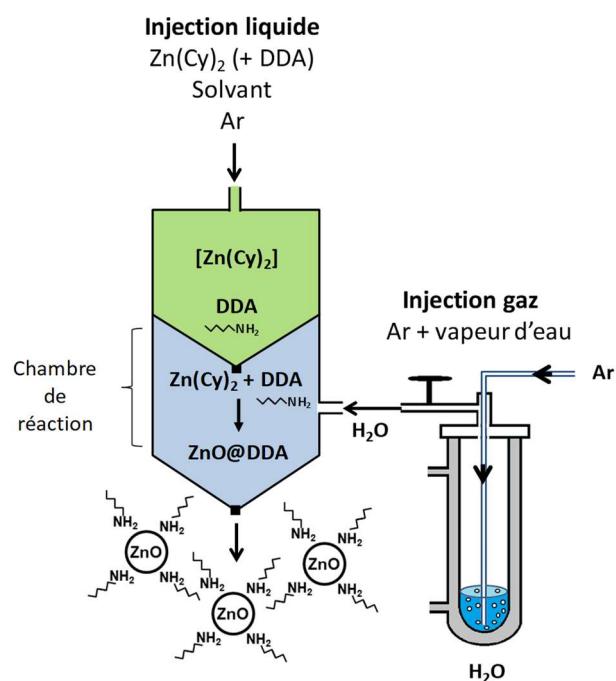


Figure 25 : Schéma du fonctionnement du réacteur injecteur

La figure 26 montre un exemple de réalisation de cette synthèse de nanoparticules de ZnO par le réacteur-injecteur. Les paramètres du DLI permettent la synthèse totale de nanoparticules dans la chambre de réaction. Une image de microscopie électronique à transmission permet d'observer des nanoparticules synthétisées de ZnO de petites tailles (diamètres < à 10 nm).

La synthèse chimique se produit pendant le temps Δt. Les nanoparticules produites sont atomisées en sortie du dispositif avec la vapeur de solvant et ont des tailles similaires à celles formées par la voie liquide. Le RI injecte en sortie un

aérosol composée de nanoparticules de ZnO stabilisées par de la DDA, de l'argon et des vapeurs et/ou liquide du solvant utilisé.

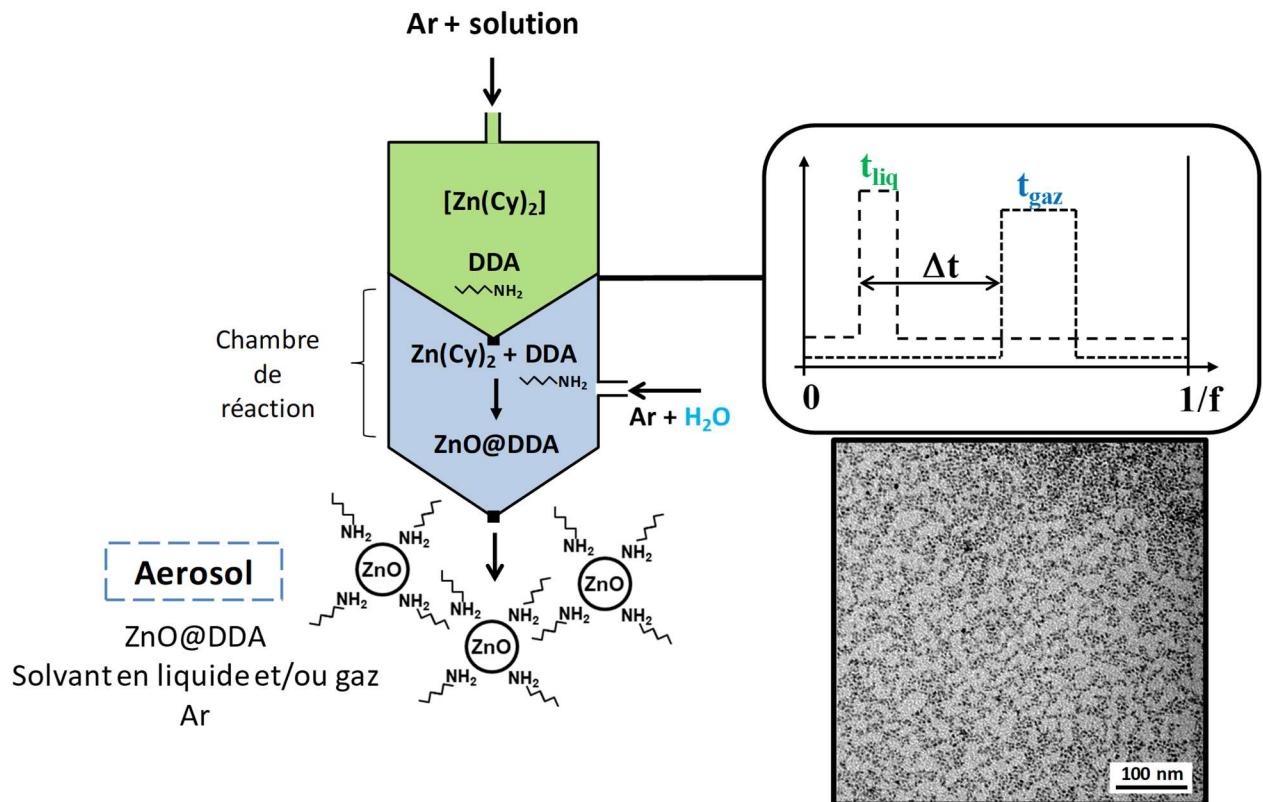


Figure 26 : Exemple de réalisation de nanoparticules de ZnO par le réacteur-injecteur.

II. Conclusion

Ce chapitre présente le principe et la preuve de concept du RI. Dans ce système, plusieurs paramètres permettent le contrôle de la synthèse chimique et sont résumés dans la figure 27. De même que pour le DLI, l'injecteur liquide et la concentration de la solution permettent de contrôler la quantité de précurseur et d'agent stabilisant envoyée dans la chambre de réaction. L'injecteur gaz contrôle conjointement 2 effets sur le réacteur-injecteur : l'apport d'eau et l'injection du mélange. De ce fait, le contrôle de la quantité d'eau dans la chambre de réaction n'est pas direct. Or, la synthèse nécessite le

contrôle de la quantité des différents précurseurs ($[Zn(Cy)_2]$, H_2O et DDA). Dans la suite, nous allons montrer comment la quantité d'eau peut être contrôlée en fonction des paramètres du réacteur-injecteur.

	CONTROLE	EFFET
Injecteur liquide	Préparation de la solution	Quantité de précurseur chimique/ agent stabilisant
	Paramètres d'injecteur liquide t_{liq} et f_{liq} Pression liquide P_{liq}	Quantité de solution liquide
Injecteur gaz	Paramètres d'injecteur gaz t_{gaz} et f_{gaz} Pression gaz P_{gaz}	Quantité d'eau + Aérosol
	Temps de résidence (Δt)	Temps de réaction

Figure 27 : Tableau récapitulant le rôle des paramètres du réacteur-injecteur dans les effets et le contrôle de la synthèse chimique

Chapitre 2 : Quantification des réactifs dans le réacteur-injecteur

Dans le chapitre 1, nous avons vu le principe de fonctionnement du réacteur-injecteur. L'injection du précurseur de nanoparticules est contrôlée par (1) la solution (concentration du précurseur et de l'agent stabilisant), (2) la pression en amont du liquide, P_{liq} , et (3) les paramètres de l'injecteur liquide, *i.e.* le temps d'ouverture, t_{liq} , et la fréquence, f_{liq} ^{141,142}.

Néanmoins, la réaction chimique nécessite un apport d'eau quantifié par rapport à la quantité de précurseur : dans le cas de la synthèse de nanoparticules de ZnO en solution, celle-ci doit représenter 2 équivalents d'eau pour 1 équivalent de précurseur organométallique.^{101,133,145} Pour contrôler la synthèse dans le réacteur-injecteur, il est donc essentiel de déterminer quel(s) moyen(s) permet(tent) de contrôler ce paramètre dans le réacteur-injecteur.

Dans ce chapitre, nous allons présenter et utiliser une méthode pour atteindre cet objectif en étudiant différents paramètres.

I. Méthode pour le titrage de l'eau en sortie du réacteur-injecteur

1) Titrage de l'eau

Une mesure du nombre d'équivalents d'eau n'est pas possible directement à l'intérieur de la chambre de réaction, il est nécessaire de mettre en place une collecte de l'aérosol.

Nous avons donc utilisé une méthode indirecte de titration. Celle-ci consiste à piéger la vapeur d'eau éjectée à la sortie du réacteur-injecteur dans une solution anhydre puis à la quantifier par mesure coulométrique de type Karl-Fisher^{149,150}.

Cette méthode est couramment utilisée dans les laboratoires de chimie pour quantifier la concentration en eau dans les solvants anhydres. Elle se base sur la réaction d'oxydation du dioxyde de soufre par le diiode en présence d'eau

suivie par une mesure électrochimique en coulométrie calibrée de la concentration massique d'eau par masse de solution introduite ($\mu\text{g d'eau/g de solution}$).

2) Méthode et protocole expérimental

a) Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental est schématisé sur la figure 28 : le réacteur-injecteur est connecté à une pièce en verre appelée adaptateur-bulleur. Ce système transporte le mélange de gaz issu du réacteur-injecteur (représenté par les flèches bleues sur la Figure 28) dans le tube de Schlenk qui contient la solution de tétrahydrofurane (THF) anhydre – le THF étant choisi pour sa miscibilité totale avec l'eau.

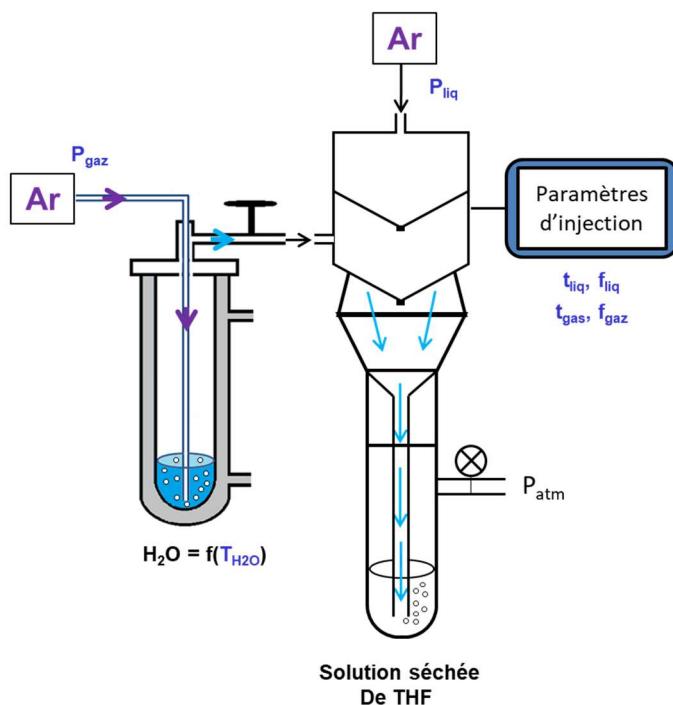


Figure 28 : Schéma de la méthode pour la mesure d'eau en sortie de RI

A la fin de l'expérience, une partie de la solution est prélevée à l'aide d'une microseringue pour la mesure de la quantité d'eau au Karl Fischer (KF). Pour chaque condition, 5 à 8 mesures sont réalisées.

b) Détermination du débit d'eau

Afin de limiter les erreurs expérimentales, la concentration mesurée (notée, KF) est corrigée par rapport à la concentration initiale contenue dans le THF anhydre (KF_{init}).

$$\Delta KF = (KF - KF_{init})$$

Cette valeur est une concentration en ppm et correspond à une quantité d'eau dans une quantité de solution (μg d'eau par g de solution). La microseringue est donc pesée avant et après injection de son contenu dans le coulomètre pour obtenir la masse de solution mesurée, m_{sol} , ou, en considérant la masse volumique de THF ($\rho_{THF} = 0.89 \text{ g.mL}^{-1}$) et le volume de THF, V_{sol} .

La masse et la quantité d'eau sont donc obtenues par les équations suivantes :

$$\Delta KF = \frac{\mu\text{g d'eau}}{\text{g de solution}} = \frac{m_{eau} \cdot 10^6}{m_{sol}} = \frac{n_{eau} M_{eau} \cdot 10^6}{m_{sol}}$$

Le nombre de moles d'eau (n_{eau}), ainsi que le débit d'eau injecté (Φ_{eau}) mesurés par titration Karl Fischer seront donc obtenus par les équations :

$$n_{eau} = \frac{\Delta KF \cdot \rho_{THF} \cdot V_{sol}}{M_{eau} \cdot 10^6}$$

$$\Phi_{eau} = \frac{n_{eau}}{t_{inj}}$$

en considérant, t_{inj} , la durée totale de l'injection.

c) Mesures préliminaires

Des mesures préliminaires ont été effectuées en fonction du temps d'injection et mesurées pour les conditions d'injection $t_{inj} = 5 \text{ ms}$, $t_{gaz} = 10 \text{ ms}$, $f_{liq} = f_{gaz} = 1 \text{ Hz}$. Celles-ci, comprises entre $5,0 \cdot 10^{-5}$ et $1,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol.min}^{-1}$ (équivalentes pour 5 min d'injection à quelques 10^{-4} moles d'eau) montrent, sans prendre de précaution, une faible reproductibilité de la mesure. En effet, l'état initial du système avant la mesure conditionne fortement le résultat de la mesure. Un

protocole d'initialisation du réacteur-injecteur a donc été défini. Ce protocole se déroule en 3 étapes :

(1) Séchage du système : pour limiter la contamination en eau condensée sur les parois, le réacteur-injecteur est dans un premier temps séché. Cette étape consiste en un cycle de pompage sous vide primaire du réacteur-injecteur suivie de son remplissage jusqu'à la pression atmosphérique en argon sec. Ce cycle est répété trois fois afin d'éliminer toute trace d'eau.

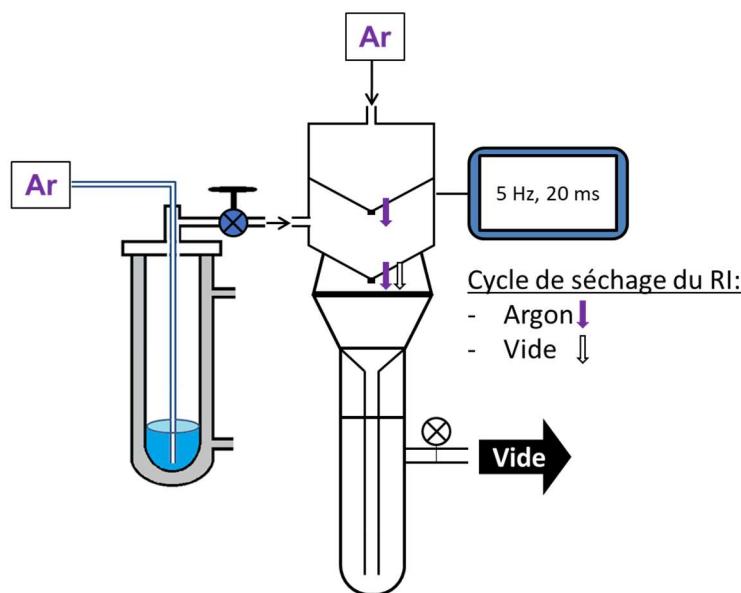


Figure 29: schéma du séchage du système RI

(2) Connection de la solution de THF anhydre : en parallèle, une solution de THF anhydre provenant d'un système de purification de solvant de type MS Braun est prélevée dans un tube de Schlenk adapté. La quantité initiale d'eau dans cette solution est mesurée par titration Karl Fischer (KF_{init}). Un volume de 20 mL de THF est transféré sous flux d'Argon à l'aide d'une seringue du tube de Schlenk à solvant à un tube de Schlenk (préalablement séché et mis sous vide). Ce tube de Schlenk

est ensuite échangé avec celui connecté à l'adaptateur-bulleur sous flux d'argon (figure 30).

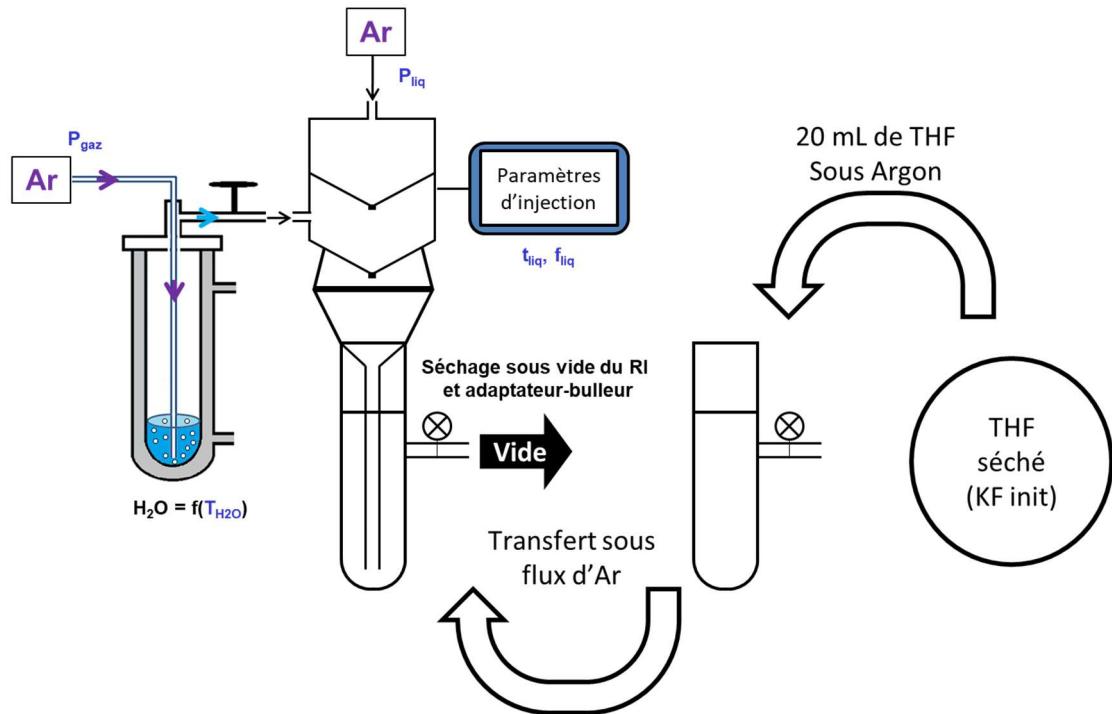


Figure 30 : Schéma de la mise en place d'une solution de THF sur le système RI sous flux d'Argon

(3) Quantification de l'eau : celle-ci est réalisée pour différentes conditions de température, T_{H_2O} , de pression, P_{gaz} , et d'injection, t_{gaz} et f_{gaz} , l'injection liquide étant fixée à $P_{liq} = P_{gaz} + 0,5$ bar, $t_{liq} = 5$ ms et $f_{liq} = f_{gaz}$. Il est à noter que les trois premiers pulses permettent de mettre le système en surpression afin de s'assurer qu'aucune entrée d'air n'a lieu lors de la mise à la pression atmosphérique en connectant le système au bulleur.

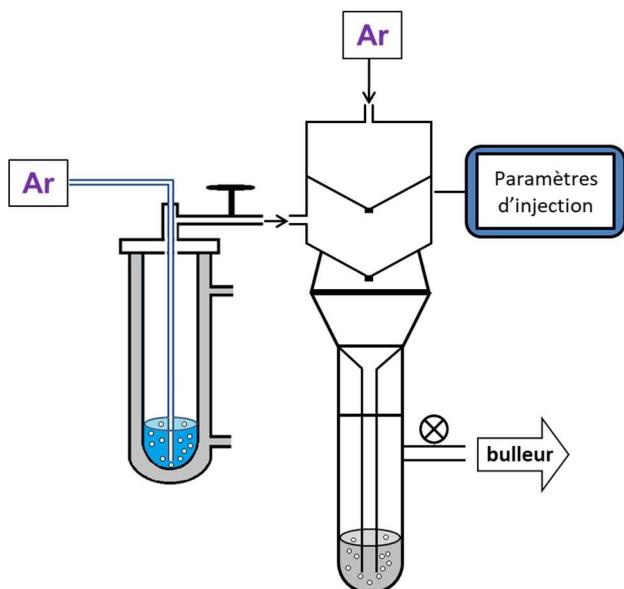


Figure 31 : Schéma de la mesure d'eau au cours de l'injection

La titration coulométrique nécessite de rester dans une gamme de concentration en eau adaptée de façon à ce que la mesure ne prenne pas trop de temps et que son incertitude reste raisonnable.^{149–151} Pour cela, on injecte, pour commencer, une quantité faible de solution (typiquement 25 µL) afin d'obtenir une idée de la concentration. Ensuite, on ajuste la quantité de THF titrée en fonction de la concentration obtenue afin d'obtenir une mesure précise.¹⁵¹

Pour une mesure fiable, la quantité d'eau injectée dans l'appareil doit être comprise entre 50 µg et 100 µg d'eau.¹⁵¹ Les limites de détection de l'appareil sont entre 10 µg et 200 mg d'eau. La première mesure avec 25 µL de solution permet de ne pas saturer l'appareil de mesure. Avec cette mesure, nous déterminons une concentration d'eau approximative de la solution et nous pouvons ajuster le volume de solution à injecter pour se trouver entre 50 et 100 µg d'eau injectée. Les quantités de solutions à injecter en fonction de la concentration attendue sont présentées en figure 32¹⁵¹. Par exemple, pour une concentration d'eau de 100 ppm approximé, il faut insérer dans la titration coulométrique une quantité de solution de 1 g (soit 100 µg d'eau attendu) pour obtenir un résultat précis (figure 32).

Le volume final de THF est mesuré après les mesures par coulométrie. Avec les quantités injectées connues, une quantité finale (en fin d'expérience) de THF est calculée. Ce volume final (nommée V_{sol} dans les équations de la partie Détermination du débit d'eau) est inférieur aux 20 mL initiaux car une partie du THF s'évapore au cours de l'injection.

Concentration en eau de l'échantillon	Masse de solution	H_2O à déterminer
100000 ppm	50 mg	5000 µg
10000 ppm	10 mg... 100g	100 µg... 1000 µg
1000 ppm	100 mg... 1g	100 µg... 1000 µg
100 ppm	1 g	100 µg
10 ppm	5 g	50 µg

Figure 32 : Tableau indiquant les quantités de solution à injecter dans le coulomètre en fonction de la concentration attendue en eau pour une mesure précise ¹⁵¹

II. Débit d'eau dans les conditions standards d'utilisation du réacteur-injecteur

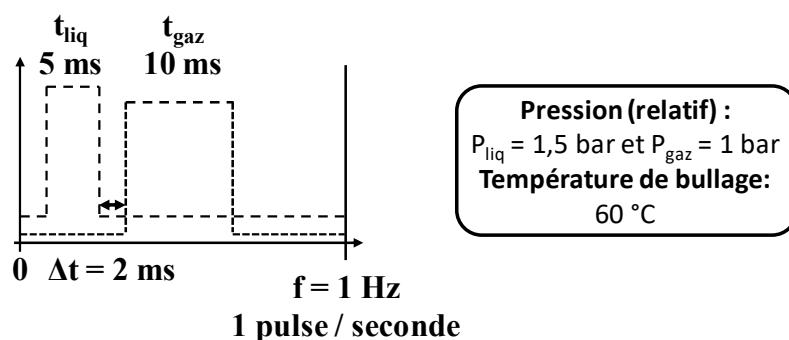


Figure 33 : Schéma des paramètres de référence pour l'étude.

1) Évaluation de l'erreur

Pour évaluer ce protocole expérimental, un volume de solution anhydre de THF est injecté dans le réacteur-injecteur, la ligne de gaz ne passant pas par le bulleur à eau. La concentration en eau évolue de $KF_{init} = 6 \text{ ppm}$ à $KF = 12 \text{ ppm}$

après 5 min d'injection. Ces valeurs correspondent à une quantité d'eau après passage dans le réacteur-injecteur de $6 \cdot 10^{-6}$ mole soit un débit de $1.2 \cdot 10^{-6}$ mol/min. En comparaison avec les 10^{-4} mole ou 10^{-5} mol/min, cette quantité est négligeable montrant que la procédure détaillée précédemment limite les artefacts de mesure. On estime ainsi une précision de mesure minimale dans les valeurs de débit à $0,12 \cdot 10^{-5}$ mol/min (ou $2 \cdot 10^{-7}$ mol/pulse).

2) Débit d'eau dans la condition de référence

La condition de référence, c'est-à-dire celle utilisée dans le chapitre précédent pour obtenir un aérosol de nanoparticules est définie comme :

- Paramètres d'injection : $t_{\text{liq}} = 5$ ms, $t_{\text{gaz}} = 10$ ms, $f_{\text{liq}} = f_{\text{gaz}} = 1$ Hz et $\Delta t = 2$ ms (voir figure 33)
- Pressions $P_{\text{liq}} = 1,5$ bars et $P_{\text{gas}} = 1,0$ bar, la pression en aval étant fixée à la pression atmosphérique
- Température $T_{\text{H}_2\text{O}} = 60^\circ\text{C}$.

Des mesures statistiques ont été effectuées dans ces conditions, pour des temps d'injection compris entre 1 et 50 minutes. Ces mesures sont représentées sur la figure 34, les points bleus représentant les moyennes pour chaque temps d'injection. Nous observons que la quantité d'eau injectée en sortie de RI augmente de façon linéaire avec le temps d'injection. Ceci nous permet de définir un débit d'eau dans la condition standard égal à $4,3 \cdot 10^{-5} \pm 1,9 \cdot 10^{-5}$ mol.min⁻¹ soit l'injection à chaque pulse de $7,2 \cdot 10^{-7} \pm 3,2 \cdot 10^{-7}$ mol d'eau.

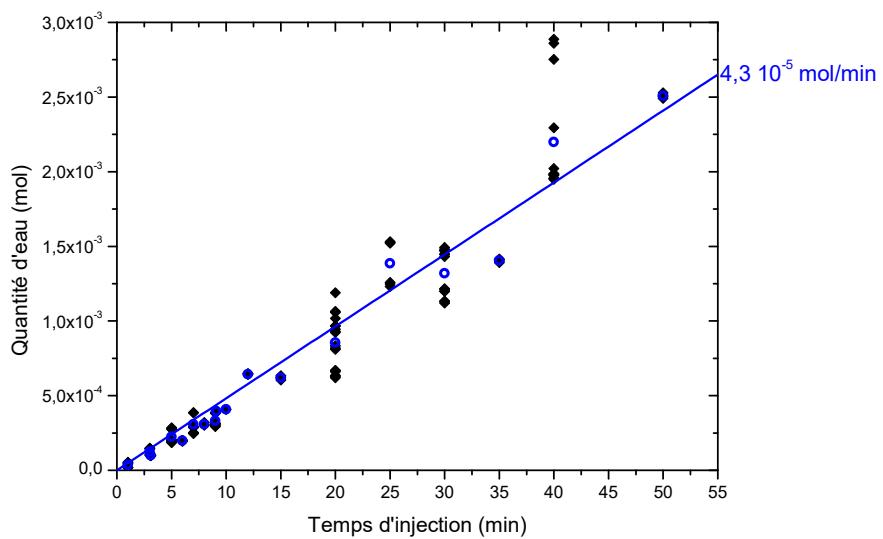


Figure 34 : Quantité d'eau mesurée en fonction du temps d'injection avec les paramètres de référence

L'objectif du RI est de venir réaliser l'hydrolyse d'un précurseur chimique pour la synthèse de nanoparticules. Dans cette synthèse le rapport eau/précurseur est important pour le contrôle de la réaction. Par voie liquide, il est nécessaire d'ajouter 2 équivalents d'eau par rapport au précurseur pour obtenir une synthèse totale rapidement. Sur la base des résultats obtenus lorsque la synthèse est réalisée en solution, en injectant 0,5 mmol de $[\text{Zn}(\text{Cy})_2]$, on obtiendrait 3.10^{20} nanoparticules de 6 nm de ZnO.

III. Influence des paramètres du RI

L'augmentation de la quantité d'eau permet d'envisager la production et l'injection d'un nombre supérieur de nanoparticules. Nous avons donc étudié l'effet des différents paramètres tels que la température de l'eau ($T_{\text{H}_2\text{O}}$), la fréquence d'injection (f_{liq} et f_{gaz}), le temps d'ouverture de l'injecteur gaz (t_{gaz}) et la pression d'injection (P_{gaz} et P_{liq}).

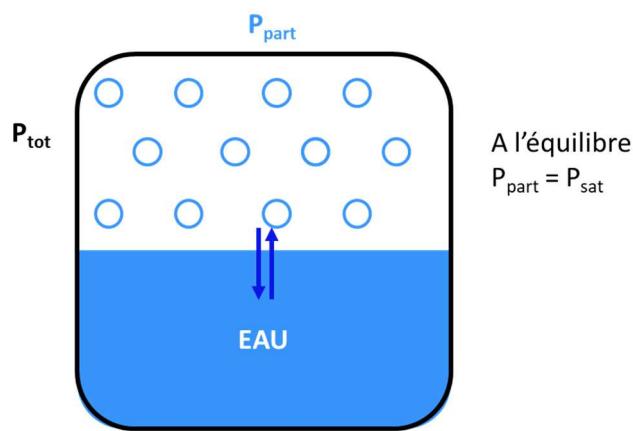
1) Effet de la température ($T_{\text{H}_2\text{O}}$)

La première idée pour augmenter la quantité d'eau a été d'augmenter la température du tube de Schlenk dans lequel l'argon bulle. Cette pièce est

constituée d'une double paroi alimentée par un cryostat permettant un contrôle en température de l'eau.

En effet, la quantité d'eau transportée sous forme vapeur jusqu'à la chambre de mélange est directement reliée à la pression de vapeur saturante, c'est-à-dire à la température *via* l'équation de Clausius-Clapeyron. Prenons le cas d'une enceinte fermée, contrôlée en pression et en température, remplie d'un volume d'eau. figure 35 La figure permet de définir trois valeurs de pression :

- P_{tot} : la pression totale dans l'enceinte
- P_{part} : la pression partielle de vapeur d'eau dans le réacteur
- P_{sat} : la pression de vapeur saturante de l'eau (dépendant de la température du réservoir)



P_{part} : pression partielle de l'eau
 P_{tot} : Pression totale
 P_{sat} : Pression de vapeur saturante de l'eau

Figure 35 : schéma du modèle théorique d'un réservoir à l'équilibre entre gaz et liquide

Dans cette situation où le système est fermé, il y a équilibre entre la phase liquide et la phase gaz. La pression partielle de vapeur d'eau est donc égale à la pression de vapeur saturante donnée par l'équation de Clausius Clapeyron :

$$P = p_0 \exp \left[\frac{L}{R/M} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \right]$$

avec p_0 la pression atmosphérique et T_0 la température ambiante. L et R sont, respectivement, la chaleur latente de vaporisation à 20°C et la constante universelle des gaz parfaits, M_{eau} étant la masse molaire de l'eau.

En considérant l'équation de Clausius Clapeyron, la pression de vapeur saturante augmente avec la température : par exemple, elle augmente de 0,042 à 0,2 bar, en augmentant la température de 30 à 60 °C. Le débit devrait donc augmenter.

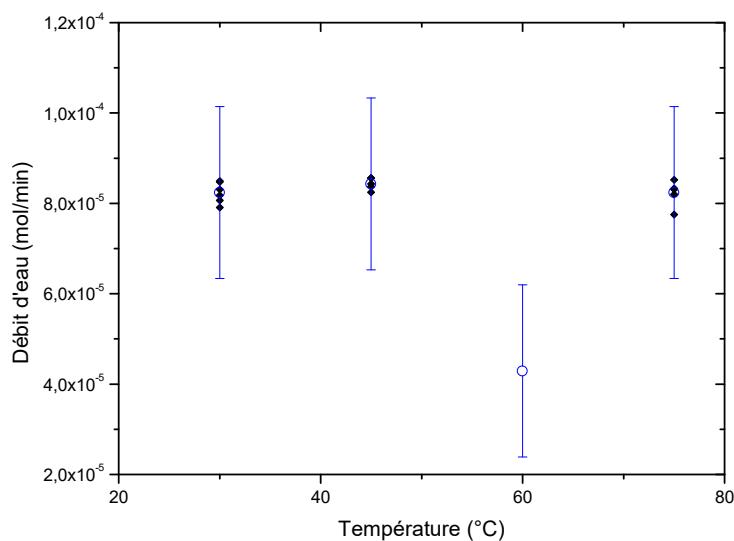


Figure 36 : Débit d'eau par le réacteur-injecteur en fonction de la température de l'eau de bullage

La figure 36 reporte l'évolution du débit d'eau mesuré sur la gamme 30-75°C. Les résultats montrent que celui-ci n'évolue pas. Ceci signifie que la consigne en température n'est pas homogène sur toute la ligne et que l'eau condense dans le système avant l'arrivée dans le RI. Ce résultat n'est pas surprenant puisque, dans nos conditions expérimentales, la température est uniquement contrôlée dans la zone de bullage, le tuyau reliant le bulleur, le réacteur-injecteur ainsi que l'intérieur du dispositif avant l'injecteur n'étant pas thermostatés. La température de l'eau à l'arrivée du RI serait donc quasiment toujours la même quelle que soit la température de l'eau dans le bulleur.

Ce processus de condensation se produirait dès la sortie du bulleur. En effet, les mesures de débit sont du même ordre de grandeur en modifiant la longueur du tube de 25 à 100 cm (figure 37).

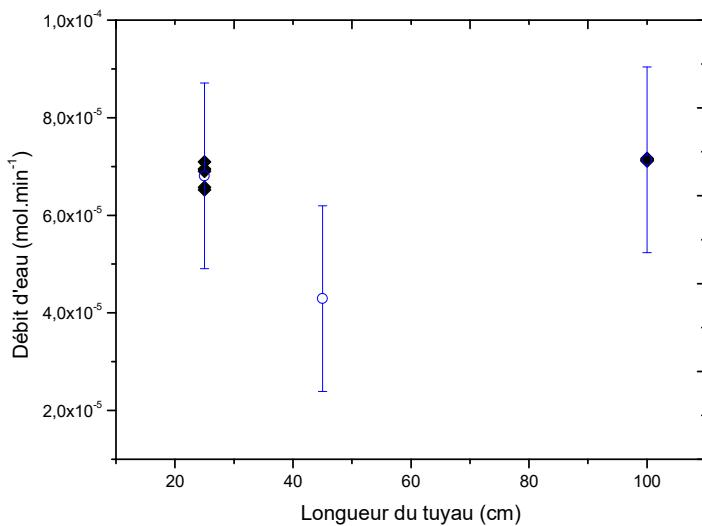


Figure 37 : Débit d'eau en fonction de la longueur du tuyau reliant le bulleur et le RI

Ainsi, dans notre dispositif, il n'est pas possible de modifier le débit d'eau en modulant la température du bain.

2) Effet des paramètres de l'injecteur

Nous avons vu dans le précédent chapitre, que les paramètres d'injection permettaient de contrôler les débits de gaz et de liquide. En particulier, l'injecteur gaz contrôle l'évacuation du réacteur-injecteur. Nous avons voulu voir si celui-ci modifiait la quantité d'eau.

Dans un premier temps, nous avons modifié la fréquence des deux injecteurs entre 0,5 et 5 Hz. La variation du débit en fonction de la fréquence d'injection est présentée sur la figure 38. De façon évidente, le débit évolue proportionnellement avec la fréquence. Néanmoins, elle n'affecte pas la quantité d'eau par pulse. La fréquence ne permet donc pas d'augmenter la quantité de nanoparticules synthétisées.

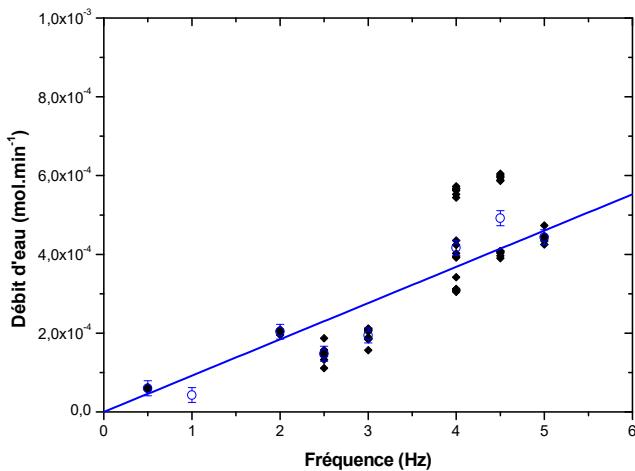


Figure 38: Débit d'eau en fonction de la fréquence des 2 injecteurs

Dans un second temps, nous avons fait varier le temps d'ouverture de l'injecteur gaz, t_{gaz} . La figure 39 montre que le débit d'eau augmente de façon linéaire avec l'ouverture de l'injecteur entre $t_{\text{gaz}} = 1,5$ et 75 ms de façon cohérente avec les données du constructeur (chapitre 1). Le débit augmente de 10^{-5} mol. min^{-1} (équivalent à $1,7 \cdot 10^{-7}$ mol d'eau par pulse) pour $t_{\text{gaz}} = 1,5$ ms à 10^{-3} mol. min^{-1} (équivalent à $1,7 \cdot 10^{-5}$ mol d'eau par pulse) pour $t_{\text{gaz}} = 70$ ms. Ceci suggère qu'une augmentation d'un facteur 50 du temps d'ouverture augmenterait d'un facteur 100 la quantité de nanoparticules de ZnO synthétisées.

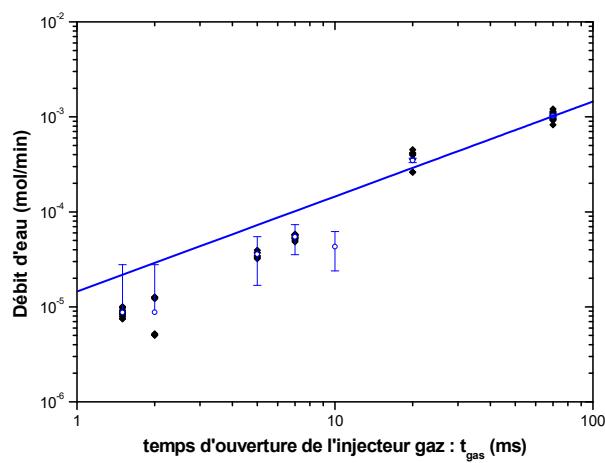


Figure 39 : Débit d'eau en fonction de l'ouverture de l'injecteur gaz t_{gaz}

Néanmoins, cette augmentation du nombre de nanoparticules avec l'augmentation du temps d'ouverture n'est valable que dans l'hypothèse où toute la vapeur d'eau qui sort du réacteur-injecteur est utilisée pour la synthèse des nanoparticules. En effet, l'ouverture de l'injecteur gaz contrôle également l'éjection des produits de la chambre de réaction. Dans la suite, nous verrons si la gamme de débits d'eau accessibles par t_{gaz} permet un contrôle direct sur la synthèse chimique.

3) Effet des pressions de travail

Dans l'utilisation du dispositif commercial, la ligne de liquide et la ligne de gaz sont pressurisées, respectivement, à une pression P_{liq} et P_{gaz} , de telle façon que $\Delta P = P_{liq} - P_{gaz} > 0$. Nous avons fait varier P_{gaz} en conservant un différentiel $\Delta P = 0,5$ bar recommandé par le constructeur. La figure 40 présente l'évolution du débit d'eau en fonction de P_{gaz} sur la gamme 0,1 et 5 bars (en valeur relative). Nous constatons que pour $P_{gaz} > 0,7$ bar relatif, le débit d'eau augmente de façon linéaire avec la pression. En effet, l'augmentation de la pression augmente le débit d'argon dans le bulleur et donc la quantité d'eau transportée à travers le réacteur-injecteur.

D'autre part, cette pente augmente avec le temps d'ouverture. Par exemple, en passant de $t_{gaz} = 10$ ms à 50 ms (points creux sur le diagramme cf. figure 40), le débit augmente d'un facteur 5.

Néanmoins, dans les conditions où $P_{gaz} < 0,7$ bar relatif, la courbe évolue de façon plus brutale diminuant fortement le débit d'eau lorsque la pression P_{gaz} tend vers la pression atmosphérique. Ceci peut s'expliquer par l'évolution du différentiel de pression entre le réacteur-injecteur et la chambre en aval (dans ce cas-ci, à la pression atmosphérique). Ainsi, comme pour le fonctionnement du DLI (reportée dans le chapitre précédent), lorsque la pression P_{gaz} tend vers la pression en aval, l'injection de gaz et donc de vapeur d'eau chute fortement. Ceci suggère que la condition de pression en aval pourrait fortement affecter

l'injection d'eau et donc la quantité de ZnO générée et injectée dans le procédé en aval. Par exemple, dans des conditions où la sortie du réacteur-injecteur est sous vide, nous pouvons supposer que le débit d'eau sera plus important.

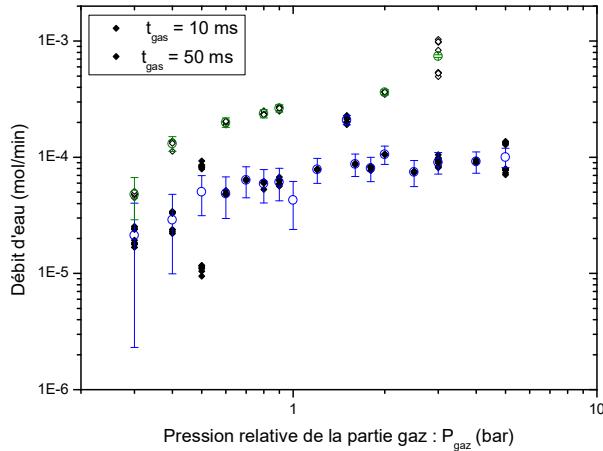


Figure 40 : Débit d'eau en fonction de la pression de la partie gaz de l'injecteur (P_{gaz})

Pour confirmer cette hypothèse, des expériences complémentaires ont été réalisées en connectant le réacteur-injecteur à une enceinte à vide. Ici, l'expérience consiste à mesurer un débit de gaz en fonction de la pression de la ligne de gaz et de la pression en aval de 0,8 à 0,2 bars relatifs. Les résultats sont présentés sur la figure 41. On peut voir que, comme à la pression atmosphérique, pour une pression en aval de quelques 0,8 bar relatifs, l'évolution du débit de gaz en fonction de la pression P_{gaz} présente la même tendance, à savoir une évolution brutale lorsque $P_{gaz} < 0,7$ bars relatifs augmente puis une évolution linéaire à l'inverse des conditions à la pression en aval plus faible (à 0,5 ou 0,2 bar relatifs) où le débit de gaz devient uniquement proportionnel à P_{gaz} .

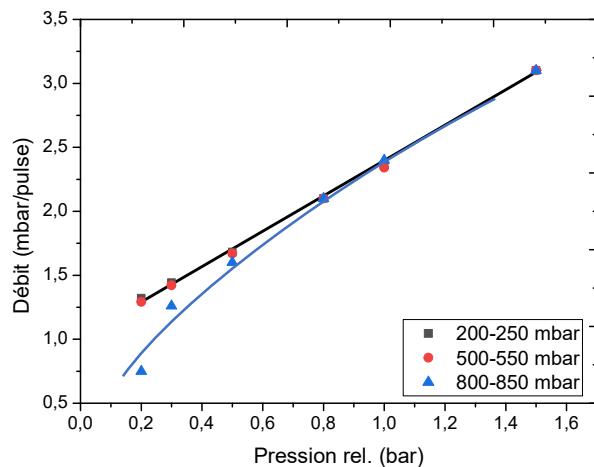


Figure 41 : Mesure du débit en gaz en sortie de RI en fonction de la pression relative apportée au RI et pour différentes pressions en sortie : carrés noirs 200-250 mbar, cercle rouge 500-550 mbar, triangle bleu 800-850 mbar

IV. Conclusion

En conclusion, la synthèse de nanoparticules est contrôlée par la concentration de réactifs injectés dans le réacteur-injecteur. Dans ce chapitre nous avons caractérisé l'évolution du débit de vapeur d'eau en fonction de différents paramètres du réacteur-injecteur.

En particulier, la fréquence d'injection, f_{gaz} , et le temps d'ouverture, t_{gaz} , de l'injecteur gaz ainsi que le différentiel de pression entre l'amont et l'aval du réacteur-injecteur affectent très fortement le débit d'eau et donc, a priori, la quantité de nanoparticules de ZnO formées dans le réacteur-injecteur. Nous allons étudier cette hypothèse dans la suite du manuscrit

Chapitre 3 : Optimisation du réacteur-injecteur de nanoparticules

Dans ce chapitre, nous allons décrire plus en détail le fonctionnement du réacteur-injecteur pour la synthèse de nanoparticules de ZnO. Pour cela, nous allons comparer les résultats de la synthèse en voie liquide ou dans le mode réacteur-injecteur à partir de mesures de spectrométrie par résonance magnétique nucléaire, de microscopie électronique, de diffraction de rayons X, de mesures optiques (absorption IR et UV et photoluminescence).

D'autre part, les nanoparticules de ZnO possèdent des propriétés optiques singulières. En effet, le ZnO est un matériau semi-conducteur : il possède une bande d'absorption située autour de 365 nm associée à la bande interdite de 3,37 eV à température ambiante⁴⁹ et une émission liée à la recombinaison des paires électrons-trous (chapitre 0) située autour de 550 nm. Ainsi, ces propriétés optiques nous permettront de caractériser la synthèse de ZnO.

Le précurseur organométallique étant très sensible à l'humidité, ces mesures nécessitent une manipulation contrôlée. En effet, il est reconnu que les organozincs sont pyrophoriques et extrêmement sensibles à l'humidité s'enflammant au contact de l'air.¹¹⁵ Pour cela, il a été nécessaire de mettre au point un montage expérimental spécifique pour collecter les échantillons.

Dans un premier temps, nous allons décrire les dispositifs expérimentaux ainsi que les méthodes de caractérisation utilisées afin d'analyser et de comparer la synthèse chimique réalisée avec le RI à celle effectuée en solution. Puis nous allons utiliser ses méthodes de caractérisation pour déterminer les conditions permettant une formation totale des NP de ZnO. Dans un second temps, nous discuterons des résultats obtenus en fonction des différents paramètres contrôlables du RI.

I. Synthèse en voie liquide

La synthèse des nanoparticules de ZnO est réalisée par l'hydrolyse du précurseur de zinc, le dicyclohexyl de Zinc, $[Zn(Cy)_2]$, en présence d'un agent stabilisant, la dodécyamine (DDA). Cette synthèse est obtenue dans un milieu liquide, le plus souvent dans du THF, par ajout de 2 équivalents molaires d'eau par rapport au précurseur.

En pratique, la solution est agitée pendant 12 h après ajout d'une solution contenant 2 équivalents molaires d'eau. Ce protocole est vérifié par différentes méthodes dont nous allons passer en revue les principaux résultats.

Pour étudier cette synthèse, nous allons coupler les méthodes de caractérisation pour s'assurer que la synthèse est réalisée dans le réacteur-injecteur. Les morphologies des nanoparticules sont observées par microscopie électronique. Toutefois, il est important de noter que ces observations les grilles réalisées étant exposées à l'air ambiant avant leur observation au microscope électronique, ceci n'est pas un gage que la synthèse a bien eu lieu dans la chambre de réaction du RI. Ces informations sont obtenues à l'aide des analyses RMN, UV. En effet, si des nanoparticules de ZnO ont bien été formées, ZnO, semi-conducteur à grand gap direct (3,37 eV à température ambiante), doit présenter une bande d'absorption dans l'UV dont l'intensité dépend, toutes choses égales par ailleurs, de la concentration en nanoparticules.⁴⁹ Ces deux analyses ont donc été réalisées systématiquement avant d'observer le produit de la réaction au microscope électronique à transmission. Nous allons détailler ici ces méthodes de caractérisation par la synthèse en voie liquide avant de les utiliser pour étudier la synthèse avec le RI.

1) Analyse RMN 1H : Analyse qualitative de la présence de précurseur

La RMN est une méthode qui expose des noyaux atomiques disposant d'un spin nucléaire à un rayonnement électromagnétique. Ces noyaux vont interagir avec le champ magnétique et par un phénomène de résonance émettre un signal

à une fréquence précise correspondant à leur environnement chimique. Ces fréquences sont exprimées par un déplacement chimique en ppm par rapport à une référence.

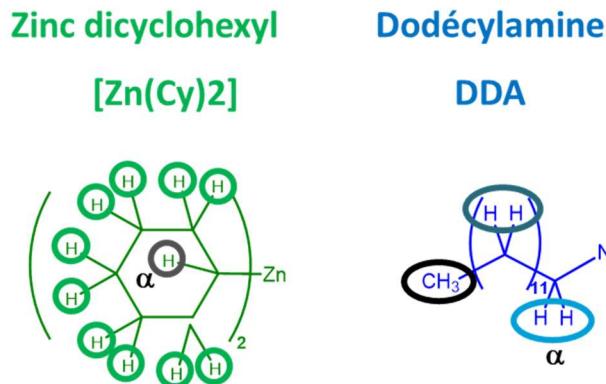


Figure 42 : Schéma des molécules utilisées dans la synthèse de nanoparticules de ZnO. Les cercles représentent les différents groupements observables en RMN ^1H

Dans ce travail, nous avons utilisé la RMN des protons ^1H pour la détection qualitative du précurseur de zinc et la DDA identifiés sur la figure 42.

La figure 43 représente le spectre RMN en proton ^1H du mélange de $[\text{Zn}(\text{Cy})_2]$ et de DDA (0,1 équivalent molaire par rapport au précurseur de zinc) dilué dans une solution de toluène deutéré (toluène-d8). Ce spectre met en évidence la réponse des atomes d'hydrogène (représentée par des cercles ou des ovales sur la figure 42) des différentes molécules chimiques utilisées.

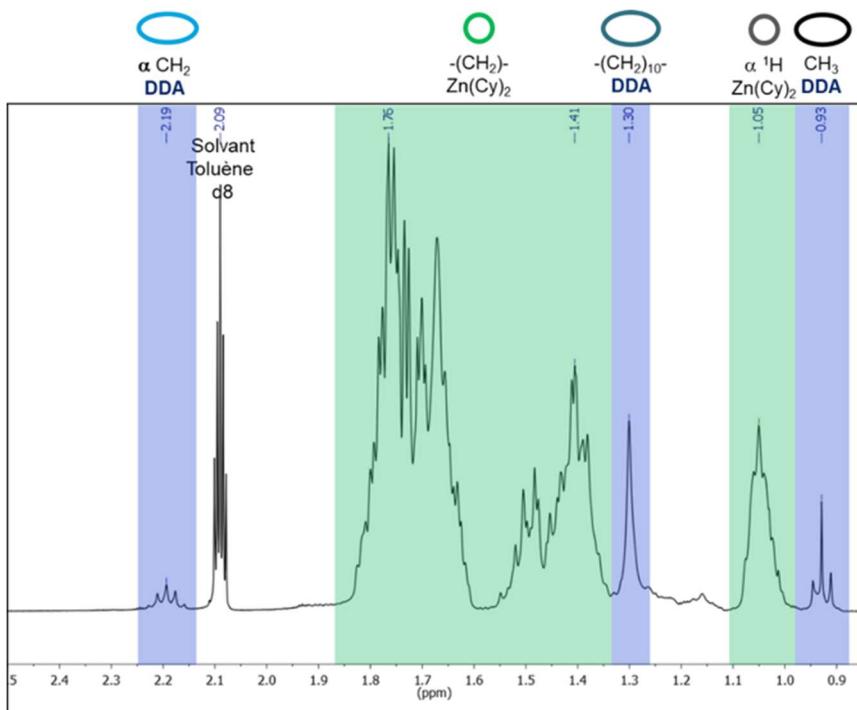


Figure 43: Spectre RMN ^1H du précurseur de zinc (en vert avec des cercles) et de la DDA (en bleu avec des ovales) en solution

2 zones caractérisent :

- En vert, le précurseur organométallique, à savoir, à 1,08 ppm, le pic attribué aux atomes d'hydrogène en position α par rapport à l'atome de zinc (représenté par le cercle gris sur la figure 42) et entre 1,4 et 1,9 ppm aux atomes d'hydrogène du groupement cyclohexyl (cercle vert sur les schémas des figure 42) qui présentent une signature RMN commune.
- En bleu, l'amine, à savoir, à 0,96 et 1,32 ppm, les pics attribués, respectivement, aux atomes d'hydrogène dans des groupements CH_3 (cercle noir) et CH_2 (ovale bleu) de la chaîne alkyl. Pour le CH_2 en α de la fonction amine, son pic se trouve à 2,23 ppm pour nos études. Dans la bibliographie, ce pic se situe à 2,55 ppm pour de la DDA libre.¹⁴⁸ Cette différence de déplacement chimique indique la formation d'un adduit due à une coordination de la DDA sur le précurseur : $[\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2(\text{DDA})]$.

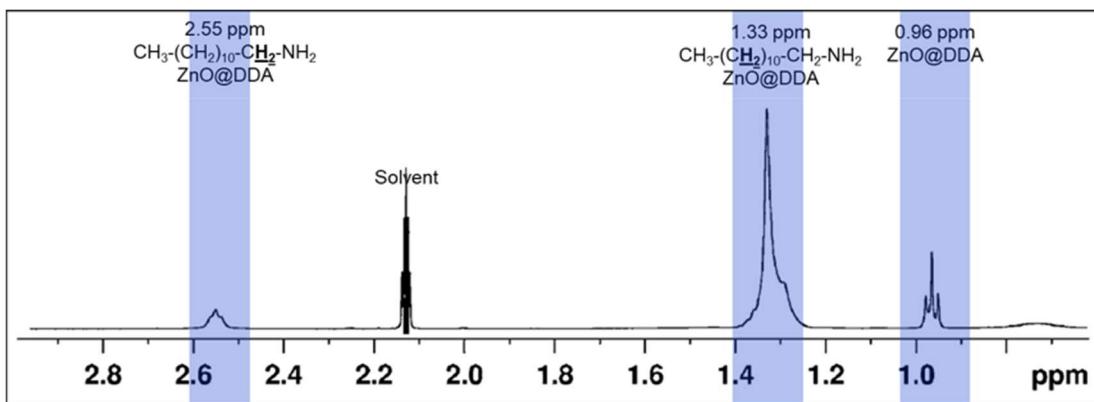


Figure 44 : Spectre RMN ^1H de nanoparticules de ZnO en présence de DDA¹⁴⁸

En comparaison, la figure 44 montre le spectre RMN de la solution après hydrolyse totale, séchage sous vide puis, en boite à gants c'est-à-dire à l'abri de l'air et de l'humidité, diluée dans une solution de toluène-d8.¹⁴⁸ Ce spectre montre la disparition totale des pics liés au précurseur organométallique, ne laissant apparaître que les pics correspondant au solvant et à la DDA (encadrés par des bandes bleues en figure 44). D'après des études antérieures, la présence du pic en α de la DDA montre que l'amine se coordine avec les nanoparticules¹⁴⁸, c'est-à-dire qu'elle est liée chimiquement par des interactions faibles et fortes avec les nano-objets. Ces interactions entre la DDA et les nanoparticules de ZnO permettent de stabiliser les nanoparticules et d'éviter leurs agrégations. Cette interaction a une signature en RMN ^1H et est observable par un déplacement de 2,23 à 2,55 ppm et un élargissement du pic en α comme visible en figure 44.¹⁴⁸

La RMN permet de déterminer les conditions de synthèse totale. Par exemple, dans différents solvants (pentane, toluène, THF) et pour différentes quantités de ligands (10, 2, 0.1 éq DDA), la synthèse de nanoparticules est totale. On observe également l'attachement des ligands sur les nanoparticules formées.

En revanche, dans des conditions moins optimisées, la synthèse partielle est mise en évidence par la présence d'une réponse RMN du précurseur organométallique ou d'intermédiaires de réactions donnant une information qualitative sur la synthèse chimique.

2) Microscopie électronique à transmission (MET): caractérisation de la morphologie

La microscopie électronique est utilisée pour caractériser la morphologie et la taille des nanoparticules. De nombreux solvants peuvent être utilisés pour la synthèse mais le THF est celui qui donne des résultats avec des tailles petites (< 10 nm en diamètre) et des morphologies contrôlées.

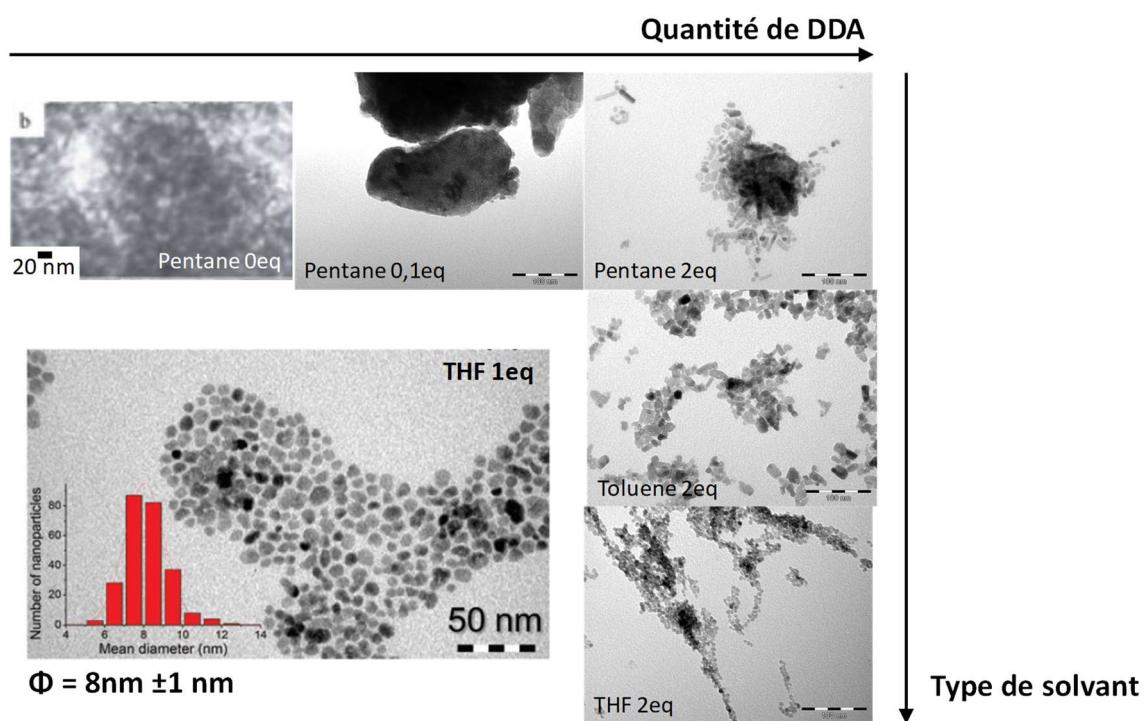


Figure 45 : Cliché MET de particules de ZnO synthétisées dans différents types de solvants (pentane, THF et toluène) et avec différents ratios de DDA dans du pentane. En bas à gauche, image MET de nanoparticules de ZnO avec 1 équivalent de DDA dans du THF¹⁴⁷

En solution, la synthèse peut être fortement affectée par la quantité et le choix des différents composés. Par exemple, la figure 45 présente des images typiques de nanoparticules de ZnO obtenues avec différents équivalents de DDA et différents solvants.

Dans la procédure classique, la synthèse se fait dans une solution de THF. Dans les travaux précédemment réalisés au LCC, la synthèse de nanoparticules de ZnO stabilisées avec 1 équivalent de DDA dans du THF a été étudiée. L'image en bas à gauche de la figure 45 présente un cliché TEM obtenu dans ces

conditions avec des diamètres de nanoparticules de $8 \text{ nm} \pm 1 \text{ nm}$.¹⁴⁷ La synthèse peut toutefois être réalisée dans différents solvants avec plus ou moins de facilité.¹⁰¹ Par exemple, la figure 45 montre une comparaison de nanoparticules synthétisées dans THF, toluène et pentane pour 2 éq de DDA. Des travaux antérieurs ont montré que les tailles des nanoparticules obtenues dans ces différents solvants diffèrent mais restent de nature isotrope.^{121,145}

Par ailleurs, la figure 45 montre que, dans une solution de pentane, la morphologie change fortement sans ou avec 0,1 et 2 équivalents de DDA.¹⁰¹ En effet, sans DDA, le cliché de microscopie électronique en transmission (MET) montre des agrégats de particules. Seule la présence de DDA permet d'obtenir des nanoparticules de ZnO sous une forme agrégée (0,1 éq DDA) ou dispersée (2 éq DDA). En effet, les ligands ont un rôle déterminant dans le contrôle de la morphologie des nanoparticules, la concentration optimale en synthèse en voie liquide étant de 1 équivalent molaire d'agent stabilisant par rapport au précurseur organométallique.

3) Caractéristiques optiques des nanoparticules

Dans les conditions de synthèse totale, la signature optique indiquant des nanoparticules de ZnO cristallisées peut être caractérisée (pour rappel, une bande d'absorption en dessous de 365 nm et une photoluminescence autour de 550 nm - figure 46).

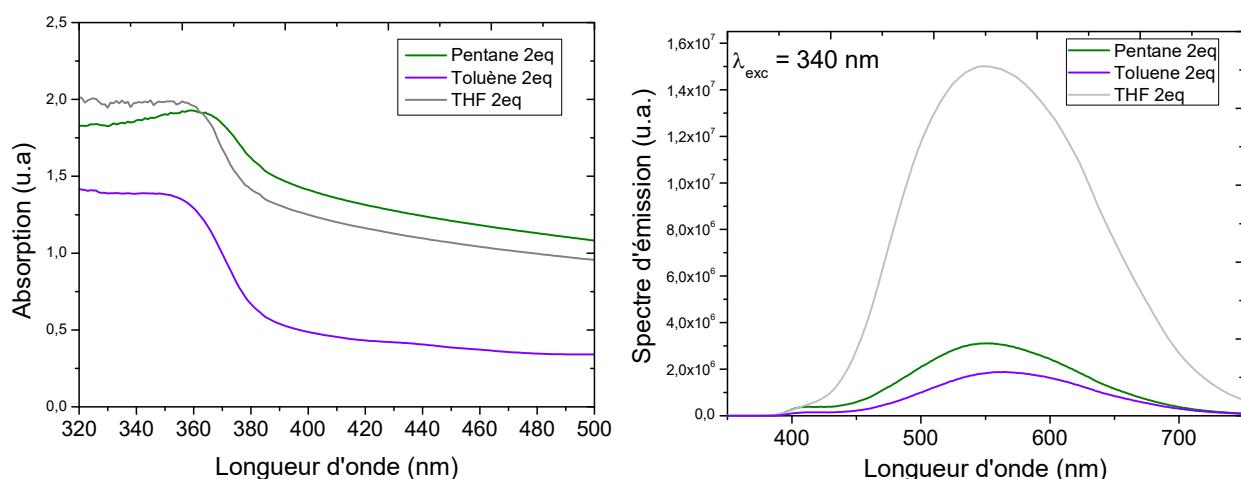


Figure 46 : Spectres d'absorption (à gauche) et d'émission (excité à 340 nm) (à droite) des solutions après synthèse dans du toluène pour les conditions (solvant/équivalent molaire DDA) : pentane/ 2 eq, toluène/ 2eq, THF/2eq

La figure 46 montre que les spectres d'absorption évoluent peu en fonction du solvant : en effet, comme le suggère les résultats de RMN, la synthèse est totale dans ces conditions. De même, les spectres d'émission obtenus pour une excitation à 340 nm de ces mêmes solutions (figure 46) présentent tous une bande d'émission autour de 550 nm. Ces données optiques permettent d'assurer la présence d'oxyde de zinc dans les produits. Ainsi, la mesure des propriétés optiques permet de caractériser les conditions optimales de formation de nanoparticules de ZnO.

Ainsi, la synthèse peut être étudiée par différentes méthodes de caractérisation dont nous avons reporté les principales valeurs. Celles-ci nous permettront d'analyser la synthèse dans le réacteur-injecteur.

II. Synthèse en mode réacteur-injecteur

1) Bilan de matière

Nous avons vu dans le chapitre précédent que l'hydrolyse de $\text{Zn}(\text{Cy})_2$ était adaptée au mode réacteur-injecteur. Les paramètres utilisés sont résumés dans le Tableau 1.

Tableau 1 : Tableau des paramètres de la solution réalisés pour l'injection dans les conditions de référence

Pentane [C] _{Zn}	DDA	Temp H_2O	Injection Gaz	Injection Liquide	$p_{\text{réacteur}}$
15 ml $m_{\text{ZnCy}_2} = 88 \text{ mg}$ $[C]_{\text{Zn}} = 0,025 \text{ mol.L}^{-1}$	10% (0,1 eq) $m_{\text{DDA}} = 7 \text{ mg}$	60 °C	1 bar 1 Hz	1,5 bar 1 Hz	PA 5 ms

De façon théorique en considérant que chaque mole de précurseur de zinc est utilisée pour former une mole d'oxyde, ce mode permet de synthétiser $5,6 \cdot 10^{16}$ nanoparticules de 6 nm de diamètre correspondant à une masse de ZnO de 31 mg.

En comparaison avec la synthèse en solution, ces résultats montrent que la synthèse se produit dans du pentane pour des concentrations en DDA plus faibles (0,1 éq). Par ailleurs, d'après le chapitre 3, cette synthèse se produit pour un débit d'eau de $4.3 \cdot 10^{-5} \pm 1.9 \cdot 10^{-5}$ mol/min (soit $7.2 \cdot 10^{-7}$ moles par pulse). En considérant un débit liquide de 0,36 mL/min et une concentration en précurseur de 0,025 mol/L, le débit en précurseur dans le réacteur-injecteur est estimé à $9.0 \cdot 10^{-6}$ mol/min soit $1.5 \cdot 10^{-7}$ mol/pulse. Ainsi dans le réacteur-injecteur, la réaction se produirait pour 5 équivalents molaire d'eau par rapport au précurseur, c'est-à-dire dans des conditions en excès d'eau comparées à la synthèse en solution.

2) Caractérisation de l'aérosol

a) Montage Expérimental

Le montage expérimental initialement utilisé est présenté sur la figure 47 : il est constitué de 2 pièces connectées à la sortie du réacteur-injecteur à savoir un cône-adaptateur en verre et un tube de Schlenk qui permet de récupérer les aérosols en sortie du réacteur-injecteur.

Après injection et séchage sous vide du solvant, les produits déposés sur les parois sont solubilisés en boite à gants dans du toluène avant analyses.

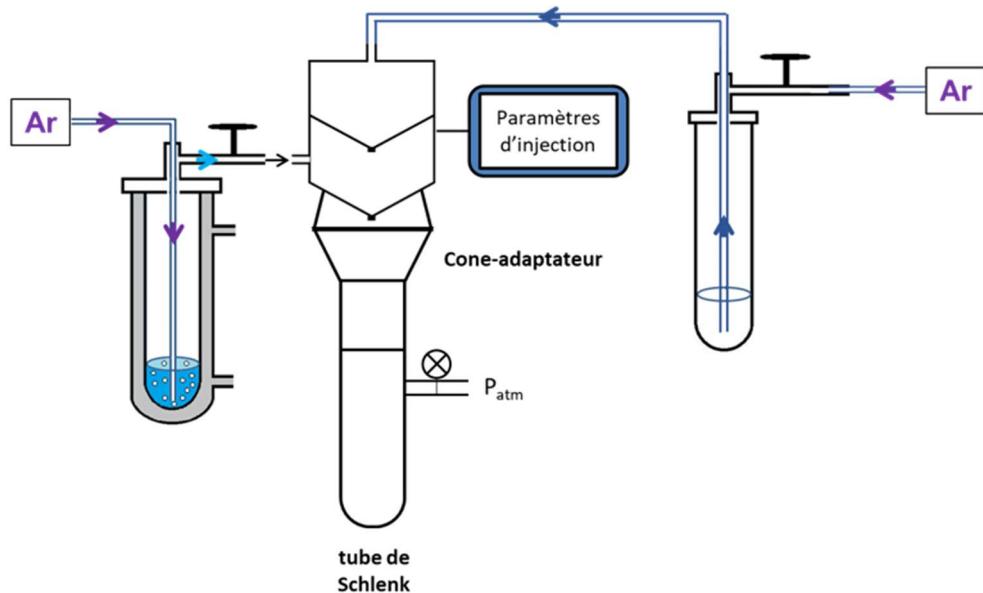


Figure 47 : Schéma du dispositif préliminaire

b) RMN ¹H

La première étape a consisté à étudier la consommation des réactifs. La figure 48 reporte le spectre RMN ¹H de l'aérosol en sortie de réacteur-injecteur. De façon similaire à la synthèse en solution, il présente les pics caractéristiques de la DDA (figure 44), ceux correspondants au précurseur de zinc ou à des intermédiaires réactionnels ayant complètement disparu. Ce résultat suggère qu'avec le protocole décrit dans le tableau 1, la totalité du précurseur est consommée.

Par ailleurs, il est à noter que le pic de la DDA à 2,55 ppm est plus large que dans le cas de la DDA seul (figure 43) suggérant que l'amine interagit avec des nanoparticules.¹⁴⁸

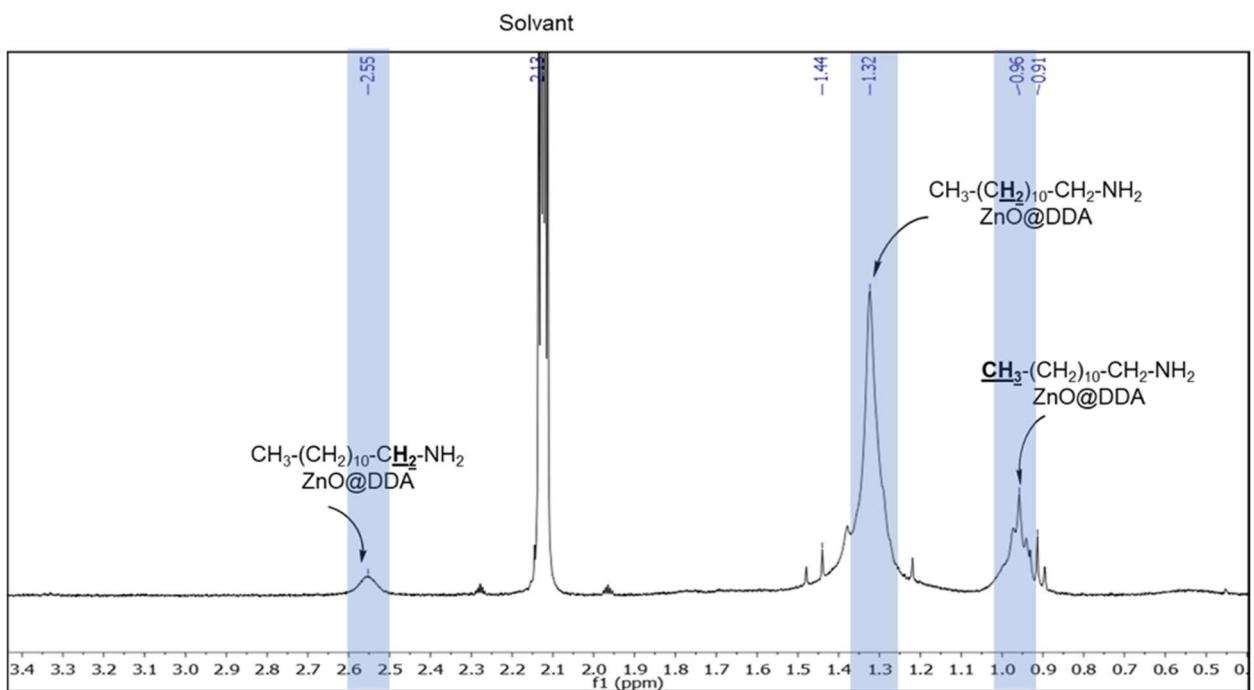


Figure 48 : Spectre RMN ^1H de la solution injecté avec les conditions de référence

c) TEM et HRTEM

Des clichés TEM sont réalisés sur des grilles exposées à l'aérosol puis collectées. Ceux-ci, reportés sur la figure 49, montrent que l'aérosol est bien formé de nanoparticules. Celles-ci sont isotropes et une analyse par le logiciel ImageJ¹⁵² donne une diamètre moyen des nanoparticules synthétisées de l'ordre de 9 nm.

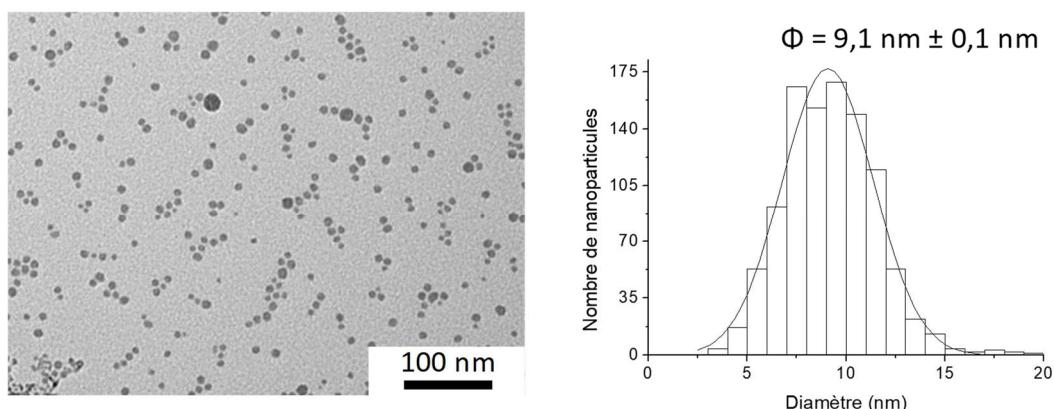


Figure 49 : Image en MET de la synthèse complète de ZnO NP dans le RI et son histogramme de diamètre

Ce diamètre, un peu supérieur aux dimensions des nanoparticules formées en solution (6 nm), suggère que la procédure de collecte des nanoparticules n'est

pas totalement maîtrisée. En effet, le protocole consistant à sécher puis solubiliser les nanoparticules dans du solvant peut modifier la morphologie et/ou l'agglomération/agrégation des nanoparticules. D'autre part, l'aérosol étant très volatile, la quantité de nanoparticules collectées peut être très faible dans certaines conditions. Enfin, ce protocole peut introduire des contaminants potentiels (graisse à vide).

Un autre protocole expérimental a donc été testé. Celui-ci, schématisé sur la figure 50, est conçu pour récupérer directement l'aérosol. Il consiste en une seule pièce en verre à fond plat possédant deux robinets utiles pour réaliser les cycles de purge du réacteur-injecteur et connectée directement à la sortie du réacteur-injecteur. Des grilles de microscopes sont déposées sur le fond plat et ainsi, l'aérosol peut être collecté sous flux d'argon sans risque de contact avec l'air ou sans contamination avant l'étape de solubilisation dans du toluène.

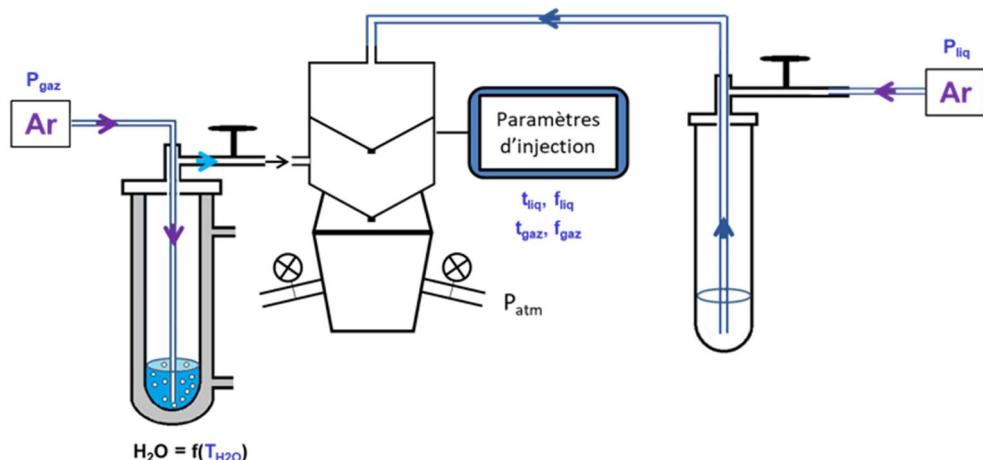


Figure 50: Schéma du dispositif pour injection "direct"

La figure 51a présente un cliché MET d'une de ces grilles. En effet, les nanoparticules collectées dans cette condition sont de taille plus faible (de l'ordre de 4 nm) suggérant que les nanoparticules continuent de croître dans le premier protocole, par un réarrangement des nanoparticules lors de leur mise en solution. Néanmoins, la taille est cette fois-ci inférieure à celles des nanoparticules produites en solution. Il ne faudra donc pas se focaliser sur la valeur du diamètre moyen mais sur la distribution en taille.

En effet, dans les 2 protocoles mis en œuvre, ni les données RMN ni la DRX, ni les propriétés optiques ne sont modifiées.

En complément, des clichés en haute résolution (HRTEM) permettent d'observer le réseau cristallin des nanoparticules (figure 51b), en particulier à partir de l'étude par transformée de Fourier, nous indiquent des distances entre les plans atomiques. Ces distances expérimentales de la particule étudiée correspondent aux distances interatomiques du ZnO cristallin.

Le tableau de la figure 51 reporte ces distances interatomiques comparées aux distances interatomiques des structures cristallines théoriques (tableau du ZnO hexagonal de type wurzite). De même qu'en solution, les nanoparticules formées dans le réacteur-injecteur sont cristallines de type wurtzite à maille hexagonale.

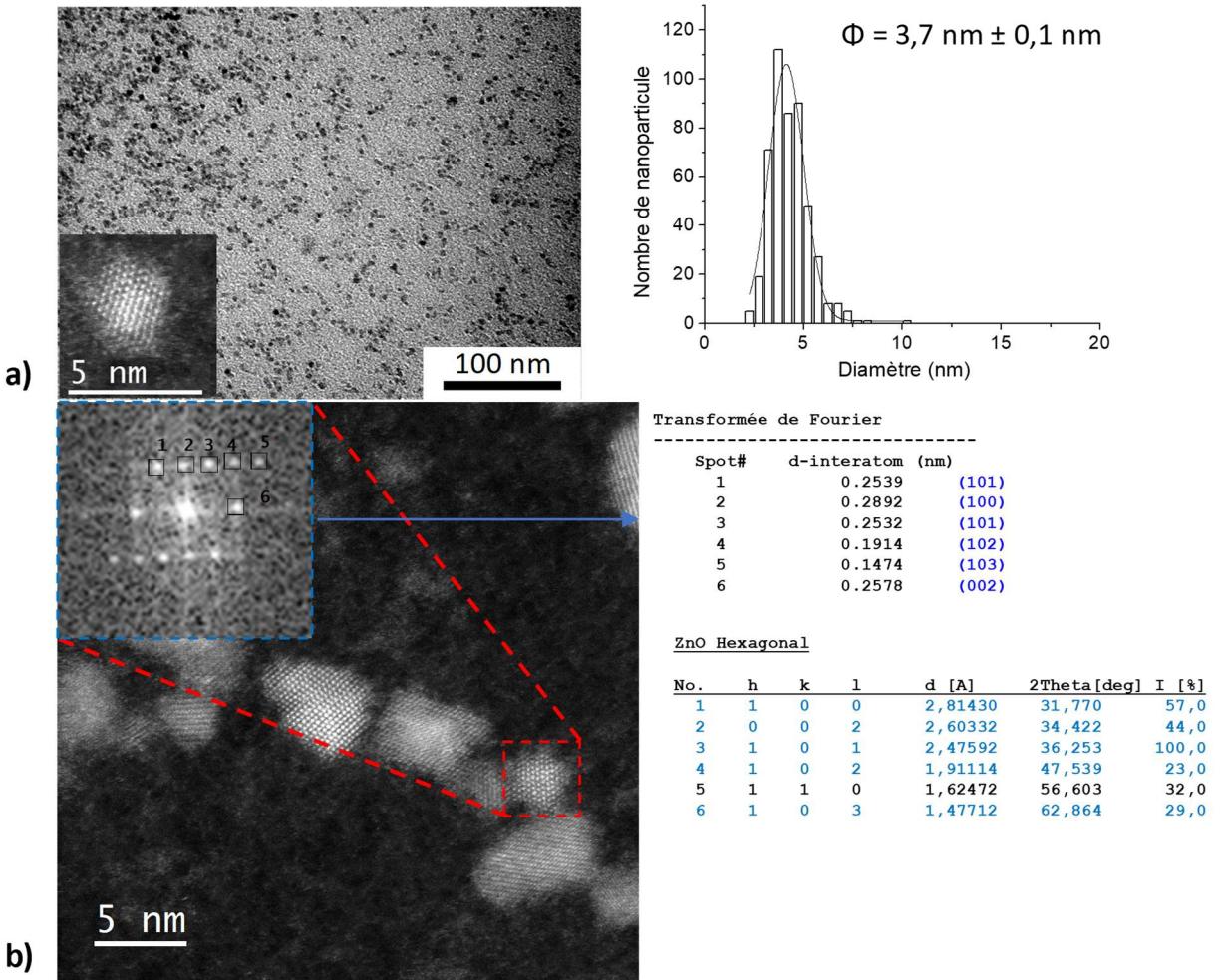


Figure 51 : a) Cliché MET et distribution en taille des nanoparticules injectées directement en sortie de RI sur une grille MET,
b) Cliché HRTEM et transformée de Fourier d'une nanoparticule de ZnO.

d) Analyse par rayon X : WAXD (Wide Angle X-ray Diffraction)

Afin de confirmer les observations en HRTEM, un capillaire a été rempli de poudres de ZnO et scellé sous atmosphère d'argon pour des mesures de diffraction de rayons X aux grands angles. Pour récupérer une quantité suffisante de poudre à analyser, une synthèse dans le réacteur-injecteur de 2h10 a été réalisée. La production théorique de ZnO dans cette condition correspond à 92 mg. La figure 52 reporte le diffractogramme obtenu (en rouge) comparé au signal d'une fiche de référence de ZnO (en vert).

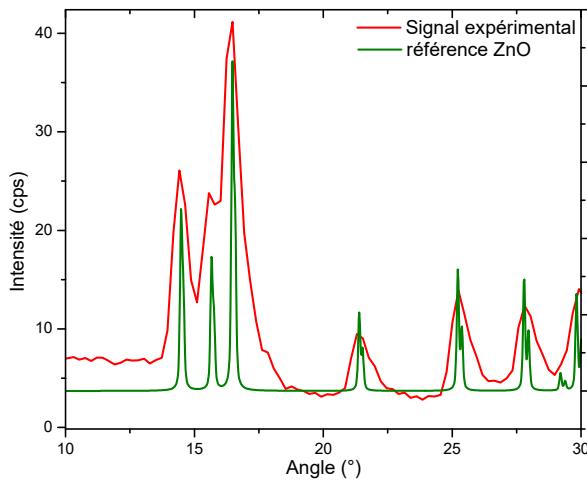


Figure 52 : Diffraction de rayons X aux grands angles de poudres obtenues dans les conditions de formation totale du ZnO avec le RI : diffractogramme avec en rouge le signal expérimental et en vert le signal ZnO de référence

La superposition de la mesure de DRX avec le signal de référence confirme donc que les nanoparticules de ZnO sont cristallines de type wurzite similaire à la synthèse en solution.

e) Propriétés optiques

Enfin, la formation de nanoparticules de ZnO dans le réacteur-injecteur est confirmée par les mesures des propriétés optiques. En effet, la figure 53 montre un spectre d'absorption UV autour de 365 nm ainsi qu'une photoluminescence autour de 530 nm des nanoparticules formées dans le réacteur-injecteur. Ces propriétés optiques sont similaires à celles des nanoparticules synthétisées en solution.

Ainsi, les paramètres d'injection décrits dans le Tableau 1 permet de synthétiser des nanoparticules de ZnO de façon optimale, la consommation totale du précurseur dans le réacteur-injecteur étant observée par RMN. Nous avons précédemment suggéré qu'en modifiant les paramètres du réacteur-injecteur, il était possible d'injecter plus de vapeur d'eau et donc de synthétiser une quantité plus ou moins importante de nanoparticules dans le réacteur-

injecteur. Nous allons maintenant étudier l'effet de ces différents paramètres sur la synthèse.

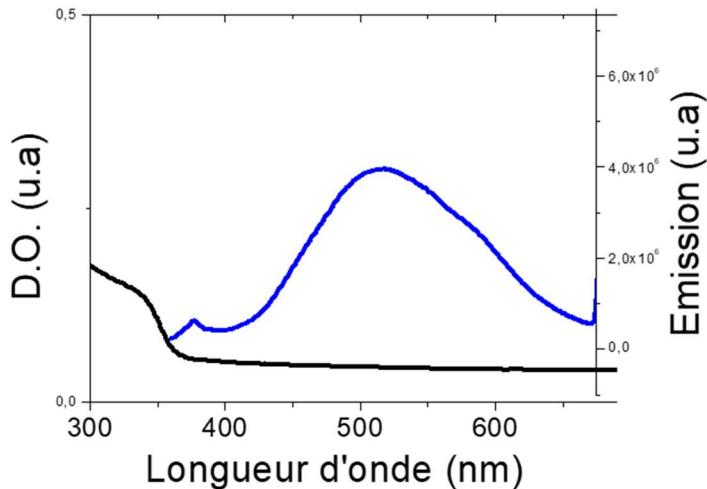


Figure 53 : Absorption UV des produits réalisés par l'injection du RI dans les conditions de référence : à gauche cas du dispositif avec nettoyage et à droite avec le dispositif d'injection direct

3) Effet des paramètres du RI sur la synthèse de nanoparticules

Le but de cette partie est de montrer la versatilité mais aussi le domaine de fonctionnement du réacteur-injecteur. Pour cela, nous allons évaluer l'effet de différents paramètres sur la synthèse de nanoparticules de ZnO. Ces résultats ont été obtenus avec le protocole initial schématisé sur la figure 47.

a) Synthèse dans différentes solutions

Jusqu'à présent, nous avons utilisé le solvant de la solution liquide uniquement pour dissoudre les précurseurs chimiques. Toutefois, cette solution peut aussi contenir un précurseur de dépôt. Par exemple, injecté dans un plasma froid, ce liquide peut être utilisé comme précurseur de la matrice pour la formation de couches minces nanocomposites.

Dans un premier temps, nous avons utilisé différents solvants, à savoir pentane, toluène, cyclohexane, heptane et tétrahydrofurane, et étudié la synthèse de nanoparticules de ZnO dans ces conditions. Les conditions d'injection et les paramètres des solutions sont présentés dans le Tableau 2.

Tableau 2: Données des synthèses réalisés avec différents solvants (pentane, cyclohexane, toluène et heptane)

Pentane, Cyclohexane, Toluène, Heptane [C] _{Zn}	DDA	Temp H ₂ O	Injection Gaz		Injection Liquide		p _{réacteur}
15 ml $m_{ZnCy_2} = 88 \text{ mg}$ [C] _{Zn} = 0,025 mol.L ⁻¹	10% (0,1 eq) $m_{DDA} = 7 \text{ mg}$	60 °C	1 bar		1,5 bar		PA
			1 Hz	10 ms	1 Hz	5 ms	

La figure 54 reporte les spectres RMN des aérosols obtenus à partir de ces différentes solutions. De même que dans la figure 48, outre la signature de la DDA, le spectre ne présente aucun pic caractéristique du précurseur de zinc ou des intermédiaires de réaction suggérant que l'hydrolyse est totale indépendamment du solvant.

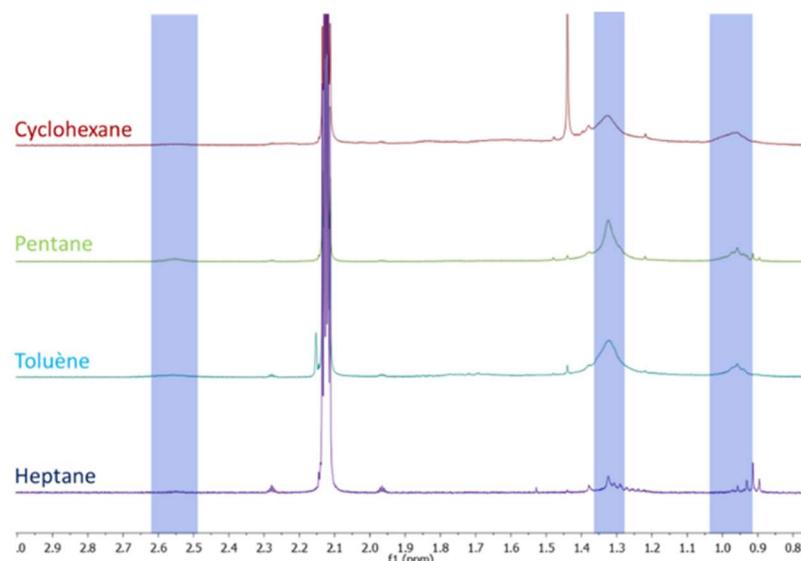


Figure 54 : RMN H des synthèses RI réalisés avec différents solvants

En effet, les images TEM de la figure 55 montrent que des nano-objets isotropes sont formés quel que soit le solvant. Néanmoins, la dispersion en taille des nanoparticules est plus importante en cyclohexane, toluène et heptane. En effet, avec ces solvants, les clichés MET montrent la présence de grosses nanoparticules entourées de plus petites.

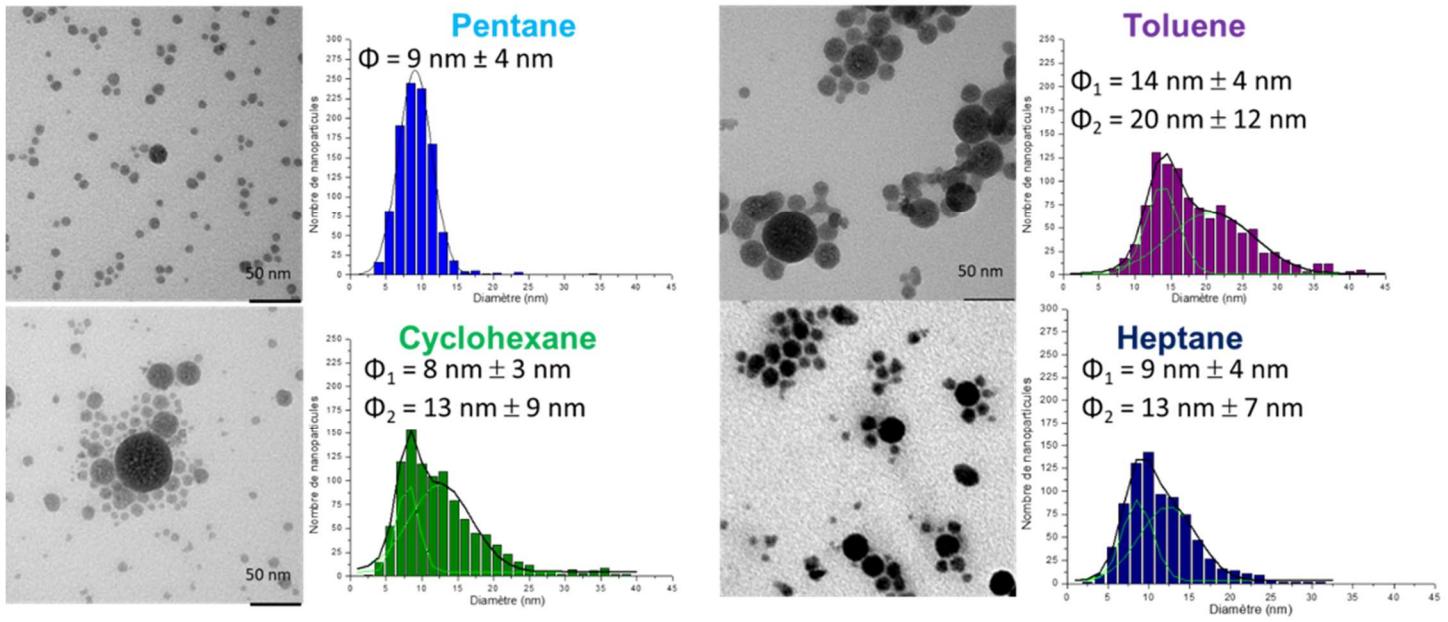


Figure 55 : Cliché MET de la synthèse RI avec différents solvants

Pour expliquer ces différences, nous nous sommes intéressés au rôle des solvants sur le fonctionnement du réacteur-injecteur. Un aérosol contient des nanoparticules et des gouttelettes et/ou de la vapeur de solvant. Ce mélange dépend de la nature du solvant et, en particulier, de sa volatilité caractérisée par la pression de vapeur saturante (Tableau 3). Ainsi, plus la pression de vapeur saturante est importante (par exemple, avec le pentane), plus la distribution en taille des nanoparticules est monodisperse. A l'inverse, l'utilisation d'un solvant avec une faible pression de vapeur saturante (toluène ou heptane) peut conduire à la formation de gouttelettes de solvant chargées en nanoparticules. Les plus grosses nanoparticules proviendraient de leur agrégation lors de l'évaporation du solvant^{95,153,154}. Ceci conduit alors à une distribution en taille plus dispersée. Ainsi, les paramètres doivent être ajustés en fonction du type de solvant.

Tableau 3 : Tableau des valeurs de pression de vapeur saturante à 20°C des différents solvants utilisés pour la synthèse RI et des diamètres des nanoparticules obtenues avec chacun de ces solvants

Solvant	P _{vap} saturante à 20 °C (mbar)	Diamètre 1 ^{ère} série	Diamètre 2 ^{ème} série
Pentane	0,53	$\Phi = 9 \text{ nm} \pm 4 \text{ nm}$	/
Cyclohexane	0,13	$\Phi_1 = 8 \text{ nm} \pm 3 \text{ nm}$	$\Phi_2 = 13 \text{ nm} \pm 9 \text{ nm}$
Heptane	0,05	$\Phi_1 = 9 \text{ nm} \pm 4 \text{ nm}$	$\Phi_2 = 13 \text{ nm} \pm 7 \text{ nm}$
Toluène	0,03	$\Phi_1 = 14 \text{ nm} \pm 4 \text{ nm}$	$\Phi_2 = 20 \text{ nm} \pm 12 \text{ nm}$

Loin d'être limité à des solvants, l'utilisation d'un réacteur-injecteur de nanoparticules est compatible avec d'autres molécules telles que des précurseurs organosiliciés (HMDSO). Ainsi, tant que le précurseur des nanoparticules est compatible avec le précurseur de dépôt, la méthode du réacteur-injecteur peut être utilisée.

b) Synthèse en fonction de la concentration en précurseur

Dans un second temps, la quantité de nanoparticules de ZnO peut être contrôlée par la quantité de précurseur de zinc, c'est-à-dire par la concentration de la solution en molécule organométallique. L'idée est de montrer si, dans le protocole standard, une partie des 6 équivalents d'eau n'est pas utilisée dans la synthèse. Pour cela, la concentration en précurseur est augmentée d'un facteur 1,5 (notée 1,5C) et d'un facteur 2 (2C), la quantité de DDA étant toujours fixée à 0,1 équivalent molaire par rapport au précurseur.

Les spectres RMN ¹H obtenus dans ces deux conditions sont reportés sur la figure 56. Ceux-ci font apparaître dans les deux conditions des traces de précurseur organométallique ainsi que d'intermédiaires de réaction.

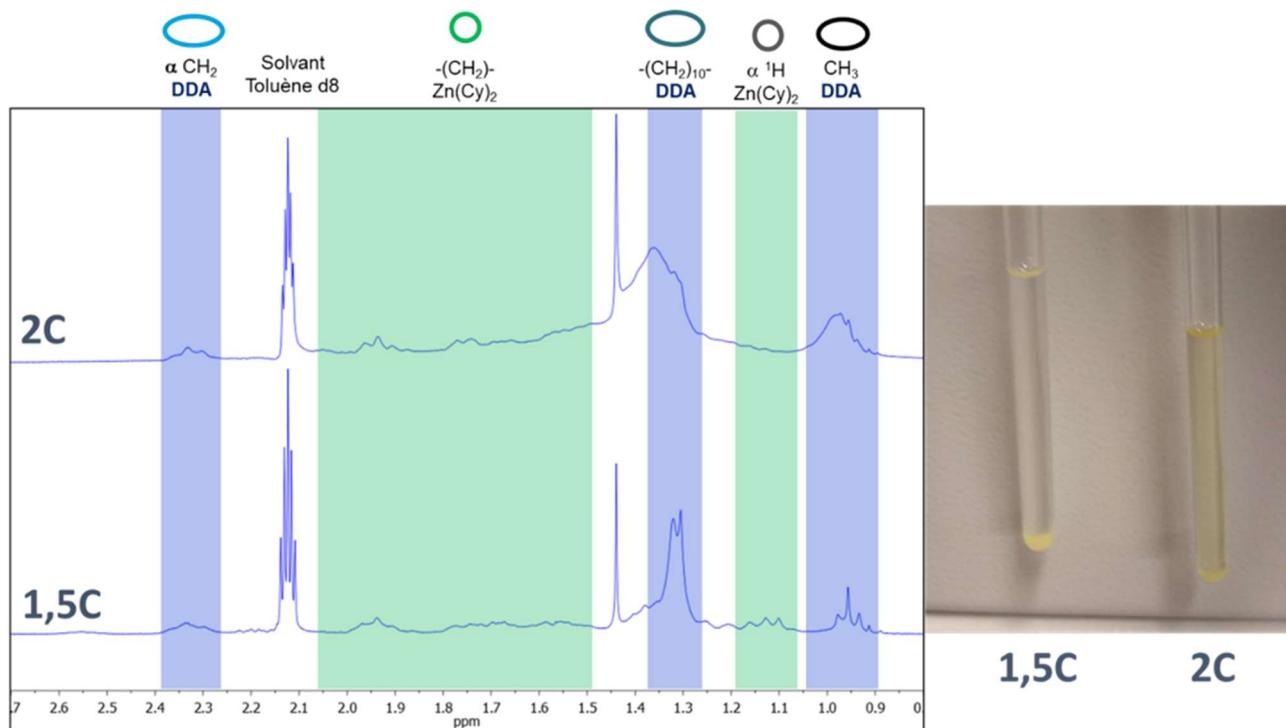


Figure 56 : Tableau des paramètres d'injection, spectre RMN ^1H et images des solutions après synthèse

En effet, contrairement au cas 1C où le liquide contenu dans les tubes RMN après injection contient une accumulation de produits de couleur blanche correspondant aux nanoparticules de ZnO, celui-ci est un liquide de couleur jaunâtre avec un dépôt au fond du tube dans les conditions 1,5 et 2C (figure 56). La présence solide et/ou liquide d'un composé jaunâtre est caractéristique de la présence d'intermédiaires de la réaction d'hydrolyse du précurseur organométallique. Ainsi, dans les conditions standards d'injection, la synthèse de nanoparticules de ZnO est obtenue pour des concentrations inférieures à 1,5 C, à savoir que, dans le mode réacteur-injecteur, la synthèse totale est obtenue pour des conditions avec une quantité supérieure à 4 équivalents d'eau pour 1 équivalent de $\text{Zn}(\text{Cy})_2$.

Ainsi, dans les conditions standard d'injection, la synthèse de nanoparticules de ZnO est obtenue pour des concentrations inférieures à 1,5 C, à savoir que dans le mode réacteur-injecteur la synthèse totale est obtenue pour des conditions avec une quantité supérieure à 4 équivalents d'eau pour 1 équivalent de $\text{Zn}(\text{Cy})_2$.

c) Synthèse en fonction de la quantité d'agent stabilisant

Enfin, nous avons étudié l'effet de la quantité de DDA sur la synthèse de nanoparticules de ZnO dans le réacteur-injecteur. En effet, contrairement à la synthèse en voie liquide où 1 équivalent de DDA est nécessaire, seulement 0,1 équivalent molaire sont utilisés dans la synthèse en réacteur-injecteur.

Les figures 57 et 58 reportent, respectivement, le spectre RMN et un cliché TEM obtenus dans une synthèse avec une quantité de DDA de 0,5 équivalent molaire. De même qu'à plus faible concentration de DDA, le spectre RMN montre que le précurseur de zinc a totalement été consommé lors de l'injection et que l'amine est liée à des nano-objets.

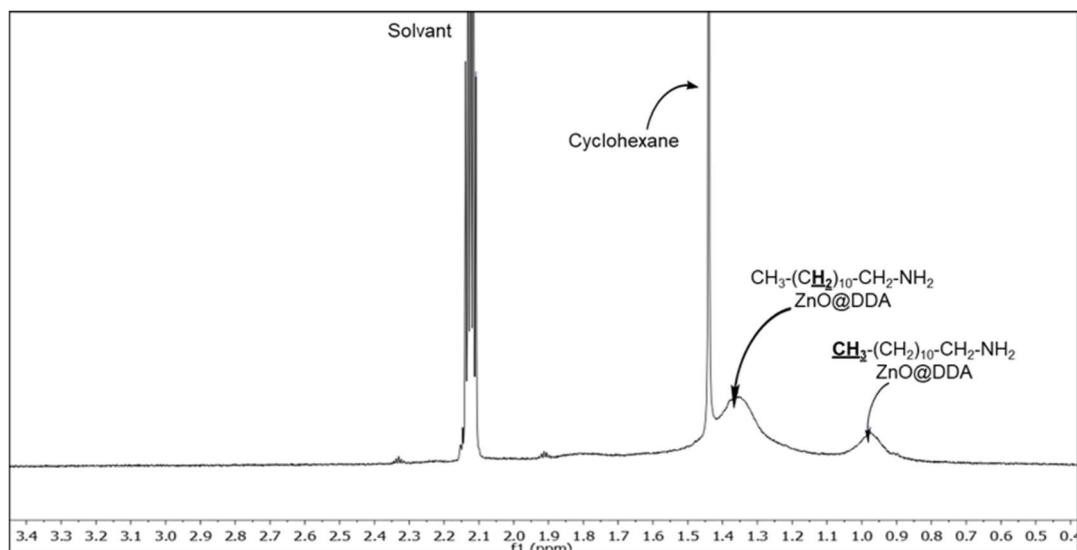


Figure 57 : Spectre RMN d'une synthèse par le RI réalisée avec 0,5 éq de DDA

Néanmoins, les clichés TEM montrent, au lieu de nanoparticules isolées, la présence de « blocs » de taille micrométrique constitués de nanoparticules piégées à l'intérieur d'un « voile » organique. Ainsi, l'augmentation de la quantité de DDA n'affecte pas la synthèse chimique. Néanmoins, de même que lors des synthèses en solution où la DDA permet de contrôler la morphologie des nanoparticules, elle modifie fortement la morphologie des objets formés dans le réacteur-injecteur.¹⁰¹

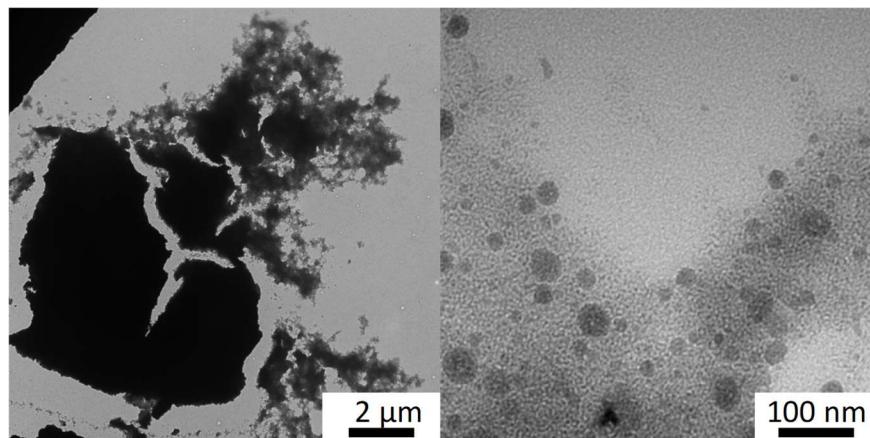


Figure 58 : Cliché MET de la synthèse à 0.5 eq de DDA

Néanmoins, la DDA est nécessaire. En effet, sans la présence d'amines, le cliché TEM de la figure 59 montre que les objets formés sont de taille supérieure à 100 nm. Des observations similaires sont faites en solution en l'absence de DDA.

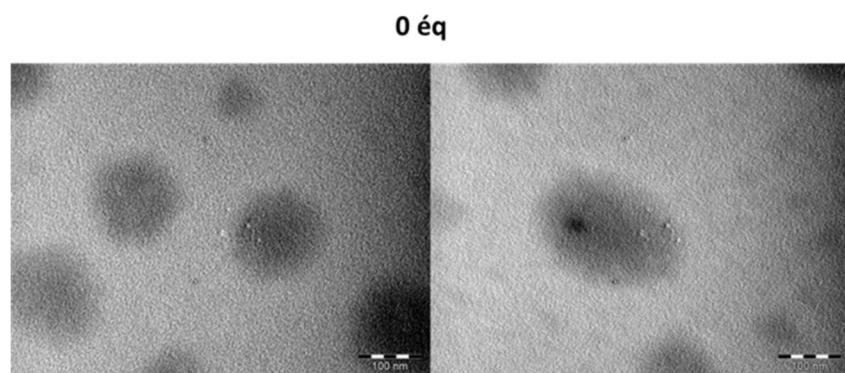


Figure 59: Images MET de la synthèse par RI sans DDA

La DDA contrôle donc la morphologie des nanoparticules synthétisées dans le réacteur-injecteur. Néanmoins, une plus faible quantité (0,1 équivalent) permet d'obtenir des nanoparticules isotropes contrairement aux synthèses en solution (1 équivalent).

d) Effet des paramètres d'injection.

Un autre ensemble de paramètres que nous avons commencé à aborder dans les précédents chapitres concerne le temps d'ouverture des injecteurs liquide, t_{liq} , et gaz, t_{gaz} ainsi que les fréquences d'injection.

Dans un premier temps, nous allons faire varier les temps d'ouverture et étudier leur effet sur la synthèse de nanoparticules.

Nous avons vu précédemment que la synthèse était totale pour $t_{liq} = 5$ ms. Une diminution de ce temps induit une injection durant le pulse, d'une plus faible quantité de précurseur. Par exemple, le débit de pentane est proportionnel au temps d'ouverture : il passe de $0,36 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ à $0,15 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, respectivement pour des temps d'ouverture de 5 et 2 ms. Le Tableau 4 présente le débit liquide du réacteur injecteur en fonction des paramètres de temps d'ouverture t_{liq} et de fréquences f_{liq} . Ainsi comme le montre le spectre RMN ^1H et le cliché TEM de la figure 60, les nanoparticules formées pour un $t_{liq} = 2$ ms sont similaires avec celles obtenues à $t_{liq} = 5$ ms.

Tableau 4 : Débits liquide du réacteur-injecteur lors de l'injection de pentane pour différents temps d'ouverture et de fréquence

Solvant	t_{liq} (ms)	fréquence (Hz)	Débit liquide (mL/min)
Pentane	2	1	0,15
	2	5	0,71
	5	1	0,36
	5	2	0,63
	5	3,5	1,38
	5	5	1,88
	5	10	5,00
	10	1	0,81

Toutefois, en réduisant le débit de solution liquide, la quantité de précurseur de zinc introduit dans la chambre de réaction est réduite à chaque pulse et de ce fait, la quantité de vapeur d'eau non consommée augmente lors de l'hydrolyse. En effet, contrairement à l'hydrolyse totale obtenue avec les 5 éq d'eau par rapport au précurseur de zinc injectés à $t_{liq} = 5$ ms, l'injection à $t_{liq} = 2$ ms transporte 12,5 éq d'eau.

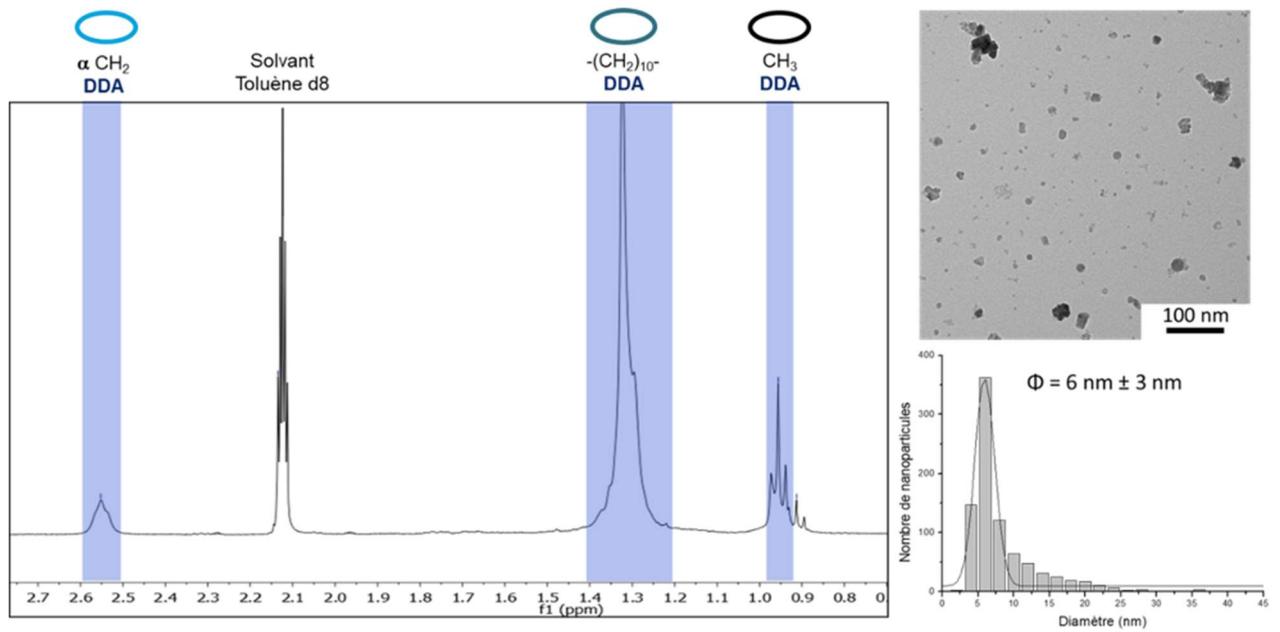


Figure 60 : Caractérisations de la synthèse RI en $t_{liq} = 2$ ms : en haut, le spectre RMN, en bas les images MET et l'histogramme des diamètres des nanoparticules mesurées

Comme reporté dans le précédent chapitre, une diminution de t_{gaz} conduit à une diminution de la quantité d'eau transportée par le réacteur-injecteur. La figure 61 reporte le spectre RMN de l'aérosol formé dans la condition $t_{liq} = 10$ ms et $t_{gaz} = 2$ ms. Contrairement à la Figure 60, en plus de la signature de la DDA (en bleu), ce spectre présente des bandes larges correspondant au précurseur de zinc (bandes vertes) mais aussi des intermédiaires de réactions. Cette condition conduit à une formation partielle de ZnO, c'est-à-dire d'un aérosol composé d'un mélange de nanoparticules de ZnO, d'intermédiaires mais aussi de précurseurs.

Ainsi, une trop forte différence entre t_{liq} et t_{gaz} conduira à une synthèse partielle de nanoparticules – la condition extrême conduisant à une injection uniquement de précurseur de zinc dans l'aérosol lorsque $t_{liq} \gg t_{gaz}$.

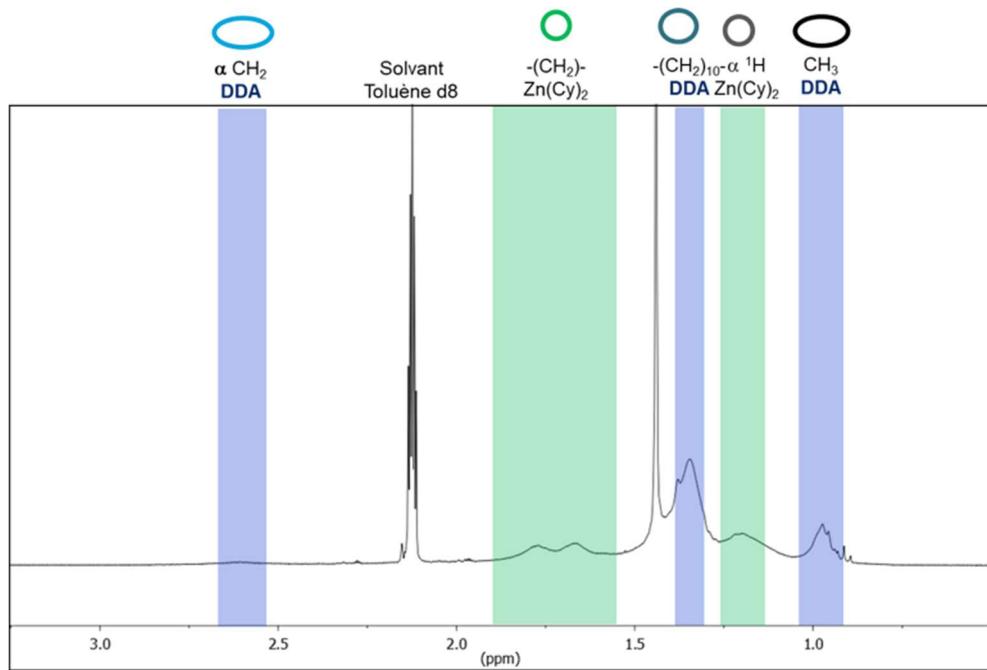


Figure 61 : Spectre RMN ^1H avec les conditions d'injection $t_{\text{liq}} = 10 \text{ ms}$, $t_{\text{gaz}} = 2 \text{ ms}$

Le second type de paramètre du réacteur-injecteur est la fréquence d'injection des injecteurs. Dans cette étude nous avons étudié l'effet sur la réaction dans le RI de ce paramètre dans la condition $f_{\text{liq}} = f_{\text{gaz}} = f$ et nous avons travaillé dans la gamme de 1 à 10 Hz.

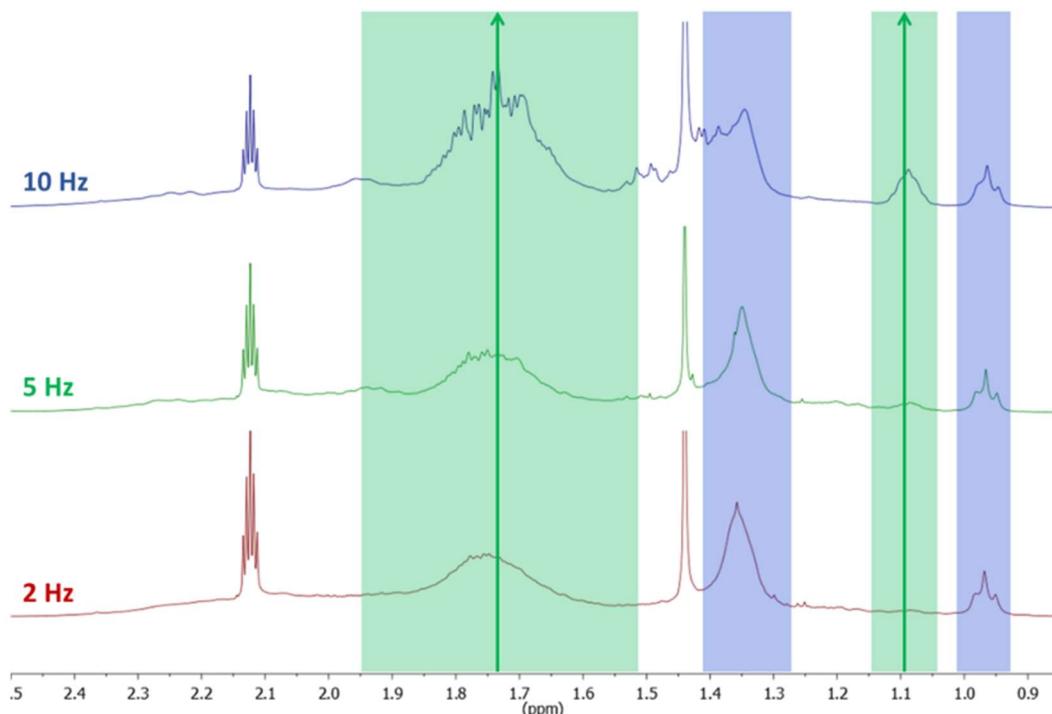


Figure 62 : RMN ^1H en fonction de la fréquence d'injection 2, 5 et 10 Hz

La figure 62 représente les spectres RMN ^1H pour 3 fréquences d'injection, à savoir, 2 (rouge), 5 (vert) et 10 Hz (bleu), les spectres étant normalisés par rapport aux raies de la DDA (zone en bleu). Il apparaît très clairement que les raies correspondant au groupement cyclohexyl du précurseur (zones vertes de la figure 62) augmentent lorsque la fréquence augmente. Par ailleurs, le pic à 1,08 ppm relatif au précurseur de zinc est de plus en plus visible à 10 Hz. Il semblerait donc que la réaction d'hydrolyse est de moins en moins complète lorsque la fréquence augmente.

Cependant, nous avons vu précédemment que le débit d'eau et le débit de solution liquide sont proportionnels à la fréquence mettant à mal nos descriptions du fonctionnement du réacteur-injecteur.

En effet, nous avions émis l'hypothèse que la réaction chimique se déroulait pendant le temps Δt entre l'ouverture de l'injecteur liquide et celle de l'injecteur gaz comme le reprend la figure 63. Or lorsqu'on modifie la fréquence, on modifie la période. La réaction chimique ne se produirait donc pas pendant Δt mais entre deux cycles d'ouverture de l'injecteur gaz. En modifiant la fréquence de 1 à 10 Hz, le temps de réaction varierait de 0,983 s à 0,083 s. Ainsi, la réaction ne pourrait pas être totale pour des fréquences élevées. Dans les conditions classiques, la synthèse ne serait donc complète que pour des fréquences $f \leq 1$ Hz.

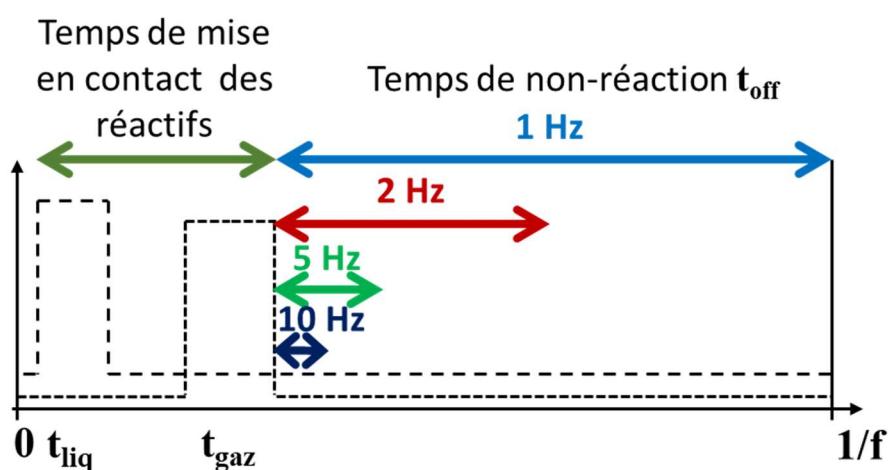


Figure 63 : Schéma du fonctionnement de l'injection en fonction de la fréquence

Ainsi, une augmentation de la fréquence correspondrait à une diminution de la réaction, ou encore de la quantité de réactifs mis en contact. De façon schématique, on pourrait concevoir que la quantité d'eau doit être corrigée par la fréquence d'injection. Si à 1 Hz, 5 éq d'eau sont utilisés dans la réaction, seulement 0,5 éq seraient utilisés à 10 Hz – la réaction étant dans ces conditions incomplète.

e) Effet de la pression en aval

Nous avons précédemment mentionné que le DLI commercial pouvait fonctionner à différentes pressions de travail. Ainsi, nous avons voulu vérifier que c'était le cas aussi pour le réacteur-injecteur. En particulier, le but de cette thèse étant d'utiliser le réacteur-injecteur dans un procédé plasma basse pression, nous avons étudié la synthèse dans un réacteur-injecteur connecté à une chambre à basse pression (≈ 1 mbar).

La spectre RMN dans ces conditions est reporté sur la figure 64. De même que dans les conditions précédentes, l'absence de pics caractéristiques du précurseur de zinc montre que celui-ci est entièrement consommé et les pics liés à la DDA sont quant à eux élargis, signe d'une interaction avec des nano-objets.

Ainsi, en accord avec les résultats du chapitre 2 où la quantité d'eau injectée n'est pas modifiée par la pression en aval, la réaction reste totale à basse pression.

D'autre part, la morphologie des nanoparticules est inchangée : les clichés TEM montrent des nanoparticules de diamètres de $7\text{ nm} \pm 4\text{ nm}$.

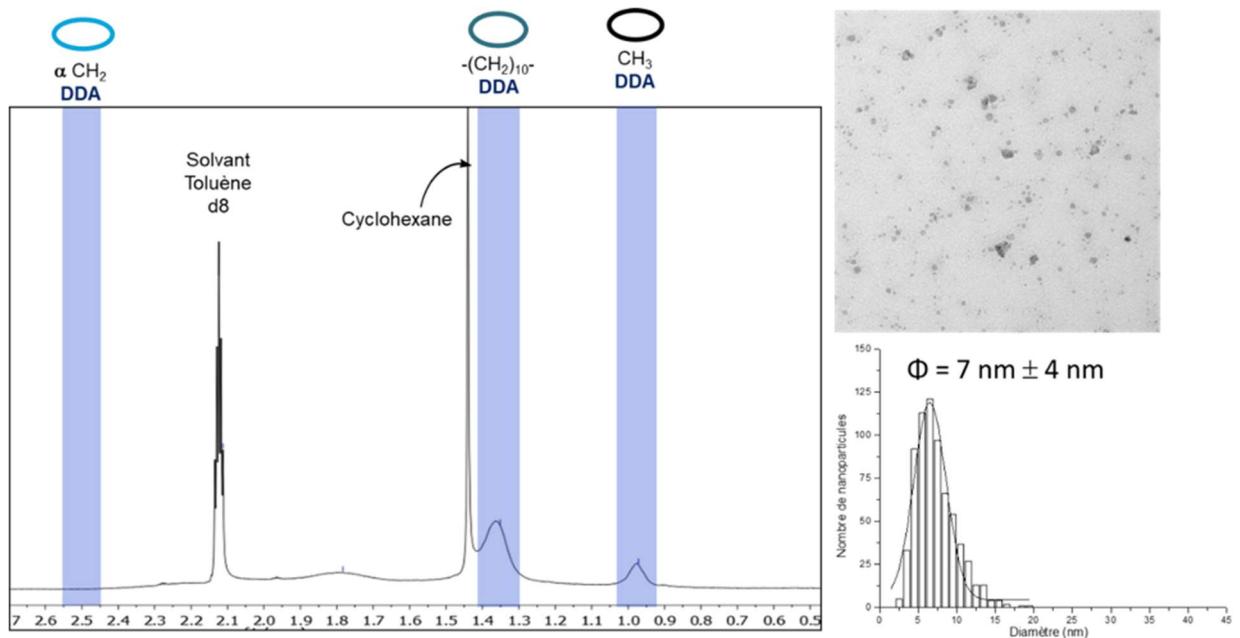


Figure 64 : RMN ^1H et cliché TEM d'une injection RI en conditions de référence en conditions de vide

f) Domaine de fonctionnement

La figure 65 reporte l'intégralité des résultats obtenus précédemment. On distingue les zones de synthèse totale dans le RI comparé aux synthèses partielles des expériences présentées précédemment. Le domaine de fonctionnement se situe pour des conditions à 5 équivalents d'eau par rapport au précurseur contrairement à la synthèse en voie liquide où il est nécessaire d'avoir uniquement 2 équivalents. Ce domaine de fonctionnement sera à définir selon les synthèses mises en œuvre.

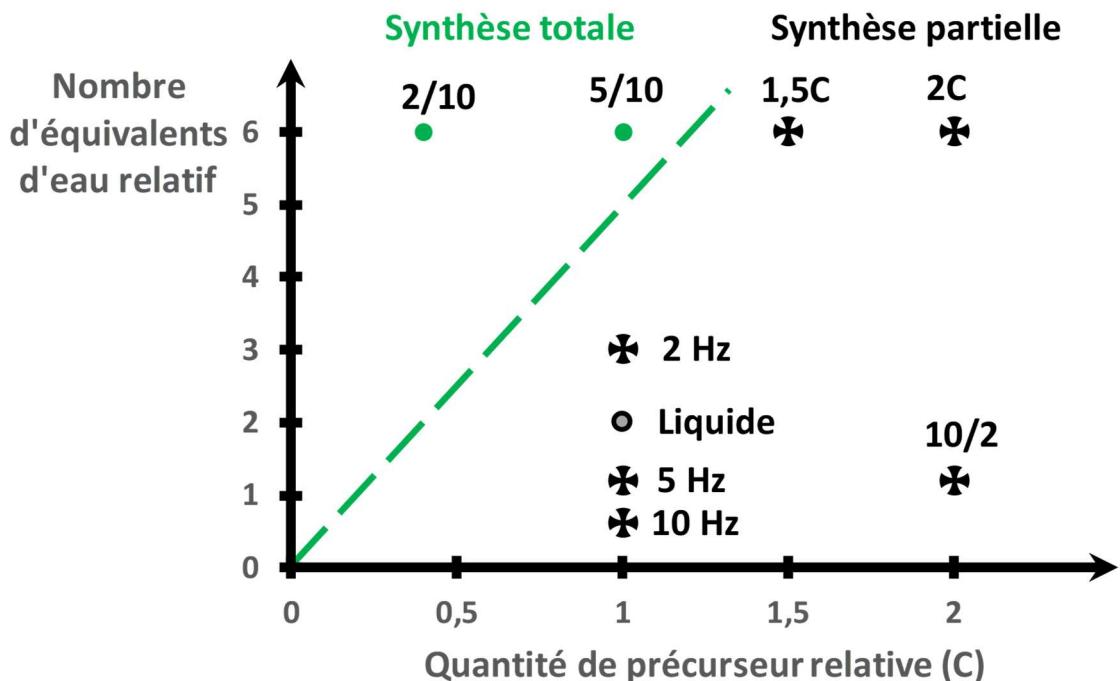


Figure 65 : Schéma du domaine de fonctionnement de la synthèse de nanoparticule de ZnO dans le RI

III. CONCLUSION

Ce chapitre a permis de compléter notre compréhension de la synthèse de nanoparticules de ZnO dans un réacteur-injecteur. Nous avons montré le rôle de différents paramètres et donné le domaine de fonctionnement, c'est-à-dire les conditions où la synthèse est totale. Le schéma récapitulatif de la figure 66 permet de visualiser les principaux effets de ces paramètres. Nous avons identifié des paramètres qui peuvent être reproduits pour utiliser le réacteur-injecteur comme un outil. L'étude des paramètres a permis d'observer la formation d'amas micrométrique ou une polydispersité en taille de nanoparticules. Des pistes de compréhension permettront d'adapter les paramètres du RI pour réaliser d'autres types de synthèses de nanoparticules ou pour le coupler avec des procédés de formation de matrices.

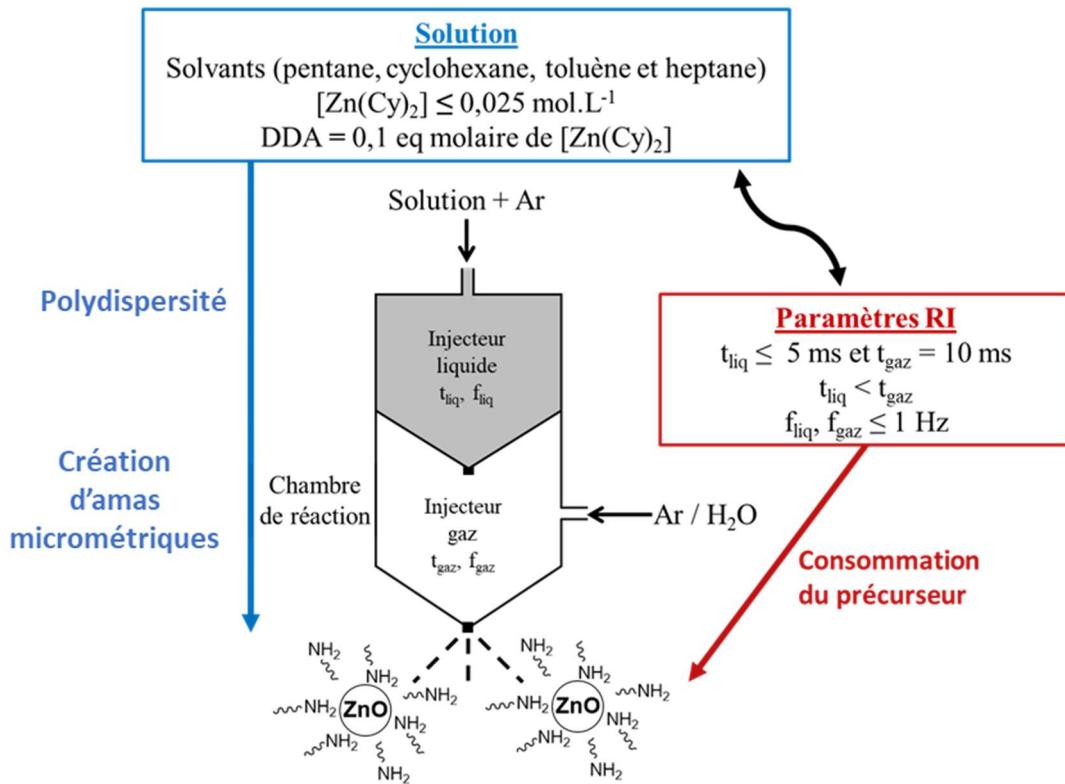


Figure 66 : Schéma récapitulatif de l'étude de la synthèse de nanoparticules de ZnO par le réacteur-injecteur

Chapitre 4 : Couches minces nanocomposites déposées en couplant un réacteur-injecteur de nanoparticules et un réacteur plasma RF

Le but de ce chapitre est d'appliquer la méthode du réacteur-injecteur dans un plasma basse pression et de montrer la versatilité de cette méthode. Dans un second temps, nous étudierons quelques propriétés de ces revêtements appliqués au domaine de l'aéronautique. C'est-à-dire que nous focalisons l'étude sur des propriétés de surface associant une résistance à l'abrasion avec une faible adhérence en surface avec l'eau.

I. Présentation du dispositif

1) Réacteur plasma et méthodes d'analyses in-situ

La figure 67 schématisé le dispositif expérimental. Celui-ci consiste en une cuve en acier inoxydable de 300 mm de diamètre et comporte trois grandes parties.

Un système de pompage composé d'un groupe de pompage ALCATEL, la pompe primaire, ADP, permettant d'atteindre une pression de 10^{-1} mbar, et la pompe secondaire, ROOTS, 10^{-2} mbar. En pompage secondaire, le débit maximum de pompage est de $300 \text{ m}^3.\text{h}^{-1}$. Il peut être régulé par une vanne papillon située entre le réacteur et le groupe de pompage.

Un système d'injection de gaz, via une douche alimentée par deux entrées : une connectée à des lignes de gaz régulées par des débitmètres massiques, l'autre approvisionnée par le réacteur-injecteur de nanoparticules.

Le plasma est généré dans une configuration d'électrodes très asymétriques. L'électrode polarisée située sur le bas du réacteur est utilisée comme porte-substrat. L'alimentation consiste en un générateur radiofréquence (13,56 MHz) de type CESAR couplé à une boîte d'accord. Cette dernière est constituée de deux capacités réglables manuellement ou automatiquement. La

boîte d'accord assure l'adaptation d'impédance entre le générateur et le plasma afin de maximiser la puissance injectée dans le réacteur et de minimiser la puissance réfléchie vers le générateur. La douche et le corps du réacteur, connectés à la masse, composent la seconde électrode. La distance entre l'électrode polarisée et la douche est fixée dans ce travail à 6 cm.

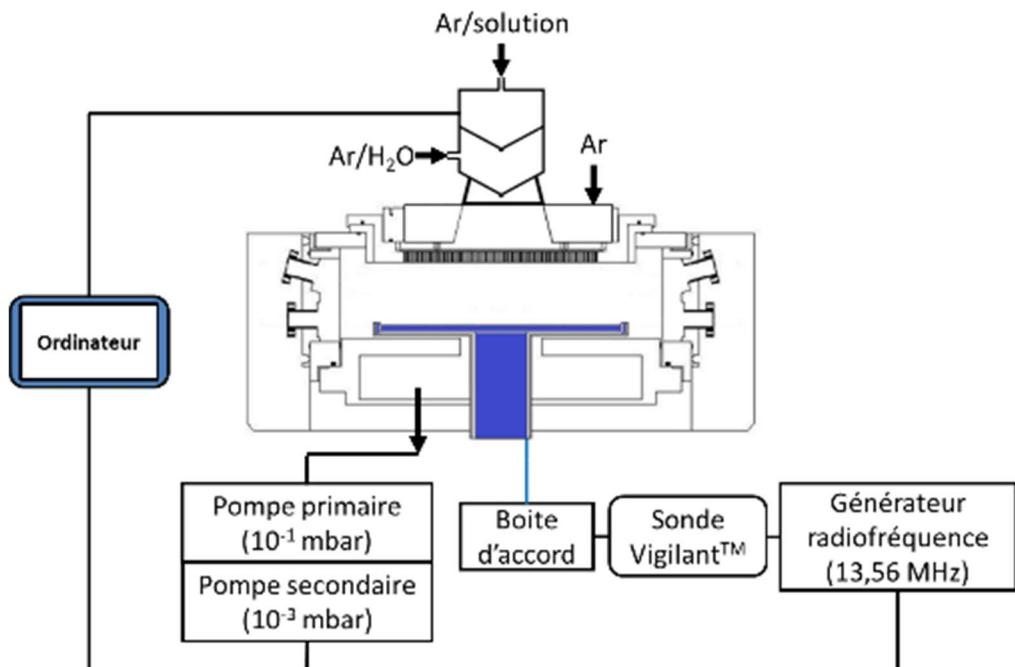


Figure 67 : Schéma du réacteur plasma avec le RI utilisé à Toulouse

2) Substrats et méthodes de caractérisation des couches

Le but de ce chapitre est de montrer les caractéristiques et les propriétés de couches déposées dans ce dispositif expérimental. Différents échantillons sont placés sur l'électrode polarisée (Acier inoxydable 3x3 cm, verre 7,5x2,5 cm et Silicium 1x1 cm). Ils sont utilisés pour caractériser ex-situ les échantillons par différentes méthodes.

L'épaisseur des dépôts est mesurée par profilométrie mécanique. Effectuée pour différents temps de dépôts, cette méthode permet aussi de déterminer la vitesse de dépôt. La topologie de surface est mesurée par microscopie à force atomique (AFM).

La composition chimique de la couche est étudiée en couplant la spectroscopie IR à transformée de Fourier en transmission avec des mesures de diffractions de rayons X et de microscopie électronique à transmission (MET) à basse et à haute résolution. Ces mesures permettent de déterminer la structure et la proportion de nanoparticules ainsi que leur dispersion dans la matrice.

Pour les propriétés des revêtements, nous nous focaliserons ici sur des mesures mécaniques et des mesures d'angle de contact. Le but est d'évaluer ces propriétés et leur durabilité, en particulier, dans des conditions d'usure mécanique.

II. Preuve de concept de dépôt de couches minces nanocomposites

1) Principe

Le réacteur-injecteur de nanoparticules est utilisé dans les conditions définies dans les chapitres précédents. La solution liquide est composée de 0,025 mol.L⁻¹ de [Zn(Cy)₂] et de 0,1 éq molaire de DDA dilués dans du pentane. Par exemple, pour 15 mL de pentane, 88 mg de [Zn(Cy)₂] et 7 mg de DDA sont utilisés. La solution liquide est poussée par de l'argon pressurisé à 1,5 bars relatifs. La vapeur d'eau est transportée par bullage d'argon pressurisé à 1 bar relatif dans un bain d'eau. Le réacteur-injecteur est utilisé dans les conditions de formation de nanoparticules de ZnO précédemment données, à savoir, $t_{liq} = 5$ ms, $t_{gaz} = 10$ ms, $\Delta t = 2$ ms et $f_{liq} = f_{gaz} = 1$ Hz. 15 mL de solution sont injectés en 42 min correspondant à un débit injecté de 0,36 mL.min⁻¹.

Dans la chambre plasma, l'argon assure l'amorçage et l'entretien du plasma. Les vapeurs de pentane permettent par collision électronique de produire les précurseurs (radicaux, ions) de la matrice déposée sur les parois du réacteur et dans laquelle les nanoparticules vont être encapsulées.

2) Caractéristiques des couches minces

a) Injection de pentane / Ar

Afin de donner une référence, nous avons réalisé des dépôts avec injection seule de pentane. La matrice, de faible rugosité¹ ($S_a = 0,6 \text{ nm}$ et $S_q = 0,7 \text{ nm}$) comme le montre la figure 68, se dépose à une vitesse constante de l'ordre de $9 \text{ nm}.\text{min}^{-1}$.

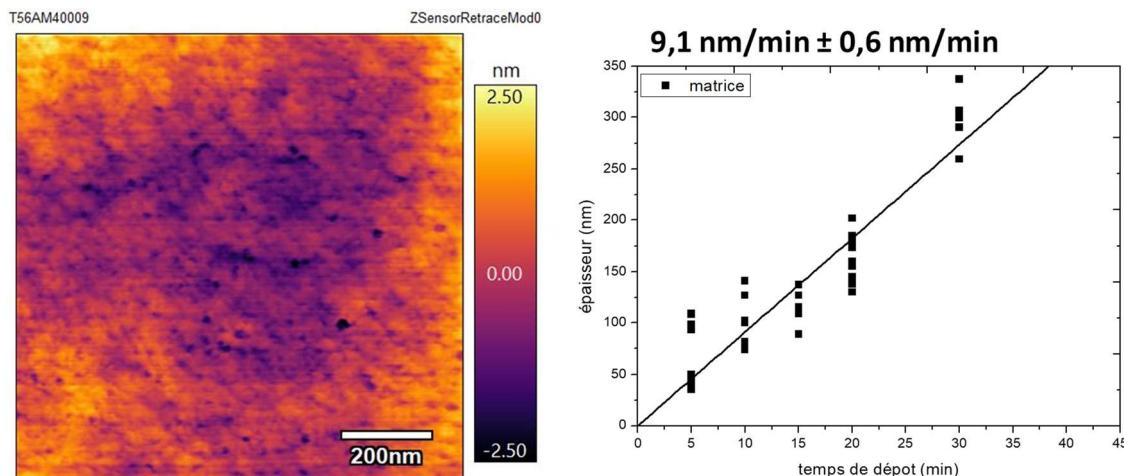


Figure 68 : Caractérisation de la couche matrice seule (injection de pentane uniquement) : à gauche image AFM du dépôt et à droite vitesse de dépôt en fonction du temps d'injection.

La figure 69 présente le spectre d'absorption IR de la matrice. Le spectre, présenté sur la figure 69, révèle la présence de bandes d'absorption IR entre 2800 et 3100 cm^{-1} correspondant aux vibrations d'elongation des liaisons CH, CH_2 et CH_3 caractéristiques de dépôt de carbone amorphe hydrogéné (a-C:H)^{155,156} ou de « diamond like carbon »^{157,158}.

¹ La valeur S_a correspond à la hauteur moyenne arithmétique de la surface et permet d'évaluer la rugosité moyenne de surface. La valeur S_q correspond à la déviation standard de la hauteur mesurée.

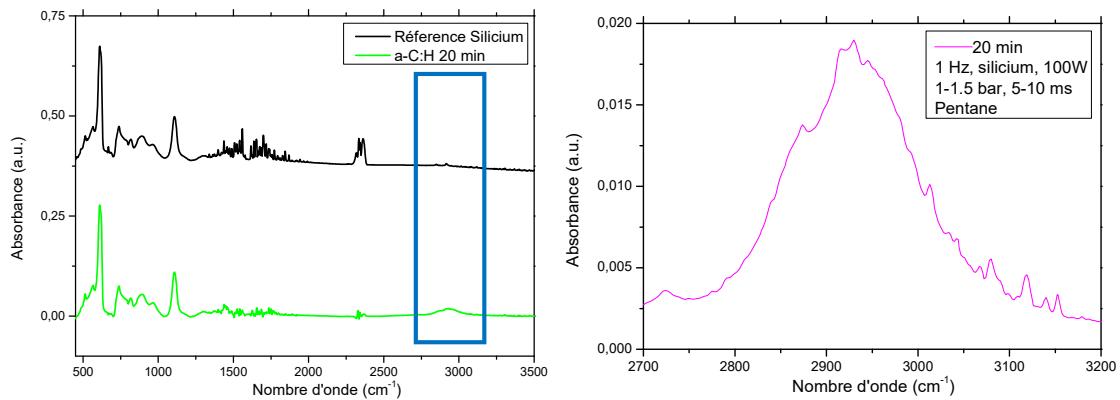


Figure 69 : Spectre infrarouge : à gauche comparaison entre le substrat (silicium) et le dépôt de la matrice, à droite un zoom sur le spectre de la matrice entre 2700 et 3200 cm⁻¹

b) Injection pentane/Zn(Cy)₂ dans les conditions de synthèse de nanoparticules de ZnO

La figure 70 représente un cliché TEM d'une couche NC déposée dans les conditions de synthèse totale de nanoparticules de ZnO. On observe la présence de nanoparticules avec une distribution en taille réduite, une taille moyenne de l'ordre de 6 nm et une largeur à mi-hauteur de la distribution de 2 nm, dispersées de manière homogène dans la matrice. Par ailleurs, les clichés TEM permettent d'estimer une fraction volumique de l'ordre de 2-3 %vol de nanoparticules dans la couche. Enfin, les clichés HRTEM permettent de montrer que les nanoparticules sont de même cristallinité qu'en sortie de l'aérosol.

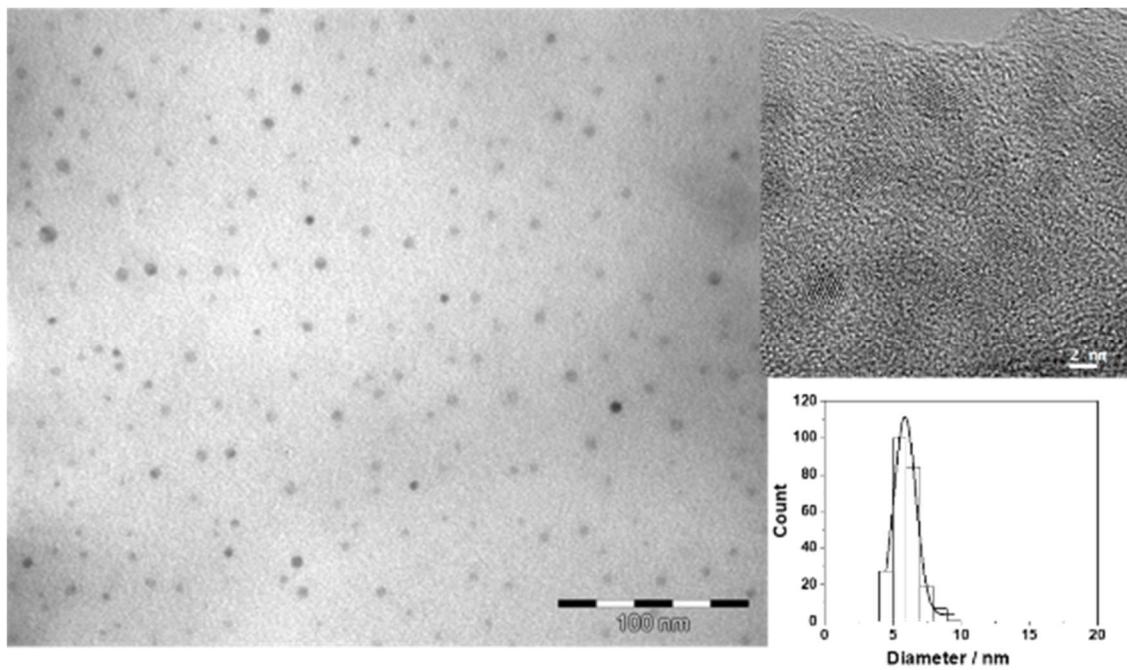


Figure 70 : Images TEM et HRTEM de couche NC réalisées avec le RI et la chambre plasma avec comme conditions d'injection ($t_{liq} = t_{gaz} = 5 \text{ ms}$, $f_{liq} = f_{gaz} = 3,5 \text{ Hz}$)

De même qu'en injection de pentane, l'épaisseur de la couche augmente de façon linéaire au cours du procédé sur des temps compris entre 5 et 40 minutes (figure 71). Ceci suggère que le procédé de dépôt ne dérive pas au cours du temps, la vitesse de dépôt étant de l'ordre $8 \text{ nm}.\text{min}^{-1}$. Cette vitesse, légèrement inférieure à la vitesse de dépôt de la matrice seule suggère que l'injection de nanoparticules affecte le dépôt de la matrice.

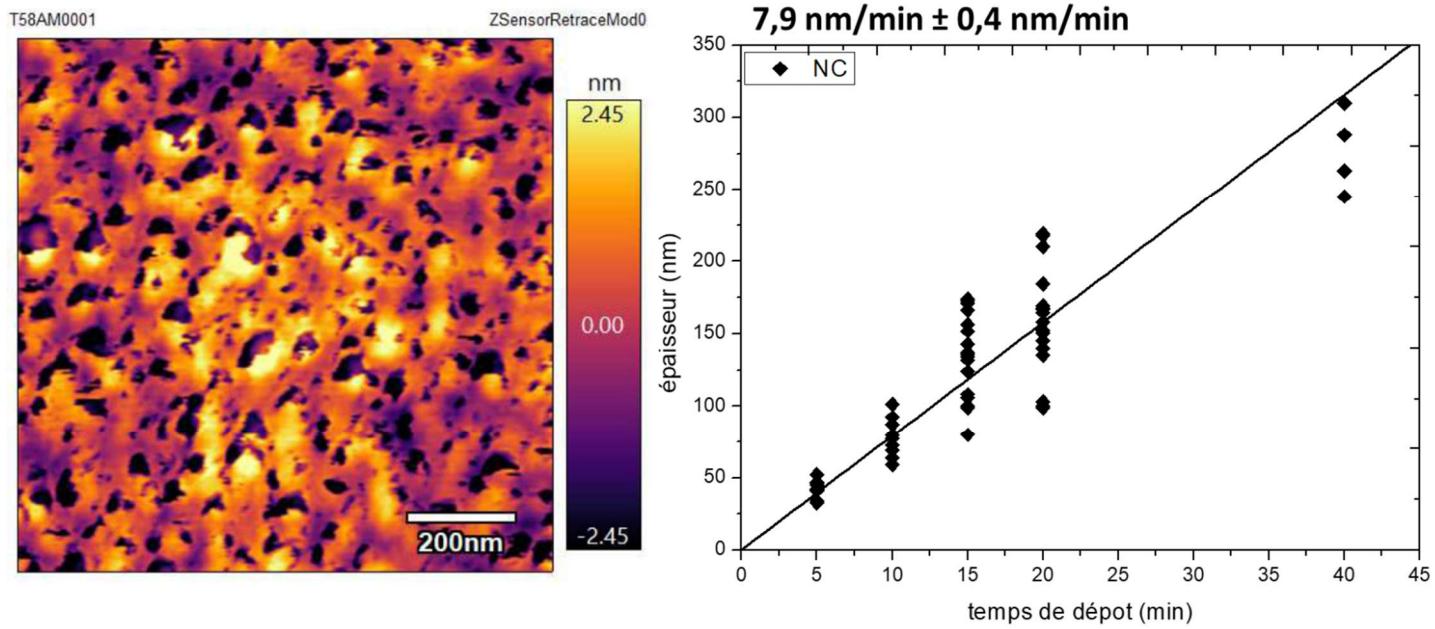


Figure 71 : à gauche Image AFM de la couche NC et à droite épaisseur des dépôts en fonction de leur temps d'injection

Par ailleurs, les mesures AFM montrent que la couche présente une rugosité légèrement supérieure $S_a = 1,0 \text{ nm}$ et $S_q = 1,3 \text{ nm}$ (figure 71), la topologie suggérant la présence d'objets de taille nanométrique (échelle maximale de 5,5 nm).

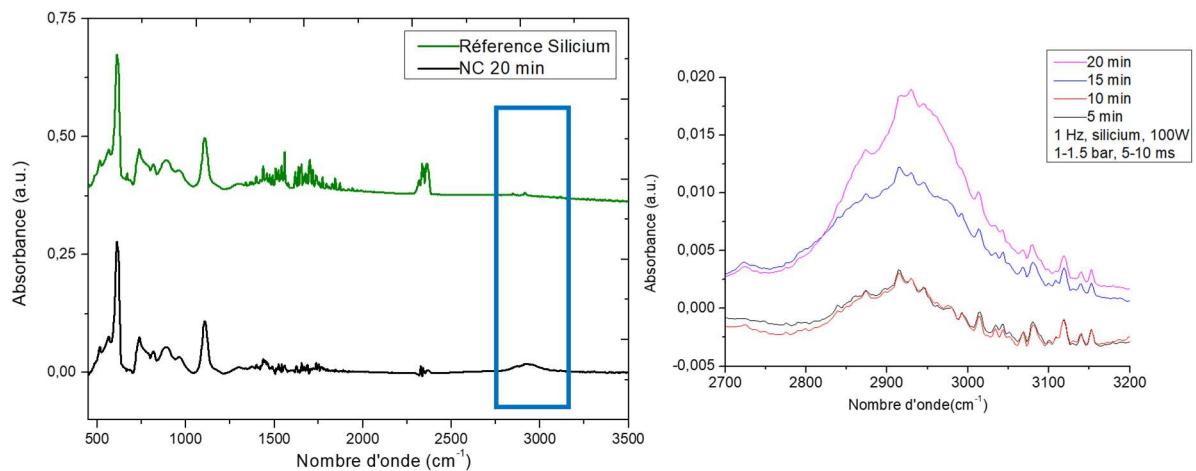


Figure 72 : Spectre d'absorbance en infrarouge de la couche NC pour 20 min de dépôt et de la référence silicium (à gauche); Couches NC avec temps de déposition de 5, 10, 15 et 20 min entre 2700 et 3200 cm⁻¹ (à droite)

L'analyse de la couche NC par spectroscopie infrarouge permet de montrer que la composition chimique de la matrice n'est pas modifiée en présence de nanoparticules. Le spectre, présenté sur la figure 72, révèle la présence de bandes d'absorption IR entre 2800 et 3100 cm⁻¹ correspondant aux liaisons CH, CH₂ et CH₃ comme pour le spectre de la matrice seule.

Néanmoins, le spectre FTIR ne permet pas de mettre en évidence la présence de nanoparticules de ZnO. Or, dans le domaine de l'infrarouge, une vibration de la liaison ZnO est reportée autour de 450 cm⁻¹.¹⁵⁹⁻¹⁶¹

De même, aucune bande caractéristique de matériaux cristallins apparaît sur les spectres de diffraction de rayons X à faible angle d'incidence. Or, les diffractogrammes en présence de ZnO cristallin présentent en général 3 pics à 31,7, 34,4 et 36,2 ° caractéristiques des orientations (010) (002) et (011) du ZnO.

Les méthodes FTIR et DRX ne permettent pas de mettre en évidence la présence de nanoparticules pourtant visibles en MET. La quantité de nanoparticules au sein des couches doit être inférieur aux limites de détection de ces méthodes. Dans la suite de ce chapitre, nous utiliserons une méthode pour déterminer cette quantité.

Un réacteur-injecteur couplé à un plasma basse pression permet d'obtenir des couches minces nanocomposites avec des nanoparticules de ZnO de distribution en taille fine et dispersées de façon homogène dans la couche. Pour montrer l'intérêt de ce procédé, nous l'avons comparé à une injection d'une solution colloïdale dans des conditions identiques.

c) Injection d'une solution colloïdale

Afin de montrer la pertinence du réacteur-injecteur, nous avons comparé le résultat précédent avec le dépôt obtenu par injection d'une solution colloïdale. Une solution de nanoparticules de ZnO par voie liquide a été réalisée.

Cette solution a été réalisée dans les mêmes concentrations en précurseur que précédemment ($0,025 \text{ mol.L}^{-1}$) avec 2 équivalents molaires de DDA afin d'obtenir une solution stable de nanoparticules.

Cette solution est injectée dans le procédé dans les conditions ($t_{\text{liq}} = 5 \text{ ms}$, $t_{\text{gaz}} = 10 \text{ ms}$, $\Delta t = 2 \text{ ms}$ et $f_{\text{liq}} = f_{\text{gaz}} = 1 \text{ Hz}$).

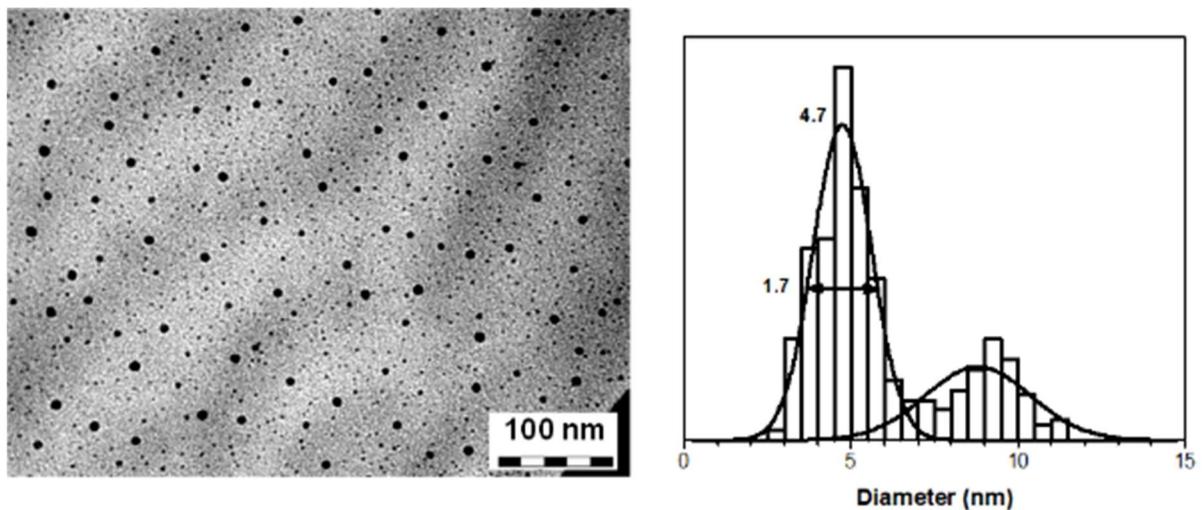


Figure 73 : Injection d'une solution colloïdale, dans les mêmes conditions que la couche NC, de nanoparticules de ZnO formées ex-situ

La figure 73 représente un cliché TEM du dépôt obtenu dans ces conditions. Ce cliché montre la présence de nanoparticules dispersées dans la matrice de façon homogène. Néanmoins, une seconde population de nanoparticules, de taille de l'ordre de 9 nm apparaît sur la distribution en taille de la figure 73. Ces nanoparticules se présentent sous la forme d'agrégats ou d'amas des particules initiales. Ce mécanisme d'agrégation peut avoir lieu dans la solution. Or la quantité de DDA nécessaire pour éviter l'agrégation est de 1 équivalent molaire. Avec cette solution, à 2 équivalents molaires de DDA, l'agrégation ne peut pas avoir lieu en solution.¹⁰¹

Ceci suggère que ces amas sont formés durant l'injection ou dans le plasma. Ainsi, il apparaît évident que le mode RI permet d'obtenir des couches nanocomposites avec des nanoparticules de petite taille, dispersées et isolées.

d) Injection pentane/Zn(Cy)₂ dans les conditions de synthèse partielle de nanoparticules de ZnO

Dans le chapitre 3, nous avons présenté des conditions d'utilisation du réacteur-injecteur pour lesquelles la synthèse de nanoparticules était incomplète : par exemple, la condition $t_{\text{liq}}=10$ ms, $t_{\text{gaz}}=2$ ms, $f=1$ Hz conduit à l'injection d'un aérosol contenant un mélange de précurseurs, d'intermédiaires et de nanoparticules. La vitesse de dépôt de ces couches est de 7 nm/min.

Ces paramètres d'injection ont été utilisés dans un procédé plasma. Un cliché de microscopie et une image AFM réalisées dans ces conditions sont représentés sur la figure 74.

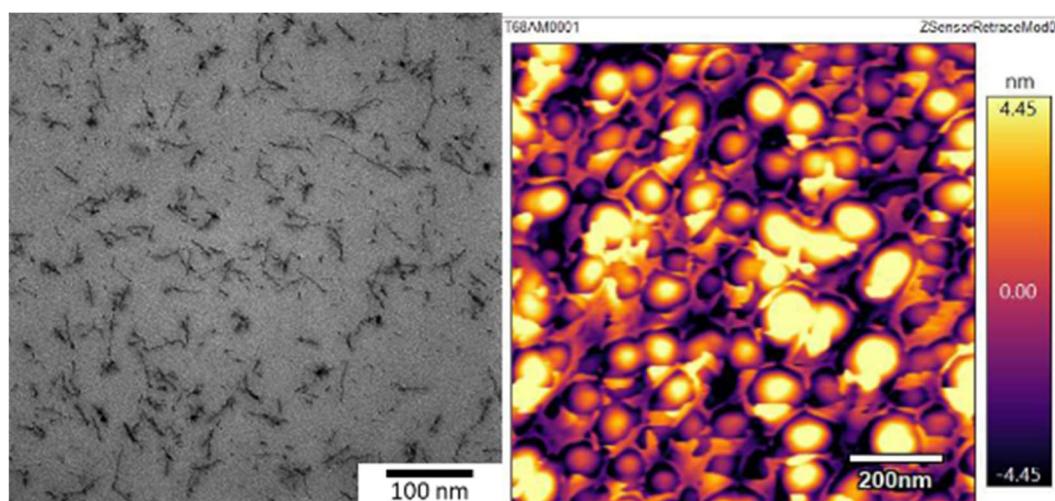


Figure 74 : caractérisation MET (à gauche) et AFM (à droite) des couches NC réalisées dans les conditions de formation partielles de ZnO

L'image MET montre la présence de chapelets de 20 nm de long. On peut s'apercevoir que ces formes allongées sont constituées d'amas de nanoparticules agglomérées de façon similaire à des synthèses de la solution à l'air libre. Lors de la remise à l'air d'un mélange de précurseur et d'intermédiaires, il est observé la formation de chapelets constitué de nanoparticules de ZnO.^{101,145} Dans notre cas, le RI injecte des réactifs et des

nanoparticules. Une partie de ces réactifs va réagir lors de la remise à l'air après le procédé plasma et former ces amas de nanoparticules.

Les données AFM présentent des particules de tailles irrégulières en accord avec l'analyse MET. La topologie de surface varie de 8,9 nm pour cette couche comparé à 5 nm pour la couche réalisée en synthèse totale. Cette étude montre que le contrôle du RI et de la synthèse dans celui-ci est une étape importante dans la formation du dépôt final.

e) Injection dans les conditions de synthèse de nanoparticules de ZnO en présence de HMDSO

Une injection a été réalisée en ajoutant de l'hexaméthyldisiloxane (HMDSO) à la solution. L'HMDSO est souvent utilisé dans les procédés plasma pour former des dépôts de type organosilicé ($\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$) ou silice en présence d'un gaz oxydant.^{78,83,162–164} Les dépôts sont réalisés dans ces conditions d'injection : $t_{\text{liq}} = t_{\text{gaz}} = 5 \text{ ms}$, $f_{\text{liq}} = f_{\text{gaz}} = 3,5 \text{ Hz}$. Les conditions d'injection sont résumées dans le tableau 5. La vitesse de dépôt est de 97 nm/min très supérieure à la vitesse de dépôt réalisée sans HMDSO (7,9 nm/min).

Tableau 5 : Paramètres de la solution pentane/HMDSO/Zn(Cy)₂ et de l'injection

Pentane et HMDSO [C] _{Zn}	DDA	Injection Gaz		Injection Liquide		t_e entre liq et gaz	$p_{\text{réacteur}}$	$\phi(\text{solution})$
18 mL $m_{\text{ZnCy}_2} = 208,5 \text{ mg}$ $[C]_{\text{Zn}} = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ + $3,3 \text{ mL HMDSO}$	10 % $m_{\text{DDA}} = 17 \text{ mg}$	1 bar		1.5 bar		2 ms	Vide secondaire	40 min
		3,5 Hz	5 ms	3,5 Hz	5 ms			

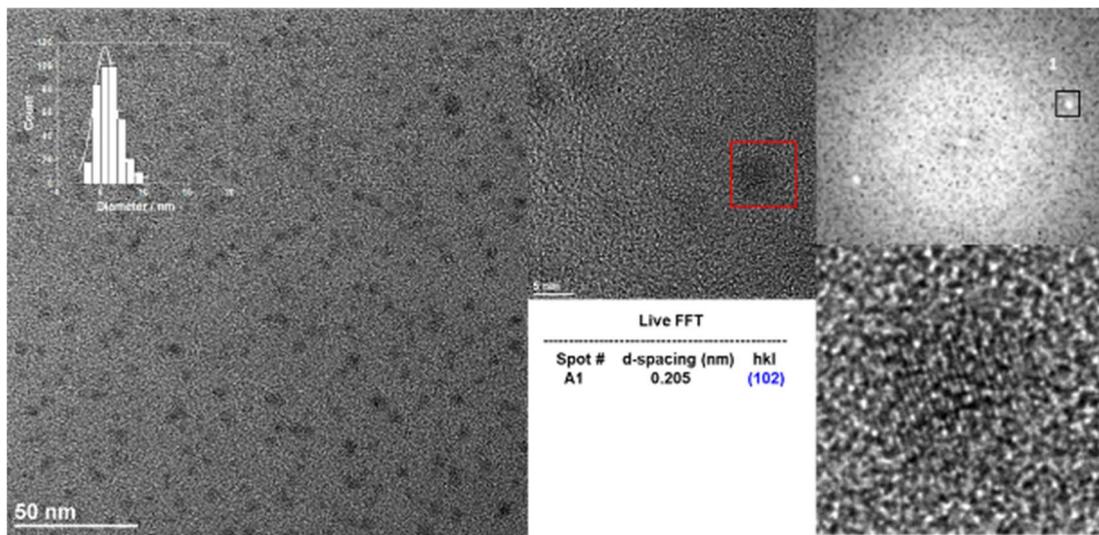


Figure 75 : Formation d'une couche nanocomposite en présence d'HMDSO ($t_{liq} = t_{gaz} = 5$ ms, $f_{liq} = f_{gaz} = 3,5$ Hz).

La figure 75 présente les images MET et HRTEM de ces dépôts réalisés dans ces conditions d'injection : $t_{liq} = t_{gaz} = 5$ ms, $f_{liq} = f_{gaz} = 3,5$ Hz. On retrouve des nanoparticules de ZnO cristallines dispersées de manière homogène au sein des couches avec des diamètres autour de 6 nm. Néanmoins, la vitesse de dépôt étant très supérieure à celle en pentane, le cliché TEM ne permet pas de distinguer clairement la distribution homogène de nanoparticules.

Le réacteur-injecteur de nanoparticules peut être toutefois utilisé avec d'autres précurseurs de la matrice.

- f) Quantification du rapport volumique de nanoparticules dispersées dans la matrice

Il est possible de réaliser des couches nanocomposites à base de petites nanoparticules dispersées de façon homogène dans différentes matrices. Néanmoins, aucune méthode d'analyse ne nous permet de quantifier la quantité de nanoparticules. En effet, la spectroscopie d'absorption IR et la diffraction des rayons X ne répondent que pour des quantités de nanoparticules ou des épaisseurs de couches suffisamment importante.

Pour mettre en évidence ce phénomène, nous avons réalisé des couches minces nanocomposites « modèles » composées de nanoparticules de ZnO

dispersées dans du PMMA avec des fractions volumiques de 1, 2, 5 et 8 % vol et déposées par spin-coating.

La figure 76 reporte l'évolution des spectres IR où seules les couches avec plus de 5 %vol de ZnO présentent la bande d'absorption caractéristique de ZnO. Ainsi, une couche de ZnO:PMMA avec 2 %vol de nanoparticules ne peut pas être caractérisée par spectroscopie IR, le signal du ZnO étant confondu avec le bruit de fond.

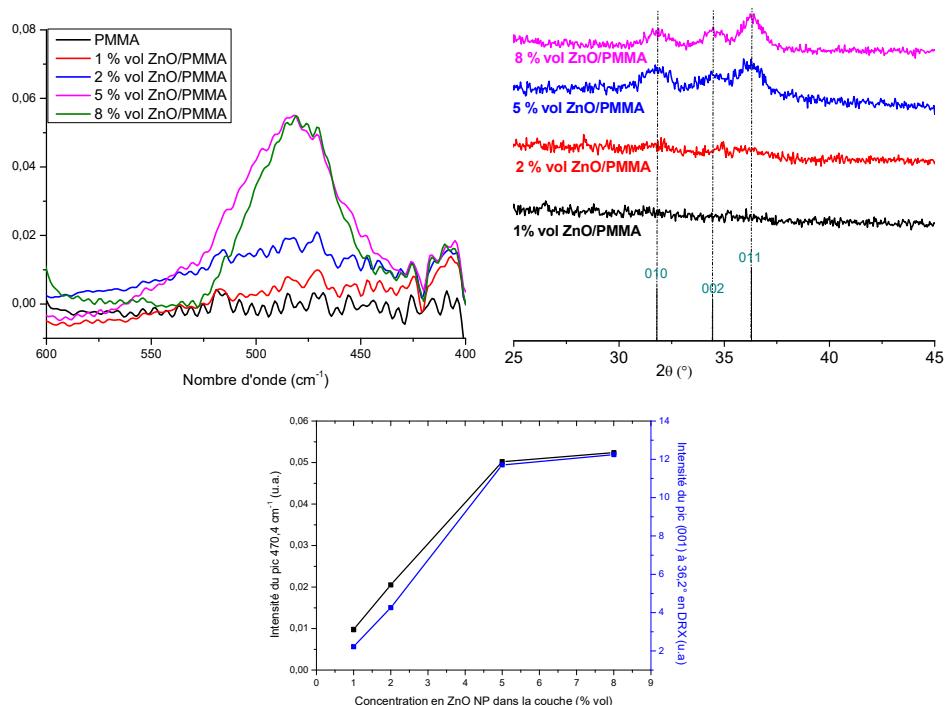


Figure 76 : Couches ZnO/PMMA à 1,2,5 et 8 %vol de ZnO NP analysées en haut : en a) DRX et b) Absorption infrarouge et en bas : L'évolution des intensités du pic 470.4 cm⁻¹ en IR et du pic à 36,2° en DRX en fonction du rapport volumique de ZnO/PMMA

De même, la figure 76 montre que la signature des nanoparticules de ZnO n'apparaît pas en dessous de 5% vol de nanoparticules en DRX.

On reporte l'intensité des pics attribués au ZnO en IR et en DRX en fonction du rapport volumique de ZnO par rapport au PMMA en bas de la figure 76. On observe qu'en dessous de 5% volumique, ces intensités diminuent fortement et ne se distinguent plus du bruit de fond. Ainsi, il apparaît cohérent qu'aucune

signature de ZnO apparaît dans les spectres IR et les diffractogrammes mesurés sur nos couches avec une fraction volumique de nanoparticules estimée autour de 2-3 %vol.

Afin de comparer cette valeur de fraction volumique, nous avons calculé la quantité théorique de nanoparticules dispersées dans la couche. Pour se faire, nous prenons en compte que toutes les nanoparticules synthétisées dans le réacteur-injecteur s'intègrent au dépôt. Nous définissons la fraction volumique de nanoparticules de ZnO tel que :

$$\% \text{vol} = \frac{V_{\text{ZnO}}}{V_{\text{ZnO}} + V_{\text{matrice}}}$$

Si on considère que le dépôt est uniforme sur toute la surface de l'électrode, S_e , le volume de la matrice, V_{matrix} , est directement proportionnel à la vitesse de dépôt, r_d , de la couche :

$$V_{\text{matrix}} = S_e \cdot r_d \cdot t$$

D'autre part, si on considère que la formation de nanoparticules de ZnO est totale, c'est-à-dire que chaque atome de zinc est utilisé pour former une liaison Zn-O, le volume total de ZnO formé est directement proportionnel au nombre de moles de précurseur $[\text{Zn}(\text{Cy})_2]$, $n_{[\text{Zn}(\text{Cy})_2]}$:

$$n_{\text{ZnO}} = n_{[\text{Zn}(\text{Cy})_2]}$$

On considère le volume de ZnO total synthétisé par le RI tel que :

$$V_{\text{ZnO}} = \frac{m_{\text{ZnO}}}{\rho_{\text{ZnO}}} = \frac{n_{[\text{Zn}(\text{Cy})_2]} M_{\text{ZnO}}}{\rho_{\text{ZnO}}} = r_{\text{liq}} \cdot C_{\text{ZnO}} \cdot \frac{M_{\text{ZnO}}}{\rho_{\text{ZnO}}} \cdot t$$

avec m_{ZnO} , C_{ZnO} , M_{ZnO} , ρ_{ZnO} , qui sont respectivement la masse, la concentration, la masse moléculaire de ZnO et la masse volumique de ZnO. Ainsi

que r_{liq} le débit liquide du réacteur-injecteur dans les conditions d'injection utilisées.

Par ces calculs, un rapport volumique théorique de ZnO est déterminé dans les couches de 15 % pour les conditions d'injections à 1 Hz et de 58 % pour les conditions d'injection à 3,5 Hz.

Cette quantité est très supérieure à celle déterminée par analyse des clichés de microscopie électronique et en bon accord avec la limite de détection en XRD et spectroscopie FTIR. Ce bilan suggère donc que la totalité des nanoparticules n'est pas transportée efficacement sur l'électrode de dépôt. Nous reviendrons sur ce bilan de matière dans la suite de ce manuscrit.

D'autre part, en considérant des nanoparticules sphériques de volume $v_{ZnO NP}$, et de 6 nm de diamètre, le nombre de nanoparticules injectées ($N_{ZnO NP}$) sur la durée totale du procédé est :

$$N_{ZnO NP} = \frac{V_{ZnO}}{v_{ZnO NP}}$$

Pour les conditions d'injection et de concentration utilisées pour réaliser les revêtements nanocomposites, nous pouvons définir un débit totale théorique de nanoparticules injectées au cours du temps :

- Pour l'injection réalisée à $t_{liq} = t_{gaz} = 5$ ms, $f_{liq} = f_{gaz} = 3,5$ Hz et pour une concentration en précurseur de $0,05$ mol.L $^{-1}$, le nombre de nanoparticules injectées par pulse est de $1,84.10^{18}$.
- Pour l'injection réalisée à $t_{liq} = 5$ ms, $t_{gaz} = 10$ ms, $f_{liq} = f_{gaz} = 1$ Hz et pour une concentration en précurseur de $0,025$ mol.L $^{-1}$, le nombre de nanoparticules injectées par pulse est de $6,87.10^{16}$.

g) Effets de la fréquence d'injection

La figure 77 présente l'évolution de la vitesse de dépôt de la couche en fonction de la fréquence d'injection. On observe que cette vitesse n'évolue pas sensiblement avec une moyenne autour de 9 nm/min. Ces résultats indiquent

que la fréquence n'affecte pas la vitesse de dépôt malgré la quantité de précurseur.

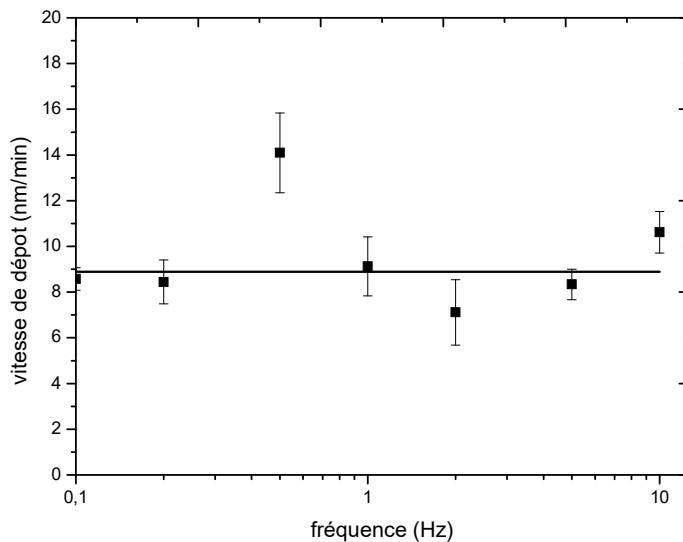


Figure 77 : Vitesse de dépôt en fonction de la fréquence d'injection

Néanmoins, par des études AFM présentées en figure 78, on peut observer les nanoparticules en fonction de la fréquence d'injection (0.1, 1 et 10 Hz). On observe que la fréquence affecte la quantité de nanoparticules dans les couches et cette quantité est maximale à une fréquence de 1 Hz.

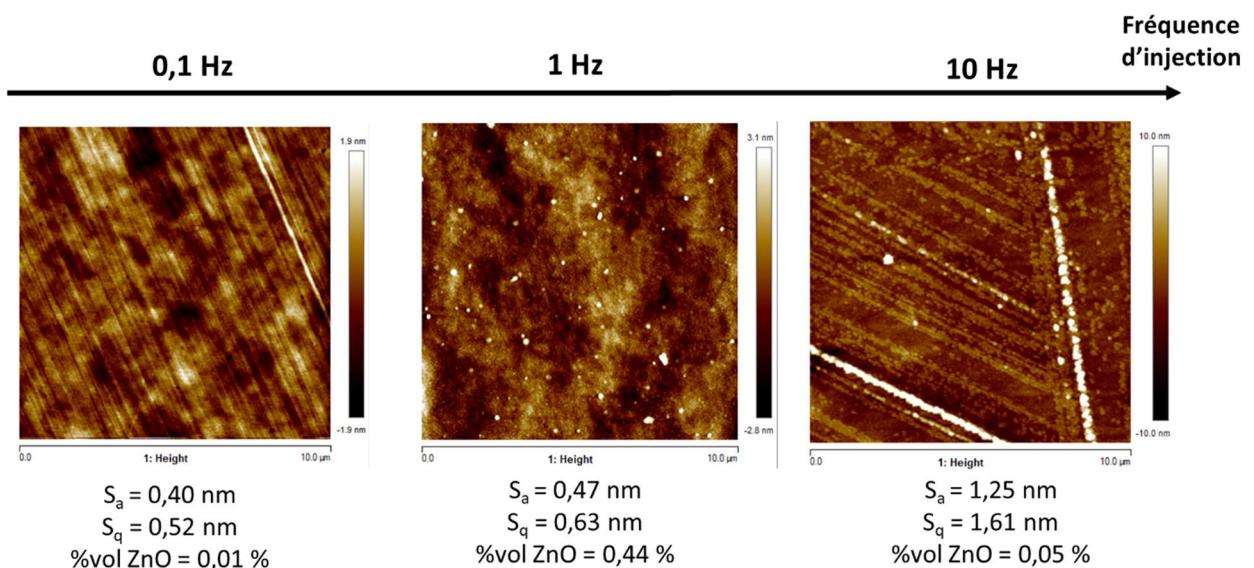


Figure 78 Images AFM de dépôts nanocomposites réalisés en fonction de la fréquence

Ces clichés AFM sont utilisés pour estimer la quantité de nanoparticules dispersées dans les couches. Ces résultats sont comparés sur la figure 79 aux rapports volumiques théoriques de ZnO dans les dépôts calculés par la méthode précédente. Alors que la quantité théorique devrait évoluer de façon proportionnelle avec la fréquence, on constate (1) que la quantité de nanoparticules dispersées est plus faible que les valeurs théoriques et qu'elle est optimale entre 0,5 et 3,5 Hz. En particulier, à basse ($< 0,5$ Hz) et à haute fréquence ($> 3,5$ Hz), la quantité de nanoparticules dans les revêtements diminue fortement. Ces résultats indiquent que la fréquence affecte le transport et le dépôt des nanoparticules dans le procédé plasma. Nous allons dans les prochains chapitres étudier ces phénomènes.

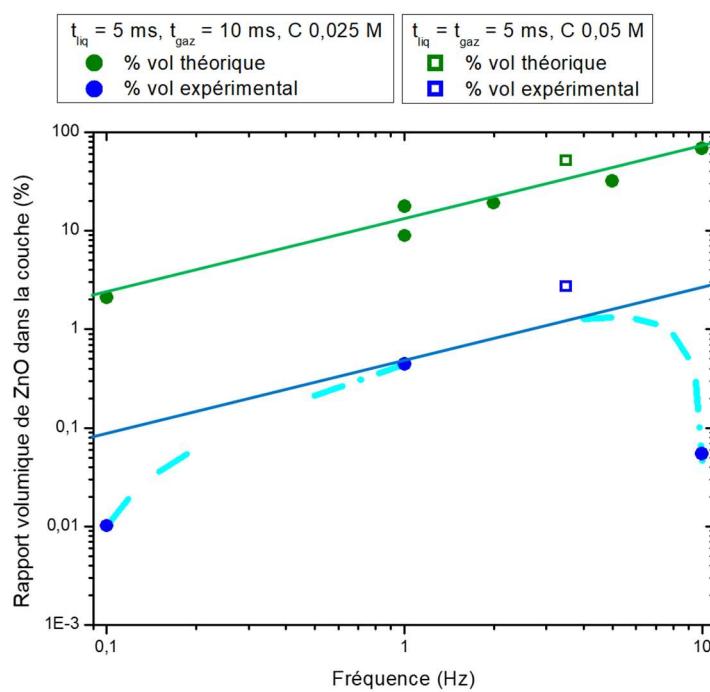


Figure 79 : Rapport volumique de ZnO dans les couches : en vert quantité théorique et en bleu quantité expérimentale. 2 conditions d'injections sont présentées : $t_{liq} = 5$ ms, $t_{gaz} = 10$ ms, $f_{liq} = f_{gaz} = 1$ Hz et $C_{Zn(Cy)_2} = 0,025$ mol.L⁻¹ pour 0,1, 1 et 10 Hz et $t_{liq} = t_{gaz} = 5$ ms, $f_{liq} = f_{gaz} = 3,5$ Hz et $C_{Zn(Cy)_2} = 0,05$ mol.L⁻¹

3) Propriétés des couches minces nanocomposites

Le but de cette partie n'est pas d'étudier en détails les propriétés mais montrer l'effet des paramètres du procédé sur la structure et les propriétés des couches.

a) Dans les conditions de synthèse de nanoparticules de ZnO

i. Propriétés mécaniques

La première observation est la grande résistance mécanique de nos revêtements. En effet, ceux-ci (matrice seule et nanocomposite) sont inrayables. Les dépôts de type « diamond like carbon » sont connus pour posséder des propriétés mécaniques de résistance à l'abrasion.^{89,156,158}

Des dépôts de 150 nm ont été testés par nanoscratch.^{165,166} Cette technique repose sur la mesure de la force appliquée sur une surface par un indenteur de forme de conique d'un rayon de 2 µm nécessaire pour provoquer la déformation. L'indenteur dans ces études se déplace à une vitesse de 0,4 mm/s avec une force de 1 mN. Le but de cette mesure n'est pas de regarder les valeurs absolues mais de comparer la résistance à l'abrasion des dépôts réalisés dans différentes conditions. La figure 80 reporte les résultats du nanoscratch réalisé sur la matrice et une couche mince nanocomposite.

Sur la matrice, une première perforation fragile apparaît à 57 mN et 2 autres apparaissent par la suite à 72,2 mN et 83,2 mN. Pour la couche nanocomposite, la perforation fragile se forme à 52,1 mN. A titre de comparaison, les couches réalisées dans la condition de formation partielle de ZnO et avec injection de solution colloïdale présentent des performances très inférieures avec une perforation fragile pour 9,9 mN ou 3,2 mN. Ceci signifie que la résistance à l'usure mécanique est une propriété de la matrice. Celle-ci est identique dans les deux premiers cas, cependant la présence d'agrégats de nanoparticules observée dans les conditions de formation partielle de ZnO et avec injection de solution colloïdale vient faire chuter la résistance à l'abrasion des revêtements.

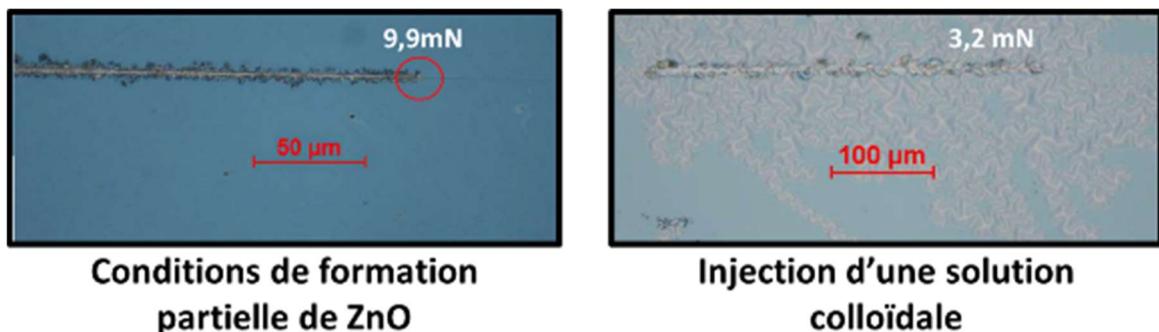
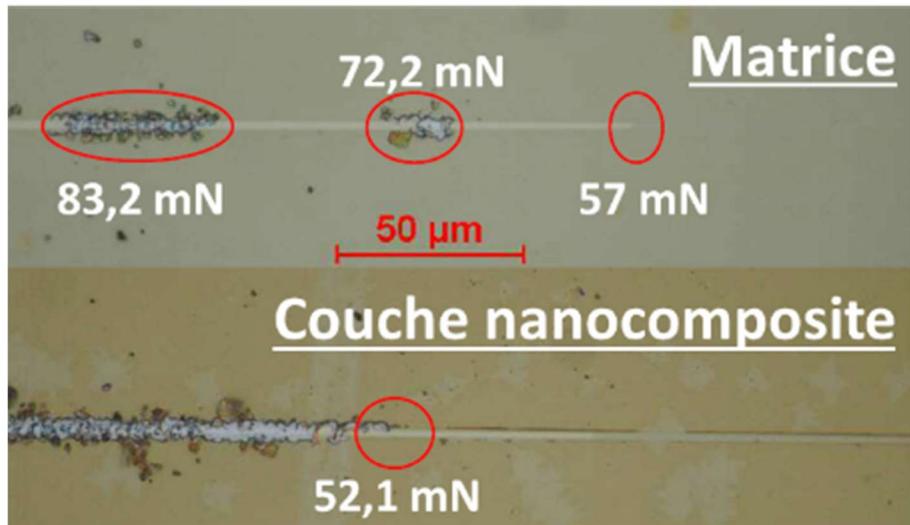


Figure 80 : Cliché nano-scratch de la matrice (en haut) et de la couche nanocomposite (en bas)

Par ailleurs, des mesures AFM en mode « Amplitude modulation – frequency modulation » (AMFM) ont été réalisées^{165,167}. Ce mode de mesure permet de cartographier quantitativement des modules d'élasticité, de rigidité et la profondeur de pénétration de l'indenteur.¹⁶⁸ La figure 81 reporte la cartographie du module d'élasticité (ou module d'Young).^{165,169, 165,170} On observe que les valeurs de module d'Young augmentent autour des zones nanotexturées dues à la présence de nanoparticules. Par ailleurs, le module d'Young moyen augmente de 3,8 à 6,0 GPa. La présence de nanoparticules vient doubler ce module élastique indiquant un effet des nanoparticules sur les propriétés mécaniques. Ces caractérisations mettent en évidence l'intérêt et l'effet de petites nanoparticules dispersées de façon homogène dans la couche pour l'obtention de propriétés mécaniques (notamment de résistance à l'abrasion).

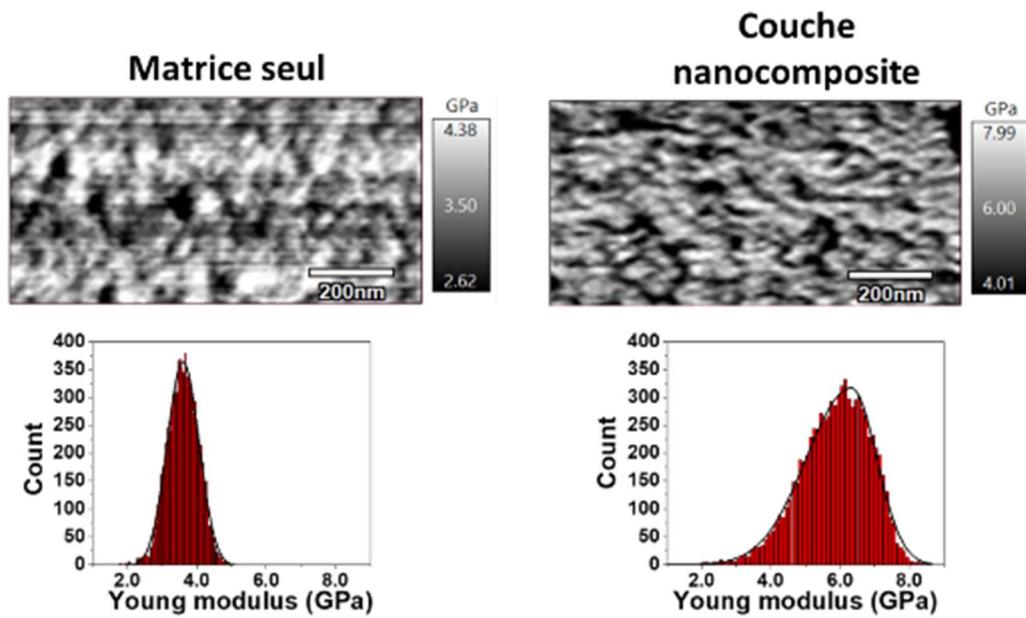


Figure 81 : Mesure du module d'Young pour la matrice seul (à gauche) et pour la couche nanocomposite (à droite)

ii. Angle de contact sur les revêtements nanocomposite

D'autre part, des mesures d'angle de contact ont été réalisées. La figure 82 montre que la surface devient de plus en plus hydrophobe, de $60 \pm 3^\circ$ pour la matrice et de $60 \pm 86 \pm 3^\circ$ pour la couche nanocomposite. De même que pour la résistance mécanique, les propriétés d'hydrophobicité sont contrôlées par la matrice. D'autre part, ces propriétés sont atteintes dès 5 minutes de dépôt (approximativement 50 nm d'épaisseur) suggérant que le dépôt est homogène sur les substrats. Le même comportement apparaît sur un substrat d'acier inoxydable d'aluminium poli miroir montrant que le procédé de dépôt et les propriétés obtenues sont flexibles et peut être réalisé sur différents types de substrats.

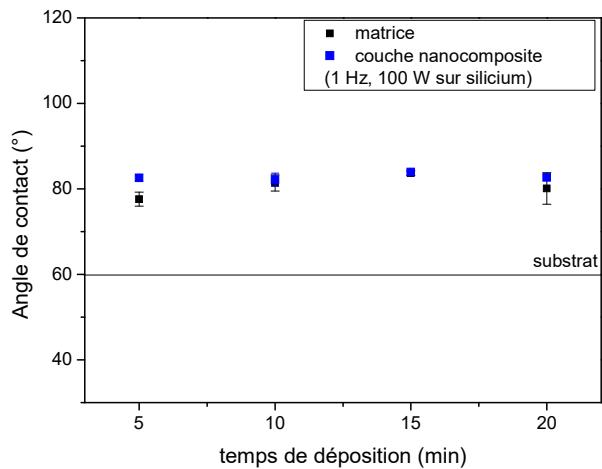


Figure 82 : Angle de contact de la matrice (en noir) de la couche nanocomposite (en bleu) en fonction du temps de dépôt

D'autre part, l'angle de contact d'avancée, θ_a , lors du dépôt de la goutte d'eau, et de recul, θ_r , lors de son retrait présente une hystérésis $\Delta\theta = \theta_a - \theta_r = 33,4^\circ$ (figure 83).

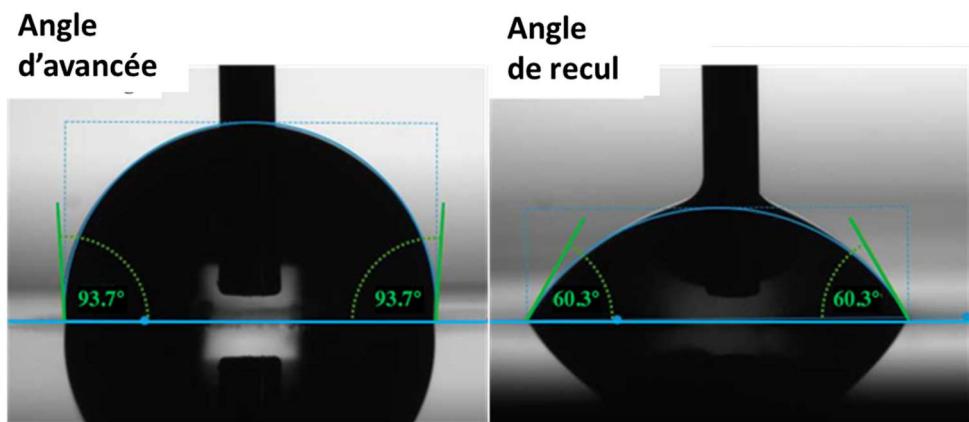


Figure 83 : Angle d'avancée et de recul d'une couche nanocomposite déposée sur un substrat d'acier inoxydable pour un temps de dépôt de 5 minutes

Cette dernière propriété ouvre des perspectives vers notre application de revêtement antigivre à propriétés durables. En effet, avec une inclinaison de 45° (figure 84), une goutte de 10 µL se fige ou roule sur la surface de l'échantillon revêtu par la matrice ou le nanocomposite. Cette propriété de faible adhésion de l'eau est donc liée à la présence de nanoparticules.

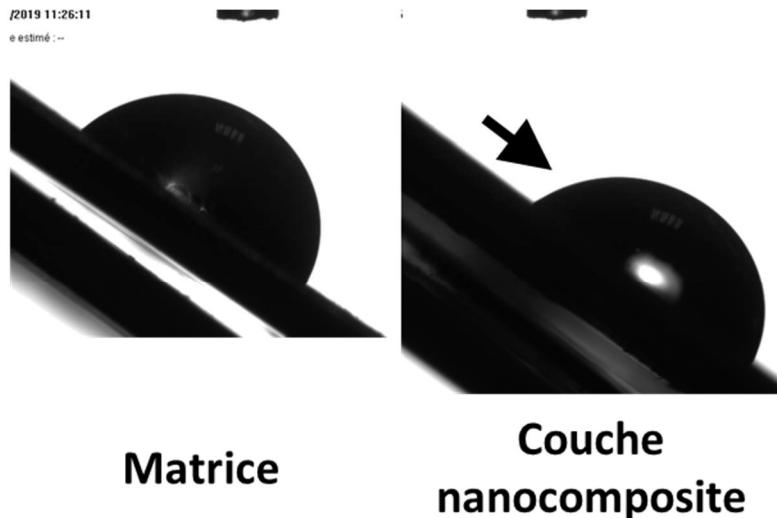


Figure 84 : Clichés d'un substrat en acier inoxydable (à gauche), et avec la couche nanocomposite (à droite) pour un temps de dépôt de 5 minutes. Ces substrats sont placés à 45° et une goutte d'eau de 10µL est déposé sur leurs surfaces.

b) Effets de la fréquence d'injection

En comparaison, les couches déposées à différentes fréquences d'injection ont été caractérisées. Ces couches présentent des angles de contact similaires (figure 85) mais une résistance aux rayures nettement réduite à haute fréquence (figure 86).

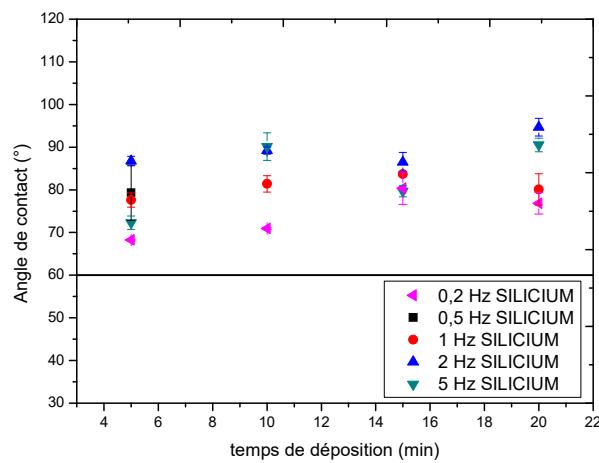


Figure 85 : Angle de contact sur silicium en fonction du temps de déposition et pour 5 régimes de fréquences d'injection différents : 0,2, 0,5, 1, 2 et 5 Hz

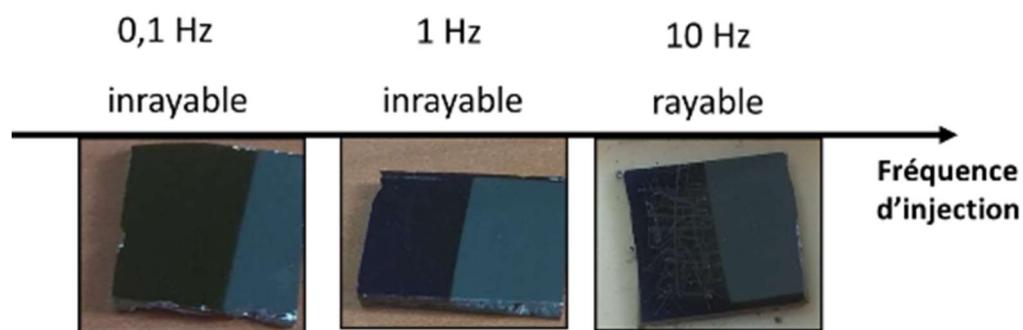


Figure 86 : Images de couche de matrices seules réalisées en fonction de la fréquence d'injection du RI (0,1 Hz à 10 Hz)

Ces résultats suggèrent une évolution du procédé plasma en fonction des conditions d'injection.

III. CONCLUSION :

Nous avons présenté dans ce chapitre un procédé permettant la réalisation de revêtements nanocomposites en couplant un réacteur-injecteur de nanoparticules et un procédé assisté par plasma froid à basse pression. Les couches obtenues sont composées de petites nanoparticules (de diamètre inférieur à 10 nm) dispersées de manière homogène dans la matrice de carbone amorphe hydrogénée. Elles présentent des propriétés de surfaces et des propriétés mécaniques pertinentes pour l'application visée.

Pour complétement maîtriser ce procédé, il semblerait que le plasma ne travaille pas en régime stationnaire. Ce sont ces processus que nous allons étudier dans la suite de ce manuscrit.

Chapitre 5 – Physique du plasma avec injection pulsée d'argon

Avant d'étudier le procédé complet, c'est-à-dire avant de coupler le réacteur-injecteur de nanoparticules au réacteur plasma, nous avons voulu étudier le comportement du plasma lors d'une injection pulsée de gaz non-réactif. Cette étude est donc focalisée sur des mesures électriques et optiques de décharges générées dans de l'argon. Elle débutera par l'étude de ces caractéristiques en injection continue puis en injection pulsée de gaz. Le but sera de montrer les effets du pulse de gaz sur le fonctionnement de la décharge.

I. Caractéristiques d'un plasma d'argon avec injection continue de gaz.

1) Description d'un plasma

Ce paragraphe se propose de résumer quelques définitions et de donner quelques caractéristiques d'un plasma d'argon.

La première concerne les potentiels. Dans le volume d'un plasma, un potentiel plasma, V_p , s'établit pour égaliser les courants sur les parois.

Dans un plasma RF, le courant d'ion n'est pas sensible à l'excitation électrique : la fréquence d'excitation étant très supérieure à la fréquence propre des ions, ces derniers ne sont sensibles qu'aux moyennes des potentiels. A l'inverse, les électrons, plus mobiles du fait de leur faible masse, répondent à l'excitation électrique. Ils oscillent avec le champ électrique.

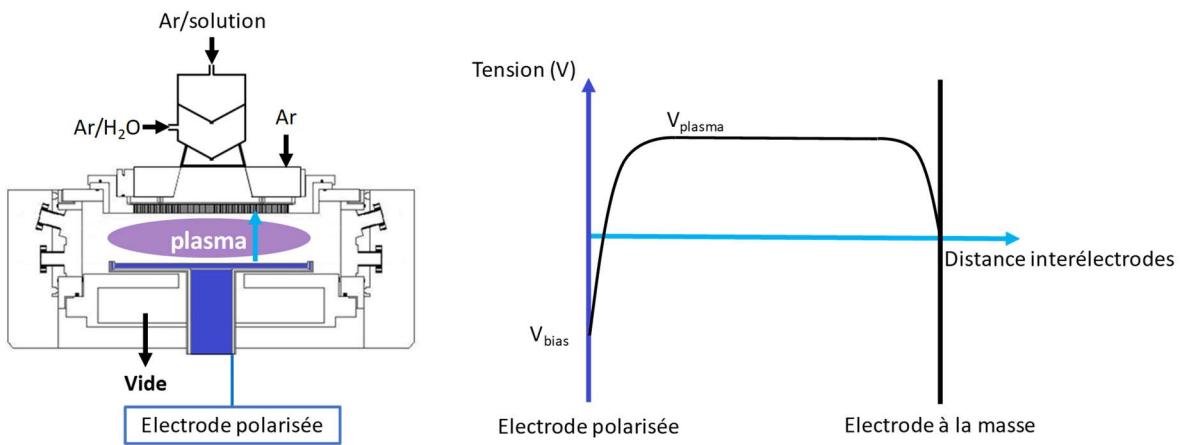


Figure 87 : Schéma du réacteur utilisé à Toulouse et représentation de la tension entre les électrodes

Sur l'électrode polarisée, l'égalité des courants sur chaque électrode pendant un cycle RF génère une tension d'auto-polarisation, V_{dc} . Cette tension est très fortement liée à la géométrie du réacteur, à la puissance injectée, la fréquence et le couplage du signal électrique ainsi qu'à la nature et la pression du gaz. Par exemple, le rapport des aires des électrodes, caractéristique de l'asymétrie du réacteur conduit à l'établissement d'un potentiel d'auto-polarisation négatif sur l'électrode de plus petit diamètre (comme avec le réacteur utilisé schématisée en figure 87) – la tension d'auto-polarisation étant nulle dans le cas d'un réacteur symétrique.

La figure 88 présente l'évolution de cette tension d'auto-polarisation en fonction de la pression et de la puissance injectée mesurée dans un plasma d'argon. Celle-ci augmente en valeur absolue lorsque la pression diminue et/ou lorsque la puissance augmente. En effet, cette tension va fortement varier avec la densité plasma, la température électronique et la fréquence de collision. Ainsi, la mesure du potentiel d'auto-polarisation est un moyen de caractériser les propriétés du plasma.

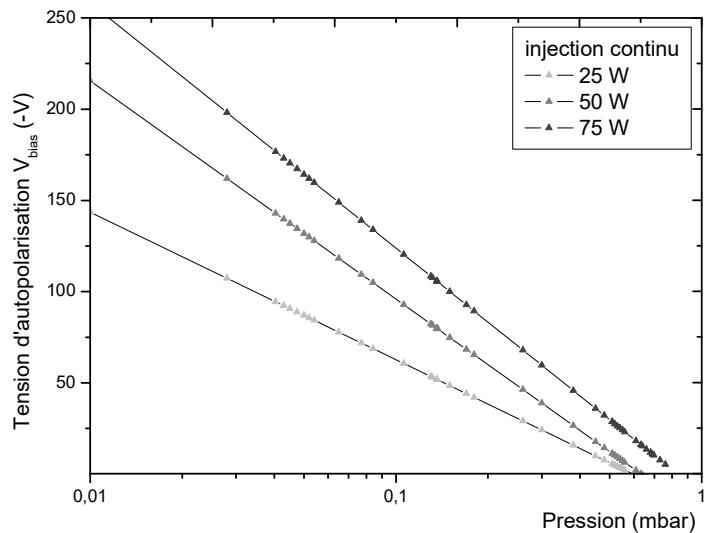


Figure 88 : Variation de la tension d'auto-polarisation en fonction de la pression pour des injections continues d'argon à différentes puissances injectées (25, 50 et 65 W)

En complément de ces mesures électriques, nous avons utilisé la spectroscopie d'émission optique pour caractériser la densité et la température électronique. La figure 89 représente un spectre typique mesuré dans un plasma d'argon sur une gamme de longueurs d'onde étendue entre 350 et 825 nm. Celui-ci présente des raies d'émission caractéristiques des états excités de l'argon, donc de la densité et de l'énergie moyenne des électrons ainsi que des différents processus d'excitation mis en jeu. En effet, dans les gammes entre 400 et 650 nm et entre 700 et 825 nm, ces raies d'émission sont liées à des transitions d'énergie supérieure ou inférieure à 14 eV, respectivement. Ainsi, leur évolution est caractéristique des électrons présents dans la décharge.

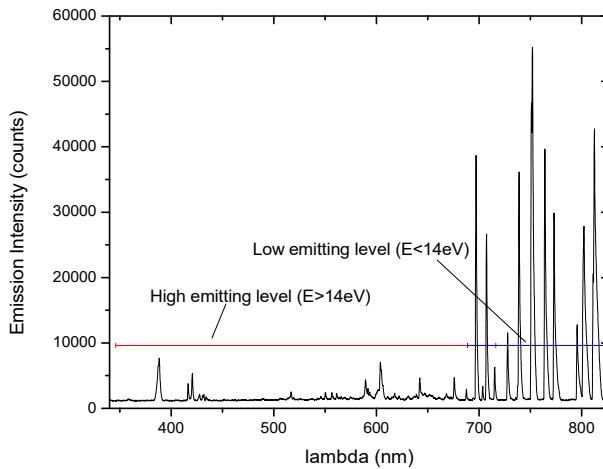
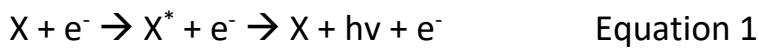


Figure 89 : Spectre d'émission d'un plasma obtenu par injection d'argon avec le RI.

En effet, dans un plasma, le processus d'excitation de l'atome ou de la molécule X provient d'un phénomène de collision électron - neutre :



Ce processus est un phénomène dépendant de l'énergie de l'électron incident, ces derniers étant généralement décrits comme une population caractérisée par une fonction de distribution en énergie (figure 90).

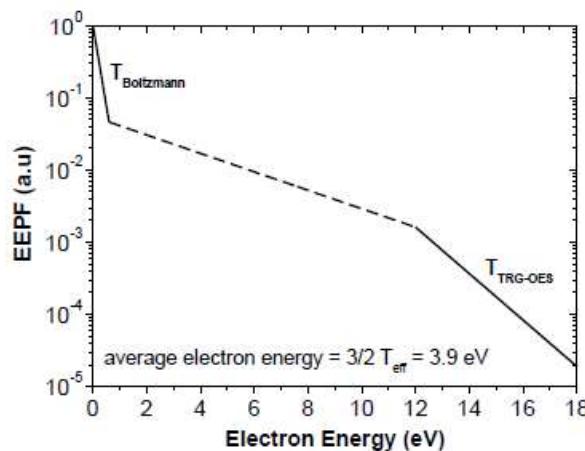


Figure 90 : Distribution en énergie des électrons (EEPF) d'un plasma d'argon.

Par ailleurs, l'intensité d'une raie d'émission associée à la transition entre deux niveaux p et q (l'énergie du niveau p étant supérieure à celle du niveau q) est directement proportionnelle à la densité d'atomes dans le niveau p :¹⁷¹

$$I_{pq} = A_{pq} n_p \frac{hc}{\lambda_{pq}} \quad \text{Equation 2}$$

où A_{pq} est la probabilité de transition du niveau p vers le niveau q (coefficient d'Einstein pour l'émission spontanée) et λ_{pq} est la longueur d'onde du photon associée à la transition $p \rightarrow q$. Le terme hc/λ_{pq} de l'équation 2 correspond à l'énergie des photons.

2) Détermination de la température d'excitation par la méthode de Boltzmann

Lorsque des niveaux émetteurs se retrouvent fortement rapprochés en énergie, il est possible d'établir un équilibre entre les processus d'excitation et de désexcitation par collisions électroniques de ces niveaux. Ainsi, dans ces conditions dites d'équilibre, la population des niveaux excités est caractérisée par un équilibre dit de Boltzmann, à savoir que le rapport du nombre par unité de volume d'atomes neutres dans un état excité p, $n_0(p)$, sur la densité totale d'atomes neutres de l'espèce considérée, n_0 , est donné par¹⁷² :

$$\frac{n_0(p)}{n_0} = \frac{g_0(p)}{U(T)} \exp\left[-\frac{E_0(p)}{k_B T}\right] \text{ Equation 3}$$

où $g_0(p)$ est le facteur de dégénérescence du niveau d'énergie $E_0(p)$, $U(T)$ la fonction de partition $U(T)=\sum_j g_0(j) \cdot \exp(-E_j/k_B T)$ correspondant à la densité totale d'atomes. L'équation 3 n'est pas générique. Elle ne s'applique que pour des niveaux pour lesquels il est possible d'obtenir un équilibre entre les processus d'excitation et de désexcitation par collisions électroniques. Lorsque cet équilibre, dit de Boltzmann, est atteint, on peut coupler les équations 2 et 3 et obtenir :

$$\ln\left(\frac{I_{pq}\lambda_{pq}}{A_{pq}g_0(p)}\right) = -\frac{E_0(p)}{k_B T} + K \quad \text{Equation 4}$$

où $K = \ln(hc/n_0)/U(T)$ est une constante pour une température donnée. T est la température de Boltzmann appelée aussi température d'excitation, T_{exc} . Celle-ci est caractéristique des électrons de faible énergie, c'est-à-dire, de ceux peuplant la partie faible énergie de la fonction de distribution en énergie des électrons (*figure 90*), typiquement en dessous de 1eV.^{83,173} Elle peut être

déterminée en traçant le diagramme de Boltzmann à partir des raies rassemblées dans le tableau de la figure 91. Cette mesure est indépendante de la pression et de la densité électronique.

λ (nm)	E_p (eV)	g_p	$A_{pq} (10^7 \text{ s}^{-1})$	Transition
420.07 ^t	14.4948	7	0.103	5p -4s
430.01 ^{s,t}	14.5018	5	0.00394	5p -4s
419.07 ^t	14.5018	5	0.0254	5p -4s
427.22 ^s	14.5206	3	0.084	5p -4s
415.86 ^t	14.5247	5	0.145	5p -4s
426.63 ^{s,t}	14.5247	5	0.033	5p -4s
419.83 ^t	14.5717	1	0.276	5p -4s
451.07 ^t	14.5717	1	0.123	5p -4s'
434.52 ^s	14.6763	3	0.0313	5p'-4s'
394.90 ^t	14.6829	3	0.0467	5p'-4s
433.53 ^{s,t}	14.6829	3	0.0387	5p'-4s'
394.75 ^t	14.6840	5	0.0063	5p'-4s
433.36 ^{s,t}	14.6840	5	0.06	5p'-4s'
693.76 ^t	14.6893	1	0.321	4d -4p
687.12 ^t	14.7065	3	0.29	4d -4p
425.93 ^{s,t}	14.7338	1	0.415	5p'-4s'
675.28 ^t	14.7383	5	0.201	4d -4p
737.21 ^t	14.7528	9	0.2	4d -4p
735.33 ^t	14.7762	7	0.1	4d -4p
641.63 ^{s,t}	14.8345	5	0.121	6s -4p
638.47 ^t	14.8440	3	0.0439	6s -4p
591.20 ^{s,t}	14.9992	3	0.105	4d'-4p
588.26 ^t	15.0097	1	0.128	6s'-4p
720.69 ^t	15.0177	3	0.258	6s'-4p'
360.65 ^t	15.0559	1	0.081	6p -4s
565.07 ^t	15.0961	1	0.333	5d -4p
560.67 ^{s,t}	15.1133	3	0.229	5d -4p
603.21 ^{s,t}	15.1261	9	0.246	5d -4p
555.87 ^t	15.1324	3	0.148	5d -4p
518.77 ^{s,t}	15.2918	5	0.138	5d'-4p
516.22 ^t	15.3036	3	1.198	6d -4p
557.25 ^t	15.3146	7	0.069	5d'-4p
614.54 ^t	15.3146	7	0.079	5d'-4p'
549.58 ^t	15.3265	9	0.176	6d -4p
522.12 ^s	15.4451	9	0.092	7d -4p

Figure 91 : Tableau des raies étudiées pour la mesure de température électronique par la méthode de Boltzmann¹⁷⁴

Un exemple de diagramme de Boltzmann est représenté en figure 92. La pente de cette droite permet de déterminer la valeur de T_{exc} d'après l'équation 4. L'équilibre entre les processus d'excitation et de désexcitation par les collisions électroniques est souvent justifié pour les niveaux supérieurs de l'argon ($>5p$) mais pas du tout pour les niveaux inférieurs associés aux transitions 4p vers 4s donnant lieu aux raies d'émission entre 700 et 900 nm. Comme on peut le voir sur la figure 92, les raies provenant du niveau 4p ne correspondent pas sur la droite. C'est pourquoi dans nos calculs nous utilisons des raies de niveaux supérieurs 4d, 5p et 6d.

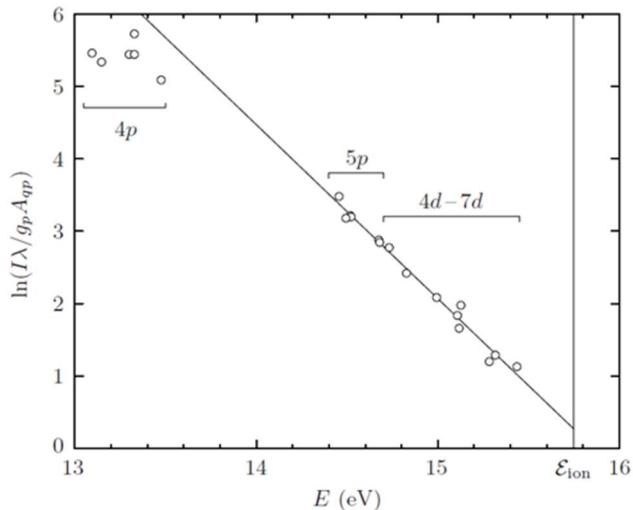


Figure 92 : Diagramme de Boltzmann d'une décharge micro-onde d'argon. L'énergie E des niveaux, exprimée en eV, est repérée par rapport au niveau fondamental¹⁷¹

La valeur de la température d'excitation obtenue pour différentes pressions (de 0,25 à 1 mbar) et puissances injectées (de 15 à 100 W) varie peu en fonction des conditions de pressions avec une valeur moyenne située autour de $0,60 \pm 0,03$ eV. En effet, cette température ne caractérise que la partie basse énergie de la fonction de distribution en énergie des électrons. Cette partie correspond à des électrons ayant subi de nombreuses collisions, c'est-à-dire une population faiblement dépendante de la pression dans la gamme choisie et de la puissance injectée. Néanmoins, une variation de la température d'excitation permettra de mettre en évidence de fortes modifications de la décharge.

Ainsi, en combinant mesures électriques et optiques, nous allons pouvoir caractériser le procédé. Nous allons appliquer ces méthodes dans un premier temps à un plasma avec injection pulsée de gaz.

- a) Caractéristiques d'un plasma d'argon avec injection pulsée dans les conditions standards.

Cette partie concerne la caractérisation d'un plasma d'argon avec injection pulsée du gaz par le réacteur-injecteur. Ces mesures consistent en des mesures des paramètres du plasma (pression, puissance injectée, tension d'autopolarisation) et d'une analyse par spectroscopie d'émission optique. Cette

première étape est réalisée dans les conditions d'injection $t_{\text{liq}} = 5 \text{ ms}$, $t_{\text{gaz}} = 10 \text{ ms}$, $f_{\text{liq}} = f_{\text{gaz}} = 1 \text{ Hz}$ et $P_{\text{gaz}} = 1 \text{ bar}$ et $P_{\text{liq}} = 1,5 \text{ bar}$.

La figure 93 présente l'évolution temporelle sur une période d'injection de la pression mesurée avec une injection de 1 Hz. Celle-ci augmente de $\Delta p = 0,021 \text{ mbar}$ en 0,4 s et retourne à l'équilibre $p_0 = 0,087 \text{ mbar}$ sur la fin du cycle.

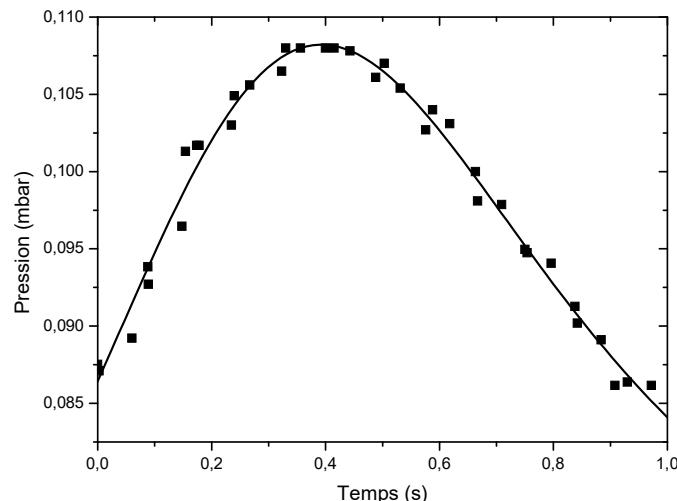


Figure 93 : Variation de la pression au cours d'un pulse d'injection d'argon avec une injection à 1 Hz

Ces variations de pression induisent des variations sur l'injection de puissance électrique. Afin de suivre cette variation nous venons mesurer la puissance sur l'électrode dans le réacteur plasma. En effet, la figure 94 montre que la puissance injectée, fixée à 50 W, chute rapidement jusqu'à 25 W lors de l'injection du pulse de gaz puis retourne à l'équilibre au bout de 0,25 s. Il est à noter que dans ces conditions d'injection de gaz, la boîte d'accord placée en mode automatique n'évolue pas dans le temps. Ainsi, l'évolution temporelle des paramètres électriques est uniquement une réponse à l'évolution de pression.

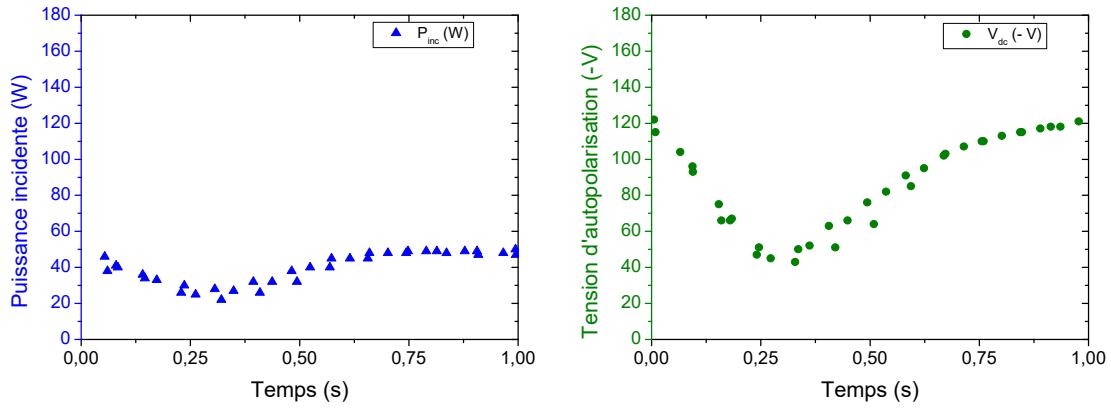


Figure 94 : Variation de la puissance injectée (à gauche en bleu) et de la tension d'autopolarisation V_{dc} (à droite en vert) au court d'un pulse d'injection d'argon à 1 Hz avec une puissance fixée à 50 W

Cette évolution temporelle de la puissance injectée induit aussi une variation de la tension d'auto-polarisation (figure 94). La figure 95 reporte l'évolution de la tension d'auto-polarisation en fonction de la pression dans l'enceinte en comparaison avec les données obtenues en injection continue de gaz. Deux comportements apparaissent sur cette figure. Lors de l'injection pulsée, l'augmentation de la pression dans l'enceinte couplée à la diminution de la puissance injectée, altère fortement la tension d'auto-polarisation : celle-ci diminue de 120 à 40 V lors de l'injection pulsée (représenté par la flèche 1). Dans un second temps, après le pulse de gaz, le système revient à l'équilibre et rejoint la courbe tension d'auto-polarisation en fonction de la pression obtenue pour une injection continue de gaz (représenté par la flèche 2).

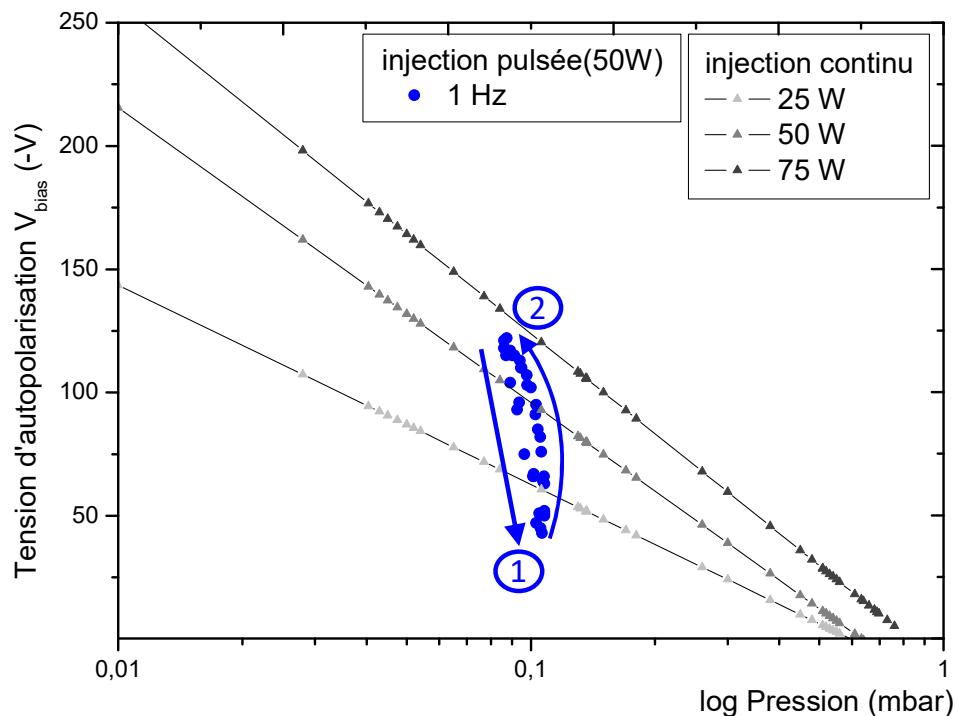


Figure 95 : Variation de la tension d'auto-polarisation en fonction de la pression reportée sur la Figure 88. En bleu, l'injection d'argon à 1 Hz : flèche 1 au cours du pulse et flèche 2 phase de retour à l'équilibre

En parallèle, l'émission lumineuse du plasma évolue fortement pendant le cycle. Il est difficile d'obtenir une valeur le long de la période, une mesure précise nécessitant des temps d'acquisition de quelques secondes. Néanmoins, la valeur moyenne de la température d'excitation obtenue à partir du diagramme de Boltzmann de la figure 96, $T_{exc} = 0,62 +/- 0,05$ eV) est du même ordre de grandeur que les températures d'excitation obtenues en injection continue de gaz (figure 88).

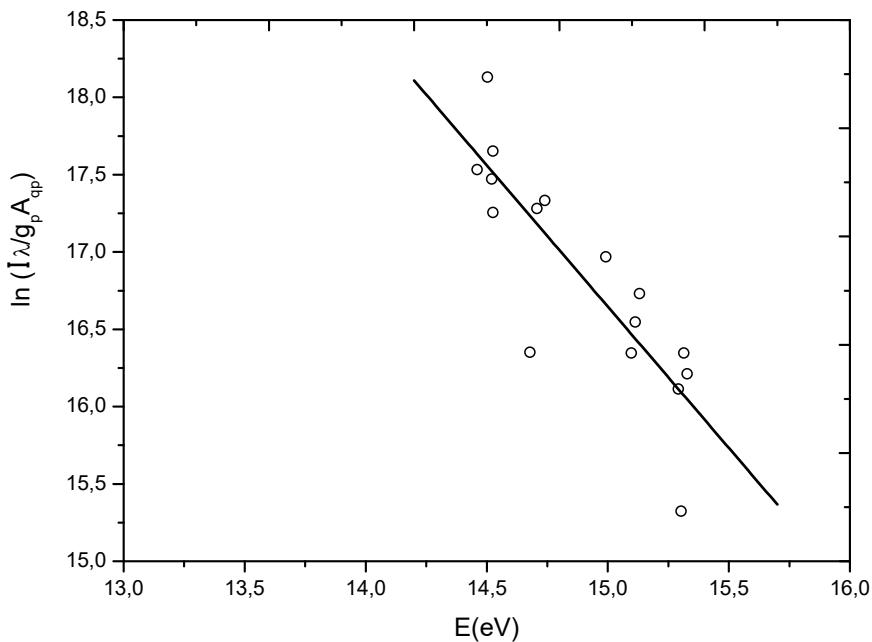


Figure 96 : Diagramme de Boltzmann appliquée à notre spectre d'argon dans le cas d'une injection d'argon par le RI à 0.1 Hz (à gauche), T_{exc} en fonction au cours du pulse d'injection déterminée par les diagrammes de Boltzmann

L'injection pulsée de gaz modifierait peu la décharge. Afin de vérifier cette affirmation, nous allons étudier la variation temporelle de ces caractéristiques sur une période entière d'injection en modifiant la fréquence d'injection.

b) Influence de la fréquence d'injection.

i. Mode pulsé

Cette étude est menée en suivant les mêmes méthodes que dans le chapitre précédent pour des fréquences d'injection inférieures (0,5, 0,1, 1 et 5 Hz)

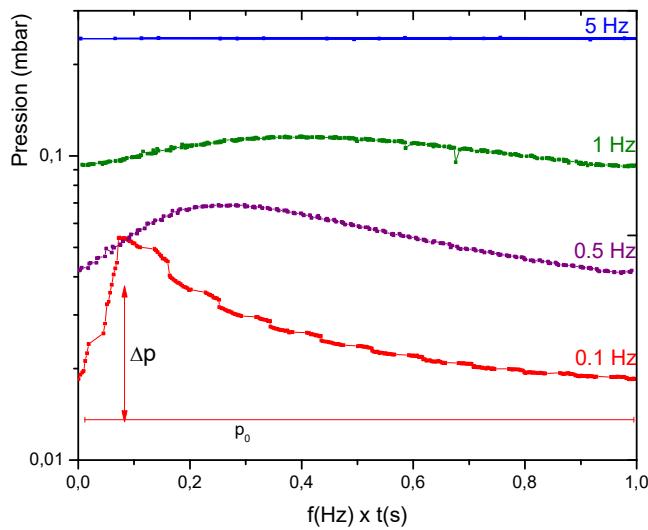


Figure 97 : Variation de la pression au cours d'un pulse d'injection d'argon pour différentes fréquences : 0,1 Hz (rouge), 0,5 Hz (violet), 1 Hz (vert) et 5 Hz (bleu)

La figure 97 reporte l'évolution temporelle de la pression dans l'enceinte sur une période pour une injection à 1, 0,5, 0,1 et 5 Hz. La diminution de la fréquence d'injection conduit tout d'abord à fortement réduire la pression à l'équilibre, p_0 . Par exemple, celle-ci diminue de 0,250 à 0,017 mbar lorsqu'on réduit la fréquence de 5 à 0,1 Hz. En effet, comme nous l'avons montré dans le chapitre 1, le flux de gaz injecté par le réacteur-injecteur est proportionnel à la fréquence d'injection due à la limitation d'évacuation du système de pompage.

D'autre part, la variation de pression, Δp , diminue avec l'augmentation de la fréquence. Il est toutefois à mentionner que le pas de mesure, de l'ordre de 1 s, ne permet pas de mesurer précisément la variation temporelle dans le cas d'une injection à des fréquences supérieures ou égales à 1 Hz.

La variation temporelle de la pression induit une déstabilisation du plasma d'autant plus que la fréquence est faible. En effet, la figure 98 montre que la puissance injectée varie fortement pendant la période d'injection à 0,1 Hz – la décharge s'éteignant totalement après le pulse de gaz. Les valeurs de puissance injectée à l'équilibre, P_{abs0} , ainsi que leurs variations, ΔP_{abs} , diminuent avec la

fréquence (figure 98). Ceci signifie que plus la fréquence est élevée, plus la décharge est stable.

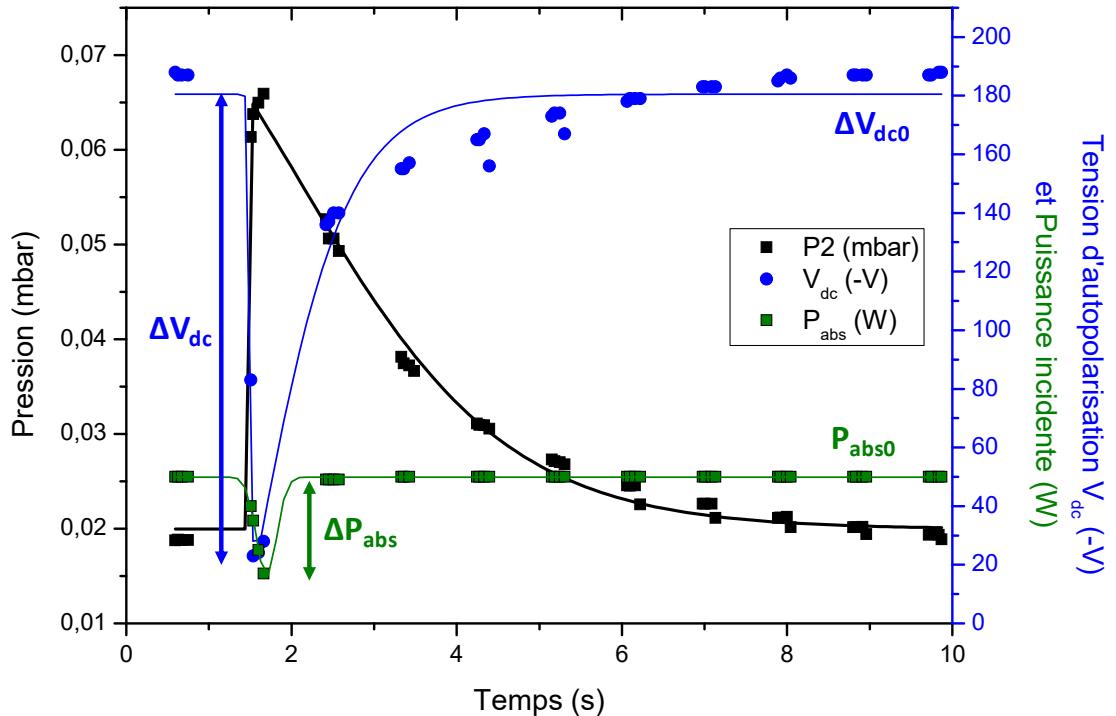


Figure 98 : Pression (en noir), puissance injectée (en vert) et tension d'autopolarisation V_{dc} (en bleu) au court d'un pulse pour 0.1 Hz avec une puissance fixée à 50 W

Cette évolution de la puissance injectée conduit à une modulation de la tension d'auto-polarisation. Néanmoins, V_{bias0} et ΔV_{bias} décroissent avec la puissance injectée (figure 99). L'augmentation de la fréquence d'injection conduit à une augmentation de la quantité de gaz injectée et donc de la pression à l'équilibre. L'amplitude de variation Δp ne dépend que des conditions d'injection. D'autre part, l'augmentation de la pression conduit à une optimisation de l'injection de puissance : la variation de puissance, ΔP_{abs} , décroît conduisant à une décharge plus stable à haute fréquence.

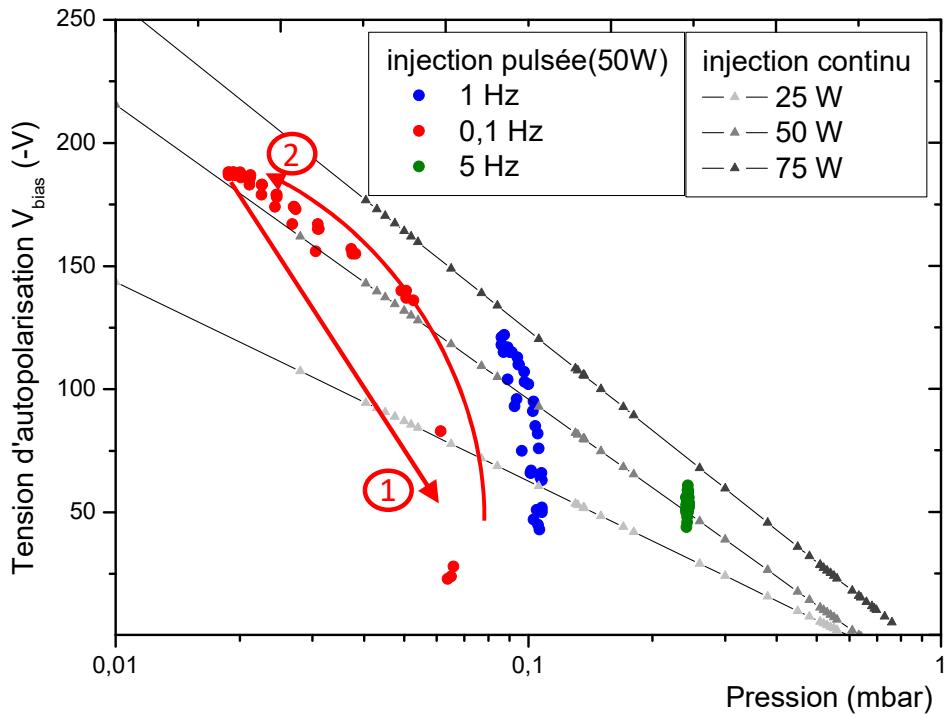


Figure 99 : V_{dc} en fonction du log de la pression pour : a) des injections continues d'argon à différentes pressions pour les puissances injectées 25,50 et 75 W (droites sur le graphe) et b) pour une injection pulsée d'argon à 0,1, 1 et 5 Hz.

Enfin, il est intéressant de noter sur la figure 99 que plus la fréquence augmente, plus le procédé est continu. En effet, à 5 Hz, la puissance injectée et la tension d'auto-polarisation n'évolue que de 2 %. Néanmoins, la tension d'auto polarisation diminue fortement à haute fréquence (-175 V à 1 Hz à -50 V à 5 Hz). Ceci peut induire des modifications sur le procédé de dépôt et, en particulier, des processus de bombardement ionique en cohérence avec l'évolution des propriétés mécaniques des revêtements à plus haute fréquence comme nous l'avons montré dans le chapitre précédent. Néanmoins, cette faible variation de la tension d'auto-polarisation aux hautes fréquences d'injection suggère que le champ électrique entre le plasma et l'électrode polarisée est assez constant et repousse les espèces chargées négativement, par exemple de nanoparticules chargées négativement, de façon similaire pendant toute la période.

A l'inverse, la forte modulation de la tension d'auto-polarisation, de -175 à -20 V à basse fréquence module fortement ce champ électrique. Ainsi, lors du pulse d'injection, le champ électrique entre le plasma et l'électrode va fortement diminuer, limitant la répulsion électrique des NPs pendant une partie du cycle d'injection. Nous reviendrons sur ce mécanisme dans la suite du manuscrit.

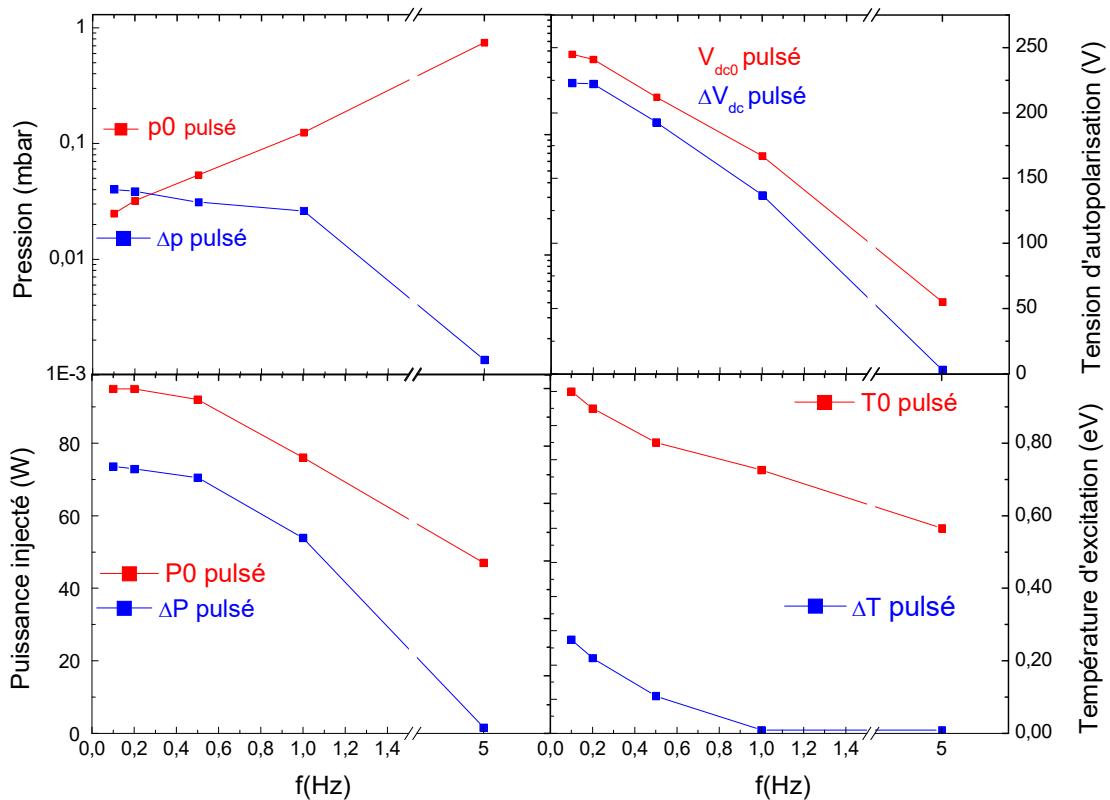


Figure 100 . Variation des paramètres de pression (à gauche en haut), de puissance absorbée (à gauche en bas), de tension d'autopolarisation (à droite en haut), de température d'excitation (en bas à droite) pour l'injection en mode pulsé de 0,1 à 5 Hz

En parallèle, des mesures OES ont été réalisées pendant la période d'injection de gaz. La figure 101 reporte l'évolution de l'intensité des raies d'argon à 750,3 et 811,4 au cours d'un pulse d'injection à 0,1 Hz. Ces évolutions similaires à celle de la pression dans l'enceinte suggèrent que l'émission du plasma n'est contrôlée que par la densité de neutres.

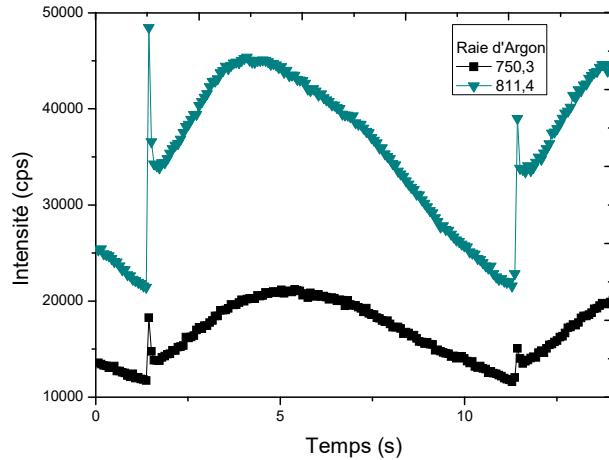


Figure 101 : Évolution des raies du spectre d'argon à 750,3 nm et 811,4 nm au cours d'un pulse d'injection à 0.1 Hz

Cependant, les diagrammes de Boltzmann suggèrent que la température électronique évolue pendant le cycle. En effet, la figure 102 montre que celle-ci diminue de $\Delta T_{exc}=0,3$ eV lors de l'injection du pulse de gaz, la valeur d'équilibre se situant autour de $T_{exc0}=1$ eV.

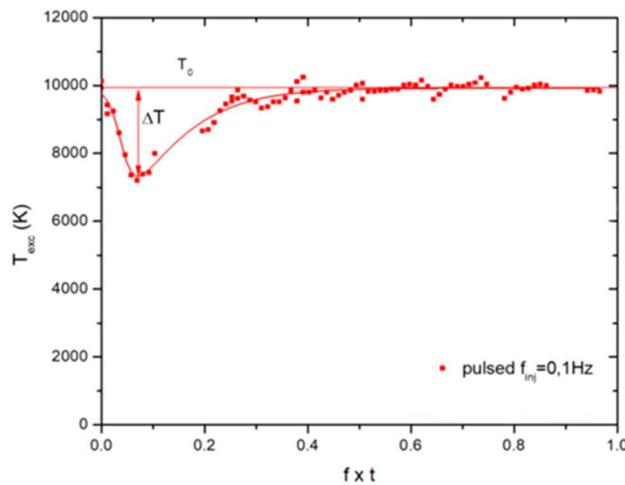


Figure 102 : Température d'excitation des électrons (T_{exc}) au cours du pulse d'injection déterminée par les diagrammes de Boltzmann

En effet, une analyse attentive de la figure 101 montrent quelques différences de l'évolution temporelle des raies d'émission. En particulier, contrairement à la raie à 750,3 nm qui est maximal pour 3,5 s, celle à 811,4 nm

passe par un maximum après 5 s. D'autre part, cette dernière présente un point d'infexion après 5 s. Ces deux raies correspondent respectivement à des processus de collision avec des électrons de haute énergie ou de faible énergie.¹⁷⁵ Cette différence de tendance observée sur la figure 101 suggère que la fonction de distribution en énergie des électrons évolue au cours du temps.

L'évolution de la température d'excitation en fonction de la fréquence d'injection est ajoutée à la figure 100. Contrairement aux mesures effectuées avec injection continue de gaz, celle-ci varie de façon significative. Avec la fréquence d'injection, la pression augmente conduisant à une augmentation du nombre de collisions électrons-neutres et réduisant la densité et la température électronique et en conséquence l'injection de puissance et la valeur de tension d'auto-polarisation. Ainsi, plus la fréquence d'injection est élevée, plus le procédé est stable. Néanmoins, nous avons vu dans le chapitre 3, que la synthèse de nanoparticules dans le plasma est de moins en moins totale lorsqu'on augmente la fréquence d'injection (>1 Hz).

ii. Mode continu + pulsé

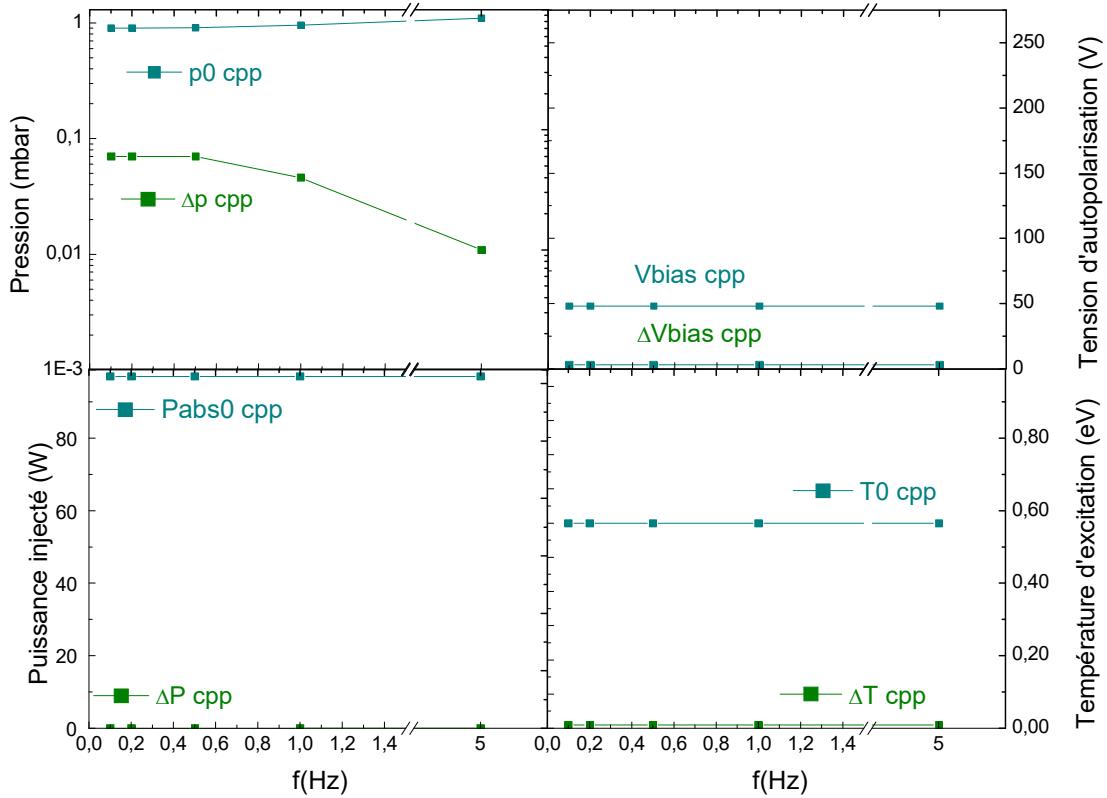


Figure 103 . Variation des paramètres de pression (à gauche en haut), de puissance absorbée (à gauche en bas), de tension d'auto-polarisation (à droite en haut), de température d'excitation (en bas à droite) pour le mode continu plus pulsé (cpp)

Pour combiner l'utilisation d'un procédé stable et compatible avec la synthèse de NPs de ZnO, nous avons donc exploré un nouveau mode d'injection couplant injection continue et pulsée de gaz (cpp). La figure 103 reporte l'ensemble des mesures réalisées dans ce mode. Ce mode permet d'une part de diminuer la variation de pression par rapport à la valeur moyenne et conduit, d'autre part, à une injection de puissance injectée plus stable, et à une faible variation de la tension d'auto-polarisation et de la température d'excitation : entre 0,1 Hz et 5 Hz, ces données sont de l'ordre de $p_0 = 1$ mbar, $P_{abs} = 98$ W, $V_{bias} = 50$ V et $T_{exc} = 0,6$ eV

Les paramètres du plasma deviennent ainsi indépendants de la fréquence d'injection du réacteur-injecteur – l'injection continue contrôlant l'ensemble de ces processus.

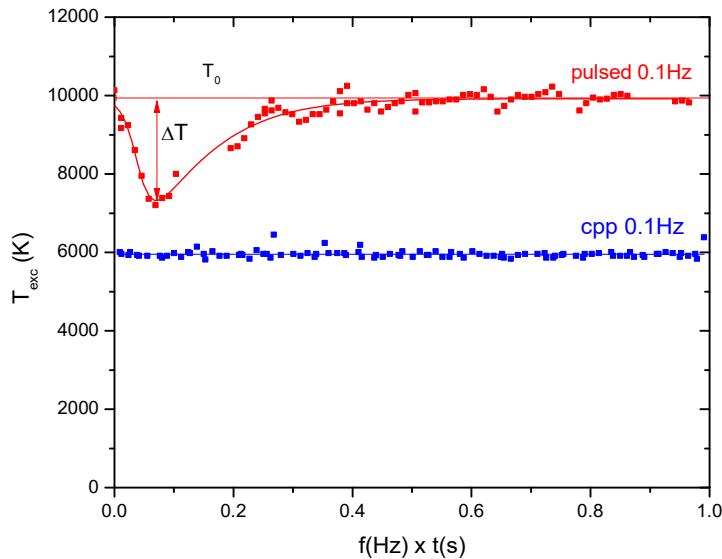


Figure 104 : Température d'excitation du mode pulsé (en rouge) et du mode cpp (en bleu) au cours d'un pulse d'injection à 0,1 Hz

Néanmoins, du fait de l'augmentation de la pression de travail, V_{bias} et donc le bombardement ionique diminuent fortement. Ceci conduit comme nous l'avons montré dans le chapitre précédent au dépôt de revêtements moins résistants. Le mode cpp n'est donc pas pertinent pour notre application.

L'étude précédente a été obtenue par des mesures directes des paramètres du procédé (tension d'auto-polarisation, puissance injectée, pression de travail) ou des mesures en utilisant des méthodes moyennées pour caractériser le plasma (diagramme de Boltzmann). Afin de décrire plus précisément le plasma lors de l'injection pulsée, nous avons analysé de nouvelles mesures en utilisant un modèle collisionnel radiatif^{83,175,176}.

II. Etude du plasma

1) Description de la partie expérimentale

L'étude a été menée dans un réacteur plasma magnétron¹⁷⁷ sur lequel nous avons intégré un réacteur-injecteur de nanoparticules (figure 105). Le but de cette série d'expériences étant l'analyse du plasma, nous n'allons pas rentrer dans le détail de ce dispositif expérimental décrit dans le travail de thèse de Vincent Garofano.¹⁷⁷

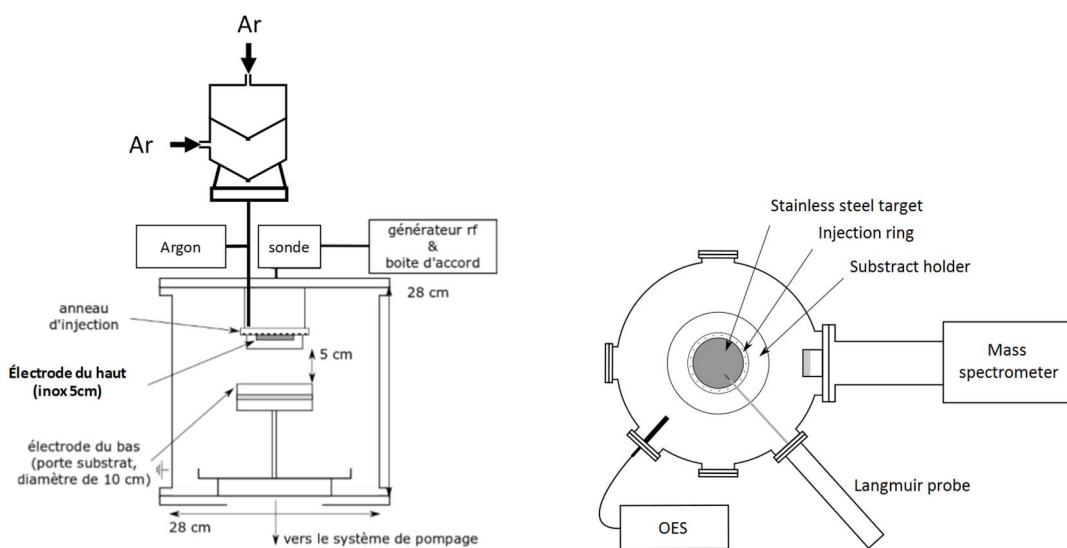


Figure 105 : Schéma du dispositif plasma couplé avec le RI

Ce réacteur plasma est équipé de méthodes d'analyses in-situ qui pointent entre les deux électrodes, en particulier, un spectromètre Avantes qui permet d'enregistrer les spectres d'émissions dans la gamme couvrant 700 à 900 nm.

Afin d'étudier l'effet du pulse de gaz, les mesures ont été réalisées avec une injection pulsée de gaz à 0,13 Hz (soit une période de 7,669s) dans 3 régimes de pression, à savoir, $P_0 = 1,87 \cdot 10^{-4}$, $1,73 \cdot 10^{-3}$ et $4,5 \cdot 10^{-2}$ mbar, la condition intermédiaire correspondant au régime de pression utilisé dans nos précédentes mesures.

Nous avons précédemment utilisé la méthode des diagrammes de Boltzmann pour déterminer la température d'excitation des électrons. Or, cette

méthode ne considère que la partie faible énergie de la fonction de distribution en énergie des électrons du fait qu'elle ne prend en compte que des collisions élastiques où l'équilibre entre les processus d'excitation et de désexcitation par les collisions électroniques est atteint pour des niveaux supérieurs de l'argon ($> 5p$). Cependant, ce cas n'est plus vrai pour les niveaux inférieurs associés aux transitions $4p$ vers $4s$ donnant lieu aux raies d'émission entre 700 et 900 nm. Dans ces conditions, un modèle collisionnel-radiatif basé sur la résolution des équations de conservation des particules des niveaux émetteurs est nécessaire pour décrire de façon adéquate le spectre d'émission du plasma.

2) Modèle collisionnel radiatif

a) Généralités sur le modèle collisionnel radiatif

Le modèle collisionnel-radiatif a pour but de reconstruire numériquement le spectre d'émission du plasma d'argon à partir de paramètres d'entrée fixes (dimensions du réacteur, pression et température du gaz) et de paramètres ajustables (densité électronique n_e et température électronique T_e). Ce spectre est comparé à celui mesuré expérimentalement afin de déterminer la série de paramètres ajustables donnant la meilleure correspondance.

Plusieurs modèles collisionnel-radiatifs sont présentés dans la littérature pour l'étude des spectres du plasma d'argon ou d'hélium^{178–182}. Celui utilisé dans ce travail provient de travaux réalisés à l'Université de Montréal et inspirés des travaux de Donnelly.^{83,175,176}

Comme défini au début de ce chapitre, l'intensité d'une raie d'émission (Equation 2) est directement proportionnelle à la densité d'atomes dans le niveau p , n_p . Néanmoins, dans un milieu aussi complexe qu'un plasma hors équilibre, cette densité ne peut pas être calculée simplement en assumant que l'on est à l'équilibre de Boltzmann. En effet, ceci nécessite une description complète des mécanismes de peuplement et dépeuplement que l'on peut résoudre par une équation de bilan de particules. En première approximation, en assumant que le niveau émetteur est principalement peuplé par collision

électronique avec des atomes d'argon à l'état fondamental (excitation directe) ou des état 1s (excitation par étape via des états métastables ou résonants) et que les pertes ne sont liées qu'à de l'émission spontanée, n_p peut s'écrire :

$$n_p = \frac{k_{\text{ground-p}} n_{\text{Ar}} n_e + k_{\text{step-p}} n_{\text{Ar}^m} n_e}{\sum_q A_{pq}} \quad \text{Equation 1}$$

où $k_{\text{ground-p}}$ et $k_{\text{step-p}}$ sont les coefficients de réaction des processus d'excitation directe ou par étape, respectivement, n_{Ar} est la densité d'atomes d'argon dans un état stable et n_{Ar^m} dans un état métastable ou résonant, n_e est la densité électronique. n_p est obtenu en prenant en considérant les coefficients d'Einstein correspondants à toutes les transitions radiatives permises depuis le niveau émetteur q.

Pour les calculs des spectres, plusieurs mécanismes doivent être pris en compte dans le modèle pour décrire la population des niveaux émetteurs 4p (2p en notation de Paschen). Ces mécanismes de peuplement et de dépeuplement entre les niveaux électroniques 1s et 2p sont présentés sur la figure 106. Les flèches noires (1, 2, 3, 5, 6, 8), bleues (4, 7) et rouges (2, 5) correspondent respectivement aux processus d'excitation ou d'ionisation par collisions électroniques , à l'auto-absorption et aux processus de désexcitation radiative.

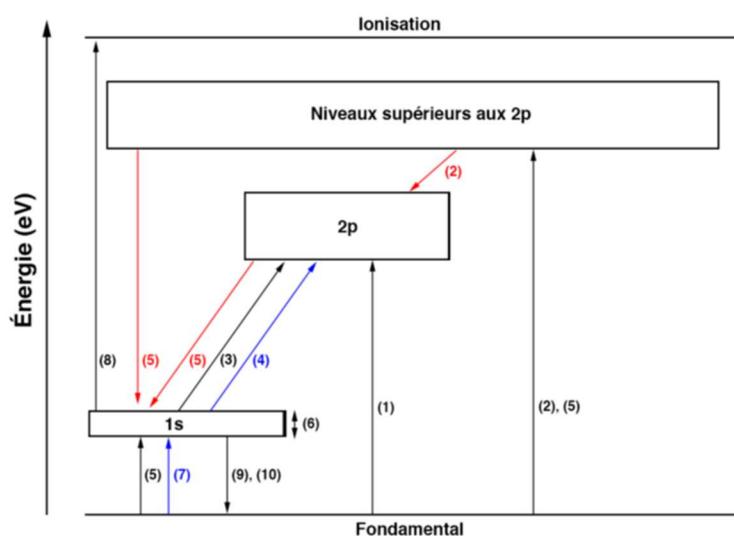
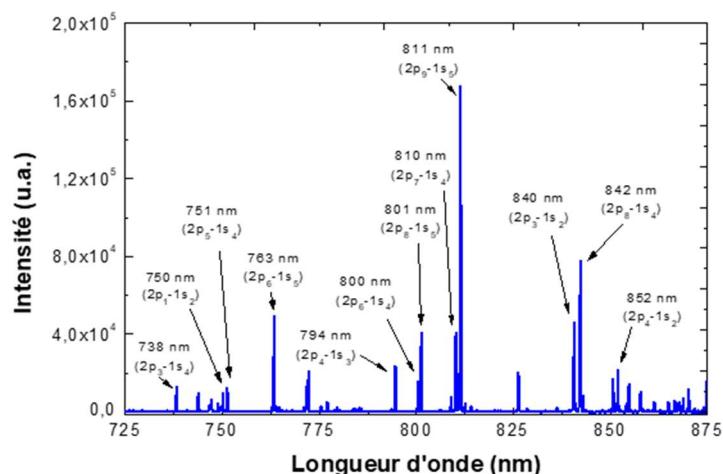


Figure 106 : Mécanismes de peuplement et de dépeuplement des niveaux émetteurs 2px et métastables 1si (traités en bloc) de l'argon.¹⁸³ La flèche (1) en noir représente l'excitation électronique

directe sur le fondamental vers les 2px. La flèche (2) en noir schématise l'excitation électronique directe depuis le fondamental vers les niveaux supérieurs aux 2px mais contribuant à la population des niveaux 2px et 1si par cascade radiative (flèches (2) et (5) en rouge). Pour la flèche (3) en noir, il s'agit d'excitation électronique directe des 1si vers les 2px. La flèche (4) en bleu correspond à l'auto-absorption des photons issus des 2px par les 1si. La flèche (6) en noir correspond aux transferts d'excitation par collisions avec les électrons tandis que la flèche (7) en bleu est liée à l'auto absorption des photons issus des états résonants par les atomes dans le niveau fondamental. La flèche (8) en noir correspond à l'ionisation par impact électronique à partir des niveaux 1si. Enfin, la flèche (9) en noir est liée aux collisions super-élastiques tandis que la flèche (10) en noir aux mécanismes de désexcitation collisionnelle n'impliquant pas d'électrons.

Les spectres obtenus par simulation numérique pour différentes valeurs de température (T_e) et de densité électronique (n_e) sont comparés aux spectres mesurés expérimentalement (figure 107).

Le couple de valeurs, T_e et n_e , est défini comme étant celui pour lequel l'erreur relative (déviation standard) entre le spectre numérique et le spectre expérimental est minimale : par exemple, dans l'exemple de la figure 107, le modèle révèle que $T_e = 2,65 \text{ eV}$ et $n_e = 10^{16} \text{ m}^{-3}$.



a)

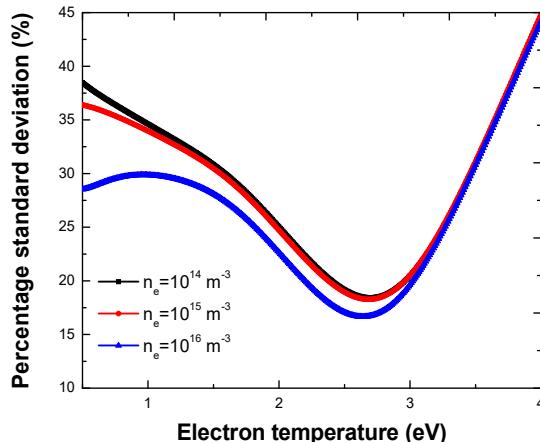
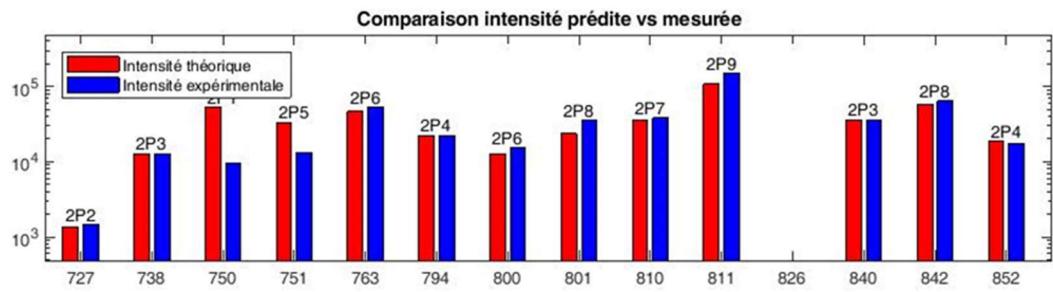


Figure 107 : Spectre d'émission du plasma d'argon obtenu typique avec le dispositif expérimental a) Graphique présent des raies d'un plasma d'argon : (en bleu) mesuré expérimentalement, (en rouge) calculé par un modèle collisionnel radiatif ; b) Evolution du pourcentage de déviation standard en fonction de la température électronique pour 3 valeurs de densité électronique à une pression de travail de 5 mTorr.

b) Application du modèle aux données expérimentales

En considérant la mesure de pression et des évolutions temporelles des spectres d'émission optique, les variations de n_e et de T_e sont calculées par le modèle collisionnel-radiatif le long d'une période d'injection. La figure 108 reporte ces variations temporelles dans la condition d'injection à 0,13 Hz. Comme suggéré sur les mesures électriques (diminution de la puissance injectée) et sur les mesures optiques (variation de la température d'excitation) précédentes, le pulse de gaz conduit à une diminution de la densité électronique. Le retour à l'équilibre est retrouvé avant la fin du pulse.

Par ailleurs, l'augmentation de la pression induit une augmentation de la fréquence de collision et donc une diminution de la température électronique (figure 104) de façon similaire à ce que nous avions observé sur la température d'excitation. Ceci signifie que la fonction de distribution en énergie des électrons est globalement modifiée.

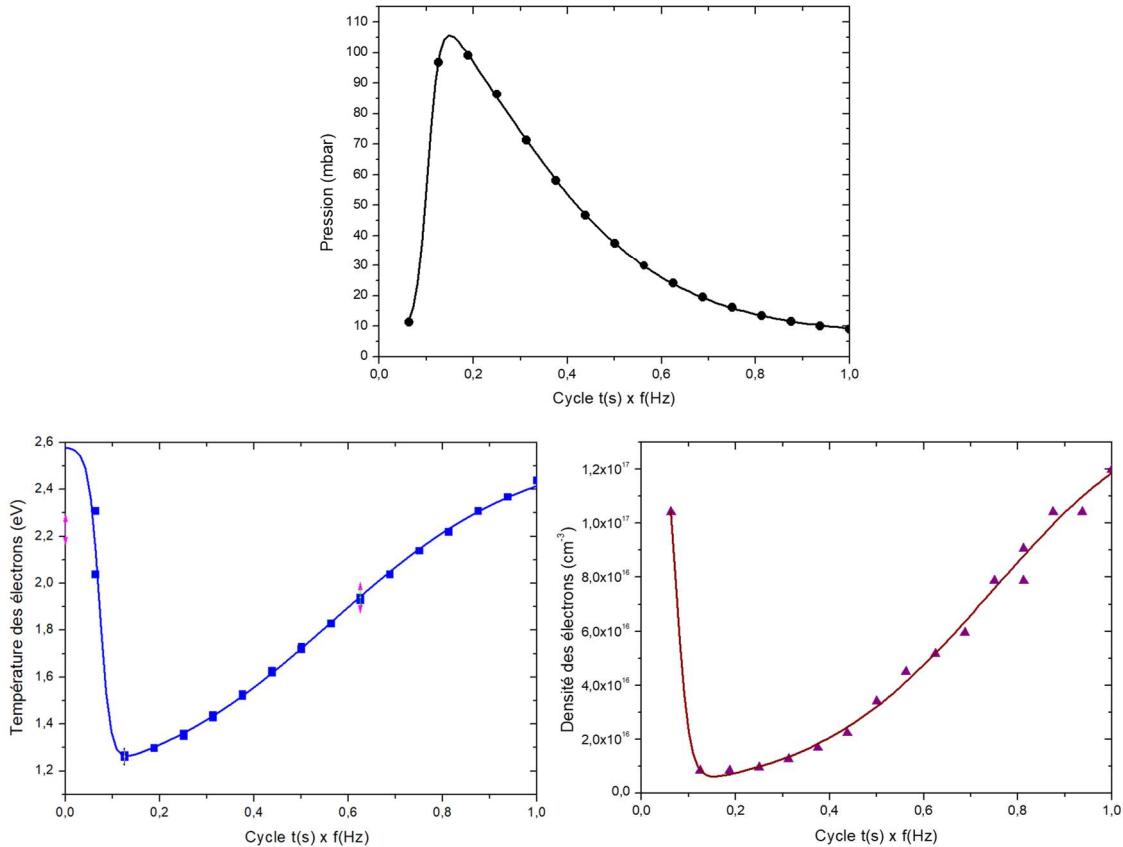


Figure 108 : Variation de la pression (en haut), T_e (à gauche) et N_e (à droite) en fonction du temps.

Par ailleurs, l'ensemble des résultats du modèle collisionnel-radiatif, reportés sur la figure 109 en fonction de la pression reproduisent une loi classique décrite en physique des plasmas¹⁸⁴. Si on considère que les électrons et les ions sont principalement produits par ionisation directe par collisions électroniques sur des atomes d'argon à l'état fondamental et perdus par diffusion ambipolaire, c'est-à-dire par évacuation du plasma, la température électronique ne dépend que de la quantité d'atomes de gaz à l'état fondamental. Cette loi d'échelle est donc retrouvé lors du retour à l'équilibre à faible pression.

Néanmoins, dans certaines conditions, le pulse de gaz déstabilise totalement la décharge nécessitant le passage par un amorçage (flèche rouge sur figure 99)

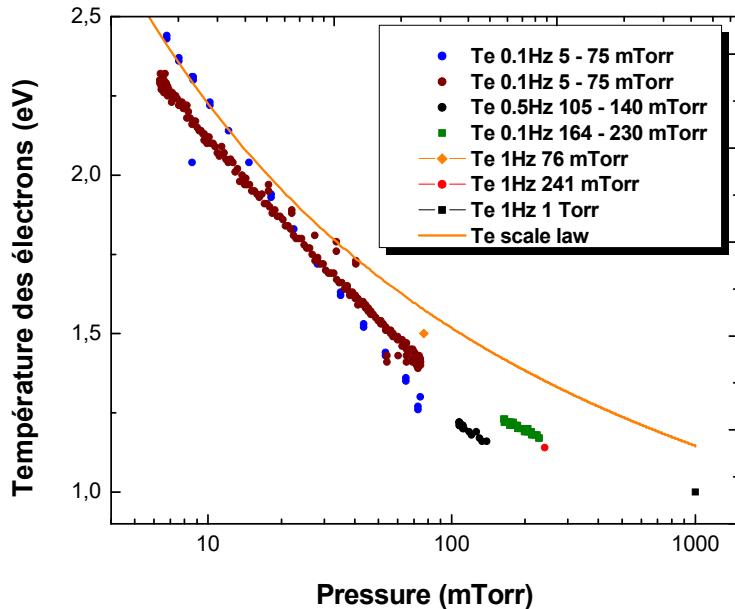


Figure 109 : Variation des Te en fonction de la pression. La courbe orange représente une loi d'échelle

III. Conclusion

Dans cette étude, nous avons étudié l'impact de l'injection pulsée d'argon sur les propriétés du plasma en couplant mesures électriques et optiques.

Nous avons montré que l'injection pulsée de gaz pouvait déstabiliser la décharge, ce processus étant principalement lié à la forte variation de pression. Nous avons investigué 2 modes d'injection. L'injection pulsée seule ne permet de stabiliser la décharge qu'à haute fréquence (> 1 Hz). Cependant, ces conditions conduisent à des dépôts amorphes et ne permettent pas de réaliser la synthèse complète de nanoparticules avec le RI. L'autre mode consiste à ajouter un flux continu d'argon. Dans ce mode cpp, les propriétés du plasma sont indépendantes de l'injection pulsée. Toutefois, les dépôts obtenus dans ces

conditions sont aussi amorphes. En effet, dans ces deux conditions la tension d'auto-polarisation, V_{bias} , et donc le bombardement ionique sont fortement minimisés conduisant à des dépôts moins résistants mécaniquement.

L'injection pulsée de gaz conduit à deux régimes de fonctionnement du plasma résumés sur le schéma de la figure 110. Lors de l'injection du pulse de gaz, l'augmentation brutale de la pression conduit à une réduction de la température électronique, réduisant la densité plasma d'où la diminution de la puissance injectée dans le plasma et du potentiel d'auto-polarisation. Dans un second temps, la pression de travail retourne vers l'équilibre. Les caractéristiques du plasma suivent l'évolution de pression comme en injection continue de gaz.

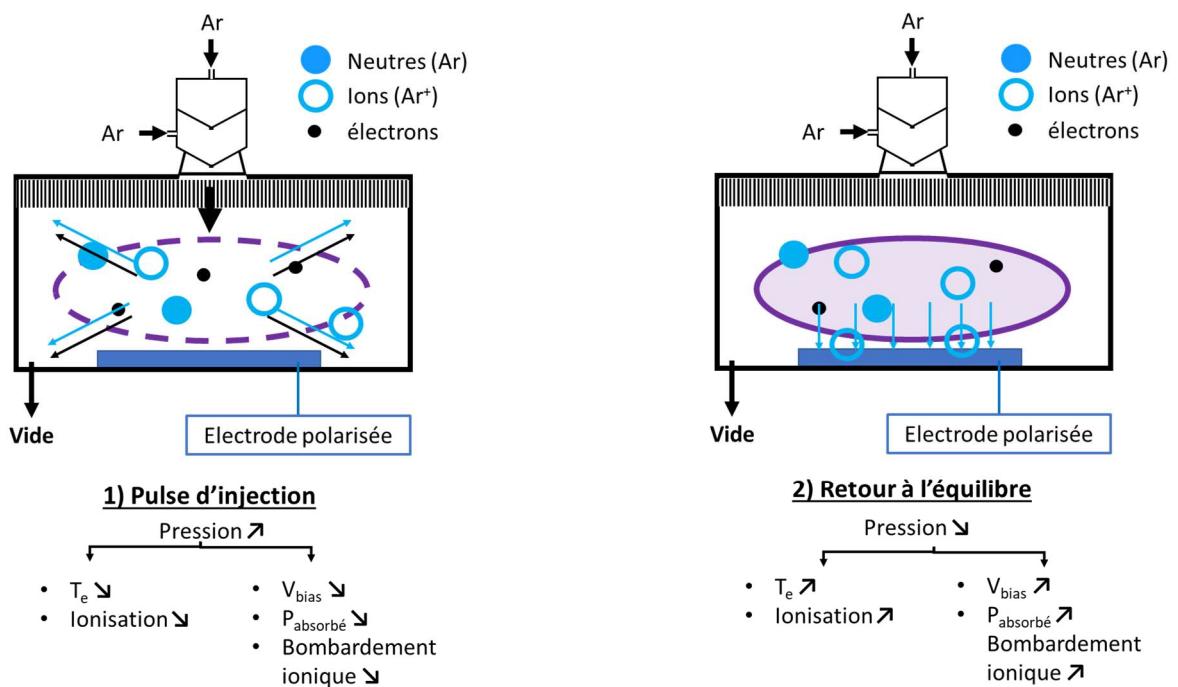


Figure 110 : Schéma des 2 régimes de fonctionnement du procédé plasma au cours du pulse d'injection du RI

Dans ce chapitre, nous nous sommes focalisés sur le comportement d'une décharge d'argon. Le dernier chapitre de ce manuscrit se propose d'étudier les mécanismes en présence d'un gaz de dépôt (pentane) et de nanoparticules de ZnO.

Chapitre 6 : Etude du procédé global

Dans ce chapitre, nous allons voir les effets de l'injection de pentane et de nanoparticules de ZnO sur le plasma, le but étant de comprendre les caractéristiques et les propriétés des couches reportées dans le chapitre 4.

Dans ce chapitre, nous allons reprendre la démarche utilisée pour l'étude du plasma d'argon et étudier l'évolution du procédé le long d'une période d'injection.

I. Dépot de la matrice – étude du plasma Ar/pentane

La figure 111 représente l'évolution temporelle de la pression dans l'enceinte en injection d'argon et d'argon et de pentane. L'ajout de pentane modifie la quantité de gaz injectée : la pression varie de 0,167 à 0,223 mbar ($\Delta P = 0,063$) mbar au cours du pulse, au lieu 0,110 à 0,115 mbar ($\Delta P = 0,005$ mbar) en argon seul. Cette augmentation de pression est due à l'ajout de pentane et de sa pression partielle qui se manifeste tout le long du pulse.

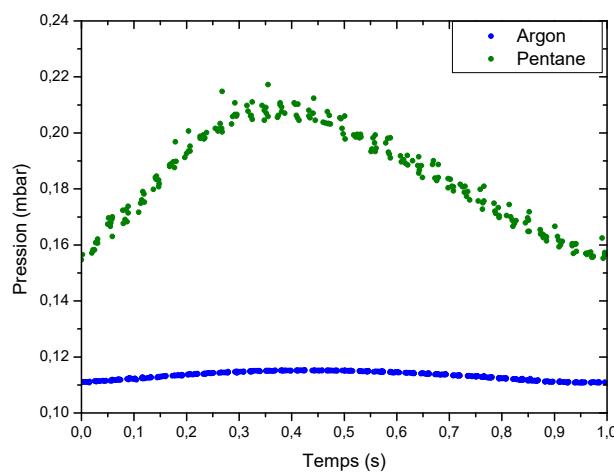


Figure 111 : Evolution de la pression au cours d'une injection à 1 Hz pour l'injection d'argon (en bleu) et d'argon et pentane (en vert)

La variation de pression induit comme en plasma d'argon une variation de la puissance injectée (figure 112).

De même, l'injection pulsée de gaz vient déstabiliser le plasma en diminuant la puissance injectée de 90 W à 25 W 0,25 s après l'injection. Cette variation est globalement similaire pour l'injection d'argon et de pentane. Néanmoins, en plasma d'argon (en bleu), la puissance injectée revient à la valeur d'équilibre plus rapidement, à savoir, 0,8 s après l'injection du pulse contre 0,95 s en présence de pentane. Néanmoins, la présence de pentane modifie faiblement le plasma.

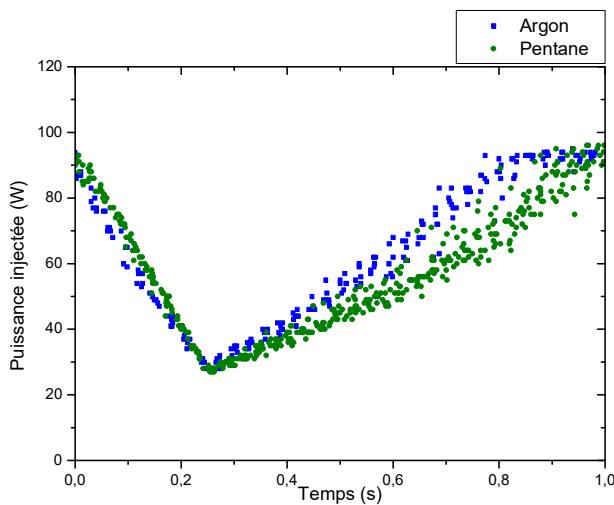


Figure 112 : Evolution de la puissance injectée au cours d'une injection à 1 Hz pour l'injection d'argon (en bleu) et d'argon et pentane (en vert)

Cette variation de puissance injectée s'accompagne d'une variation de la tension d'auto-polarisation (figure 113). Globalement, l'évolution temporelle de cette tension est similaire entre un plasma d'argon et un plasma d'argon avec du pentane.

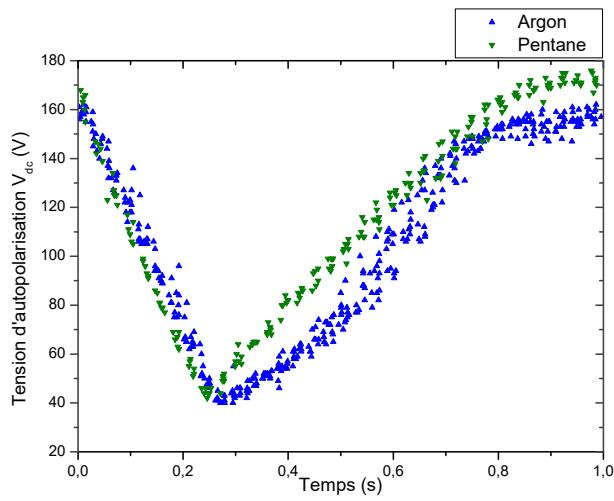


Figure 113 : Evolution de la tension d'auto-polarisation injectée au cours d'une injection à 1 Hz pour l'injection d'argon (en bleu) et d'argon et pentane (en vert)

De même qu'en plasma d'argon, la tension d'auto-polarisation varie fortement avec la fréquence d'injection (figure 114). Plus la fréquence est élevée, plus la pression est élevée diminuant la tension d'auto-polarisation. Ceci va affecter directement les mécanismes de dépôt et, en particulier, le bombardement ionique. Ainsi, les couches déposées à haute fréquence auront une moins bonne résistance mécanique.

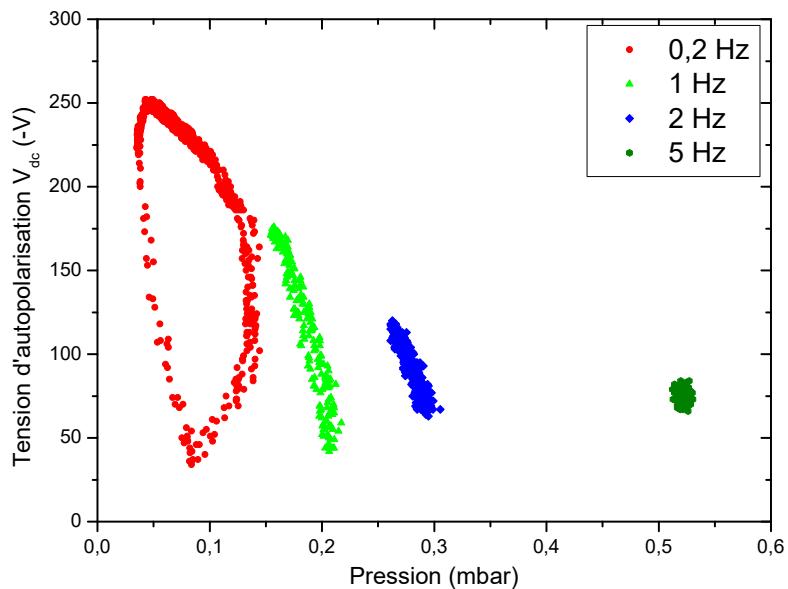


Figure 114 : Evolution de la tension d'autopolarisation (V_{dc}) en fonction de la pression lors de l'injection de pentane pour différentes fréquences : 0,2, 1, 2 et 5 Hz

De même que pour l'étude du plasma d'argon, ces mesures suggèrent que l'injection pulsée conduit à des modifications temporelles des caractéristiques du plasma (n_e et T_e). Des mesures de spectroscopie d'émission optiques ont été réalisées. La figure 115 représente un exemple de spectre mesuré en présence de pentane. Celui-ci présente des bandes intenses caractéristiques de H (486,1 et 656,3 nm), C (623,7 et 772,6 nm), H_2 (602,1 nm) et CH (431,4 nm) qui peuplent le spectre dans la gamme 425-645 nm. Néanmoins, les bandes issues de l'argon dans cette gamme spectrale où la température de Boltzmann est calculée sont masquées dans le bruit. Il est donc impossible de déterminer la température d'excitation par la méthode de Boltzmann.

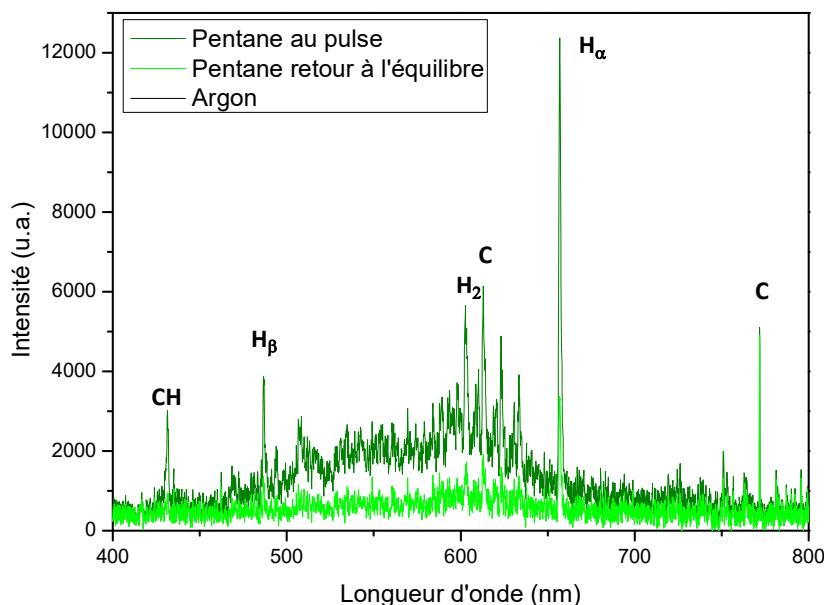


Figure 115 : Spectre d'émission dans notre cas argon+pentane

Néanmoins, le spectre est nettement moins peuplé dans la gamme 725-855 nm où le modèle collisionnel radiatif est appliqué. Dans le cas d'une injection pulsée à 0,13 Hz, on reporte l'évolution de pression dans la chambre plasma pour une injection d'argon et d'argon et de pentane en fonction du cycle d'injection en figure 116. On observe que la variation de la pression en présence de pentane est très peu modifiée. La pression partielle de pentane ne représente donc que 7% de la pression totale. Ainsi, en considérant que la présence de pentane

n'affecte pas les processus de désexcitation des niveaux 2p – 1p considérés de l'argon, nous avons appliqué le modèle collisionnel-radiatif pour déterminer la température électronique en présence de pentane.

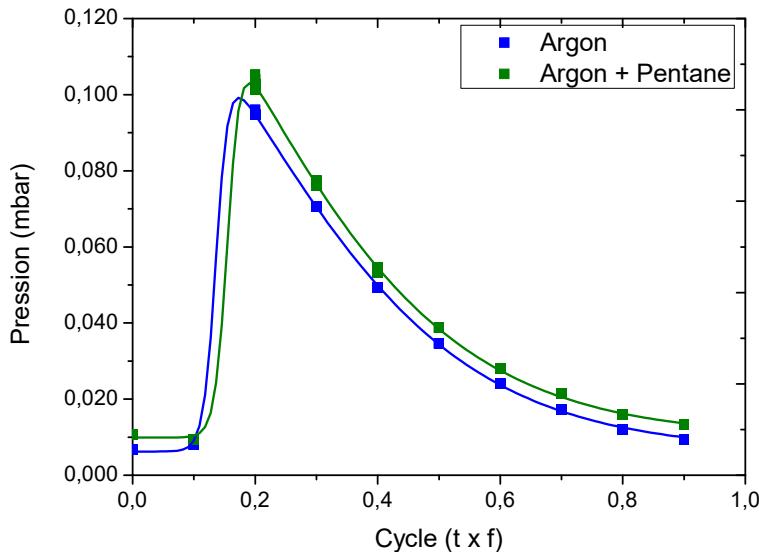


Figure 116 : Evolution de la pression pour une injection pulsée à 0.13 Hz d'argon (en bleu) et d'argon + pentane (en vert)

De même que dans le plasma d'argon, la température électronique diminue lors de l'injection de gaz. Cette variation de T_e est du même ordre de grandeur qu'en plasma d'argon (de 1,2 à 2,5 eV). Toutefois, comme sur les mesures de tension d'auto-polarisation, un retour à l'équilibre se fait vers 6,1 s (0.8 en abscisse).

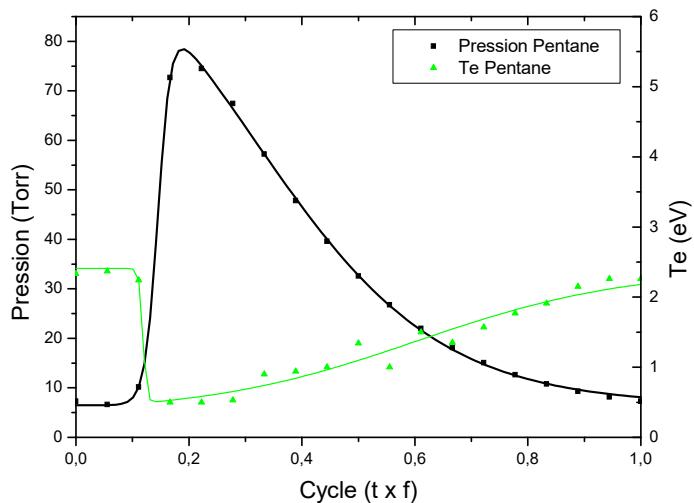


Figure 117 : Variation de la pression et de la température électronique au cours d'un pulse d'injection de pentane à 0.13 Hz. en vert clair, la température des électrons et en noir l'évolution de la pression dans l'enceinte

Ainsi, l'injection pulsée de pentane n'affecterait pas fortement le mode de fonctionnement du plasma. Néanmoins, il peut modifier la quantité d'espèces réactives (radicaux, ions) formées à partir du pentane.

II. Dépôt de nanocomposite – étude du plasma Ar/pentane/ZnO

La figure 118 reporte l'évolution temporelle de la pression, de la puissance injectée et de la tension d'auto-polarisation en injection pulsée Ar+pentane et Ar+pentane+ZnO. Bien que la variation de pression soit très similaire, l'évolution sur la fin du cycle de la puissance injectée et de la tension d'auto-polarisation est très différente en présence de nanoparticules. En particulier, la puissance injectée diminue en présence de nanoparticules.

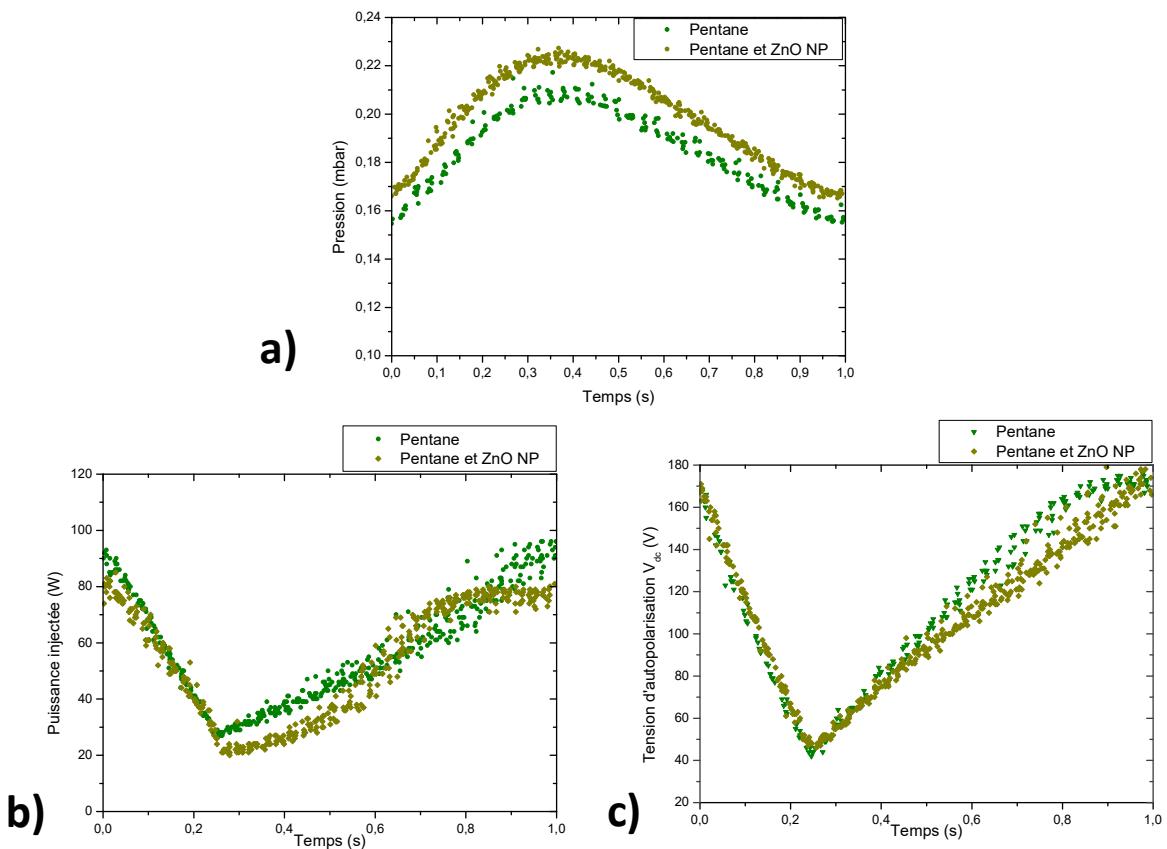


Figure 118 : Evolution de : a) la pression, b) la puissance injectée et c) la tension d'autopolarisation (V_{bias} en vert) et (en bleu) au cours d'un pulse d'injection de pentane et de nanoparticules de ZnO à 1 Hz

Ce phénomène suggère que les nanoparticules affectent l'injection de puissance. En effet, ces nanoparticules peuvent se charger dans le volume du plasma consommant des électrons libres et modifiant la puissance absorbée.

En effet, la charge électrique d'une nanoparticule est directement reliée à la densité plasma, à la température électronique et au type de nanoparticules. Par exemple, Santos et al. ont déterminé la cinétique de chargement de 10^{-7} m^{-3} nanoparticules de ZnO de 6 nm de diamètre dans un plasma d'argon produit à 2 Torr, avec des densités électroniques de 10^{16} m^{-3} et une température électronique de 2 eV. La distribution en charge de ces nanoparticules est reportée sur la figure 119. La charge des nanoparticules, totalement négative, s'établit après 30 μs dans le plasma. En considérant que les nanoparticules ont le même comportement que le gaz, ce temps de chargement est à comparer au temps de

résidence du gaz dans l'enceinte : en considérant à 2 Torr, un volume de réacteur de 4000 cm^3 et un débit d'argon de $2 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$, le temps de résidence du gaz est de 8 s (en bon accord avec le retour à l'équilibre reporté sur la figure 118), c'est-à-dire très supérieur au temps de chargement. Les nanoparticules sont donc chargées dans le plasma. Elles consomment des électrons et affectent le transfert de puissance.

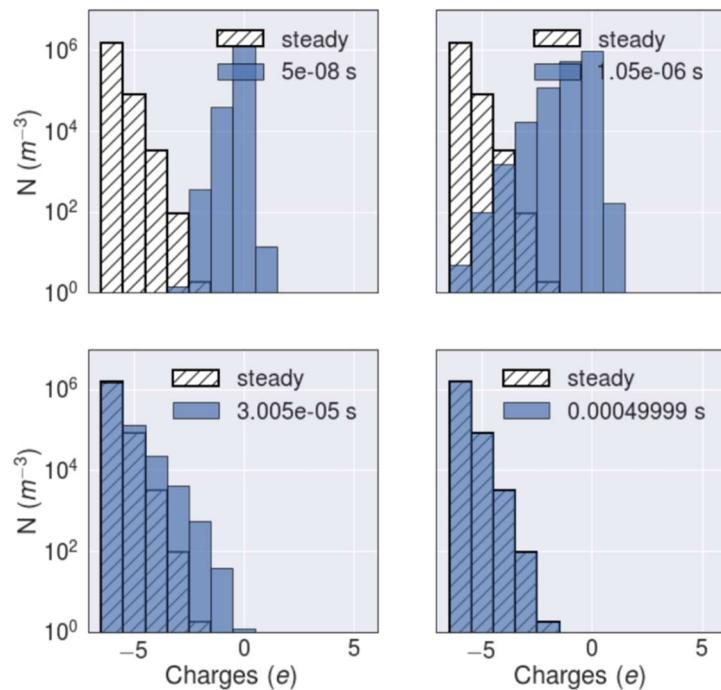


Figure 119 : Distribution des charges électriques des nanoparticules en fonction du temps de leur présence dans le plasma. [REF]

En considérant que les nanoparticules n'affectent pas les processus de désexcitations de l'Ar, le modèle collisionnel – radiatif est appliqué. La figure 120 reporte l'évolution temporelle de la température électronique T_e et de la pression dans ces conditions. Contrairement au plasma d'argon et d'argon+pentane, 540 ms après l'injection de gaz, on observe une forte augmentation de la température électronique, caractéristique de l'attachement électronique (l'attachement électronique étant plus favorable pour des électrons de faible énergie, la température électronique moyenne augmente). Le retour à l'équilibre n'est atteint que 4 s après l'injection suggérant que les nanoparticules sont expulsées du plasma avant la fin du cycle.

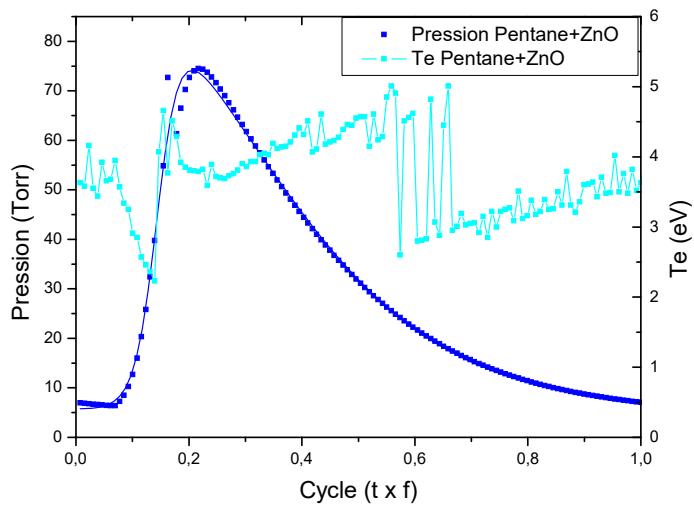


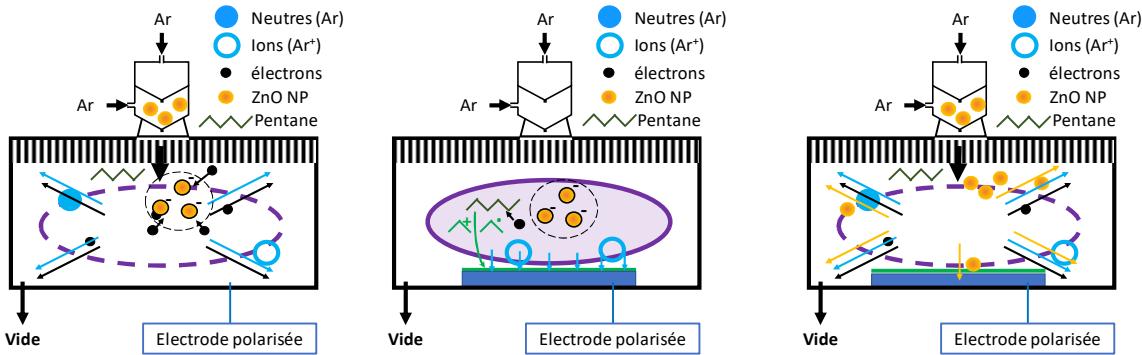
Figure 120 : Variation de la pression (bleu foncé) et de la Te (Bleu clair) au cours d'un pulse d'injection à 0.1 Hz

Les nanoparticules chargées dans le plasma ne peuvent atteindre le substrat. En effet, contrairement aux ions positifs qui sont transportés de façon efficace sur les parois, les nanoparticules de charge négative sont repoussées d'autant plus que la fréquence est faible (cf figure 115). Ceci explique le fait que le nombre de nanoparticules encapsulées dans la matrice est faible.

Ainsi, seules les conditions à fréquence d'injection intermédiaire (1-3,5 Hz) permettent de déposer des couches nanocomposites hydrophobes de façon durable.

III. Conclusion

Ces 2 derniers chapitres ont permis l'étude des paramètres du plasma au cours des cycles d'injection avec le réacteur-injecteur. Ici, nous avons pu comparer le comportement du plasma d'argon, en présence de pentane et de nanoparticules durant les cycles d'injection. Ces études nous permettent de résumer les mécanismes de dépôt le long du cycle d'injection du revêtement nanocomposite en 3 étapes schématisées sur la figure 121.



1) Injection de nanoparticules et de pentane

- Nanoparticules de ZnO par attachement électronique prennent une charge négative
- Nanoparticules de ZnO piégées dans le plasma et repoussées de la zone de dépôt par le V_{bias}
- Pentane forme des ions et des radicaux qui vont se déposer à la surface des substrats et former la matrice
- Le bombardement ionique due au V_{bias} permet l'obtention de propriétés mécaniques

2) Retour à l'équilibre

- Le pulse réduit le V_{bias} et éjecte les éléments du plasma. A ce moment, les ZnO NP sont évacuées sur toutes les surfaces du réacteur ainsi que dans le dépôt.

3) Pulse d'après

Figure 121 : schéma de formation du revêtement nanocomposite : transport des nanoparticules et du pentane du réacteur -injecteur au travers du plasma jusqu'au dépôt.

Dans un premier temps, le réacteur-injecteur introduit dans le plasma un mélange d'argon, de vapeur de pentane et de nanoparticules de ZnO. Cette injection pulsée de gaz, conduit à une augmentation de la pression qui déstabilise fortement la décharge induisant une diminution de la tension d'auto-polarisation et de la température électronique. Outre l'effet de suppression, un effet des nanoparticules affecte aussi le fonctionnement de la décharge. En effet, celles-ci immergées dans le plasma vont se charger négativement par attachement électronique.

Lors du retour à l'équilibre de la pression, les nanoparticules se retrouvent piégées dans le plasma, la tension d'auto-polarisation étant d'autant plus élevée que la fréquence d'injection est faible. En parallèle, les vapeurs de pentane sont fragmentées et/ou ionisées pour former la matrice sur les parois, le bombardement ionique étant d'autant plus élevé que la fréquence d'injection est faible.

Néanmoins, lors de l'injection pulsée suivante, les nanoparticules sont soufflées, en particulier, sur les parois, la tension d'auto-polarisation diminuant fortement lors de l'injection, ou évacuées dans le pompage. Ceci conduit à un taux de charge en nanoparticules faible (< 2 %vol de ZnO NP dans le dépôt) comparé aux taux théoriques (15 %vol). On peut ainsi définir un domaine optimal pour le dépôt plasma combinant intégration de nanoparticules dans les couches et propriétés mécaniques entre 0,25 Hz et 5 Hz représentées en figure 122.

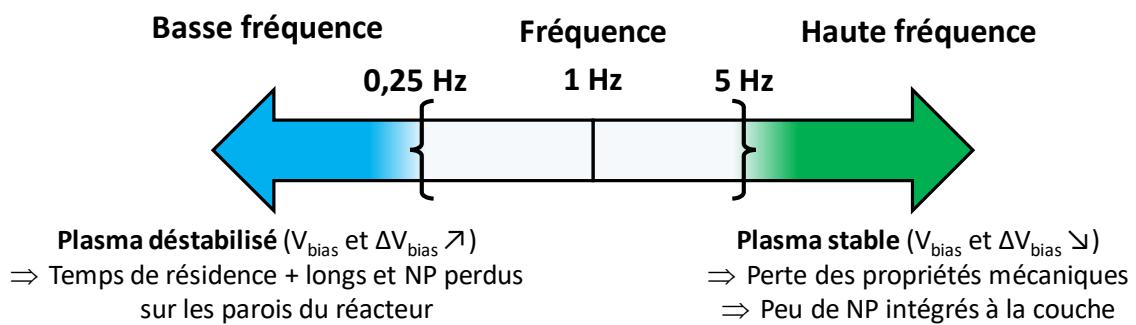


Figure 122 : Schéma du domaine optimal en fréquence pour le dépôt de revêtement nanocomposite couplant RI et procédé plasma

CONCLUSION GENERALE

Dans cette thèse, nous avons adapté un dispositif d'injection de liquide pour réaliser une synthèse chimique de nanoparticules avant leur injection. Dans les premiers chapitres, nous avons étudié le fonctionnement du dispositif et l'optimisation de la méthode de réacteur-injecteur de nanoparticules de ZnO. Nous avons pu voir que le débit en précurseur est directement contrôlable par l'injecteur liquide contrairement à la quantité d'eau qui est contrôlée par l'injecteur gaz. En effet, la quantité d'eau injectée dans le dispositif a été mesurée en sortie de l'aérosol en fonction de différents paramètres : en particulier, nous avons montré que la fréquence d'injection, f_{gaz} , et le temps d'ouverture, t_{gaz} , ainsi que le différentiel de pression entre l'amont et l'aval du réacteur-injecteur affectaient très fortement le débit d'eau et donc la synthèse de nanoparticules dans le réacteur-injecteur.

Les nanoparticules de ZnO formées dans le mode réacteur-injecteur ont été comparée à celles synthétisées en solution par des méthodes de caractérisation d'usage. Pour une concentration en précurseur de $0,025 \text{ mol/L}^{-1}$ avec 0,1 équivalent molaire de DDA, nous avons mise en évidence un synthèse complète de ZnO NP dans les conditions suivantes : $t_{liq} = 5 \text{ ms}$, $t_{gaz} = 10 \text{ ms}$, $\Delta t = 2 \text{ ms}$, $f_{liq} = f_{gaz} = 1 \text{ Hz}$, $P_{liq} = 2 \text{ bar}$, $P_{gaz} = 1,5 \text{ bar}$. En effet, dans ces conditions, la consommation totale du précurseur a été observée en RMN et la formation de nanoparticules de ZnO cristallines de petites tailles (diamètre inférieur à 10 nm) en TEM et HRTEM. Néanmoins, contrairement à la méthode en solution où 1 équivalent d' H_2O minimum est nécessaire, la synthèse dans le réacteur-injecteur est obtenue pour 5 équivalents d'eau pour 1 équivalent de précurseur. Cette différence s'explique par la cinétique nécessaire à la synthèse dans le réacteur-injecteur.

L'étude des paramètres d'injection a permis de délimiter un domaine de fonctionnement du réacteur-injecteur entre synthèse totale et partielle de

nanoparticules ZnO. Néanmoins, l'utilisation du réacteur-injecteur pour d'autres voies de synthèse nécessitera de redéfinir ce domaine de fonctionnement.

Les paramètres du réacteur-injecteur permettent un contrôle avancé de la réaction chimique et de l'injection couplée à des procédés de dépôt (représenté en figure 123). Ici, le réacteur-injecteur de nanoparticules a été couplé avec un procédé plasma à basse pression pour le dépôt de couches minces nanocomposites. Selon les paramètres du procédé, celles-ci possèdent des propriétés hydrophobes et de résistance à l'abrasion. En effet, les dépôts réalisés sont constitués de nanoparticules de ZnO dispersées dans une matrice de carbone amorphe hydrogénée avec des concentrations en nanoparticules inférieures à 2 % volumique et sans agglomération.

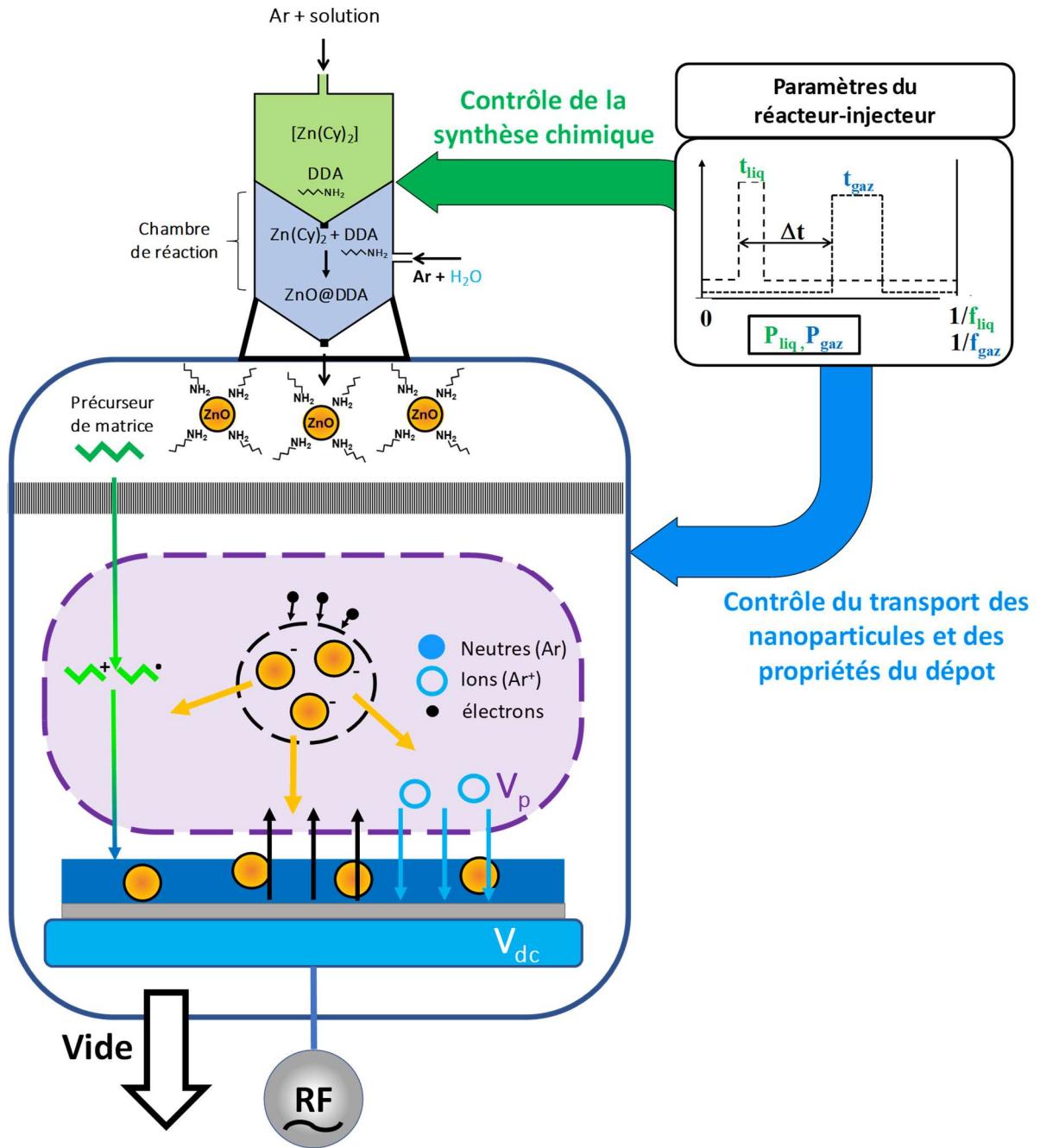


Figure 123 : Schéma de la formation du revêtement nanocomposite par le couplage du RI et du procédé plasma basse pression

Le fonctionnement du plasma lié à l'injection pulsée de gaz et à la présence de nanoparticules a été étudié dans le cycle d'injection. Nous avons mis en évidence 2 temps durant l'injection : le pulse d'injection et le retour à l'équilibre. Durant le pulse d'injection, le plasma est déstabilisé et les espèces piégées dans le plasma sont soufflées sur les parois du réacteur. Cette phase permet aux nanoparticules, chargées négativement et donc piégées dans le plasma

d'atteindre la surface de dépôt – ce phénomène étant aussi favorisé par la diminution de la tension d'auto-polarisation lors de l'augmentation de la pression de travail. Lors du retour à l'équilibre, les nanoparticules sont piégées dans le plasma. Néanmoins, ce temps permet de former la matrice, le bombardement ionique lié à la pression de travail permettant d'optimiser les propriétés mécaniques du dépôt.

Ce procédé montre une flexibilité dans la conception de revêtements nanocomposite avec la possibilité de choisir le type de matrice en fonction de la composition de la solution liquide injectée.

Enfin, la suite de cette thèse, inscrite dans un contexte aéronautique, serait de traiter des substrats tels que l'aluminium, le titane ou des composites et de les caractériser face à la formation de glace.

Par ailleurs, le concept du réacteur-injecteur peut être adapté à n'importe quel procédé plasma ainsi qu'à un grand nombre de procédés en voie sèche (CVD, ALD) ou en voie humide (polymérisation) ouvrant ainsi de nombreuses perspectives dans la formation de revêtements multifonctionnels.

Références bibliographiques :

1. Gregorio, F. D., Ragni, A., Airoldi, M. & Romano, G. P. PIV investigation on airfoil with ice accretions and resulting performance degradation. in *ICIASF 2001 Record, 19th International Congress on Instrumentation in Aerospace Simulation Facilities (Cat. No.01CH37215)* 94–105 (2001). doi:10.1109/ICIASF.2001.960239.
2. Bernstein, B. C., Ratvasky, T. P., Miller, D. R. & McDonough, F. Freezing Rain as an In-Flight Icing Hazard. 11 (2000).
3. Lampton, A. & Valasek, J. Prediction of icing effects on the lateral/directional stability and control of light airplanes. *Aerospace Science and Technology* **23**, 305–311 (2012).
4. Cebeci, T. & Kafyeke, F. Aircraft Icing. *Annual Review of Fluid Mechanics* **35**, 11–21 (2003).
5. Airplane Upsets: Old Problem, New Issues | Guidance, Navigation, and Control and Co-located Conferences. <https://arc.aiaa.org/doi/abs/10.2514/6.2008-6867> doi:10.2514/6.2008-6867.
6. Thomas, S. K., Cassoni, R. P. & MacArthur, C. D. Aircraft anti-icing and de-icing techniques and modeling. *Journal of Aircraft* **33**, 841–854 (1996).
7. Lam, J. K.-W. & Woods, R. D. Ice accretion and release in fuel systems: Large-scale rig investigations. *Aeronaut. j.* **122**, 1051–1082 (2018).
8. Hardy, J. K. Protection of Aircraft Against Ice. *The Aeronautical Journal* **51**, 271–305 (1947).
9. Budinger, M. et al. Electromechanical Resonant Ice Protection Systems: Analysis of Fracture Propagation Mechanisms. *AIAA Journal* (2018) doi:10.2514/1.J056663.
10. Venna, S. V. & Lin, Y.-. Mechatronic Development of Self-Actuating In-Flight Deicing Structures. *IEEE/ASME Transactions on Mechatronics* **11**, 585–592 (2006).
11. Bharathidasan, T., Kumar, S. V., Bobji, M. S., Chakradhar, R. P. S. & Basu, B. J. Effect of wettability and surface roughness on ice-adhesion strength of hydrophilic, hydrophobic and superhydrophobic surfaces. *Applied Surface Science* **314**, 241–250 (2014).
12. Meuler, A. J. et al. Relationships between Water Wettability and Ice Adhesion. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2**, 3100–3110 (2010).
13. Davis, A., Yeong, Y. H., Steele, A., Bayer, I. S. & Loth, E. Superhydrophobic Nanocomposite Surface Topography and Ice Adhesion. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6**, 9272–9279 (2014).

14. Dotan, A., Dodiuk, H., Laforte, C. & Kenig, S. The Relationship between Water Wetting and Ice Adhesion. *Journal of Adhesion Science and Technology* **23**, 1907–1915 (2009).
15. Antonini, C., Innocenti, M., Horn, T., Marengo, M. & Amirfazli, A. Understanding the effect of superhydrophobic coatings on energy reduction in anti-icing systems. *Cold Regions Science and Technology* **67**, 58–67 (2011).
16. Gao, L. & McCarthy, T. J. Contact Angle Hysteresis Explained. *Langmuir* **22**, 6234–6237 (2006).
17. Janjua, Z. A. *et al.* Performance and durability tests of smart icephobic coatings to reduce ice adhesion. *Applied Surface Science* **407**, 555–564 (2017).
18. Wang, Z.-J., Kwon, D.-J., Lawrence DeVries, K. & Park, J.-M. Frost formation and anti-icing performance of a hydrophobic coating on aluminum. *Experimental Thermal and Fluid Science* **60**, 132–137 (2015).
19. Richard, D. & Quéré, D. Viscous drops rolling on a tilted non-wettable solid. *EPL* **48**, 286 (1999).
20. McHale, G., Shirtcliffe, N. J. & Newton, M. I. Contact-Angle Hysteresis on Super-Hydrophobic Surfaces. *Langmuir* **20**, 10146–10149 (2004).
21. Feng, L. *et al.* Super-Hydrophobic Surfaces: From Natural to Artificial. *Advanced Materials* **14**, 1857–1860 (2002).
22. Giacomello, A., Meloni, S., Chinappi, M. & Casciola, C. M. Cassie–Baxter and Wenzel States on a Nanostructured Surface: Phase Diagram, Metastabilities, and Transition Mechanism by Atomistic Free Energy Calculations. *Langmuir* **28**, 10764–10772 (2012).
23. Jung, S. *et al.* Are Superhydrophobic Surfaces Best for Icephobicity? *Langmuir* **27**, 3059–3066 (2011).
24. Farhadi, S., Farzaneh, M. & Kulinich, S. A. Anti-icing performance of superhydrophobic surfaces. *Applied Surface Science* **257**, 6264–6269 (2011).
25. Nosonovsky, M. & Hejazi, V. Why Superhydrophobic Surfaces Are Not Always Icephobic. *ACS Nano* **6**, 8488–8491 (2012).
26. Kulinich, S. A. & Farzaneh, M. On ice-releasing properties of rough hydrophobic coatings. *Cold Regions Science and Technology* **65**, 60–64 (2011).
27. Zhang, H. Y. *et al.* Compare study between icephobicity and superhydrophobicity. *Physica B: Condensed Matter* **556**, 118–130 (2019).
28. Hejazi, V., Sobolev, K. & Nosonovsky, M. From superhydrophobicity to icephobicity: forces and interaction analysis. *Scientific Reports* **3**, 2194 (2013).
29. Guo, Z. *et al.* Particle surface engineering effect on the mechanical, optical and photoluminescent properties of ZnO/vinyl-ester resin nanocomposites. *Journal of Materials Chemistry* **17**, 806–813 (2007).

30. Li, J. H. *et al.* Effects of ZnO nanoparticles on the mechanical and antibacterial properties of polyurethane coatings. *Progress in Organic Coatings* **64**, 504–509 (2009).
31. Li, S.-C. & Li, Y.-N. Mechanical and antibacterial properties of modified nano-ZnO/high-density polyethylene composite films with a low doped content of nano-ZnO. *Journal of Applied Polymer Science* **116**, 2965–2969 (2010).
32. Pal, U. *et al.* Structure and optical properties of M/ZnO (M=Au, Cu, Pt) nanocomposites. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **81**, 339–348 (2004).
33. Tang, E., Cheng, G., Pang, X., Ma, X. & Xing, F. Synthesis of nano-ZnO/poly(methyl methacrylate) composite microsphere through emulsion polymerization and its UV-shielding property. *Colloid Polym Sci* **284**, 422–428 (2006).
34. Espitia, P. J. P. *et al.* Zinc Oxide Nanoparticles: Synthesis, Antimicrobial Activity and Food Packaging Applications. *Food Bioprocess Technol* **5**, 1447–1464 (2012).
35. Shi, L.-E. *et al.* Synthesis, antibacterial activity, antibacterial mechanism and food applications of ZnO nanoparticles: a review. *Food Additives & Contaminants: Part A* **31**, 173–186 (2014).
36. Xu, B., Cai, Z., Wang, W. & Ge, F. Preparation of superhydrophobic cotton fabrics based on SiO₂ nanoparticles and ZnO nanorod arrays with subsequent hydrophobic modification. *Surface and Coatings Technology* **204**, 1556–1561 (2010).
37. Ebert, D. & Bhushan, B. Wear-resistant rose petal-effect surfaces with superhydrophobicity and high droplet adhesion using hydrophobic and hydrophilic nanoparticles. *Journal of Colloid and Interface Science* **384**, 182–188 (2012).
38. Fanelli, F., Mastrangelo, A. M. & Fracassi, F. Aerosol-Assisted Atmospheric Cold Plasma Deposition and Characterization of Superhydrophobic Organic–Inorganic Nanocomposite Thin Films. *Langmuir* **30**, 857–865 (2014).
39. Toward functional nanocomposites: taking the best of nanoparticles, polymers, and small molecules - Chemical Society Reviews (RSC Publishing) DOI:10.1039/C2CS35375J.
<https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2013/cs/c2cs35375j>.
40. Viswanathan, V., Laha, T., Balani, K., Agarwal, A. & Seal, S. Challenges and advances in nanocomposite processing techniques. *Materials Science and Engineering: R: Reports* **54**, 121–285 (2006).
41. Buzea, C., Pacheco, I. I. & Robbie, K. Nanomaterials and nanoparticles: Sources and toxicity. *Biointerphases* **2**, MR17–MR71 (2007).
42. Oberdörster, G. *et al.* Translocation of Inhaled Ultrafine Particles to the Brain. *Inhalation Toxicology* **16**, 437–445 (2004).

43. Flahaut, E. Introduction to the special focus issue: environmental toxicity of nanoparticles. *Nanomedicine* **5**, 949–950 (2010).
44. Meesters, J. A., Veltman, K., Hendriks, A. J. & Meent, D. van de. Environmental exposure assessment of engineered nanoparticles: Why REACH needs adjustment. *Integrated Environmental Assessment and Management* **9**, e15–e26 (2013).
45. REACH et les nanomatériaux | REACH INFO. <https://reach-info.ineris.fr/focus/reach-et-les-nanomat%C3%A9riaux>.
46. Fang, Z., Wang, Y., Xu, D., Tan, Y. & Liu, X. Blue luminescent center in ZnO films deposited on silicon substrates. *Optical Materials* **26**, 239–242 (2004).
47. Monticone, S., Tufeu, R. & Kanaev, A. V. Complex Nature of the UV and Visible Fluorescence of Colloidal ZnO Nanoparticles. *J. Phys. Chem. B* **102**, 2854–2862 (1998).
48. Djurišić, A. B. & Leung, Y. H. Optical Properties of ZnO Nanostructures. *Small* **2**, 944–961 (2006).
49. Kahn, M. L. *et al.* Optical Properties of Zinc Oxide Nanoparticles and Nanorods Synthesized Using an Organometallic Method. *ChemPhysChem* **7**, 2392–2397 (2006).
50. Spataro, G. *et al.* Insight into the Role of Ligands in the Yellow Luminescence of Zinc Oxide Nanocrystals. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2016**, 2056–2062 (2016).
51. Norberg, N. S. & Gamelin, D. R. Influence of Surface Modification on the Luminescence of Colloidal ZnO Nanocrystals. *J. Phys. Chem. B* **109**, 20810–20816 (2005).
52. van Dijken, A., Meulenkamp, E. A., Vanmaekelbergh, D. & Meijerink, A. Influence of Adsorbed Oxygen on the Emission Properties of Nanocrystalline ZnO Particles. *J. Phys. Chem. B* **104**, 4355–4360 (2000).
53. Ong, C. B., Ng, L. Y. & Mohammad, A. W. A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: Synthesis, mechanisms and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **81**, 536–551 (2018).
54. Becheri, A., Dürr, M., Lo Nstro, P. & Baglioni, P. Synthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles: application to textiles as UV-absorbers. *J Nanopart Res* **10**, 679–689 (2008).
55. Xiong, H.-M., Xu, Y., Ren, Q.-G. & Xia, Y.-Y. Stable Aqueous ZnO@Polymer Core–Shell Nanoparticles with Tunable Photoluminescence and Their Application in Cell Imaging. *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 7522–7523 (2008).
56. Carotta, M. C. *et al.* ZnO gas sensors: A comparison between nanoparticles and nanotrapods-based thick films. *Sensors and Actuators B: Chemical* **137**, 164–169 (2009).

57. Xu, J., Pan, Q., Shun, Y. & Tian, Z. Grain size control and gas sensing properties of ZnO gas sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical* **66**, 277–279 (2000).
58. Zhu, L. & Zeng, W. Room-temperature gas sensing of ZnO-based gas sensor: A review. *Sensors and Actuators A: Physical* **267**, 242–261 (2017).
59. Zhou, J., Xu, N. S. & Wang, Z. L. Dissolving Behavior and Stability of ZnO Wires in Biofluids: A Study on Biodegradability and Biocompatibility of ZnO Nanostructures. *Advanced Materials* **18**, 2432–2435 (2006).
60. Ul-Islam, M., Khattak, W. A., Ullah, M. W., Khan, S. & Park, J. K. Synthesis of regenerated bacterial cellulose-zinc oxide nanocomposite films for biomedical applications. *Cellulose* **21**, 433–447 (2014).
61. Kumar, Rajesh, Umar, Ahmad, Kumar, Girish & Nalwa, H. S. Antimicrobial properties of ZnO nanomaterials: A review. *Ceramics International* **43**, 3940–3961 (2017).
62. Minne, S. C., Manalis, S. R. & Quate, C. F. Parallel atomic force microscopy using cantilevers with integrated piezoresistive sensors and integrated piezoelectric actuators. *Applied Physics Letters* **67**, 3918 (1998).
63. Opoku, C. *et al.* Fabrication of ZnO Nanowire Based Piezoelectric Generators and Related Structures. *Physics Procedia* **70**, 858–862 (2015).
64. Rasmussen, J. W., Martinez, E., Louka, P. & Wingett, D. G. Zinc oxide nanoparticles for selective destruction of tumor cells and potential for drug delivery applications. *Expert Opinion on Drug Delivery* **7**, 1063–1077 (2010).
65. Kołodziejczak-Radzimska, A. & Jesionowski, T. Zinc Oxide—From Synthesis to Application: A Review. *Materials* **7**, 2833–2881 (2014).
66. Özgür, Ü. *et al.* A comprehensive review of ZnO materials and devices. *Journal of Applied Physics* **98**, 041301 (2005).
67. Wen, B., Sader, J. E. & Boland, J. J. Mechanical Properties of ZnO Nanowires. *Phys. Rev. Lett.* **101**, 175502 (2008).
68. Cardinaud, C., Peignon, M.-C. & Tessier, P.-Y. Plasma etching: principles, mechanisms, application to micro- and nano-technologies. *Applied Surface Science* **164**, 72–83 (2000).
69. Liston, E. M. Plasma Treatment for Improved Bonding: A Review. *The Journal of Adhesion* **30**, 199–218 (1989).
70. Godyak, V. A. Low pressure RF discharges for lighting. in *International Conference on Plasma Sciences (ICOPS)* 218- (1993). doi:10.1109/PLASMA.1993.593589.
71. Martinu, L., Zabeida, O. & Klemburg-Sapieha, J. E. Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition of Functional Coatings. in *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings* 392–465 (Elsevier, 2010). doi:10.1016/B978-0-8155-2031-3.00009-0.
72. Yasuda, H. K. *Plasma Polymerization*. (Academic Press, 2012).

73. Okada, K., Komatsu, S. & Matsumoto, S. Langmuir probe measurements in a low pressure inductively coupled plasma used for diamond deposition. *Journal of Vacuum Science & Technology A* **17**, 721–725 (1999).
74. Duque, L. & Förch, R. Plasma Polymerization of Zinc Acetyl Acetonate for the Development of a Polymer-based Zinc Release System. *Plasma Processes and Polymers* **8**, 444–451 (2011).
75. Täschner, Ch., Kłosowski, J., Leonhardt, A. & Dümichen, U. Plasma enhanced deposition of titanium aluminium composite films using organometallic aluminium precursors. *Surface and Coatings Technology* **98**, 925–933 (1998).
76. Jidenko, N., Jimenez, C., Massines, F. & Borra, J.-P. Nano-particle size-dependent charging and electro-deposition in dielectric barrier discharges at atmospheric pressure for thin SiO_x film deposition. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **40**, 4155–4163 (2007).
77. Bedel, L., Cayron, C., Jouve, M. & Maury, F. Embedded layer of Ag nanoparticles prepared by a combined PECVD/PVD process producing SiO_xCy–Ag nanocomposite thin films. *Nanotechnology* **23**, 015603 (2011).
78. Daniel, A., Le Pen, C., Archambeau, C. & Reniers, F. Use of a PECVD–PVD process for the deposition of copper containing organosilicon thin films on steel. *Applied Surface Science* **256**, S82–S85 (2009).
79. Tessier, P. Y. *et al.* Ionized Physical Vapour Deposition combined with PECVD, for synthesis of carbon–metal nanocomposite thin films. *Solid State Sciences* **11**, 1824–1827 (2009).
80. Dilonardo, E. *et al.* One-Step Plasma Deposition of Platinum Containing Nanocomposite Coatings. *Plasma Processes Polym.* **7**, 51–58 (2010).
81. Makasheva, K. *et al.* Silver nanoparticles embedded in dielectric matrix: Charge transport analysis with application to control of space charge formation. in *2013 Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena* 238–241 (2013). doi:10.1109/CEIDP.2013.6747079.
82. Daniel, A., Duguet, T. & Belmonte, T. Description of a hybrid PECVD-PVD process: Application to Zn–Si–O and Ti–Si–O composites thin films. *Applied Surface Science* **253**, 9323–9329 (2007).
83. Garofano, V., Stafford, L., Despax, B., Clergereaux, R. & Makasheva, K. Cyclic evolution of the electron temperature and density in dusty low-pressure radio frequency plasmas with pulsed injection of hexamethyldisiloxane. *Appl. Phys. Lett.* **107**, 183104 (2015).
84. Bouchoule, A. & Boufendi, L. Particulate formation and dusty plasma behaviour in argon-silane RF discharge. *Plasma Sources Sci. Technol.* **2**, 204 (1993).

85. Mikikian, M., Couëdel, L., Cavarroc, M., Tessier, Y. & Boufendi, L. Dusty plasmas: synthesis, structure and dynamics of a dust cloud in a plasma. *The European Physical Journal - Applied Physics* **49**, (2010).
86. Boufendi, L. & Bouchoule, A. Particle nucleation and growth in a low-pressure argon-silane discharge. *Plasma Sources Sci. Technol.* **3**, 262 (1994).
87. Bouchoule, A. Dusty plasmas. *Phys. World* **6**, 47–52 (1993).
88. Kobayashi, H., Bell, A. T. & Shen, M. Formation of an amorphous powder during the polymerization of ethylene in a radio-frequency discharge. *Journal of Applied Polymer Science* **17**, 885–892 (1973).
89. Kobayashi, H., Bell, A. T. & Shen, M. Plasma Polymerization of Saturated and Unsaturated Hydrocarbons. *Macromolecules* **7**, 277–283 (1974).
90. Bardon, J., Bour, J., Frari, D. D., Arnoult, C. & Ruch, D. Dispersion of Cerium-Based Nanoparticles in an Organosilicon Plasma Polymerized Coating: Effect on Corrosion Protection. *Plasma Processes and Polymers* **6**, S655–S659 (2009).
91. Denis, D. P., Barry, T. & Gerry, B. Effect of Titanium Oxide Nanoparticle Incorporation into nm Thick Coatings Deposited Using an Atmospheric Pressure Plasma. <https://www.ingentaconnect.com/content/asp/jnn/2010/00000010/00000004/art00074> (2010) doi:info:doi/10.1166/jnn.2010.1432.
92. Uygun, A., Oksuz, L., Yavuz, A. G., Guleç, A. & Sen, S. Characteristics of nanocomposite films deposited by atmospheric pressure uniform RF glow plasma. *Current Applied Physics* **11**, 250–254 (2011).
93. Fanelli, F., Mastrangelo, A. M. & Fracassi, F. Aerosol-Assisted Atmospheric Cold Plasma Deposition and Characterization of Superhydrophobic Organic–Inorganic Nanocomposite Thin Films. *Langmuir* **30**, 857–865 (2014).
94. Fanelli, F. & Fracassi, F. Aerosol-Assisted Atmospheric Pressure Cold Plasma Deposition of Organic–Inorganic Nanocomposite Coatings. *Plasma Chemistry and Plasma Processing* **34**, 473–487 (2014).
95. Profili, J. *et al.* Nebulization of Nanocolloidal Suspensions for the Growth of Nanocomposite Coatings in Dielectric Barrier Discharges. *Plasma Processes and Polymers* **13**, 981–989 (2016).
96. Profili, J. *et al.* Interaction of atomized colloid with an ac electric field in a dielectric barrier discharge reactor used for deposition of nanocomposite coatings. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **50**, 075201 (2017).
97. Brunet, P., Rincón, R., Margot, J., Massines, F. & Chaker, M. Deposition of homogeneous carbon-TiO₂ composites by atmospheric pressure DBD. *Plasma Processes and Polymers* **14**, 1600075 (2017).

98. Brunet, P., Rincón, R., Matouk, Z., Chaker, M. & Massines, F. Tailored Waveform of Dielectric Barrier Discharge to Control Composite Thin Film Morphology. *Langmuir* **34**, 1865–1872 (2018).
99. Crick, C. R., Bear, J. C., Southern, P. & Parkin, I. P. A general method for the incorporation of nanoparticles into superhydrophobic films by aerosol assisted chemical vapour deposition. *J. Mater. Chem. A* **1**, 4336–4344 (2013).
100. Manoudis, P. N., Karapanagiotis, I., Tsakalof, A., Zuburtikudis, I. & Panayiotou, C. Superhydrophobic Composite Films Produced on Various Substrates. *Langmuir* **24**, 11225–11232 (2008).
101. Kahn, M. L. *et al.* Size- and Shape-Control of Crystalline Zinc Oxide Nanoparticles: A New Organometallic Synthetic Method. *Advanced Functional Materials* **15**, 458–468 (2005).
102. Greene, L. E., Yuhas, B. D., Law, M., Zitoun, D. & Yang, P. Solution-Grown Zinc Oxide Nanowires. *Inorg. Chem.* **45**, 7535–7543 (2006).
103. Kwon, S. J. & Park, J.-G. Theoretical analysis of growth of ZnO nanorods on the amorphous surfaces. *J. Chem. Phys.* **122**, 214714 (2005).
104. Shen, L. *et al.* Direct synthesis of ZnO nanoparticles by a solution-free mechanochemical reaction. *Nanotechnology* **17**, 5117–5123 (2006).
105. Colis, S. *et al.* Magnetic properties of Co-doped ZnO diluted magnetic semiconductors prepared by low-temperature mechanosynthesis. *Chemical Physics Letters* **422**, 529–533 (2006).
106. Rajesh, D., Vara Lakshmi, B. & Sunandana, C. S. Two-step synthesis and characterization of ZnO nanoparticles. *Physica B: Condensed Matter* **407**, 4537–4539 (2012).
107. Ao, W., Li, J., Yang, H., Zeng, X. & Ma, X. Mechanochemical synthesis of zinc oxide nanocrystalline. *Powder Technology* **168**, 148–151 (2006).
108. Usui, H., Shimizu, Y., Sasaki, T. & Koshizaki, N. Photoluminescence of ZnO Nanoparticles Prepared by Laser Ablation in Different Surfactant Solutions. *J. Phys. Chem. B* **109**, 120–124 (2005).
109. Singh, S. C. & Gopal, R. Synthesis of colloidal zinc oxide nanoparticles by pulsed laser ablation in aqueous media. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* **40**, 724–730 (2008).
110. Zeng, H., Cai, W., Li, Y., Hu, J. & Liu, P. Composition/Structural Evolution and Optical Properties of ZnO/Zn Nanoparticles by Laser Ablation in Liquid Media. *J. Phys. Chem. B* **109**, 18260–18266 (2005).
111. Chandrappa, K. G. & Venkatesha, T. V. Electrochemical Synthesis and Photocatalytic Property of Zinc Oxide Nanoparticles. *Nano-Micro Lett.* **4**, 14–24 (2012).

112. Starowicz, M. & Stypuła, B. Electrochemical Synthesis of ZnO Nanoparticles. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2008**, 869–872 (2008).
113. Leslie-Pelecky, D. L. & Rieke, R. D. Magnetic Properties of Nanostructured Materials. *Chem. Mater.* **8**, 1770–1783 (1996).
114. Rodríguez-Gattorno, G. et al. Novel Synthesis Pathway of ZnO Nanoparticles from the Spontaneous Hydrolysis of Zinc Carboxylate Salts. *J. Phys. Chem. B* **107**, 12597–12604 (2003).
115. Seyferth, D. Zinc Alkyls, Edward Frankland, and the Beginnings of Main-Group Organometallic Chemistry. *Organometallics* **20**, 2940–2955 (2001).
116. Jiang, C., Zhang, W., Zou, G., Yu, W. & Qian, Y. Precursor-Induced Hydrothermal Synthesis of Flowerlike Cupped-End Microrod Bundles of ZnO. *J. Phys. Chem. B* **109**, 1361–1363 (2005).
117. Liang, J. et al. Hydrothermal Growth and Optical Properties of Doughnut-Shaped ZnO Microparticles. *J. Phys. Chem. B* **109**, 9463–9467 (2005).
118. Tang, Q. et al. A template-free aqueous route to ZnO nanorod arrays with high optical property. *Chemical Communications* **0**, 712–713 (2004).
119. Kunjara Na Ayudhya, S., Tonto, P., Mekasuwandumrong, O., Pavarajarn, V. & Praserthdam, P. Solvothermal Synthesis of ZnO with Various Aspect Ratios Using Organic Solvents. *Crystal Growth & Design* **6**, 2446–2450 (2006).
120. Spanhel, L. & Anderson, M. A. Semiconductor clusters in the sol-gel process: quantized aggregation, gelation, and crystal growth in concentrated zinc oxide colloids. *Journal of the American Chemical Society* **113**, 2826–2833 (1991).
121. Meulenkamp, E. A. Synthesis and Growth of ZnO Nanoparticles. *J. Phys. Chem. B* **102**, 5566–5572 (1998).
122. Rodríguez-Páez, J. E. et al. Controlled precipitation methods: formation mechanism of ZnO nanoparticles. *Journal of the European Ceramic Society* **21**, 925–930 (2001).
123. Wang, L. & Muhammed, M. Synthesis of zinc oxide nanoparticles with controlled morphology. *Journal of Materials Chemistry* **9**, 2871–2878 (1999).
124. Oskam, G., Hu, Z., Penn, R. L., Pesika, N. & Searson, P. C. Coarsening of metal oxide nanoparticles. *Physical Review E* **66**, (2002).
125. Hu, Z., Oskam, G., Penn, R. L., Pesika, N. & Searson, P. C. The Influence of Anion on the Coarsening Kinetics of ZnO Nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry B* **107**, 3124–3130 (2003).
126. Goswami, N. & Sharma, D. K. Structural and optical properties of unannealed and annealed ZnO nanoparticles prepared by a chemical precipitation technique. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* **42**, 1675–1682 (2010).

127. Livage, J., Sanchez, C., Henry, M. & Doeuff, S. The chemistry of the sol-gel process. *Solid State Ionics* **32–33**, 633–638 (1989).
128. Niederberger, M. Nonaqueous Sol–Gel Routes to Metal Oxide Nanoparticles. *Accounts of Chemical Research* **40**, 793–800 (2007).
129. Castanedo-Pérez, R. *et al.* Influence of annealing temperature on the formation and characteristics of sol-gel prepared ZnO films. *Journal of Vacuum Science & Technology A* **17**, 1811–1816 (1999).
130. Zinc oxide films prepared by sol–gel method. *Journal of Crystal Growth* **275**, e943–e946 (2005).
131. ZnO nanoparticulate thin film: preparation, characterization and gas-sensing property. *Sensors and Actuators B: Chemical* **102**, 248–252 (2004).
132. Khan, M. F. *et al.* Flower-shaped ZnO nanoparticles synthesized by a novel approach at near-room temperatures with antibacterial and antifungal properties. *Int J Nanomedicine* **9**, 853–864 (2014).
133. L. Kahn, M. *et al.* Organometallic chemistry: an alternative approach towards metal oxide nanoparticles. *Journal of Materials Chemistry* **19**, 4044–4060 (2009).
134. Murray, C. B., Norris, D. J. & Bawendi, M. G. Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites. *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 8706–8715 (1993).
135. Shim, M. & Guyot-Sionnest, P. Organic-Capped ZnO Nanocrystals: Synthesis and n-Type Character. *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 11651–11654 (2001).
136. Carnes, C. L. & Klabunde, K. J. Synthesis, Isolation, and Chemical Reactivity Studies of Nanocrystalline Zinc Oxide. *Langmuir* **16**, 3764–3772 (2000).
137. Paczesny, J. *et al.* Towards Organized Hybrid Nanomaterials at the Air/Water Interface Based on Liquid-Crystal/ZnO Nanocrystals. *Chemistry – A European Journal* **21**, 16941–16947 (2015).
138. Paczesny, J. *et al.* Photoactive Langmuir–Blodgett, Freely Suspended and Free Standing Films of Carboxylate Ligand-Coated ZnO Nanocrystals. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8**, 13532–13541 (2016).
139. Zhao, Z. *et al.* Mixing Time between Organometallic Precursor and Ligand: A Key Parameter Controlling ZnO Nanoparticle Size and Shape and Processable Hybrid Materials. *Chem. Mater.* **30**, 8959–8967 (2018).
140. Kahn, M. L., Monge, M., Snoeck, E., Maisonnat, A. & Chaudret, B. Spontaneous Formation of Ordered 2D and 3D Superlattices of ZnO Nanocrystals. *Small* **1**, 221–224 (2005).
141. KEMSTREAM advanced Direct Liquid Injection vaporizers and atomizers for CVD, ALD and Spray Pyrolysis processes. <http://www.kemstream.com/fr/accueil#>.

142. Guillon, H., Bonnafous, S., Decams, J. M. & Poignant, F. Device for Introducing, Injecting or Spraying a Mixture of a Carrier Gas and Liquid Compounds and Method for Implementing Said Device. (2014).
143. Kahn, M. *et al.* Process for the Preparation of Nanoparticles. (2019).
144. Hasnidawani, J. N. *et al.* Synthesis of ZnO Nanostructures Using Sol-Gel Method. *Procedia Chemistry* **19**, 211–216 (2016).
145. Monge, M., Kahn, M. L., Maisonnat, A. & Chaudret, B. Room-Temperature Organometallic Synthesis of Soluble and Crystalline ZnO Nanoparticles of Controlled Size and Shape. *Angewandte Chemie International Edition* **42**, 5321–5324 (2003).
146. Glaria, A. *et al.* An Organometallic Approach for Very Small Maghemite Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Magnetic Properties. *ChemPhysChem* **9**, 2035–2041 (2008).
147. Spataro, G., Champouret, Y., Florian, P., Coppel, Y. & L. Kahn, M. Multinuclear solid-state NMR study: a powerful tool for understanding the structure of ZnO hybrid nanoparticles. *Physical Chemistry Chemical Physics* **20**, 12413–12421 (2018).
148. Coppel, Y. *et al.* Full Characterization of Colloidal Solutions of Long-Alkyl-Chain-Amine-Stabilized ZnO Nanoparticles by NMR Spectroscopy: Surface State, Equilibria, and Affinity. *Chemistry – A European Journal* **18**, 5384–5393 (2012).
149. Margreth, M., Schlink, R. & Steinbach, A. Water determination by Karl Fischer titration. *Pharmaceutical Sciences Encyclopedia* (2003).
150. Schöffski, K. & Strohm, D. Karl Fischer Moisture Determination. in *Encyclopedia of Analytical Chemistry* (American Cancer Society, 2006). doi:10.1002/9780470027318.a8102.
151. Metrohm. Manuel d'utilisation du Metrohm 831 KF.
152. ImageJ. <https://imagej.nih.gov/ij/>.
153. Sen, D. *et al.* Evaporation Driven Self-Assembly of a Colloidal Dispersion during Spray Drying: Volume Fraction Dependent Morphological Transition. *Langmuir* **25**, 6690–6695 (2009).
154. Nandiyanto, A. B. D. & Okuyama, K. Progress in developing spray-drying methods for the production of controlled morphology particles: From the nanometer to submicrometer size ranges. *Advanced Powder Technology* **22**, 1–19 (2011).
155. Lazar, G. & Lazar, I. IR characterization of a-C:H:N films sputtered in Ar/CH₄/N₂ plasma. *Journal of Non-Crystalline Solids* **331**, 70–78 (2003).
156. Tibbitt, J. M., Shen, M. & Bell, A. T. Structural Characterization of Plasma-Polymerized Hydrocarbons. *Journal of Macromolecular Science—Chemistry* (2006) doi:10.1080/00222337608060775.

157. Hirakuri, K. K., Minorikawa, T., Friedbacher, G. & Grasserbauer, M. Thin film characterization of diamond-like carbon films prepared by r.f. plasma chemical vapor deposition. *Thin Solid Films* **302**, 5–11 (1997).
158. Esteve, J., Polo, M. C. & Sánchez, G. Diamond and diamond-like carbon films. *Vacuum* **52**, 133–139 (1999).
159. Andrés-Vergés, M. & Serna, C. J. Morphological characterization of ZnO powders by X-ray and IR spectroscopy. *J Mater Sci Lett* **7**, 970–972 (1988).
160. Andrés Vergés, M., Mifsud, A. & J. Serna, C. Formation of rod-like zinc oxide microcrystals in homogeneous solutions. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **86**, 959–963 (1990).
161. Ristić, M., Musić, S., Ivanda, M. & Popović, S. Sol–gel synthesis and characterization of nanocrystalline ZnO powders. *Journal of Alloys and Compounds* **397**, L1–L4 (2005).
162. Vinogradov, I. & Lunk, A. Film Deposition in the Dielectric Barrier Discharge at Atmospheric Pressure in He/O₂/HMDSO and He/N₂O/HMDSO mixtures. *Plasma Processes and Polymers* **6**, S514–S518 (2009).
163. Belmonte, T., Henrion, G. & Gries, T. Nonequilibrium Atmospheric Plasma Deposition. *J Therm Spray Tech* **20**, 744 (2011).
164. Benissad, N., Boisse-Laporte, C., Vallée, C., Granier, A. & Goulet, A. Silicon dioxide deposition in a microwave plasma reactor. *Surface and Coatings Technology* **116–119**, 868–873 (1999).
165. Bardon, J. *et al.* Mechanical properties of thin plasma polymer coatings from hexanediol dimethacrylate and relations with their chemical properties. *Surface and Coatings Technology* **358**, 320–330 (2019).
166. Bardon, J. *et al.* Reinforcement of a dodecylacrylate plasma polymer by admixture of a diacrylate or a dimethacrylate cross-linker. *Plasma Processes and Polymers* **15**, 1800031 (2018).
167. Brüster, B. *et al.* In situ multiscale study of deformation heterogeneities in polylactide-based materials upon drawing: Influence of initial crystallinity and plasticization. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **56**, 1452–1468 (2018).
168. Kocun, M., Labuda, A., Meinhold, W., Revenko, I. & Proksch, R. Fast, High Resolution, and Wide Modulus Range Nanomechanical Mapping with Bimodal Tapping Mode. *ACS Nano* **11**, 10097–10105 (2017).
169. Garcia, R. & Proksch, R. Nanomechanical mapping of soft matter by bimodal force microscopy. *European Polymer Journal* **49**, 1897–1906 (2013).
170. Cech, V., Lukes, J., Palesch, E. & Lasota, T. Elastic Modulus and Hardness of Plasma-Polymerized Organosilicones Evaluated by Nanoindentation Techniques. *Plasma Processes and Polymers* **12**, 864–881 (2015).

171. Moisan, M., Kéroack, D. & Stafford, L. *Physique atomique et spectroscopie optique*. (EDP Sciences, 2017).
172. Giroux, K. Étude critique de la densité électronique et des températures (excitation et ionisation) d'un plasma d'aluminium induit par laser. (2010).
173. Godyak, V. A., Piejak, R. B. & Alexandrovich, B. M. Measurement of electron energy distribution in low-pressure RF discharges. *Plasma Sources Sci. Technol.* **1**, 36–58 (1992).
174. García, M. C., Yubero, C., Calzada, M. D. & Martínez-Jiménez, M. P. Spectroscopic Characterization of Two Different Microwave (2.45 GHz) Induced Argon Plasmas at Atmospheric Pressure. *Appl Spectrosc* **59**, 519–528 (2005).
175. Donnelly, V. M. Plasma electron temperatures and electron energy distributions measured by trace rare gases optical emission spectroscopy. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **37**, R217 (2004).
176. Boivin, S., Glad, X., euf, J. P. B. & Stafford, L. Analysis of the high-energy electron population in surface-wave plasma columns in presence of collisionless resonant absorption. *Plasma Sources Sci. Technol.* **27**, 095011 (2018).
177. Garofano, V. Diagnostics spectroscopiques de plasmas RF en régime de pulvérisation physique et en présence de générations successives de poussières dans les chimies organosiliciées. 192.
178. Belmonte, T., Cardoso, R. P., Henrion, G. & Kosior, F. Collisional–radiative modelling of a helium microwave plasma in a resonant cavity. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **40**, 7343–7356 (2007).
179. Gordillo-Vázquez, F. J., Camero, M. & Gómez-Aleixandre, C. Spectroscopic measurements of the electron temperature in low pressure radiofrequency Ar/H₂/C₂H₂ and Ar/H₂/CH₄ plasmas used for the synthesis of nanocarbon structures. *Plasma Sources Sci. Technol.* **15**, 42–51 (2006).
180. Chingsungnoen, A., Wilson, J. I. B., Amornkitbamrung, V., Thomas, C. & Burinprakhon, T. Spatially resolved atomic excitation temperatures in CH₄/H₂ and C₃H₈/H₂ RF discharges by optical emission spectroscopy. *Plasma Sources Sci. Technol.* **16**, 434–440 (2007).
181. Massereau-Guilbaud, V., Géraud-Grenier, I. & Plain, A. Determination of the electron temperature by optical emission spectroscopy in a 13.56 MHz dusty methane plasma: Influence of the power. *Journal of Applied Physics* **106**, 113305 (2009).
182. Massereau-Guilbaud, V., Géraud-Grenier, I., Lagrange, J., Tawidian, H. & Mikikian, M. Electron Temperature Evolution in a Low-Pressure Dusty RF Nitrogen-Rich Methane Plasma. *IEEE Transactions on Plasma Science* **41**, 816–821 (2013).

183. Boivin, S. Étude spectroscopique des phénomènes de résonance dans les plasmas micro-ondes.
184. Lieberman, M. A. & Gottscho, R. A. Design of High-Density Plasma Sources for Materials Processing. in *Physics of Thin Films* (eds. Francombe, M. H. & Vossen, J. L.) vol. 18 1–119 (Elsevier, 1994).

Guillaume CARNIDE

Procédé de dépôt couplant un réacteur-injecteur et un procédé plasma basse pression : vers le dépôt de couches minces multifonctionnelles pour l'aéronautique

Directeurs de thèse : Myrtil Kahn, Richard Clergereaux

Soutenance à Toulouse le 29 Novembre 2019

Dans l'industrie aéronautique, la glace se formant sur la surface des avions au sol ou en vol est un problème majeur. Afin de résoudre ce problème, une solution passive pourrait être employé par un revêtement antigivre durable. Un matériau permettant d'obtenir ses propriétés tout en étant durable sur des avions est le nanocomposite. Le nanocomposite est un revêtement dans lequel des nanoparticules sont intégrées dans une matrice et permet de coupler les propriétés pour être multifonctionnel.

Cette thèse développe et étudie un nouveau, sécurisé et flexible procédé pour la formation de revêtement nanocomposite. En effet, ce procédé combine un réacteur-injecteur et un procédé plasma. Le réacteur-injecteur est un injecteur de gaz/liquide dans lequel se forme des petites nanoparticules de ZnO ($\varnothing : < 10 \text{ nm}$) par l'hydrolyse d'un précurseur organométallique. Dans cette thèse, nous montrons que le contrôle des réactifs chimiques et des paramètres d'injection permet la formation de nanoparticules non-agréagée avec une faible quantité d'agent stabilisant.

Pour la formation de revêtement nanocomposite, le réacteur-injecteur est couplé avec un procédé plasma basse-pression. Ce procédé plasma interagit avec le précurseur de matrice injecté pour former la matrice recouvrant les nanoparticules. L'effet de l'injection pulsée sur le plasma basse pression a été étudié pour comprendre les mécaniques de transport des nanoparticules au cours du procédé. De plus, ce procédé permet de limiter les interactions entre l'utilisateur et les nanoparticules de leur synthèse à leur incorporation dans le revêtement. La caractérisation de ces revêtements montre de petites nanoparticules dispersées de façon homogène avec la combinaison de propriétés hydrophobes et de résistance à l'abrasion. Au final, ce procédé est montré comme flexible car en fonction des précurseurs utilisés, il est possible de former différents types de nanoparticules (CuO_x , WO_x ...) ou de matrice (a-CH, SiOx).

Mots-clés : nanochimie, nanoparticule, plasma, procédé, nanocomposite, aérosol.

LCC

Laboratoire de Chimie de Coordination
205, route de Narbone, 31077 Toulouse

LAPLACE

Laboratoire Plasma et Conversion d'énergie.
118, route de Narbonne, 31062 Toulouse

