HAL
open science

Nebulization of colloidal suspensions for the deposition of nanocomposite thin film by atmospheric pressure townsend discharge

Jacopo Profili

To cite this version:

Jacopo Profili. Nebulization of colloidal suspensions for the deposition of nanocomposite thin film by atmospheric pressure townsend discharge. Plasmas. Université Paul Sabatier - Toulouse III; Université de Montréal (1978-..), 2016. English. NNT : 2016TOU30131 . tel-01490558

HAL Id: tel-01490558

https://theses.hal.science/tel-01490558v1

Submitted on 15 Mar 2017

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par *l'Université Toulouse III - Paul Sabatier - France*
Discipline : *Génie Électrique - Ingénierie des Plasmas de Décharge*

Et du Grade de

PHILOSOPHIAE DOCTOR (Ph.D.) EN PHYSIQUE

Délivré par *Département de physique - Université de Montréal - Canada*
Discipline : *Matériaux et procédés plasmas - Physique des plasmas*

Présentée et soutenue par *Jacopo PROFILI*
Le

Titre :

Dépôt de couches minces nanocomposites par nébulisation d'une suspension colloïdale dans une décharge de Townsend à la pression atmosphérique
-
Nebulization of colloidal suspensions for the deposition of nanocomposite thin film by atmospheric pressure Townsend discharge

---

JURY

Thierry BELMONTE	*Directeur de Recherche CNRS*	*Rapporteur*
Jean-Pascal BORRA	*Directeur de Recherche CNRS*	*Rapporteur*

© Jacopo Profili, 2016

Remercîments (dans un ordre un peu confus et avec des erreurs en français ^^)

Les travaux présentés dans ce mémoire ont été réalisés au sein du laboratoire LAPLACE de Paul Sabatier (FR) et du Groupe de Physique de Plasmas de L'UDEM (CA) sous la direction de Nicolas Gherardi et Luc Stafford. Mes remerciements vont en premier lieu à eux ! Eux qui m'ont donné la possibilité de m'exprimer dans mon travail. Ainsi j'ai réussir à découvrir ce monde étrange qui est la recherche et me découvrir aussi ... Merci pour la confiance, la liberté, l'enthousiasme, la passion, la patiente et le courage que vous avez pu me montrer le long de ces années passées ensemble. Rarement on a la chance de pouvoir rencontrer des personnes si belles ... vous m'avez permis de renforcer le sentiment qu'on peut toujours apporter quelque chose de bien autours de nous !!

« Nombreux sont les souvenir qui désormais nous appartiennent »

Je remercie aussi le président du jury, le professeur Jean Pascal Cambronne, les rapporteurs : Jean Pascal Borra et Thierry Belmonte ainsi que Richard Martel pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant de juger ce travail et en me permettant de présenter les résultats de ma recherche.

« Je n'oublierai jamais le jours de ma soutenance et la chance que j'ai eu de discuter avec vous »

Ce travail de recherche n'aurait jamais pu être possible sans l'aide d'un certain nombre de personnes. Par la suite de toutes je vais tenter de les mentionner toutes (même si ça va être compliqué.. ils ne seront pas mentionné selon un ordre d'importance !!! mais plutôt dans un ordre très confus propre à moi...). Je peux seulement dire que toutes les gens que j'ai rencontrées directement ou indirectement m'ont aidé.

«Toute rencontre est le germe d'une possible histoire »

Pour l'aide technique merci à Cédric Trupin + la gang de l'atelier mécanique du LAPLACE. Merci pour m'avoir suivi dans mes 1000 idées et leur réalisation. Merci à Benoit Schlegel pour son aide et sa disponibilité ainsi que son sourire. Merci à Jaques Salon, Stéphane Martin, Nordine Ouahhabi pour leur aide technique et aussi leur ALLEGRIA di vivere. Merci aux gars du service informatique et en particulier à Patrick Ferre, Patrice Bajon qui font un travail très bon derrière le rideau Merci à l'ensemble du personnel administratif et en particulier à madame sourire... sans lesquelles je n'aurai pas pu m'amuser autant !

«Une découverte, une réussite n'est jamais l'ouvre d'une seule personne »

Merci à mes équipes de travail (Montréal et Toulouse). J'ai eu vraiment la chance de vous rencontrer ! Merci à Richard pour les soirées barbecue et m'avoir appris beaucoup d'une façon que je trouve très originale. Merci à Hubert pour les discussions scientifiques (et non), très à l'italienne, qui m'ont permis de comprendre l'importance de certaines choses au travail. Merci à Kremena pour m'avoir montré qu'il n'est jamais tard. Merci à Patrice, pour m'avoir montré les autres aspects de la recherche, merci pour m'avoir transmis ton énergie et m'avoir sorti un peu du confort !!! Merci aussi au jeune Simon que j'ai eu moins le temps de connaitre et aux collègues que j'ai eu l'occasion de connaitre pendant mon ATER.

«C'est travaillant ensemble que le mieux d'entre nous est révélé »

Une mention toute particulière (copié eh ?) doit être attribué à Nicolas Naudé et Antoine Belinger. Deux collègues, à mes yeux deux amis. Merci pour votre sourire (Antoine), votre soutien indéfectible et toujours présent (Nico), votre capacité de me déstabiliser et me faire remettre en question, votre ironie (Nico), votre franchise (Antoine) mais surtout merci pour votre confiance en moi.

«L'amitié est parfois mal considérée au travail ... mais moi je n'aime pas les règles inutiles »

Je tiens également à remercier tous mes camarades (et ça va être dure..). Merci Moustafa pour m'avoir accueilli lors de mon arrivé au laboratoire. Merci pour ta gentillesse ! Merci à Olivier, mon québécois de référence toujours prêt à parler de n'importe quoi ! (Broue ?). Merci Lucie, la première vrai gentille fille que j'ai rencontré depuis des lustres… (Dino garde-la bien celle-ci !!). Merci Inès, merci pour les discussions en Fraitanglais et ton bonheur que tu portes toujours en toi (jačina!!) Merci Jon pour ta capacité à me parler sans vraiment le faire… ce qui me fait très rigoler !!! Merci Maylis et Amanda mes capitaines !!! Merci Rafael cher ami enfin parti pour des horizons lointain mais toujours dans mes pensées et mes discussions. Merci à toi qui lis ces mots ! Merci à Matteo, figura caractéristique de ce laboratoire. Merci Xav, ancien et futur collègue, merci de m'avoir montré la simplicité de la vie, merci pour ta capacité de sourire et vivre, merci pour cette sensation de liberté que tu donnes aux gens(strana bude robiť?). Merci Jeremy pour tes soirées musicales !! Merci Laurent pour … beh on le sait tous no ? Merci aux jolies personnes qui illuminent ma journée le matin ! 你好 Xi et Clémence!! Merci petit et grand Vincent (ensemble c'était plus joli !!) pour me montrer que la folie existe (petit) et que le Québec est rempli de personnes super (grand) !! Merci Antoine pour m'avoir vraiment initié aux soirées jeux !! Merci Anja, la meilleure stagiaire que j'ai eu!! Merci Paul pour le temps passé ensembles (veux-tu un morceau de requin ?). Merci Amaury pour le longuuuuues discussions et les soirées magnifiques ! Merci aussi au fêtard Jason (j'adore ton accent MAN) et Mathieu l'hyper sportif (je n'oublierai pas notre entrainement au CEPSUM !!). Merci au trio de mdse (Simon, Cédric et Guillaume) capable d'animer la pause-café comme personne d'autre. Merci à tous les autres petits jaloux que j'ai oublié de mettre ici mais qui surement m'ont aidé ! Et merci à toi ma fée (Morgane), que j'ai laissé à la fin pour te faire un peu languir ce message ! Merci, tu as été bien plus que une collègue et tu le sais…

« Jamais je m'étonnerais de la beauté des personne proche de moi et de ce qui m'apportent »

Je ne saurais pas oublier mes amis (et la liste va être trop longue il faudrait une autre thèse). Surtout Valerio qui depuis mes 15 ans me suit partout dans mes péripéties et jamais il ne m'a laissé tomber, grazie vale per la tua amicizia et tutto quello che mi hai dato durante questi anni e anche grazie a te che sono arrivato qui. Un Merci à Francesco, un ami et j'espère dans un futur proche un collègue avec lequel on innovera ce monde ! Un merci à Fabien à des km d'ici mais toujours dans mon cœur (c'est grâce à toi que j'ai réussi mon pari sur le Canada !). Un merci à l'autre Fabien toujours plus fou mais toujours plus ami ! Un merci à Maé une artiste, une amie et celle qui me rends toujours le plus fiero di essere chi sono!! Merci Pierre et Alex mes collègues inséparables !! Un grand merci à mes derniers amis italiens Beppe Pompato et Ciccio la Tigna, loro che mi hanno fatto riscoprire le mie radici et mi hanno portato un amicizia che non si misura nel tempo. Grazie per tutto il vostro affetto disse Pino Cacoupinoli !!! Grazie anche à Elina et Amandine qui m'ont toujours soutenu pendant ces années et m'ont appris beaucoup !! Merci pour votre affection et vos attentions… Bonne route les filles !!

« Peu des choses valent autant que l'amitié qui nous est offerte »

Enfin je remercie ma mère, qui as toujours cru en moi, qui m'aime et pour qui est dédié ce travail

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION.....1

Chapitre I GENERALITES.....7

I-1 LES COUCHES MINCES NANOCOMPOSITES.....7

I-1-1 Etat de l'art sur les couches nanocomposites.....7

I-1-2 La synthèse des couches minces nanocomposites par procédé sol-gel.....13

I-1-3 Les couches minces nanocomposites par plasma.....19

I-2 LES DECHARGES A BARRIERE DIELECTRIQUE.....26

I-2-1 Rapide histoire des décharges à barrière diélectrique.....27

I-2-2 Principes généraux des décharges à barrière diélectrique.....29

I-2-3 Caractéristiques d'une décharge de Townsend à la pression atmosphérique.....31

I-2-4 Transport des nanoparticules dans une DBD.....33

I-3 CONCLUSION.....37

Chapitre II PREPARATION ET ANALYSE D'UNE SUSPENSION COLLOÏDALE POUR LA SYNTHESE DE COUCHES NANOCOMPOSITES.....41

II-1 LES PHENOMENES DE DISPERSION COLLOIDALE.....41

II-2 DISPOSITIFS ET METHODES DE CARACTERISATION.....45

II-3 RESULTATS ET DISCUSSIONS.....49

II-3-1 Utilisation de nanoparticules commerciales.....49

II-3-2 Synthèse de nanoparticules de TiO_2.....52

II-3-3 Discussion.....55

II-3-4 Fonctionnalisation stérique des NPs de TiO_2 synthétisées.....60

II-4 CONCLUSION.....69

Chapitre III NEBULISATION ET TRANSPORT D'UNE SUSPENSION COLLOÏDALE POUR LA SYNTHESE DE COUCHES NANOCOMPOSITES.....75

III-1 INTRODUCTION.....75

III-2 Article 1 : NEBULISATION D'UNE SUSPENSION COLLOÏDALE POUR LA SYNTHESE D'HETEROSTRUCTURE SIO_2-TIO_2.....76

III-3 Article 2 : DISTRIBUTION DE PARTICULES COLLECTEES EN PRESENCE D'UN CHAMP OSCILLANT.....99

III-4 CONCLUSION.....126

Chapitre IV TRANSPORT DES NANOPARTICULES DANS UNE DBD ET DEPOTS INDUITS 129

IV-1 Article 3 : POLYMERISATION PAR PLASMA D'UNE SUSPENSION COLLOIDALE.....129

IV-2 ANALYSES COMPLEMENTAIRES 164

IV-2-1 Influence du solvant dans le processus d'atomisation 164

IV-2-2 Influence de la durée des périodes à haute fréquence pour le signal modulé 165

IV-3 CONCLUSION.....168

Chapitre V DEPOT SUR BOIS 171

V-1 Article 4 : DEPOT D'UNE COUCHE NANOCOMPOSITE SUR BOIS PAR DBD ... .171

V-2 ANALYSE COMPLEMENTAIRE : SYNTHESE D'HETERO-STRUCTURE SUR BOIS 191

V-3 CONCLUSION.....193

CONCLUSION ET PERSPECTIVES 197

BIBLIOGRAPHIE I

INTRODUCTION

INTRODUCTION

Ce travail a été réalisé dans le cadre d'une cotutelle franco-canadienne et s'intéresse à la fabrication de couches minces nanocomposites. De nos jours, ce domaine de recherche attire l'attention d'une communauté grandissante de chercheurs à travers le monde. En effet, il offre de nombreuses opportunités pour la conception de nouveaux matériaux avec des propriétés sans précédent. On retrouve aujourd'hui des couches minces nanocomposites sous différentes formes : des couches nano-poreuses [1], des multicouches nanométriques [2] ou des films minces possédant des inclusions nanométriques [3].

Dans le cadre de ce projet de doctorat, les traitements par plasma froid sont utilisés parmi l'ensemble des techniques disponibles pour la fabrication de ce type de produit. Un plasma froid est un milieu hors équilibre thermodynamique (température des électrons supérieure à celle des ions et des neutres) convertissant l'énergie électrique en énergie lumineuse, cinétique ou chimique. Les procédés utilisant ce type de plasma sont particulièrement adaptés au dépôt de couches minces nanométriques et permettent ainsi la modification des propriétés de surface des matériaux.

Dans la littérature, les dépôts par plasma sont utilisés par exemple pour améliorer la résistance des matériaux aux rayons UV [4], au feu et aux attaques biologiques [3],[4], ou encore pour modifier les propriétés mécaniques des surfaces [5],[6]. De plus, ce type de procédé s'adapte à une large gamme de matériaux incluant les matériaux thermosensibles (films plastiques, biomatériaux, tissus vivants, *etc.* [9]). Enfin, ces traitements font l'objet d'étude depuis plusieurs années pour la fabrication de couches minces nanocomposites. Néanmoins leur utilisation demeure aujourd'hui limitée aux procédés à basse pression, ce qui parfois limite leur portée industrielle.

Dans ce contexte, l'objectif de ce projet de doctorat est d'analyser et de développer une approche permettant de synthétiser des couches minces nanocomposites qui soit une approche novatrice et simple. La stratégie repose sur l'introduction de nanoparticules pre-synthétisées dans une Décharge à Barrière Diélectrique (DBD) à pression atmosphérique à l'aide d'une suspension colloïdale polymérisable. A cause du caractère multidisciplinaire de ce travail, certaines limites sont fixées : toutes les expériences sont effectuées dans un mélange gazeux principalement constitué par de l'azote (N_2) et du protoxyde d'azote (N_2O). La matrice est effectuée majoritairement à partir de précurseurs liquides organosiliciés. Les substrats utilisés sont le silicium, le verre et le

bois. Pour finir, les suspensions colloïdales sont obtenues seulement avec des nanoparticules d'oxydes métalliques (Al_2O_3, TiO_2, ZnO).

Les objectifs de cette thèse sont les suivants :

- Réaliser une suspension colloïdale polymérisable stable permettant la fabrication ultérieure d'une couche mince nanocomposite inorganique ;
- Analyser le transport des nanoparticules dans le réacteur et étudier les processus physiques et chimiques gouvernant leur collection ;
- Etudier l'influence de l'injection de nanoparticules sur les paramètres physiques de la décharge et sur la couche mince produite ;
- Etudier la dynamique de croissance de couches minces nanocomposites et déterminer l'influence des substrats utilisés sur cette synthèse.

Le travail effectué au cours de ces années de doctorat est marqué par un caractère fortement expérimental. L'ensemble des résultats est présenté dans ce document sous forme d'insertion d'articles, et de ce fait, la structure du document est particulière. Chaque chapitre est constitué d'une série de résultats tirés d'articles publiés et parfois complétés de résultats non publiés. De plus, la description du dispositif expérimental est présentée séparément dans chaque article.

Dans le **premier chapitre**, nous présenterons dans un premier temps une revue bibliographique sur les couches minces nanocomposites. Nous analyserons plus particulièrement deux approches (physique et chimique) généralement utilisées dans la littérature pour la fabrication de ces couches. En second lieu, nous décrirons brièvement les principes physiques régissant le fonctionnement des décharges à barrière diélectrique à la pression atmosphérique et les paramètres influençant la collection de particules dans ces systèmes.

Dans le **second chapitre,** nous étudierons les principes régissant la dispersion des nanoparticules dans un solvant aqueux ou organique. Ensuite, nous présenterons les résultats obtenus permettant la synthèse d'une suspension colloïdale polymérisable. Ces dispersions seront utilisées dans les chapitres suivants pour la fabrication des couches minces nanocomposites.

Le **troisième chapitre** sera consacré à l'analyse du dépôt de nanoparticules sans plasma. Plus particulièrement, nous présenterons l'influence d'une part des paramètres d'atomisation de la suspension colloïdale et d'autre part de l'application d'un champ électrique. Un modèle numérique simplifié obtenu par des calculs analytiques aidera à interpréter le comportement observé et

le transport des particules dans la zone de décharge. Nous proposerons également une méthode de fabrication originale pour la synthèse de couches nanocomposites basée sur nos observations.

L'interaction des nanoparticules avec la décharge fera plus spécifiquement l'objet du **quatrième chapitre**. La fabrication des couches minces nanocomposites sera ici réalisée avec l'injection dans une décharge de Townsend à pression atmosphérique d'une suspension de nanoparticules de TiO_2 diluée dans l'hexamethyldisiloxane (HMDSO). L'influence des nanoparticules sur les paramètres physiques de la décharge sera particulièrement étudiée. L'analyse morphologique et chimique des résultats obtenus permettra aussi de mieux interpréter ce procédé de dépôt.

Inspiré par ces résultats encourageants, le **cinquième chapitre** aura pour objectif d'étendre cette étude au dépôt par plasma d'un revêtement multifonctionnel sur bois massif, substrat beaucoup plus complexe que le silicium utilisé jusqu'alors.

Pour finir, nous conclurons ce travail en présentant quelques perspectives émergentes de ce projet de thèse.

CHAPITRE I

Chapitre I GENERALITES

Ce chapitre a pour objectif de faire une revue bibliographique sur les dépôts nanocomposites et d'apporter aux lecteurs les notions théoriques requises pour la compréhension de ce travail de thèse.

Cette section est divisée en deux parties. La première propose un état de l'art sur les couches minces nanocomposites ainsi qu'une discussion sur les principales méthodes de synthèses à faible température. Deux approches couramment rencontrées dans la littérature, une par voie chimique (méthode sol-gel) et une par voie physique (méthode plasma), seront plus particulièrement présentées. Dans la deuxième partie on présentera brièvement les aspects physiques régissant le procédé des décharges à barrière diélectrique utilisés dans ce travail de thèse pour l'obtention des couches minces nanocomposites.

I-1 LES COUCHES MINCES NANOCOMPOSITES

I-1-1 Etat de l'art sur les couches nanocomposites

Le terme nanocomposite est largement utilisé aujourd'hui. Les applications qui dérivent de l'utilisation de ces matériaux sont multiples. Cette partie résume leurs principales caractéristiques ainsi qu'une brève revue bibliographique des travaux effectués dans ce domaine de recherche complexe et varié.

a) Les nanocomposites

Le terme « nanotechnologies » fait référence à la science étudiant tout élément de taille nanométrique. Parmi ces éléments on distingue les particules, les fibres et les couches minces selon leur dimension (respectivement 3D, 2D, 1D). Lorsqu'une structure possède un ou plusieurs de ces éléments elle est définie avec le terme « nanocomposite ». Dans ce type de matériau, chacun des composants conserve ses propriétés physiques et chimiques initiales pour donner une propriété résultante fonction des proportions des matériaux et des nanomatériaux participant au mélange. Un alliage, au contraire, associe des composants chimiquement actifs pour aboutir à un nouveau matériau au sein duquel on ne peut pas isoler les différents constituants. De ce fait, l'alliage n'est réalisable qu'entre éléments ayant une quelconque affinité chimique, contrairement aux nano-

composites qui peuvent résulter de l'association d'éléments aux propriétés fondamentales différentes.

L'intérêt grandissant pour les structures nanocomposites est en partie dû au fait que la diminution de la taille des inclusions permet dans l'ensemble une amélioration des propriétés. En effet, une augmentation du rapport surface/volume des objets introduits provoque un accroissement de leur surface spécifique. Par conséquent, les interactions physico-chimiques entre les différentes phases se trouvent modifiées. De plus, différents travaux montrent que la réduction des éléments à des tailles nanométriques peut se traduire par l'apparition de propriétés spécifiques [10]. On peut donc définir des tailles critiques pour les inclusions selon les applications envisagées :

- **5 nm** pour des systèmes **catalytiques,**
- **20 nm** pour des matériaux **magnétiques**,
- **50 nm** pour des structures à faible **indice de réfraction**,
- **100 nm** pour des applications **mécaniques** (contrôle des dislocations, de la dureté, etc.).

A l'état naturel, il existe beaucoup de matériaux nanocomposites à matrice polymérique. À titre d'exemple, on peut citer la composition de la radula de certains mollusques. Cette structure nanocomposite (**Figure 1.1**) est constituée d'une matrice protéique (chitine) renforcée par des fibres de goethite (FeO(OH)). Sa composition particulière en fait aujourd'hui le matériau le plus résistant jamais mesuré [11].

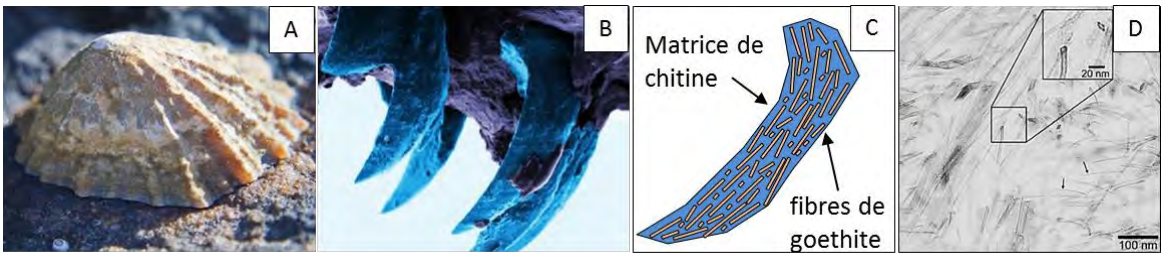

Figure 1.1: (A), (B) Photo typique d'un gastéropode (mollusque) et image en microscopie optique montrant ses dents de fixation (source : University of Portsmouth website). (C) Schéma montrant la composition nanocomposite d'une dent (radula). (D) Analyse TEM montrant la morphologie des cristaux de goethite dans la chitine dans une dent (reproduction à partir de [12]).

Les premières réalisations modernes de nanocomposites synthétiques ont vu le jour en 1912 avec les travaux sur la composition des pneumatiques [13] : l'introduction de nanoparticules de noir de carbone dans les polymères a ainsi permis d'améliorer la résistance aux contraintes et donc d'augmenter la durée de vie des matériaux réalisés. Les développements des premiers mélanges composites métal-céramique (cermet) ont été observés en 1929 en Allemagne [14]. Les surfaces d'aciers étaient traitées avec du nickel contenant des inclusions de carbure de titane et de molybdène. A partir des années 1960, l'emploi des fibres de carbone et de verre se développe comme renforcement pour les structures plastiques de l'aéronautique [15]. L'intérêt général pour l'utilisation de ces fibres augmente fortement en 1991 suite à la découverte par le physicien japonais Sumio Iijima des nanotubes de carbone [16]. Cependant, il faudra attendre la fin du 20^{éme} siècle, et en particulier les études de Toyota sur l'intercalation des argiles dans les matrices de nylon, pour que le terme « nanocomposites » soit couramment utilisé par la communauté scientifique [17]. Les études suivantes ont permis le développement de nombreux nanocomposites polymériques. On peut citer par exemple les structures contenant du graphène, largement étudiées aujourd'hui [18]. Finalement, l'ensemble des recherches a conduit à l'apparition de nombreux nouveaux matériaux. On retrouve leurs applications dans les domaines du biomédical [19], de l'électronique [20], de l'alimentaire [21] ou encore de l'énergétique et de l'environnement [22].

La littérature propose différentes classifications des nanocomposites se basant soit sur la dimension de leurs structures, soit sur la façon dont les différents matériaux interagissent entre eux. La **Figure 1.2** montre différents types de structures possibles selon l'organisation entre deux phases (1 et 2). Les composés nanométriques (particules, bâtonnets ou feuillets) appartenant à la phase 2 ([A] en **Figure 1.2**), peuvent être dispersés dans la première phase dans différentes proportions. Lorsqu'on augmente le pourcentage de 2, les nano-objets interagissent progressivement entre eux jusqu'à atteindre une limite pour laquelle les propriétés physico-chimiques du nanocomposite changent radicalement. Cette frontière est définie comme le seuil de percolation ([B] en **Figure 1.2**). Quand la quantité de 2 dans 1 ne dépasse pas ce seuil de percolation, on obtient une distribution d'une phase nanométrique minoritaire dans une phase majoritaire micrométrique ([C] en **Figure 1.2**). On appelle alors la phase majoritaire matrice. Dans ce cas, selon la matrice utilisée, on retrouve trois catégories de nanocomposites: polymériques, métalliques ou céramiques. Les premiers ne dépendent que de la chimie et de la forme des inclusions. Au contraire, les composites métalliques et céramiques sont aussi influencés par les joints de grains qui sont présents dans leur structure. Une classification particulière a été proposée en 1991 par Niihara [23]. Cette classi-

fication prend en considération les interactions de type intra-granulaires, inter-granulaires ou mixtes que peuvent exister entre la phase 1 et 2 ([D] en **Figure 1.2**).

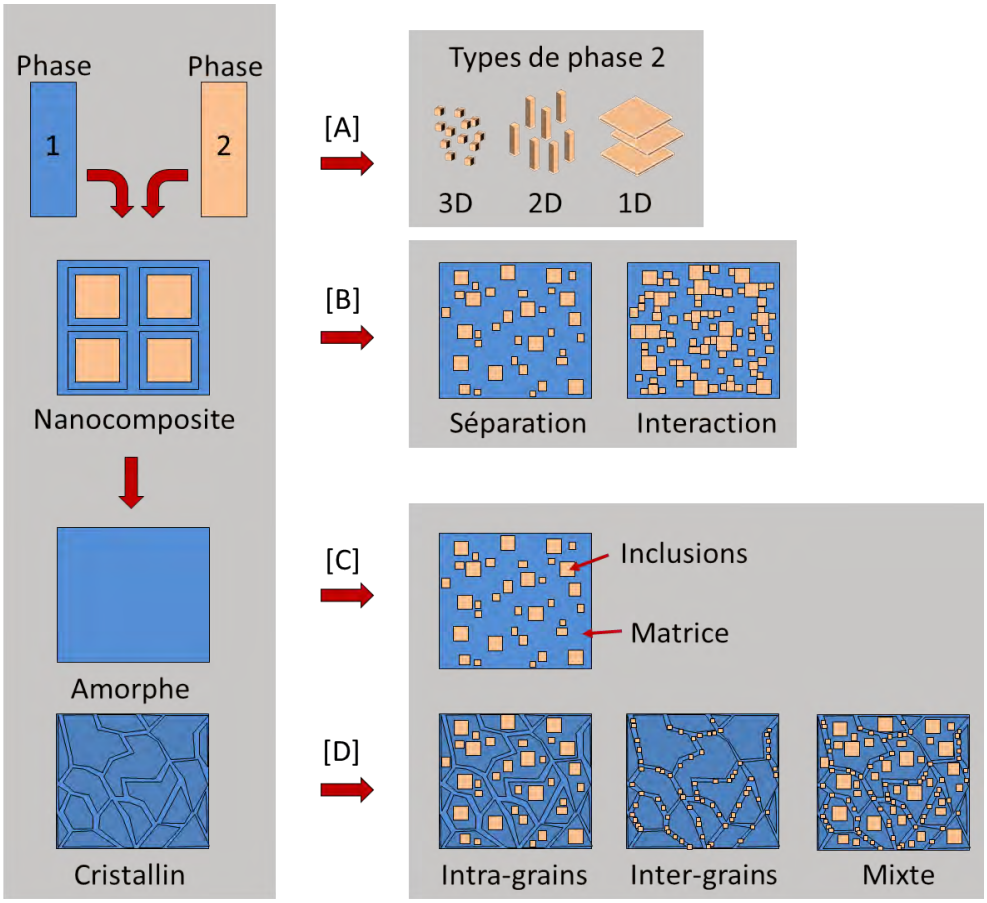

Figure 1.2 : Schéma représentant la classification des différents types de structure nanocomposites selon l'organisation de différentes phases (1 et 2).

b) <u>Les couches minces nanocomposites</u>

Hormis sous sa forme massive, un nanocomposite peut également être déposé sous forme d'une couche mince qui possède une épaisseur de quelques nanomètres à quelques micromètres. Dans ce cas la couche mince joue un rôle de revêtement de l'objet et induit des modifications des propriétés de surface (chimiques, physiques et/ou biologiques) qui s'ajoutent aux propriétés volumiques du substrat.

Dans ce cadre, un des premiers brevets industriels pour la fabrication des couches minces nanocomposites a été déposé par Philips en 1982 [24]. Ces travaux ont pu démontrer qu'en recouvrant un matériau avec une couche mince composée d'inclusions possedant une haute dureté (i.e. carbure ou nitrure de métaux) dispersées dans une matrice possédant une haute ténacité (i.e. carbone ou silice amorphe), les propriétés tribologiques du matériau pouvaient être grandement amélio-

rées. Ces premiers résultats ont fortement encouragé la communauté scientifique vers le développement de couches minces nanocomposites pour des applications mécaniques. Egalement, beaucoup de résultats ont été obtenus à travers la synthèse de multicouches nanocomposites constituées par l'alternance de films minces avec des caractéristiques et des épaisseurs différentes. En effet, la superposition de plusieurs interfaces nanométriques réduit les dislocations dans la structure en augmentant leur module élastique et leur dureté [25], [26]. Le développement, vers la fin des années 1900, de matériaux pour le stockage des données a aussi fortement influencé l'étude des couches minces nanocomposites. Ces dernières démontrent que l'inclusion de nanoparticules métalliques (Fe, Co, etc.) permet une forte capacité d'aimantation se comportant comme des domaines magnétiques indépendants [27]. En effet, l'encapsulation des nanoparticules dans des matrices permet d'augmenter la stabilité des matériaux magnétiques en diminuant les interactions chimiques telles l'oxydation. De plus, les travaux récents semblent montrer qu'en réduisant la taille des nanoparticules au-dessous de 10 nm, la capacité de stockage magnétique pourrait fortement augmenter [28]. On retrouve aussi dans la littérature plusieurs travaux sur les propriétés électriques de couches nanocomposites. Dans ce cadre, Abeles *et al.* ont fourni les premières études sur l'influence électrique de nanoparticules métalliques (i.e. Fe, Au, Co, Cu) dans des diélectriques [29]. Leurs résultats ont mis en évidence l'existence d'une limite de percolation liée à la transition d'un régime isolant à conducteur en fonction des fractions volumiques des différentes phases. Plus récemment, les avancées dans le domaine de l'optique (fibre optique, laser, etc.) ont inspiré beaucoup d'études cherchant à améliorer les propriétés des couches transparentes à matrice polymérique. L'ajout contrôlé d'inclusions nanométriques a permis par exemple de créer des matériaux à indice de réfraction variable [30], [31].

Aujourd'hui, l'intérêt pour les couches minces nanocomposites et leurs applications ne cesse de s'accroître, ce qui conduit à l'étude de nouveaux procédés de synthèse. Une large variété de techniques sont décrites dans la littérature, qui peuvent être séparées en deux familles bien distinctes :

- **chimique** (dépôt chimique en phase vapeur, synthèse colloïdale, électrolyse, etc.),
- **physique** (dépôt physique en phase vapeur, implantation ionique, etc.).

Les techniques chimiques permettent généralement un meilleur contrôle des différentes phases à l'échelle atomique. Par contre, à la différence des techniques physiques, elles nécessitent souvent l'utilisation d'importantes quantités de réactifs. Leurs étapes de synthèse respectent un équilibre thermodynamique, ce qui n'est généralement pas le cas pour les approches physiques qui peuvent plus aisément fonctionner hors équilibre thermodynamique.

Selon le type d'application visée, on privilégiera ainsi une approche plutôt physique ou chimique. Par exemple, la fabrication de revêtements membranaires nécessitant un contrôle de la porosité est généralement effectuée par des procédés d'auto-assemblage dans les liquides [32]. En comparaison, la fabrication de barrières thermiques céramiques utilise une fabrication par projection thermique [33]. Cependant, dans la littérature, il existe aussi de nombreuses techniques plus sophistiquées avec des approches mixtes. Leur méthode de synthèse nécessite généralement une ou plusieurs étapes de fabrication distinctes. La **Figure 1.3** propose un schéma simple résumant les différentes possibilités. Il est ainsi envisageable, par exemple, de séparer la synthèse de la matrice de l'ajout des inclusions nanométriques (**Figure 1.3.a**). Pour cela, la matrice est dans un premier temps synthétisée. Ensuite, les nanoparticules sont déposées sur sa surface. Enfin, l'ensemble de ces étapes est répété plusieurs fois afin d'intégrer les nanoparticules dans la matrice. Cette approche simplifiée permet de mieux contrôler la chimie du produit obtenu, mais elle complexifie fortement le procédé de synthèse [34]–[37]. Dans le troisième chapitre de cette thèse on utilisera cette démarche pour la fabrication de couches minces nanocomposites dans une décharge à barrière diélectrique.

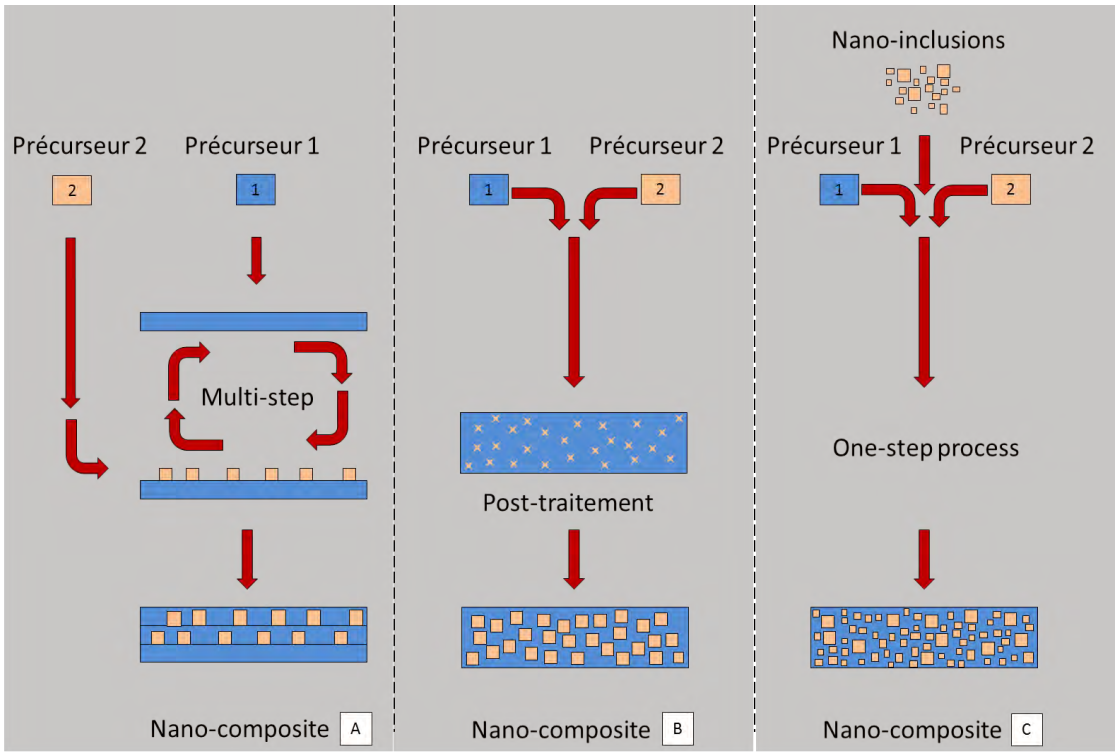

Figure 1.3 : Différentes étapes de fabrication d'une couche mince nanocomposite.

Une deuxième méthode (**Figure 1.3.b**) consiste à intégrer une étape de post-traitement suite au dépôt effectué sur le substrat. Cette approche permet, entre autres, d'initier la polymérisation de

la matrice [38], de densifier les matériaux obtenus et de cristalliser la phase minoritaire [39], [40]. La dernière possibilité consiste à fabriquer les nanocomposites en une seule étape (**Figure 1.3.c**). Dans ce cas, la phase minoritaire est introduite dans le système via un précurseur de synthèse (sels métalliques, organométalliques) ou sous forme pré-nucléé (nanoparticules, nanotubes, etc.). Ainsi, la fabrication de la matrice et l'éventuelle nucléation de la phase minoritaire interviennent simultanément [41]–[43]. Bien que très intéressant, ce type d'approche simplifiée est souvent plus compliquée à maîtriser et implique généralement une restriction des précurseurs compatibles pour la synthèse. Dans le cadre de cette thèse cette méthode est utilisée dans les chapitres 4 et 5.

I-1-2 La synthèse des couches minces nanocomposites par procédé sol-gel

Comme mentionné dans la partie précédente, il existe différentes méthodes pour la synthèse de couches minces nanocomposites. Parmi celles-ci, la synthèse colloïdale est aujourd'hui très utilisée. A ce titre, nous pouvons citer les techniques sol-gels qui ont permis le développement de plusieurs brevets tels ORMOCE® et NANOME®, utilisés aujourd'hui industriellement [44]. La synthèse sol-gel s'effectue en milieu humide et elle est divisée en plusieurs étapes. Initialement une solution liquide nanocomposite est synthétisée à partir d'interactions moléculaires (approche bottom-up). Ensuite, une mise en forme du liquide (spin coating, dip coating, etc.) permet la fabrication d'une couche mince composite sur un substrat.

Dans cette partie nous décrirons les différents paramètres influençant les réactions en phase liquide avec un exemple simple. Nous pourrons ainsi aborder facilement des concepts théoriques qui seront utilisés dans le chapitre suivant pour décrire la synthèse et la stabilisation de la solution colloïdale utilisée dans ce travail de thèse comme précurseur chimique. Par la suite, nous nous intéresserons aux stratégies généralement décrites dans la littérature pour la fabrication d'une solution liquide nanocomposite ainsi qu'à quelques exemples pour leur mise en forme.

a) Cas simple d'une synthèse colloïdale avec un précurseur alcoxyde

Le procédé sol-gel est une voie de synthèse basée sur la polymérisation inorganique en solution. Selon la nature chimique des précurseurs utilisés, on distingue la voie purement inorganique, impliquant des sels métalliques sous forme de nitrates ou de chlorures, et la voie métallo-organique, à base d'alcoxydes métalliques $M(OR)_n$ (M désigne un atome métallique, OR un groupe alcoxyde et n la valence). C'est cette dernière approche qui est décrite ici afin d'en saisir les paramètres importants.

La cinétique des réactions sol-gel suit un mécanisme qui se décompose en plusieurs étapes. La polymérisation inorganique se fait, dans un premier temps, par l'hydrolyse du précurseur afin d'introduire le groupe réactif hydroxyle (OH) dans le métal. Cette étape est suivie par une condensation entre les différents éléments. Ces réactions en phase liquide suivent une thermodynamique à l'équilibre qui contrôle la cinétique réactionnelle du produit final.

L'hydrolyse est une réaction réversible (**Figure 1.4**). Elle se déroule entre l'eau et un précurseur suivant un mécanisme appelé « substitution nucléophile moléculaire ». Suite à cette réaction, les espèces hydrolysées possèdent un groupement alcool (M-OH).

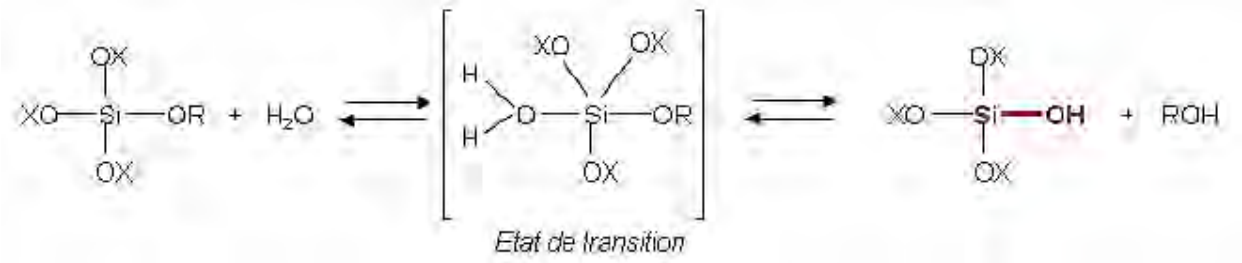

Figure 1.4 : Réaction d'hydrolyse, première étape de la réaction de polymérisation inorganique

La condensation peut intervenir, comme le montre la **Figure 1.5**, suivant deux mécanismes : l'alcoxolation et l'oxolation. L'alcoxolation intervient entre la fonction alcoxyde d'un précurseur (M-OR) et une fonction alcool (M-OH) d'une autre molécule. Au contraire, la réaction d'oxolation intervient entre deux précurseurs partiellement ou complètement hydrolysés. Ces deux réactions conduisent à la formation d'un pont oxygène entre deux atomes métalliques.

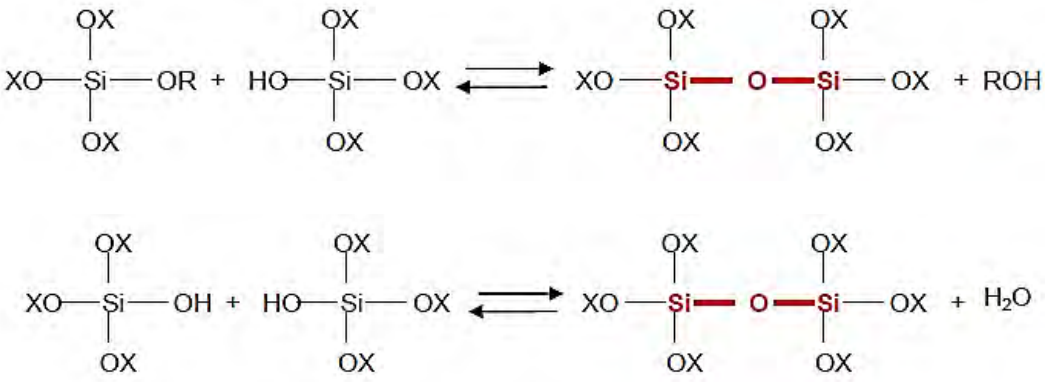

Figure 1.5: Réaction d'alcoxolation (en haut) et d'oxolation (en bas), qui conduisent à la condensation des alcoxydes metalliques (exemple avec le silicium).

Généralement, les processus de condensation débutent avant l'hydrolyse complète des précurseurs. C'est la cinétique de ces mécanismes en compétition qui va dicter la formation de clusters moléculaires, d'oxo-polymères, de colloïdes (sol ou gels) et de phases solides. Plusieurs facteurs peuvent modifier la réactivité des alcoxydes métalliques.

Dans le cas des molécules siliciées largement utilisées dans les procédés sol-gel, leur faible électrophilie conduit à une réactivité réduite. De plus, la densité électronique de chaque noyau de silicium, ainsi que l'encombrement stérique, évoluent au cours des réactions d'hydrolyse et de condensation. Les substituants (R) du silicium ont ainsi une forte influence sur la réactivité du précurseur (**Figure 1.6**) et sur la cinétique réactionnelle. L'effet stérique est lié à la taille du substituant et à l'encombrement qu'il engendre au sein du système réactionnel. L'effet électronique du substituant dépend lui de sa différence d'électronégativité avec le silicium. Ainsi, un groupement organique peut avoir un effet inductif donneur ou attracteur d'électrons, ce qui va contribuer respectivement à enrichir ou à appauvrir la densité électronique du silicium.

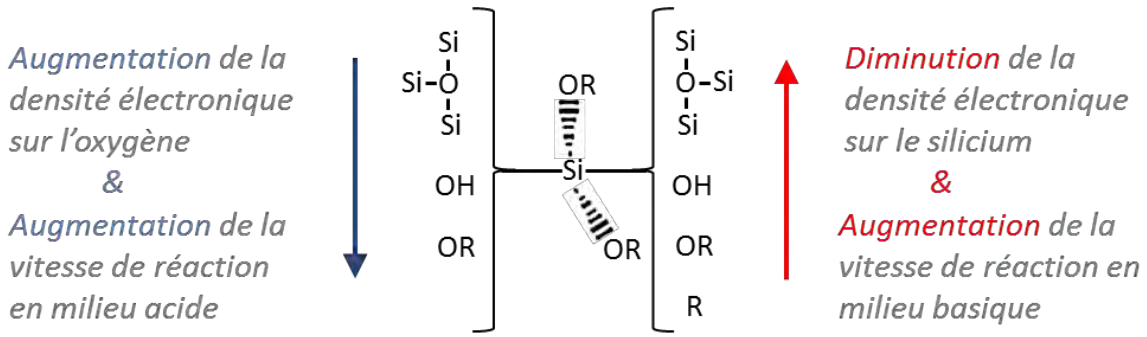

Figure 1.6: Schéma représentant la réactivité des substituants chimiques d'un organo-silicié.

Enfin, les réactions d'hydrolyse et de condensation peuvent être modifiées par une catalyse acide ou basique. Dans le cas d'une catalyse basique, la cinétique augmente au fil des réactions que la molécule subit. En effet le centre réactionnel du silicium sur lequel les molécules OH^- vont se greffer devient de plus en plus électropositif. La condensation est favorisée ce qui conduit à la formation de particules mono-disperse qui s'agglomèrent. En milieu acide, la cinétique diminue lorsque le substituant augmente de taille après condensation. La vitesse d'hydrolyse est grande et les espèces sont complètement hydrolysées avant que ne commence réellement la polycondensation, ce qui conduit à la formation d'un réseau polymère. Le **Tableau 1.1** résume les types de structures théoriques obtenues en fonction des cinétiques des réactions d'hydrolyse et condensation.

Tableau 1.1: Influence des vitesses des étapes réactives sur la structure finale du polycondensat.

Vitesse d'hydrolyse	**Vitesse de condensation**	**Résultat**
Lente	Lente	Colloïdal/sol
Rapide	Lente	Gel polymère
Rapide	Rapide	Précipité gélatineux
Lente	Rapide	Précipitation contrôlée

Un dernier paramètre très important dans les réactions sol-gel est le rapport molaire (Rw) entre le réactif (H_2O) et le précurseur alcoxyde $(M(OR))_n$. Lorsque Rw < 1, il est rare d'obtenir un réseau infini car aucune gélification ni précipitation ne peut se produire tant que l'hydrolyse reste limitée (l'eau est en défaut). Au contraire, quand Rw est compris entre 1 et n (nombre de ligands sur le précurseur) les chaînes de polymères se lient, ce qui conduit à un réseau relativement connecté. Enfin, pour Rw ≥ n, on assiste à la formation de polymères réticulés ou gel.

b) Cas généraux tirés de la littérature

De façon générale ils existent plusieurs approches sol-gel permettant la synthèse de suspensions nanocomposites (aussi appelées hybrides). La **Figure 1.7** résume les différentes approches décrites dans la littérature pour la fabrication de ces matériaux.

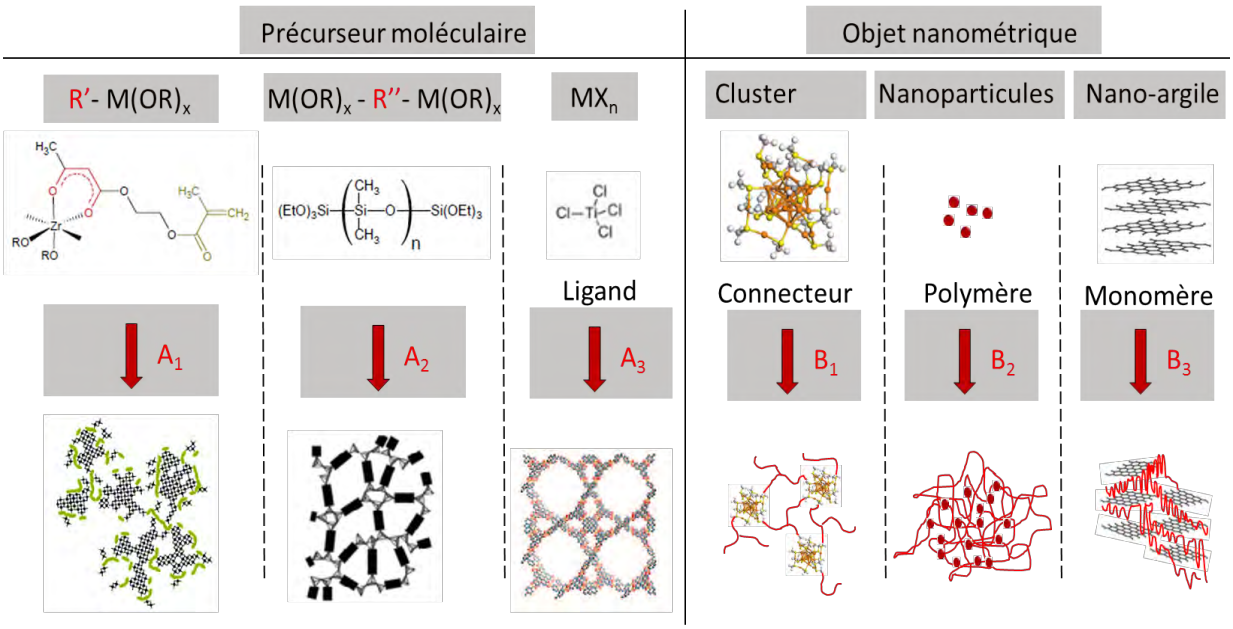

Figure 1.7: Schémas représentant les différentes stratégies de fabrication des structures nanocomposites par sol-gel.

Les stratégies appartenant à la classe **A** (partie gauche de la **Figure 1.7**) utilisent des précurseurs moléculaires avec une composante organique chimiquement liée à une partie inorganique.

La méthode **A1**, développée par le Fraunhofer Institute [45], montre l'obtention de réseaux hybrides amorphes via l'hydrolyse d'un précurseur métallique organiquement modifié (ORMOCE®). Dans cette méthode la partie organique du précurseur fournit les fonctionnalités chimiques (liaisons H, fonctions chelatantes ou interactions π-π) qui contrôlent l'organisation de la structure. Pour cet hybride, la composition finale reste localement hétérogène et souvent polydisperse. La méthode **A2**, étudiée par D.A. Loyt *et al.* [46], utilise des précurseurs siloxanes pontés avec des fonctions polymériques. Cette approche conduit à la formation d'hybrides homogènes qui ont une meilleure organisation locale car ils possèdent un espacement régulier entre chaque nœud. Des travaux sur la fabrication de structures fibreuses modifiées via le contrôle de la chiralité de la chaîne polymère se basent sur cette méthode [47]. Enfin, la méthode **A3** permet la formation de structures hybrides de type zéolithes à microporosité contrôlée par une synthèse hydrothermale en présence de ligands fonctionnalisants [48]. Comme on pourra le voir plus loin dans le chapitre 2, une variante de cette méthode est utilisée dans ce travail de thèse pour la synthèse contrôlée de nanoparticules de TiO_2 à partir d'un précurseur de type $TiCl_4$.

Les stratégies appartenant à la classe **B** (partie droite de la **Figure 1.7**) correspondent à la dispersion ou à l'assemblage de structures hybrides à partir d'éléments moléculaires, voir nanomé-

triques, pré-synthétisés, parfaitement calibrés. L'emploi d'objets pré-synthétisés permet un meilleur contrôle de la réactivité de la partie inorganique, ce qui améliore les propriétés finales du matériau [44]. Chaque nano-objet est créé à partir d'une hydrolyse contrôlée. Une étape de fonctionnalisation s'effectue *in situ* soit lors de croissance du nano-objet, soit après la synthèse. Cette dernière peut se réaliser avec des polymères par interconnexion via des agents chelatants ou avec des dendrimères.

La méthode **B1**, étudiée notamment par Sanchez *et al.* [49], décrit la fabrication d'un réseau nanocomposite à partir de clusters inorganiques (appelés aussi dans la littérature building –blocks). La connexion des différents objets nanométriques s'effectue par des molécules chimiques possédant un agent de greffage spécifique. Malgré la parfaite organisation du réseau composite obtenu, la littérature montre qu'il est difficile de contrôler la stabilité dimensionnelle de ces précurseurs inorganiques lors du procédé en raison de leur forte réactivité chimique. L'utilisation d'objets nanométriques tels des nanoparticules ou des nano-argiles est moins sujette à ces problèmes (voie **B2, B3**). Cependant, la difficulté de cette stratégie réside dans la post-fonctionnalisation. En effet, la surface des particules doit être modifiée pour qu'elle soit compatible avec la partie organique de la structure hybride [50]. Ainsi, le greffage chimique assure la stabilité et peut fournir une fonctionnalité supplémentaire du réseau organique. La qualité du greffage de surface ainsi que le maintien des caractéristiques de la partie inorganique lors des réactions chimiques restent donc des points clés du procédé. Ce type d'approche sera utilisé par la suite (chapitre 2) pour la fonctionnalisation des nanoparticules de TiO_2, ce qui permettra d'étudier leur dispersion dans des liquides organiques polymérisables.

On peut conclure qu'il est possible d'obtenir différents types de structures hybrides ayant une organisation différente et un ordre variable selon l'échelle étudiée à partir d'un même précurseur chimique. A titre d'exemple, on peut citer l'utilisation de la molécule d'isopropoxide de titane (TTIP) pour la fabrication de nanoparticules [51], de clusters stabilisés [52] et de réseaux moléculaires hybrides [53].

Finalement, la mise en forme de ces suspensions hybrides peut varier selon le procédé considéré. Beaucoup d'applications industrielles utilisent des procédés spin coating ou dip coating pour la fabrication de couches minces pour la modification des propriétés optiques (coloration, antireflet, absorption des UV*, etc.*). Par exemple, les entreprises Schott Glaswerke et Asahi Glass produisent depuis la fin des années 60 des films nanocomposites réfléchissants à partir d'une matrice de TiO_2 dans laquelle sont dispersées des nanoparticules d'argent ou d'or [54]. Cependant, beaucoup

d'autres types d'applications pour ces produits sont aujourd'hui à l'étude. A titre d'exemple on retrouve dans la littérature les travaux de Casula *et al.* pour la fabrication de films nanocomposites superparamagnétiques de FeCo-SiO_2 [55]. Une technique de dépôt par multi-dip-coating est utilisée par les auteurs afin d'obtenir des inclusions de taille nanométrique (**Figure 1.8.a**). D'autres travaux montrent la fabrication de films micrométriques composites pour des applications catalytiques [56]. Pour cela, les auteurs utilisent l'électrodéposition d'une solution colloïdale de nanoparticules de silice en présence d'un précurseur polymérisable (**Figure 1.8.b**).

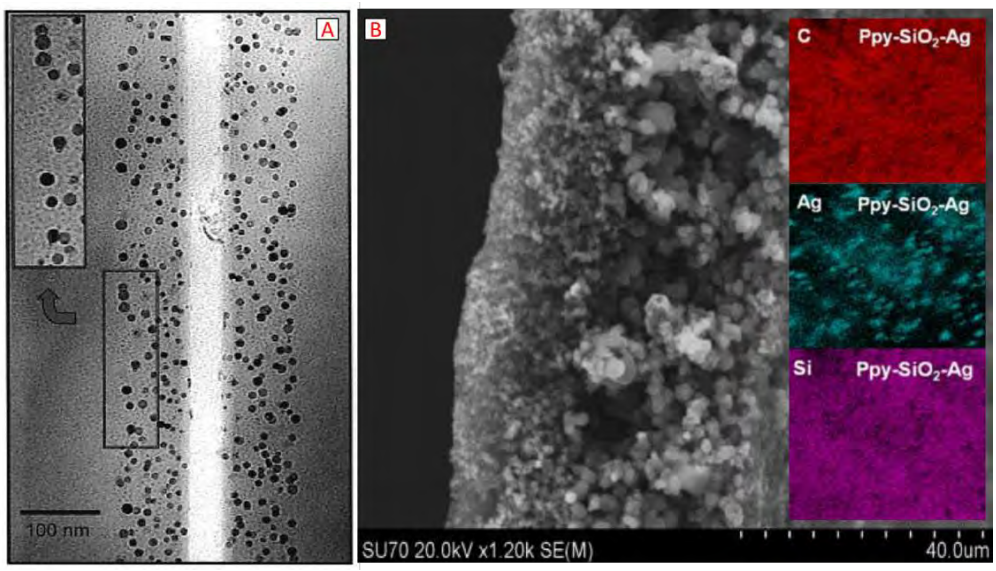

Figure 1.8 : Exemples tirés de la littérature pour des couches nanocomposites par sol-gel.

I-1-3 Les couches minces nanocomposites par plasma

Comme mentionné précédemment, le contrôle des réactions chimiques en phase liquide permet la fabrication d'une large gamme de structures nanocomposites. Cependant, la cinétique de synthèse de ces matériaux requière souvent des temps longs. Ce problème est généralement réduit dans les procédés assistées par plasma. Dans ces conditions, la fabrication de couches minces nanocomposites peut être réalisée selon différentes approches. Par exemple, la pulvérisation cathodique à basse pression est particulièrement utilisée dans la fabrication de couches minces « Cermet » pour le traitement d'outils mécaniques [57]. Elle s'effectue par ablation d'un ou plusieurs matériaux, associée à la nucléation et au transport des réactifs en phase gaz.

Dans cette partie, nous décrirons brièvement les différents principes qui régissent la pulvérisation cathodique (type de dépôt PVD pour dépôt physique en phase vapeur) et le procédé PECVD

(dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma). Puis, nous discuterons la fabrication de films composites par ces méthodes de synthèse en analysant les paramètres expérimentaux dans ce type de procédés.

a) Principe des dépôts par pulvérisation cathodique (PVD)

La pulvérisation cathodique consiste à éjecter des atomes de la surface d'un matériau solide (la cible) placé sur une cathode grâce à un bombardement de particules énergétiques créées par un plasma (**Figure 1. 9**). Ces particules sont majoritairement des ions positifs accélérés dans la gaine cathodique qui vont extraire, si leur énergie cinétique le permet, les atomes de l'électrode-cible.

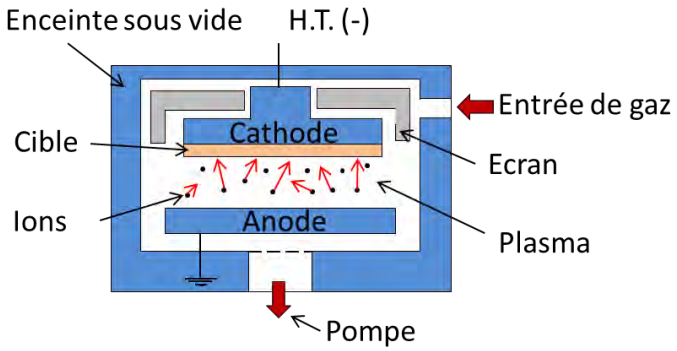

Figure 1. 9 : Schéma représentant le processus de pulvérisation cathodique.

Les éléments éjectés de la cible par pulvérisation cathodique sont majoritairement neutres. Ils traversent l'espace inter-électrode et lorsqu'ils arrivent sur le substrat (généralement placé sur l'anode), ils peuvent lui céder de l'énergie. Comme ils sont d'abord adsorbés, ils sont connus sous le nom d'adatomes. Ces entités ont un degré de mobilité sur la surface qui est fonction de la température du substrat, de leur énergie cinétique incidente, de leur force et du type d'interaction. Ces éléments se regroupent ensuite pour former des îlots pour donner lieu à une croissance hétérogène de la couche. Afin d'obtenir une couche homogène, il est nécessaire que les espèces en surface puissent se déplacer suffisamment rapidement avant l'arrivée d'adatomes supplémentaires. Ainsi, le contrôle de la température du substrat et/ou du bombardement énergétique du film pendant la croissance est nécessaire. Les effets de la température du substrat ainsi que du bombardement ionique sur l'évolution de la microstructure et de la morphologie des films peuvent être décrits par le modèle des zones proposé par Thorthon [58].

b) Principe des dépôts chimiques par plasma (PECVD)

Le principe de la PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition) consiste à dissocier dans un plasma un précurseur gazeux en éléments atomiques et en radicaux qui peuvent ensuite réagir ou s'adsorber à la surface d'un substrat. Cette approche se différencie de la pulvérisation cathodique décrite auparavant par son caractère plutôt chimique. En CVD thermique (Chemical Vapor Deposition sans plasma), le système est chauffé afin de fournir l'énergie d'activation nécessaire pour déclencher les réactions chimiques et permettre une mobilité de surface suffisante pour constituer la couche sur le substrat. Inversement, lorsque les réactions chimiques sont assistées par plasma, l'énergie thermique est suppléée par l'apport énergétique des espèces réactives du plasma (en particulier les électrons dans les plasmas froids).

Quand le précurseur utilisé est organique, on parle souvent de polymérisation par plasma [59]. Cependant, il est important de préciser que les films produits, même lorsqu'ils présentent un caractère fortement organique, ne sont pas des polymères constitués par la répétition d'un motif de base comme c'est le cas pour la polymérisation chimique. Le polymère formé, dans ce cas appelé polymère plasma (pp), est généralement très réticulé et ramifié. Ses propriétés peuvent être contrôlées selon un choix judicieux des paramètres opératoires et le monomère utilisé ne doit pas nécessairement contenir un groupement fonctionnel spécifique à la croissance de la chaîne [59]. Le dépôt de film par polymérisation plasma est donc le fruit de réactions chimiques (ou de processus collisionnels) en phase plasma et en surface. Lorsque les réactions se font en phase gazeuse, plusieurs processus d'excitation, d'ionisation et de dissociation sont mis en jeu. Lorsque une particule entre en contact avec une surface, elle est soit réfléchie, soit adsorbée.

c) Synthèse de couches nanocomposites par PVD couplée ou non à la PECVD

L'utilisation de différentes cibles dans la même chambre de dépôt par pulvérisation cathodique permet la production de couches minces composites (**Figure 1.10.a**). Dans ce cas, les processus physiques de dépôt intervenant lors de l'érosion de la cible sont les paramètres majeurs intervenant dans la formation du film. Dans ses travaux, Ulrich Schurmann étudie la synthèse de nanocomposites Argent-Polytetrafluoroethylene à travers l'utilisation d'une pulvérisation alternée des deux cibles [60]. D'autres travaux montrent la faisabilité de ce procédé de co-pulvérisation [61], [62]. La **Figure 1.10.b** montre une couche mince typique obtenue avec cette approche.

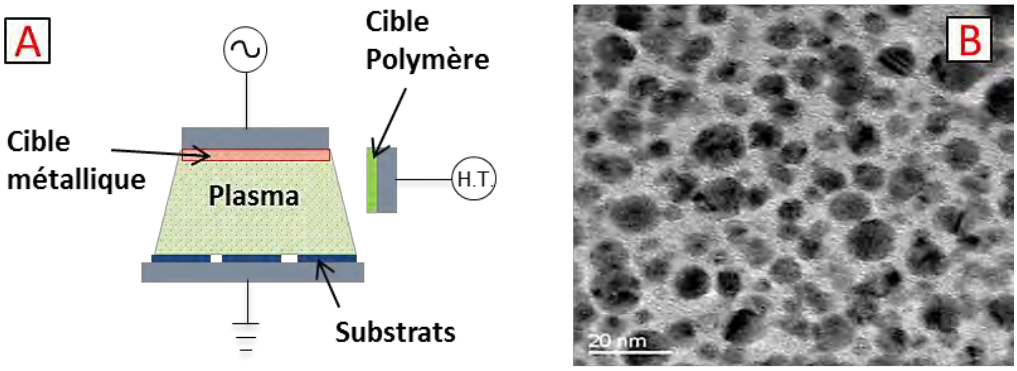

Figure 1.10 : (a) Schéma représentant le procédé de co-pulvérisation classique. (b) Exemple de couche mince nano-composite tirée de la littérature : nanoparticules d'argent dans une matrice de polytetrafluoroethylene [60].

Malgré le potentiel des procédés de pulvérisation multi-cibles, les approches hybrides couplant la pulvérisation cathodique avec l'utilisation de gaz réactifs fournissent l'accès à une plus large gamme de possibilités (**Figure 1.11.a**). Elles permettent en particulier de combiner le dépôt d'atomes ou de clusters provenant d'une cible pulvérisée à une matrice réalisée par PECVD à partir d'un gaz polymérisable. On retrouve dans la littérature une vaste palette de couches hydro-carbonées réalisées par pulvérisation cathodique réactive et contenant des inclusions de chrome [63], de nickel [64], de platine [65] et même de carbure de titane [66]. Toutefois, cette technique présente une contrainte importante car des réactions chimiques peuvent se produire sur la surface de la cible par les molécules de gaz réactif. Ainsi, dans le cas d'un gaz polymérisable, la cible sera contaminée par une couche mince organique. Afin d'éviter cette contamination, différentes solu-tions sont proposées. Une des solutions les plus intuitives est de travailler avec un faible pourcen-tage de précurseurs polymérisables, empêchant ainsi une contamination complète de la cible et assurant la présence dans la couche du métal provenant de la cible [67]. L'utilisation d'une injec-tion pulsée du précurseur polymérisable permet aussi de contrôler la pollution de la cible. Quand le précurseur est injecté, c'est le mode PECVD qui domine et qui conduit à la croissance d'une couche polymérique sur le substrat et sur la cible. Lorsque le gaz de pulvérisation est uniquement injecté, la pulvérisation nettoie la cible et permet le dépôt de métal. Ainsi, la gestion du rapport cyclique d'injection du monomère constitue un paramètre clé contrôlant la quantité de métal fina-lement déposée dans la couche, ainsi que la forme de la taille des inclusions. Despax *et al.* [68] utilisent cette technique pour déposer des nanocomposites à base de polysiloxane dans lesquels sont incorporés des nanoparticules d'argent. La **Figure 1.11.b** montre un résultat obtenu dans leurs travaux.

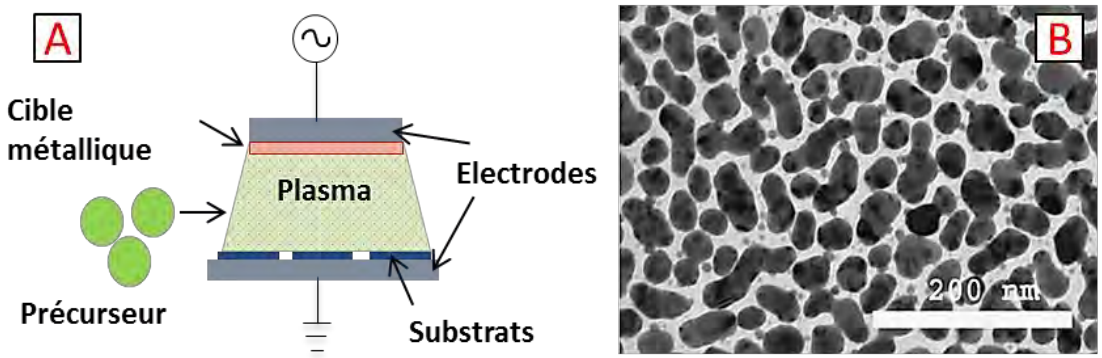

Figure 1.11 : (a) Schéma représentant le procédé de PVD-PECVD classique. (b) Exemple de couche mince nanocomposite tirée de la littérature :nanoparticules d'argent dans une matrice de silice [68].

Enfin, la croissance d'un film polymère sur l'électrode excitatrice induit aussi une modification de potentiel d'auto-polarisation. De ce fait, l'application d'une tension continue supplémentaire sur la cible créée une modification de la polarisation, et donc du bombardement par les ions accélérés dans la gaine. Cette approche permet donc de contrôler la quantité de précurseur organique déposée responsable de la pollution de la cible [69]. Une approche complémentaire est présentée dans les travaux d'E.Kai *et al.* [70], dans lesquels ils obtiennent l'inclusion de clusters d'or dans une matrice fluorocarbonée hautement réticulée. Ces films composites sont le résultat de l'injection simultanée du monomère C_4F_8 et de l'argon : la décomposition du précurseur fluoré favorise la formation d'atomes de fluor qui, associée au bombardement énergétique ayant lieu sur la cible, devient un agent de gravure empêchant la croissance du film de pollution.

d) <u>Synthèse de couches nanocomposites par PECVD basse pression</u>

L'introduction d'un gaz polymérisable dans un plasma peut conduire à des processus de croissance de particules en phase gazeuse (processus homogène). Ces particules peuvent être collectées sur le substrat durant la croissance du film polymère, ce qui permet à un matériau composite de se former sans le couplage avec un procédé PVD (**Figure 1.12.a**). La présence de poussières a été mise en évidence la première fois par Spears *et al.* en 1986 dans les plasmas RF de silane [71] et est restée un sujet d'étude pendant de nombreuses années. Si l'objectif premier de ces études a été la compréhension des phénomènes gouvernant la dynamique de formation des poudres dans ces plasmas [72], [73], la fabrication de film nanocomposites à partir de ces systèmes a été également étudiée. À titre d'exemple, on peut citer les travaux de P.Roca i Cabarrocas *et al.* [74], [75] montrant l'inclusion de nanocristaux de silicium dans des couches de silicium amorphe (**Figure**

1.12.b). On retrouve également des travaux concernant les plasmas hydrocarbonés à basse pression. La fabrication de diamant nanocristallin [76] ou l'inclusion de nanograins de graphite dans les matrices de carbone amorphe ont été étudiées dans de nombreux travaux [77]. D'autres études se sont concentrées sur l'introduction de structures pré-synthétisées dans les décharges. Par exemple, Tachibana *et al.* [78] ont analysé, dans un plasma basse pression de méthane, la synthèse de particules mono-disperses parfaitement sphériques à partir d'une poudre de carbone. De façon similaire, Kiatamura *et al.* [79] ont décrit la croissance de couches de silice sur des particules pré-synthétisées d'oxyde de zinc à partir d'un mélange argon-oxygène et en présence d'un monomère organosilicié.

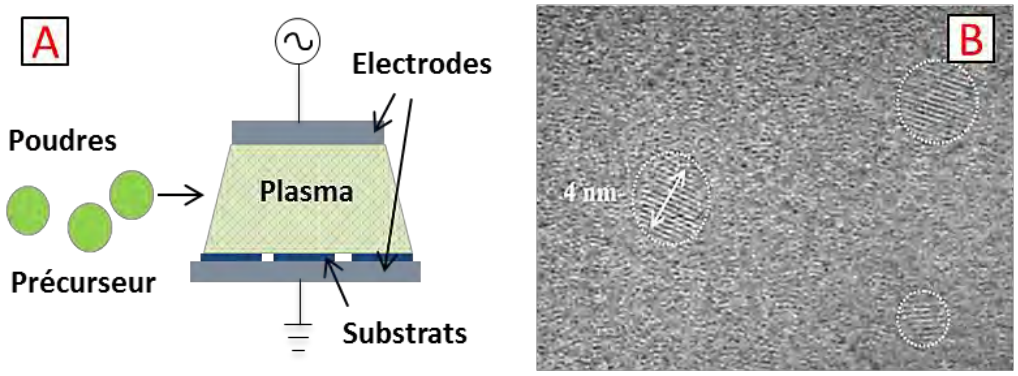

Figure 1.12 : (a) Schéma représentant le procédé de PECVD classique. (b) Exemple de couche mince nanocomposite tirée de la littérature : nanocristaux de Si dispersés dans une matrice de silicium amorphe hydrogénée [74].

e) <u>Synthèse de couches nanocomposites par PECVD haute pression</u>

Le procédés de synthèse PECVD utilisant des plasmas froids à la pression atmosphérique permettent également la production de structures composites [80]. Dans ce cadre, C. Nessim *et al.* [81] utilisent différentes géométries de décharge à barrière diélectrique pour revêtir des nanoparticules d'aluminium ou de silice amorphe. Aujourd'hui, de nouvelles stratégies de fabrication sont étudiées avec, comme objectif, l'inclusion de structures nanométriques dans une couche mince dense. Récemment, l'introduction des nano-objets pré-synthétisés dans la décharge a fait l'objet de quelques études prometteuses. À titre d'exemple, on peut citer les travaux de D. del Frari [82] et J. Bardon [83] montrant la réalisation de couches organosiliciées avec des inclusions de nanoparticules d'Al-CeO_3. Leurs résultats montrent qu'un faible pourcentage de nanoparticules (environ 2%) permet d'améliorer les propriétés d'anticorrosion des matériaux traités. Les analyses effectuées par électrons rétrodiffusés (**Figure 1.13.a)** montrent la présence d'amas figés dans la matrice. Ceux-ci influencent la rugosité de surface avec des structures de tailles variables (**Figure 1.13.b**).

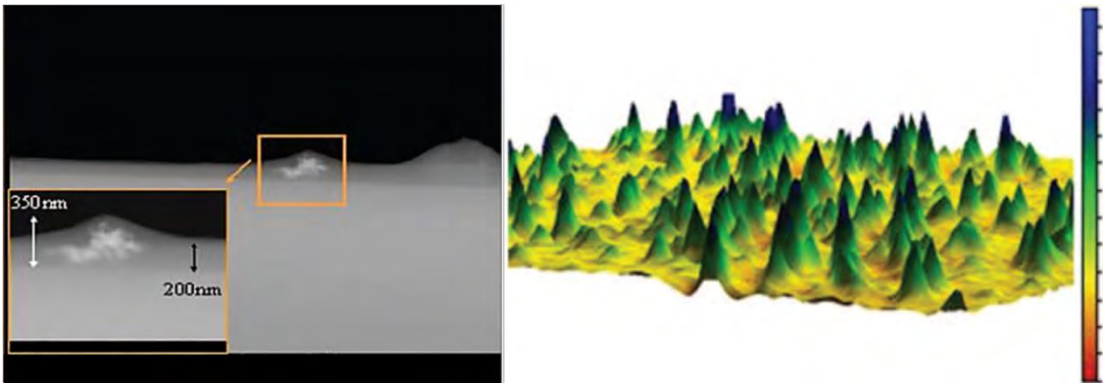

Figure 1.13 : Exemple de nanocomposite obtenu par PECVD à la pression atmosphérique [82]. *Analyse par électrons rétrodiffusés de la tranche du film (gauche) et image AFM du dépôt nanocomposite (droite).*

f) Nouvelle approche pour la synthèse de couches nanocomposites : atomisation d'une solution colloïdale dans une décharge à barrière diélectrique à la pression atmosphérique.

La stratégie entreprise dans ce type de travail est illustrée sur la **Figure 1.14**. La première étape de synthèse d'une suspension colloïdale est suivie par la création d'un spray à pression atmosphérique (atomisation) et se termine avec l'interaction du colloïde avec une décharge à barrière diélectrique. Ce procédé permet, d'une part, l'utilisation des avantages liés à la synthèse par voie chimique de composés nanométriques et, d'autre part, d'utiliser les possibilités offertes par le plasma froid (température de traitement, type de fragmentation, etc.), qui plus est, à pression atmosphérique.

Cette méthode, également développée récemment par d'autres laboratoires [84], sera utilisée dans le cadre de cette thèse pour la fabrication des couches minces nanocomposites. Les différents paramètres intervenant dans le procédé de synthèse seront analysés dans les chapitres suivants, depuis la synthèse de la suspension colloïdale jusqu'à aux propriétés micro et macroscopiques finales du matériau.

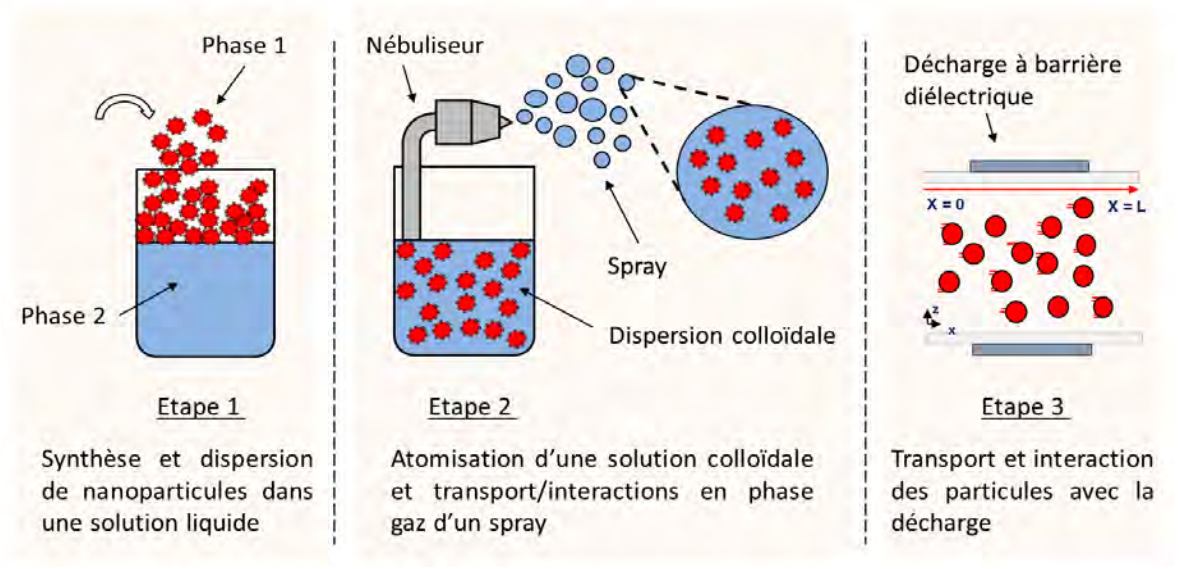

Figure 1.14 : Stratégie et étapes principales pour la fabrication de couches nano-composites par DBD à la pression atmosphérique à partir d'une solution colloïdale.

En conclusion, différents types de procédés permettent aujourd'hui de synthèse des couches minces nanocomposites. L'utilisation des méthodes chimiques type sol-gel permettent d'obtenir des structures composites à l'échelle nanométrique, voie moléculaire. Cependant les temps de réactions longs et les coûts parfois excessifs des précurseurs utilisés peuvent limiter leur utilisation. Parallèlement, les procédés physiques permettent de produire une large gamme de couches minces nanocomposites. Malheureusement, ce type de procédés ne s'adapte pas facilement aux procédés industriels à grande échelle (traitements en continu, grandes surfaces, etc.). Dans ce cadre, l'utilisation de procédés mixtes PECVD basés sur des plasmas fonctionnant à pression atmosphérique peut fournir une alternative intéressante. Dans la partie suivante on présentera les principes physiques régissant le cas particulier des décharges à barrière diélectrique et on analysera certains facteurs intervenant lors de l'incorporation des nanoparticules.

I-2 LES DECHARGES A BARRIERE DIELECTRIQUE

Nous avons montré précédemment que les procédés de synthèse par plasma froid à basse pression permettent aujourd'hui la fabrication d'une large gamme de couches minces nanocomposites. Cependant, ces méthodes de synthèse restent très coûteuses et sont surtout adaptées à la fabrication de produits à haute valeur ajoutée. Le développement de procédés fonctionnant à pression atmosphérique permettrait de s'affranchir des systèmes de pompage et donc de réaliser ces couches minces nanocomposites directement sur une ligne de production. L'utilisation d'une

Décharge à Barrière Diélectrique (DBD) permet d'obtenir un plasma froid à la pression atmosphérique. Les DBDs sont largement utilisées dans l'industrie pour la génération d'ozone [85] ou encore le traitement de films de polymères dans le cadre du procédé Corona [8], [86]. Ces dernières années, de nombreux travaux concernent l'utilisation de ces décharges pour la réalisation de dépôts de couches minces [9], ce qui permettrait de faire des traitements sur de grandes surfaces à faible coût.

Dans cette partie, nous décrirons les différents régimes des DBDs à la pression atmosphérique. Ensuite, nous discuterons brièvement des principaux paramètres influençant la physique de ces décharges. Finalement, nous nous intéresserons plus particulièrement au transport de particules nanométriques injectées dans ce type de décharge.

I-2-1 Rapide histoire des décharges à barrière diélectrique

Le terme « décharge contrôlée par barrière diélectrique » est utilisé pour une configuration de décharge comprenant au moins une zone de décharge et une barrière diélectrique solide dans le chemin du courant circulant entre les électrodes. En 1857, W. Siemens propose l'utilisation des décharges à barrière diélectrique pour la production industrielle d'ozone [87], [88]. Cependant, c'est en 1932 que K. Buss découvrit leur caractère filamentaire à la pression atmosphérique [89]. Depuis, ce régime de décharge a été très largement étudié [90]–[92] et de nouvelles applications lui ont été trouvées [88]. En 1933, Von Engel *et al.* constatent pour la première fois l'existence d'une décharge homogène à haute pression dans l'air et l'hydrogène [93], ne présentant plus les impulsions de courants caractéristiques de la décharge filamentaire classique (**Figure 1.15.a**). Toutefois, cette décharge était initiée à basse pression et nécessitait un contrôle de la température des électrodes, ce qui la rendait très instable.

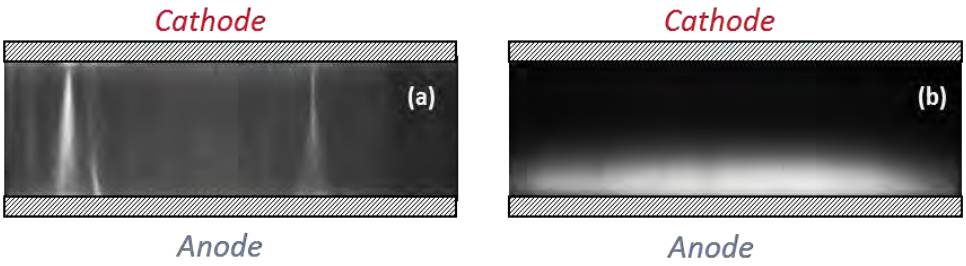

Figure 1.15 : Photographie de l'espace inter électrodes (temps d'exposition de 10 ns) (a) pour une décharge filamentaire et (b) pour une décharge homogène à la pression atmosphérique dans N_2 [92].

Quelques décennies plus tard, R. Bartnikas [94] a observé dans l'hélium un régime de décharge différent du régime filamentaire classique. Au même moment, l'équipe du Professeur Okazaki de l'Université de Sophia au Japon montra qu'un régime homogène, constitué d'un seul canal de décharge homogène et couvrant toute la surface des électrodes, pouvait être obtenu à la pression atmosphérique. Ce régime de décharge fut appelé «luminescent» et les premières conditions nécessaires à son obtention furent définies [95]–[97]. Peu de temps après, des travaux similaires furent réalisés à l'Université du Tennessee aux Etats-Unis [98], [99], à l'Université Paul Sabatier de Toulouse [100]–[102] et dans d'autres laboratoires du monde. Les différentes équipes ont étudié l'influence de la géométrie des électrodes [103], [104], ou encore l'impact de la cinétique du flux gazeux [105] sur la physique de ces décharges. Finalement, l'ensemble de ces résultats a permis d'augmenter considérablement la compréhension de la physique de ces décharges homogènes à la pression atmosphérique et par la même occasion leur plage de fonctionnement.

Les premiers travaux sur les décharges homogènes à la pression atmosphérique dans l'azote (N_2) (**Figure 1.15.b**) ont été publiés en 1988 par Gherardi *et al.* [106]. Parallèlement, une équipe canadienne a aussi observé la formation de décharges homogènes en mélange N_2/O_2 et N_2/H_2 [107]. En 1998, Gouda *et al.* [108] décrit les conditions expérimentales générales pour ces décharges ainsi que l'influence des différents paramètres sur leur homogénéité. Ensuite, la forte contribution apportée par les travaux de Massines *et al.* et par l'équipe de P. Ségur a permis de comprendre les mécanismes physiques régissant les décharges homogènes en azote [106], [109], [110]. Ces études ont par exemple contribué à mettre en évidence le mécanisme de claquage de Townsend pour ce type de décharge et à leur donner le nom de décharge de Townsend à la pression atmosphérique (DTPA).

De nombreuses études se poursuivent encore aujourd'hui et contribuent à la compréhension de la physique impliquées dans les DBDs [9]. En effet, même si de nombreaux travaux ont permis d'éclaircir certains phénomènes, les mécanismes fondamentaux influençant la stabilité de ces décharges ne sont pas encore totalement compris. Enfin, ces dernières années, l'étude de ces décharges s'est élargie aussi à la synthèse de couches minces et à leurs différentes applications [9].

I-2-2 Principes généraux des décharges à barrière diélectrique

La **Figure 1.16** illustre une configuration classique de DBD et le circuit équivalent associé. Suite à l'application d'une tension, V_a, sur les électrodes, le claquage du gaz induit une accumulation de charges sur la surface du diélectrique et donc une tension, V_{ds}, à ces bornes. L'augmentation de cette tension au fur et à mesure du développement de la décharge cause une chute de la tension réellement appliquée sur le gaz, V_g, ce qui conduit à l'extinction de la décharge. La fonction première du diélectrique est donc de limiter la charge déposée sur les électrodes lors du claquage du gaz, et ainsi de prévenir la formation d'un arc comme cela peut arriver entre deux électrodes métalliques à la pression atmosphérique. En contrepartie, la présence d'un diélectrique impose l'utilisation d'une excitation électrique alternative.

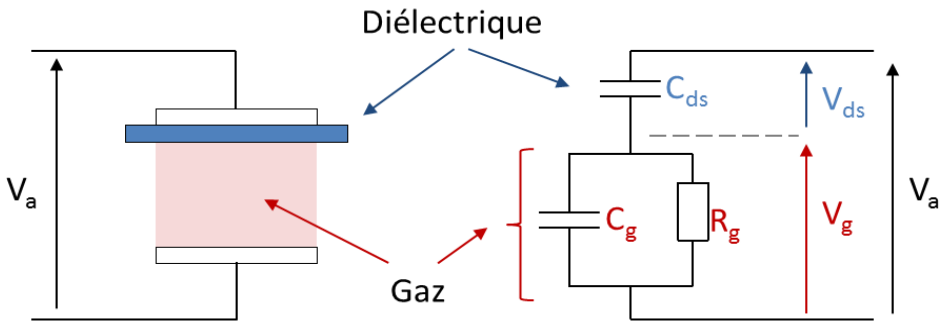

Figure 1.16 : Circuit électrique équivalent d'une décharge à barrière diélectrique.

Les mécanismes de claquage et d'entretien des régimes de décharge dépendent de la valeur du produit P×d (pression × distance inter-électrodes). Généralement, au-delà de 20 Torr.cm, le claquage de type streamer domine conduisant à un régime de décharge filamentaire. Au contraire, des valeurs du produit inférieures à quelques dizaines de Torr.cm conduisent au claquage de Townsend. Dans ce cas, le mécanisme d'émission secondaire d'électrons à la cathode joue un rôle fondamental dans l'amorçage de la décharge. Ce processus est initié par le bombardement de la cathode par les ions. Le critère de claquage consiste alors à écrire que pour chaque électron à la cathode, les processus en phase gaz et aux parois conduisent à la production d'un nouvel électron à cette même électrode. La condition d'auto entretien à partir de laquelle le critère de rupture de Townsend est établi s'écrit alors :

$$\frac{\alpha}{P}Pd = \ln(1 + \frac{1}{\gamma})$$ *Equation 1.1*

P, pression ; d, distance ; α, premier coefficient d'ionisation de Townsend ; γ, deuxième coefficient d'ionisation de Townsend

La pression de travail utilisée dans le cadre de cette étude est de 760 Torr et la distance inter-électrode est de 1 mm, ce qui devrait favoriser le régime filamentaire. Or, dans certaines conditions, il est tout de même possible de générer des décharges homogènes. En effet, l'obtention d'un claquage de Townsend suppose qu'un mécanisme exacerbe l'émission d'électrons secondaires à la cathode avant que le champ électrique ne soit suffisamment fort dans le gaz pour induire la formation d'une grande avalanche électronique qui conduirait au développement d'un streamer.

Les différents travaux de la littérature montrent que l'émission (spontanée ou induite) des électrons à la cathode [111] et la production d'électrons entre deux décharges (effet mémoire) [9] sont les deux phénomènes physiques principaux responsables de l'obtention d'un claquage de Townsend. Dans une DBD à la pression atmosphérique des travaux ont également mis en évidence le rôle fondamental des espèces métastables pour le contrôle de ces phénomènes physiques. En effet, les espèces métastables étant neutres, leur déplacement est conditionné seulement par la diffusion : il est donc fonction du gradient de leur concentration. Leur densité étant forte aux électrodes (en particulier à l'anode), une partie atteint la surface malgré la faible diffusion à la pression atmosphérique. A l'inversion de polarité, lorsque le diélectrique précédemment anode devient cathode, le flux de métastables reste important puisqu'il est indépendant du champ électrique. Ainsi, la diffusion des métastables peut induire une émission continue d'électrons par émission secondaire à la cathode [112]. Entre deux décharges, la cathode est donc une source d'électrons primaires d'autant plus importante que le flux de métastables est fort.

Dans le cas des décharges en azote (N_2), le travail expérimental réalisé au LAPLACE a pu montrer que le claquage de Townsend n'est obtenu qu'en présence d'une forte concentration des métastables de l'azote N_2 ($A_3\sum^+_u$) [113]. De plus, le modèle numérique développé au sein du laboratoire a permis d'expliquer les comportements observés expérimentalement [109].

I-2-3 Caractéristiques d'une décharge de Townsend à la pression atmosphérique

La **Figure 1.17** présente l'évolution temporelle du courant de décharge, de la tension aux bornes du gaz et de la tension appliquée sur les électrodes pour une décharge homogène dans l'azote, aussi appelée DPTA.

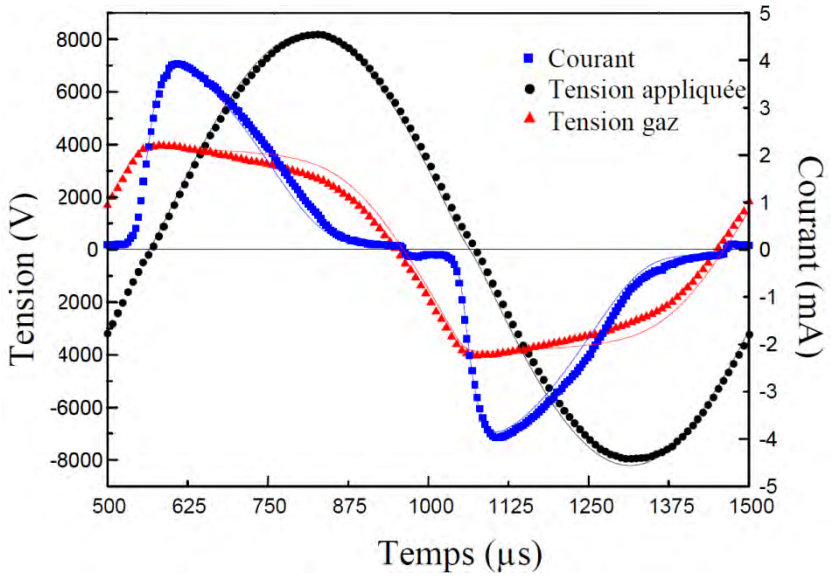

Figure 1.17 : Caractéristiques électriques expérimentales (symboles) et modélisées (traits) d'une décharge de Townsend [114].

On constate que le courant ne présente qu'un seul pic par demi-période de la tension. L'amplitude de ce pic est de faible intensité (quelques mA au lieu de quelques dizaines à quelques centaines de mA dans le cas filamentaire pour une même surface de décharge) et sa durée est longue (environ ¼ de la période, au lieu de 10-100 ns pour une décharge filamentaire). En régime établi, le courant d'une décharge de Townsend reste identique d'une période à l'autre. On peut aussi remarquer que la tension gaz après le claquage augmente jusqu'à atteindre une valeur correspondante du champ électrique de l'ordre de 40 $kV.cm^{-1}$, puis reste constante alors que l'amplitude du courant varie. Ce phénomène reflète bien un régime de Townsend typique comme celui observé à basse pression où une variation de courant n'implique pas de modification de la tension. La comparaison des résultats avec ceux obtenus par modélisation en utilisant un modèle fluide 1D [114] montre un excellent accord et permet de valider le modèle.

L'utilisation de ce modèle fluide 1D permet également de calculer les densités et flux des différentes espèces formées dans la DTPA. La **Figure 1.18** montre la variation spatiale de la densité d'ions positifs et d'électrons ainsi que le champ électrique au maximum du courant.

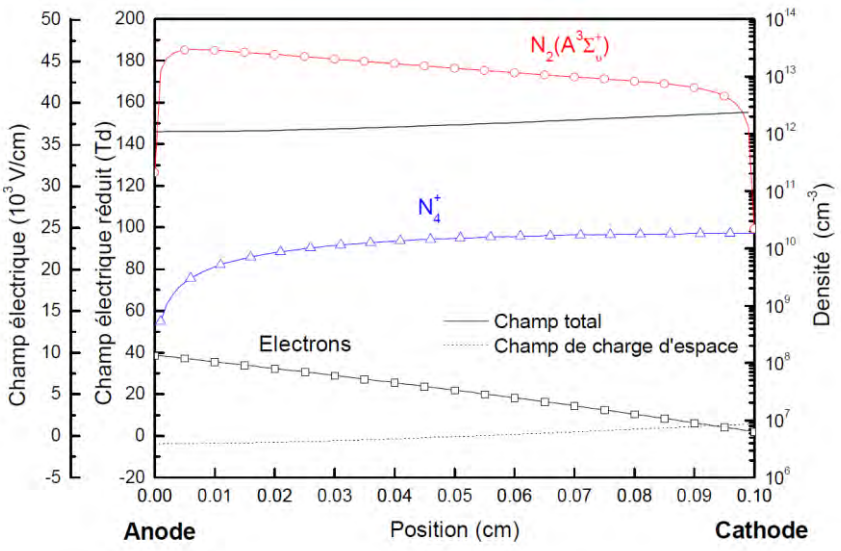

Figure 1.18 : Variation spatiale de la densité d'ions et d'électrons et champ électrique réduit modélisés au maximum de courant en décharge de Townsend [109].

Le champ électrique calculé présente une distribution spatiale typique d'une décharge de Townsend : le champ de charge d'espace est très faible par rapport au champ géométrique. Ainsi, le champ électrique résultant est quasi uniforme de sorte que l'énergie des électrons est quasi constante dans tout l'espace inter-électrodes. La densité d'électrons augmente exponentiellement de la cathode à l'anode (variation linéaire sur l'échelle logarithmique). Le transfert d'énergie est de ce fait maximum à l'anode, ce qui explique que la lumière émise soit plus intense près de cette surface (**Figure 1.15**). La différence de mobilité entre les électrons et les ions est à l'origine de la différence de densité (de l'ordre de 10^{10} cm^{-3} pour les ions et 10^{8} cm^{-3} pour les électrons au maximum du courant).

La **Figure 1.19** illustre la densité électronique modélisée, moyennée sur l'espace inter-électrodes en fonction du temps. Ce résultat montre que la densité d'électrons est maximale (quelques 10^{8} cm^{-3}) lorsque la tension appliquée sur le gaz est nulle. Ceci est lié au fait que l'émission secondaire par les métastables constitue une source continue d'électrons qui traversent le gaz d'autant plus vite que le champ électrique est fort. Si ce champ est nul, ils s'accumulent dans l'espace inter-électrodes. La signature de cette accumulation d'électrons entre deux décharges peut être obser-

vée sur le courant de décharge. Premièrement, le courant n'est jamais nul entre deux décharges, signe de la production permanente de charges. Ensuite, le courant présente souvent une cassure au moment de l'inversion de polarité, c'est-à-dire au changement de signe de la tension gaz (**Figure 1.17**). C'est le "pic de courant inverse", dû au maximum de la densité électronique pendant l'inversion de polarité. Dès que cette inversion est réalisée, les électrons se dirigent rapidement vers la nouvelle anode, ce qui induit la formation de ce léger pic de courant

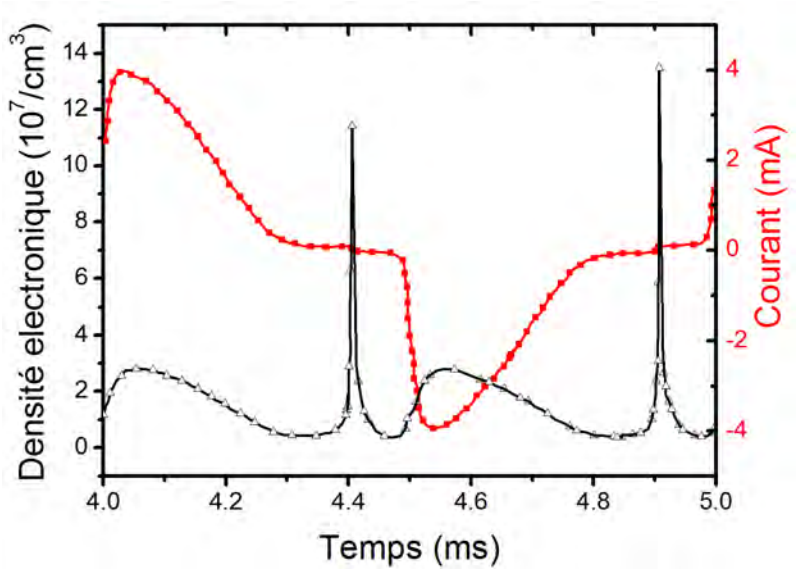

Figure 1.19 : Densité électronique modélisée, moyennée dans l'espace inter-électrodes en fonction du temps, en décharge de Townsend [115].

I-2-4 Transport des nanoparticules dans une DBD

Consécutivement au développement des couches minces par plasmas froids à la pression atmosphérique [116], plusieurs travaux étudient la formation de poudres dans des systèmes à pression élevée. Ceci est d'autant plus important qu'on observe l'accroissement de l'intérêt autour de la synthèse de couches minces nanocomposites avec ce type de système. On peut citer par exemple les travaux de Jimenez *et al.* [117] analysant la formation de poudres dans les DBDs en présence de silane, ou encore les études de Sonnenfeld *et al.* [118] sur la fabrication de poudres à partir de précurseurs organosiliciés. De plus, il existe une littérature importante dans le domaine des aérosols qui étudie l'interaction entre les particules et les gaz ionisés [119].

Un des paramètres les plus importants pour ces systèmes est l'analyse du transport des nanoparticules dans la phase gaz. En effet, différents phénomènes physiques interviennent lorsqu'une particule se trouve immergée dans une décharge électrique. Dans un premier temps, elle se charge ; cette charge est déterminée par l'équilibre entre les courants électroniques et ioniques sur sa sur-

face. Dans les plasmas à faible température (plasmas froids), ces courants sont généralement dus à la collecte des particules chargées issues du plasma, mais la charge peut aussi être influencée par les processus de photoémission ou encore d'émission d'électrons secondaires par impact d'ions ou d'électrons. Les électrons étant plus mobiles que les ions, les poudres acquièrent généralement une charge négative (ceci est particulièrement vrai pour des plasmas à basse pression). Dans ce cas, le potentiel flottant sur la particule s'ajuste de façon à repousser les électrons et attirer les ions jusqu'à l'atteinte d'un équilibre (égalité des courants).

La plupart des théories traitant des processus de charge dans les plasmas poussiéreux à basse pression sont basées sur celles des sondes électrostatiques prédisant les courants électronique et ionique sur la sonde. La présence d'une charge à la surface de la particule induit la formation d'une gaine électrostatique caractérisée par son rayon et associée à une longueur de Debye particulaire. Dans ce cas, on peut donc déduire la valeur de la charge pour une particule isolée avec la formule suivante [72] :

$$\boldsymbol{Q_p = Z_q e = 4\pi\varepsilon_0 r_p (V_f - V_p)} \qquad \textit{Equation 1.2}$$

Q_p = charge électrique de la particule
r_p= rayon de la particule
Z_q= charge électronique élémentaire
ε_0= permittivité du vide
$V_f - V_p$ = différence entre le potentiel à la surface de la particule et le potentiel plasma

Des théories de charge des poudres ont également été développées dans des aérosols à la pression atmosphérique [119]. Ces poudres se chargent notamment par collection d'ions gazeux dont le mouvement est assuré par des processus de diffusion et/ou la présence d'un champ électrique (les ions gazeux étant produits à l'aide d'une source radioactive ou d'une décharge électrique). La densité d'ions peut être unipolaire (positive ou négative) ou bipolaire ; celle-ci influence fortement la valeur de la charge résultante à la surface des particules [117].

Finalement, les valeurs de charge portée par les poudres diffèrent de façon importante selon que l'on se réfère à des études concernant des plasmas à basse pression ou des aérosols à la pression atmosphérique. A titre d'exemple, Jimenez *et al.* [117] détermine qu'une poudre de 100 nm de rayon portera :

- Environ 500 électrons si elle est plongée dans un plasma d'argon de densité $5.10^9 cm^{-3}$ avec Ti/Te égal à 0.05,
- Environ 4 électrons si elle baigne pendant 1 ms dans un aérosol plongé dans une densité d'ions unipolaire négative de 1.10^{15} m^{-3}, avec un champ électrique de 1.10^6V/m, à la pression atmosphérique.

Du fait de leur charge, le passage des particules dans des réacteurs de type DBD est soumis à un comportement complexe dépendant à la fois des paramètres électriques de la DBD et des propriétés des particules injectées. Les différentes forces mises en jeu sont décrites dans la **Figure 1.20** [72].

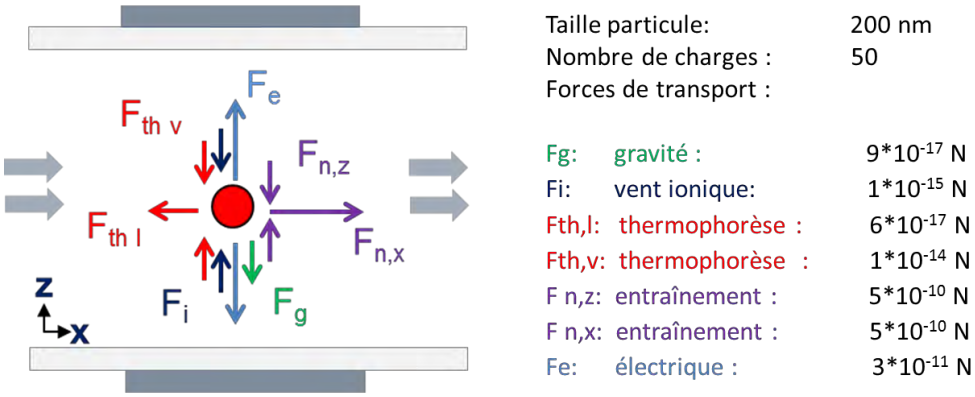

Figure 1.20 : Schéma représentant l'ensemble des forces agissant sur une particule et leur valeur théorique calculée d'après [117].

Comme tout corps sur terre, les particules sont soumises à une force fondamentale de **pesanteur**, qui est proportionnelle à la masse de la particule (**Equation 1.3**). Généralement, la taille des objets considérés au sein de la décharge est suffisamment petite pour négliger l'effet de cette contribution sur la dynamique de transport des particules. Cependant, la croissance des particules au cours du processus peut avoir une influence sur le poids de cette force. De plus, elle peut devenir importante à l'extinction du plasma, lorsque le champ électrique s'annule.

$$\boldsymbol{F_g = \frac{4}{3}\pi\, r_p^3 p_p\, g} \qquad \textit{Equation 1.3}$$

m_p, masse de la poudre; r_p, rayon de la poudre ; ρ_p, densité de la poudre ; g, accélération gravitationnelle

La force de **thermophorèse** (**Equation 1.4**) existe si la température du gaz neutre n'est pas uniforme. Cette force provient du transfert de quantité de mouvement lors des collisions entre la poudre et les molécules de gaz, transfert qui est plus important du « côté chaud » de la poudre [120]. Cette force est donc dirigée dans le sens du flux de chaleur. Elle est proportionnelle au gradient de température et au carré du rayon de la poudre.

$$\boldsymbol{F_{th} = \frac{-32}{15}\frac{r_p^2}{v_{thN}}\left[1 + \frac{5\pi}{32}(1-\alpha)\right]\kappa_T\,\nabla T_N} \qquad \textit{Equation 1.4}$$

κ_T, conductivité thermique transrationnelle du gaz ; ∇T_N, gradient de température ; v_{thN}, vitesse thermique moyenne d'une molécule de gaz ; α, coefficient d'accommodation lie à la réflexion de la molécule de gaz sur la poudre

De façon similaire, l'**écoulement** du gaz induit une force sur les particules. Ceci est dû au transfert de quantité de mouvement lors des collisions avec les atomes ou molécules du gaz neutre [121]. Cette force provoque l'entraînement de la poudre si le mouvement de celle-ci suit le flux de gaz. Au contraire, elle ralentit la progression de celle-ci dans le cas d'un déplacement en dehors du sens du flux de gaz : il s'agit alors d'une force de friction. L'expression de cette force dépend du nombre de Knudsen qui définit le régime de continuité du milieu et compare la taille des particules transportées au libre parcours moyen des molécules du gaz. Pour des poudres de quelques nanomètres à quelques dizaines de nanomètres, le milieu est discontinu, et la force peut être décrite avec l'**Equation 1.5**.

$$\boldsymbol{F_{n,x} = \frac{4}{3}\pi\, n_N\, m_p\, r_p^2 (v_{N,x} - v_p) v_{th,N}} \qquad \textit{Equation 1.5}$$

n_N, densité des molécules neutres ; m_p, masse d'une poudre ; v_{thN}, vitesse thermique moyenne d'une molécule de gaz

Comme vu précédemment, les particules sont en général chargées. Elles sont donc soumises à la force électrostatique induite par le champ électrique local. Sachant que la charge des particules est directement proportionnelle au rayon, la force électrostatique est dépendante du rayon des particules formées. Lorsque le rayon des poudres est très inférieur à la longueur de Debye, c'est-à-dire à la distance nécessaire pour écranter une variation du potentiel, la force **électrostatique** peut s'exprimer avec l'**Equation 1.6**. Dans un plasma à basse pression, le champ au centre de la zone inter-électrodes est généralement faible alors qu'il est élevé dans les gaines. Le champ de diffusion des particules résultant est orienté des électrodes vers le centre du plasma, ce qui, en fonction de la fréquence d'excitation, peut jouer un rôle important dans le piégeage des particules au sein du système. Dans un plasma à la pression atmosphérique de type DTPA, on a pu voir que la distribution du champ électrique est très différente.

$$\boldsymbol{F_e = Q\,E} \qquad \textit{Equation 1.6}$$

Q, charge totale sur la poudre ; E, champs auquel la poudre est soumise

Enfin, le mouvement des ions entre les électrodes peut mener à un transfert de leur quantité de mouvement vers les particules rencontrées sur leur trajet. Cette force, de sens contraire à la force électrostatique, tend à pousser les particules hors de la zone de décharge. Il existe deux types de contributions. La première, définie comme une force de collection, est associée au bombardement ionique de la surface de la particule chargée négativement (**Equation 1.7**). Cette force est importante dans les gaines et pré-gaines où le champ électrique est important et donc où les ions positifs ont une grande vitesse. La deuxième contribution, appelée force orbitale, est créée par un transfert de quantité de mouvement via les interactions électrostatiques de type coulombienne des ions déviés (**Equation 1.8**). La composante de collection est généralement inférieure d'un ordre de grandeur à la force d'interaction coulombienne. Elle devient cependant plus importante pour de grosses poudres, c'est-à-dire de rayon supérieur au micron.

Force de collection: $$\boldsymbol{F_i^C = \sigma_m^C\, n_i m_i u_i^2} \qquad \textit{Equation 1.7}$$

σ_m^C, section efficace de collection pour les ions mono-énergétiques ; n_i, densité des ions ; m_i, masse d'un ion ; u_i^2, vitesse des ions

Force orbitale: $$\boldsymbol{F_i^0 = \sigma_m^0\, n_i m_i u_i^2} \qquad \textit{Equation 1.8}$$

σ_m^0, section efficace d'interaction colombienne pour les ions mono-énergétiques

Finalement l'interaction de ces différentes forces influence fortement le transport des nanoparticules dans la décharge. Comme on pourra le voir dans les chapitres suivants, leur contrôle expérimental permet de maitriser la fabrication des couches minces nanocomposites synthétisées dans les DBDs.

I-3 CONCLUSION

En conclusion, les couches minces nanocomposites font partie des matériaux de nouvelle génération qui peuvent répondre aux besoins croissants de nouvelles propriétés. Le survol des travaux de la littérature nous a montré l'intérêt général de ces structures nanocomposites. De plus, on a pu observer que leur méthode de fabrication est variée et plusieurs synthèses physiques et/ou chimiques permettent d'obtenir des résultats de bonne qualité.

A titre d'exemple, on a présenté dans ce chapitre deux méthodes très répandues dans la littérature, à savoir les procédés sol gel et le dépôt de couches minces assisté par plasma. L'ensemble des résultats présentés souligne la complémentarité de ces deux approches : la synthèse chimique permet une maitrise moléculaire importante conduisant à la fabrication de structures nanocom-

posites organisées chimiquement et spatialement à l'échelle nanométrique tandis que les réactions produites par plasma produisent des matériaux uniques par des réactions hors équilibre thermodynamique.

Généralement, ces approches ne permettent pas une production à grande échelle, ce qui limite fortement leur industrialisation. Les premiers travaux présentés dans la littérature montrent qu'une nouvelle approche basée sur l'injection de suspensions colloïdales nanométriques avec une polymérisation assistée par DBD semble prometteuse pour le dépôt de couches minces nanocomposites. D'une part, l'aspect chimique de cette approche permet d'élargir la gamme de précurseurs nanocomposites réalisables et d'autre part, avec la synthèse « plasma » on accède à la fabrication d'une couche mince par voie sèche avec une très faible quantité de précurseur polymérisable (quelques ppm).

Par ailleurs, à travers l'analyse des caractéristiques fondamentales des procédés basés sur ces décharges, on a mis en avant plusieurs aspects susceptibles d'influencer la synthèse de couches minces en présence des nanoparticules. À titre d'exemple, on a pu observer que, lors de l'immersion des objets nanométriques dans la décharge, la formation d'une charge en surface des particules est un phénomène physique crucial. De plus, c'est l'équilibre entre les différentes forces existantes dans le système qui contrôle le transport des particules dans la DBD et influence donc directement le dépôt.

CHAPITRE II

Chapitre II PREPARATION ET ANALYSE D'UNE SUSPENSION COLLOÏDALE POUR LA SYNTHESE DE COUCHES NANOCOMPOSITES

Ce chapitre est principalement consacré à la présentation des résultats nous ayant conduit à la préparation à façon des suspensions colloïdales qui ont été utilisées dans ce travail de thèse comme précurseur chimique pour la fabrication des couches minces nanocomposites dans les DBDs.

Des généralités sur les phénomènes de dispersions intervenant au sein d'une suspension colloïdale sont décrites dans une première partie. Ensuite, deux méthodes d'analyse des solutions colloïdales, à savoir la DLS (dynamic light scattering) et la détermination du potentiel zêta, sont discutées. Dans la section résultats, l'analyse de colloïdes obtenus par dispersion dans l'eau de nanoparticules commerciales est comparée à celle obtenue à partir de nanoparticules synthétisées dans le cadre de ce travail par un procédé sol-gel. L'effet du solvant est ensuite étudié et discuté, avant de terminer ce chapitre par une étude de l'effet de la fonctionnalisation de surface des particules, et ce avec différents agents de greffage.

II-1 LES PHENOMENES DE DISPERSION COLLOIDALE

Le chimiste britannique Thomas Graham utilisa en 1861 l'appellation « colloïde » (du grec *kolla* : gomme et *eidos* : apparence) pour désigner un nouvel état de la matière correspondant à la suspension hétérogène d'un ou plusieurs éléments au sein d'une substance chimiquement différente[122]. Bien que cette discipline scientifique soit beaucoup étudiée aujourd'hui, la fabrication et l'analyse des propriétés de suspensions colloïdales existent depuis des siècles. Dans son traité « *Panacea Aurea, sive tractatus duo de ipsius Auro Potabili* » publié en 1618, le philosophe Francisci Antonii décrit l'utilisation médicale de suspensions colloïdales d'or autour du IV siècle av. J.C en Chine et dans l'ancienne Egypte [123].

De nos jours, l'étude des propriétés des suspensions colloïdales se focalise sur la synthèse et la dispersion d'une large variété de particules nanométriques solides dans les liquides. Dans ce cadre, la fabrication de nanoparticules est effectuée par fragmentation de matériaux macrosco-

piques (par broyage, micronisation, *etc.*) ou par condensation de précurseurs moléculaires présents dans la solution de dispersion (voir chapitre précédent).

Les méthodes de fragmentation-dispersion sont actuellement les plus employées industriellement, même si l'érosion des pièces mécaniques, la présence de contaminants dans les solutions finales et le faible contrôle des tailles produites ont engendré un fort développement des méthodes de condensation [124]. Une fois les nanoparticules fabriquées, elles doivent ensuite être dispersées dans un liquide pour obtenir un colloïde. La **Figure 2.1** montre les étapes communes à la fabrication d'un colloïde en partant de particules sèches et d'un solvant.

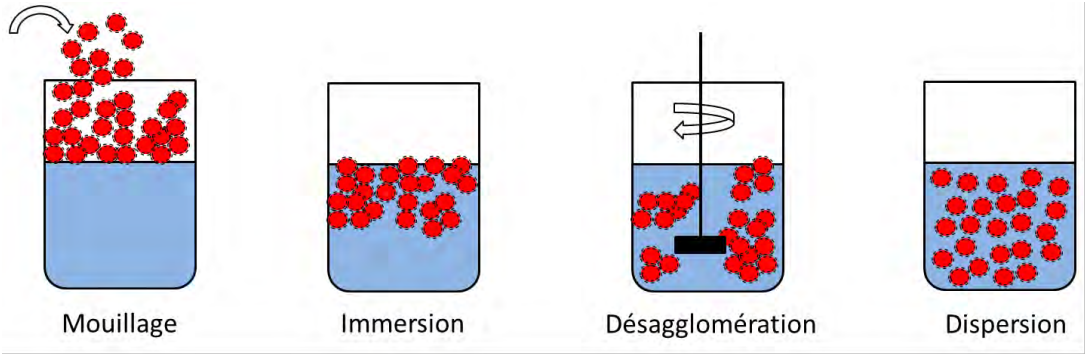

Figure 2.1 : Schéma représentant les différentes étapes nécessaires à la dispersion de particules

Dans un premier temps, le précurseur particulaire sec est mélangé au liquide avec une étape de mouillage suivie de sa complète immersion. La faisabilité de ces premiers stades dépend surtout de la différence de tension de surface et de masse volumique entre les phases utilisées. Les mélanges nécessitent ensuite une étape de désagglomération. L'application de contraintes mécaniques permet de déstabiliser les interactions de Van-der-Waals existant entre particules, et ainsi d'augmenter la surface spécifique des particules interagissant avec le liquide. Généralement, une simple agitation dans des conditions standard est suffisante. Parfois, ces interactions sont tellement fortes qu'elles nécessitent la génération de cisaillements élevés. Dans ce cas, différentes approches sont utilisées comme, par exemple, l'homogénéisation à haute pression [125]–[127], le broyage à billes [128]–[130] ou encore l'usage de bains à ultrasons ou de sonotrodes [131], [132]. Cependant, il est important de souligner que l'apport excessif d'énergie pendant la phase de désagglomération peut induire une réagrégation des particules ou la formation de résidus chimiques [124]. Dans ce travail de thèse, seulement l'homogénéisation par sonotrode a été utilisée.

Lorsqu'il y a dispersion des deux phases, on constate la formation d'une suspension colloïdale. A ce stade, il est important de spécifier que la stabilité de cette dispersion est cinétique et non thermodynamique. En effet, la séparation des deux phases est l'état final de tout colloïde et c'est la

vitesse de ce phénomène, généralement très lente, qui donne cette apparence de stabilité. Ce concept de stabilité est abordé de manière détaillée dans les ouvrages de physico-chimie classiques [133], [134]. La stabilité colloïdale peut donc être définie physiquement comme la résistance à la séparation de deux phases qui tend à se faire naturellement. La **Figure 2.2** montre différents états pouvant intervenir après une durée relativement longue, suite à une déstabilisation colloïdale.

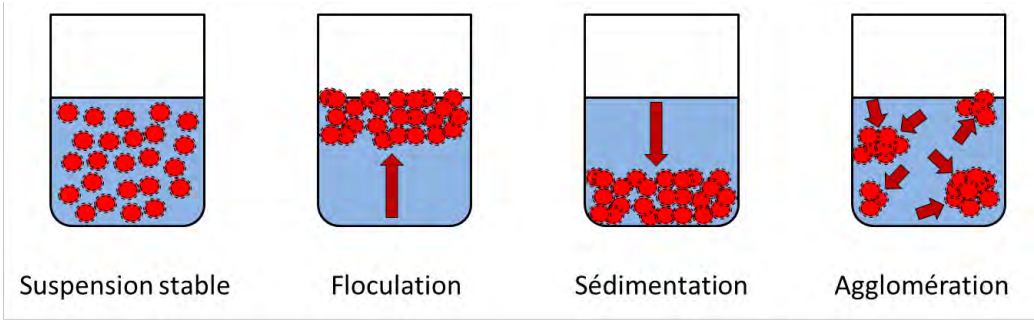

Figure 2.2 : Etats physiques existants après la dispersion des nanoparticules dans un solvant.

Cette déstabilisation colloïdale dépend de l'équilibre des forces mises en jeu dans le système. La première force à considérer est la force de gravité. Selon la densité relative de particules par rapport au milieu dispersant, la gravité peut favoriser une sédimentation ou au contraire une floculation. Si les particules ont une meilleure affinité entre elles qu'avec le solvant, elles vont tendre à s'agglomérer, augmentant encore l'effet de la force de gravité.

Parallèlement, il faut considérer les forces visqueuses et l'agitation thermique qui régissent les mouvements des particules et provoquent des chocs incessants entres molécules produisant un mouvement diffusif brownien (**Equation 2.1**).

$$\boldsymbol{D = \frac{k_b T}{6\pi\eta R}} \qquad \textit{Equation 2.1}$$

k_b = constante de Boltzmann
T= température
R= rayon de la particule
η= viscosité

Comme on peut le voir, cette agitation brownienne est inversement proportionnelle au rayon des particules dispersées ; lorsqu'elle est très importante, la gravité tend à être négligeable dans le système (et inversement). D'autres paramètres, tels la taille initiale des nanoparticules, l'interaction avec le solvant et les interactions particule-particule influencent la stabilité colloïdale (**Figure 2.3**).

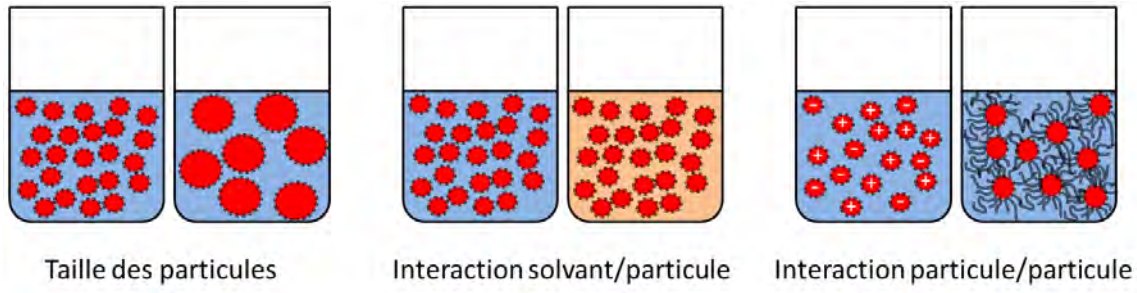

Figure 2.3: Schéma représentant les principaux paramètres pouvant influencer la stabilité temporelle d'une solution colloïdale.

La taille des nanostructures est un facteur primordial car elle est directement liée à la surface spécifique. En effet, lorsque la taille diminue, la surface active de la particule augmente (dans le domaine des diamètres nanométriques, celle-ci peut atteindre plusieurs m^2/g). On peut alors facilement comprendre que lorsque la taille de la particule diminue, l'activité chimique de surface augmente proportionnellement.

Un autre paramètre important est le type de couple particule/solvant utilisé. En effet, et comme cela sera montré un peu plus loin dans ce chapitre, les réactions physico-chimiques intervenant à l'interface entre les deux phases peuvent fortement influencer la cinétique du système. Une des méthodes très répandue décrivant cette interaction est celle qui intègre les paramètres de solubilité, proposée par Charles Hansen [135]. Ces paramètres peuvent par exemple être calculés grâce aux études théoriques développées en 1976 par Van Krevelen Hoftyzer ou par les travaux de Beerbower en 1971 [136].

Finalement, les interactions s'exerçant entre les particules sont aussi un facteur important [137]. Il existe deux grands types d'interactions particulaires : l'interaction dite électrostatique qui met en jeu les forces répulsives et attractives existantes entre deux surfaces chargées dans un solvant polaire[138]–[140], et les répulsions stériques qui font intervenir des interactions polymériques [141]. On verra par la suite que ces deux paramètres peuvent être contrôlés expérimentalement en modifiant le milieu de dispersion et/ou la surface des nanoparticules dispersées.

En conclusion, la dispersion des nanoparticules dans un milieu liquide fait intervenir plusieurs paramètres qui influencent la cinétique de sédimentation. Avant de discuter des différents phénomènes physico-chimiques intervenant lors de la dispersion des suspensions colloïdales étudiées dans ce travail, nous allons dans la prochaine section présenter les dispositifs expérimentaux utilisés dans ce travail de thèse pour l'analyse des solutions colloïdales.

II-2 DISPOSITIFS ET METHODES DE CARACTERISATION

Dans ce travail, les nanoparticules sont dispersées dans environs 20 mL de liquide afin d'atteindre une concentration massique de 3%. Dans un premier temps, on introduit quelques mL de solvant dans un bécher. Les nanoparticules sont ensuite immergées de façon à favoriser un mouillage complet. Le volume restant de solvant est ajouté à la suspension. Puis le mélange est dispersé à l'aide d'une sonotrode (225W pour 1 minute avec un rapport cyclique de 50%).

Différentes techniques de mesure ont été utilisées pour caractériser les suspensions colloïdales synthétisées et leur stabilité. L'analyse par microscopie électronique à transmission permet d'obtenir des informations sur la taille des nanoparticules et sur leur forme. Pour se faire, on dépose une goutte de suspension colloïdale (concentration de 0.001% en masse) sur un grille TEM. Les échantillons sont analysés avec un MET (JEOL JEM 2100F).

La première évaluation de la stabilité d'un colloïde peut se faire visuellement : il s'agit d'observer la solution et de mesurer le temps pendant lequel les deux phases restent bien mélangées. De manière plus rigoureuse, la distribution de taille d'un colloïde, et donc l'étude de sa stabilité, peut être effectuée à travers la mesure temporelle du rayon des particules dispersées dans la suspension. Dans ce cadre, l'analyse dynamique par diffusion de la lumière (DLS) est un outil puissant permettant de déterminer le rayon hydrodynamique dans un milieu liquide en fonction du temps. Egalement, lorsque les particules sont dispersées dans des liquides polaires, la quantité de charges absorbées à leur surface influence fortement leur cinétique de sédimentation. Dans ce cas, l'analyse du potentiel de surface (potentiel zêta) permet aussi de classifier la stabilité des différentes suspensions. Enfin, nous aborderons en toute fin de chapitre la fonctionnalisation de surface des nanoparticules et son effet sur la stabilité. Pour caractériser cette fonctionnalisation, nous avons utilisé la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier. Pour se faire, nous avons utilisé un spectromètre Nicolet 6700 (ThermoScientific) travaillant dans le moyen infrarouge en mode ATR (cristal de germanium).

Afin d'aider le lecteur dans la compréhension des résultats présentés dans ce chapitre, le principe de l'analyse DLS et de la mesure du potentiel zêta est décrit ci-après.

a) Analyse DLS

La mesure DLS permet de déterminer la taille des particules dans une suspension (0.3 nm -5µm) sur une large gamme de concentrations (1-20% en volume). Le système d'analyse DLS est schématisé sur la **Figure 2.4**. Le dispositif expérimental est constitué d'un émetteur de lumière cohé-

rente (généralement un laser à 632 nm) et d'un détecteur placé à un angle de 90° (ou 173°) par rapport à la source. L'ensemble possède un système optique à focalisation variable qui permet de modifier le parcours de la lumière dans le milieu diffusant. Dans cette thèse, les analyses ont été effectuées sur un Zetasizer NanoS90 avec des suspensions concentrées à 0.1% en masse.

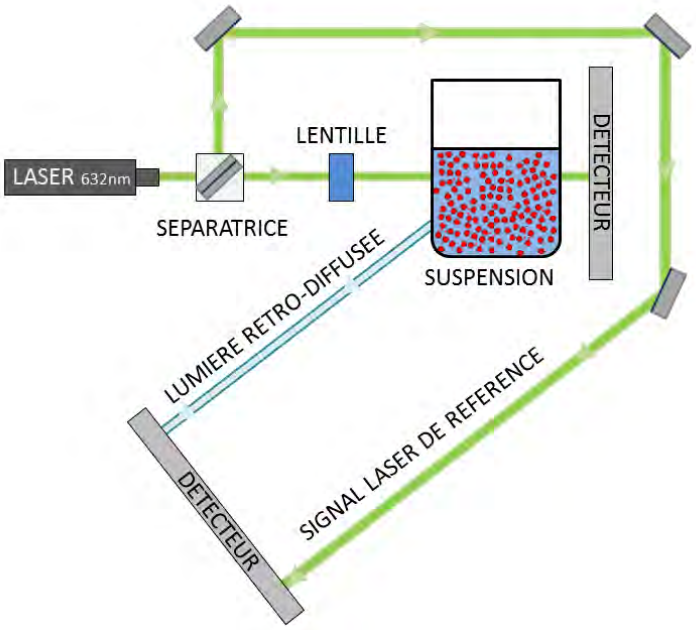

Figure 2.4: Schéma résumant le montage expérimental d'un système DLS.

La taille est mesurée par l'interprétation de la fluctuation des intensités des diffusions créées lorsqu'on éclaire, avec la source lumineuse, les particules soumises à un mouvement brownien. La **Figure 2.5** résume schématiquement la méthode d'analyse en considérant trois cas de figure : une suspension constituée par des petites particules, une autre constituée de grosses particules et une dernière d'un mélange hétérogène des deux tailles. Lorsqu'une petite particule stationnaire est éclairée, celle-ci diffuse la lumière dans toutes les directions et une partie du signal est capté par un détecteur. De façon similaire, quand des milliers de particules sont en solution, leurs intensités diffusantes interagissent ensemble et sous l'influence du mouvement brownien cela conduit à une fluctuation temporelle du signal reçu par le détecteur (**Figure 2.5**). L'augmentation de la taille des particules produit une variation temporelle de l'amplitude du signal reçu.

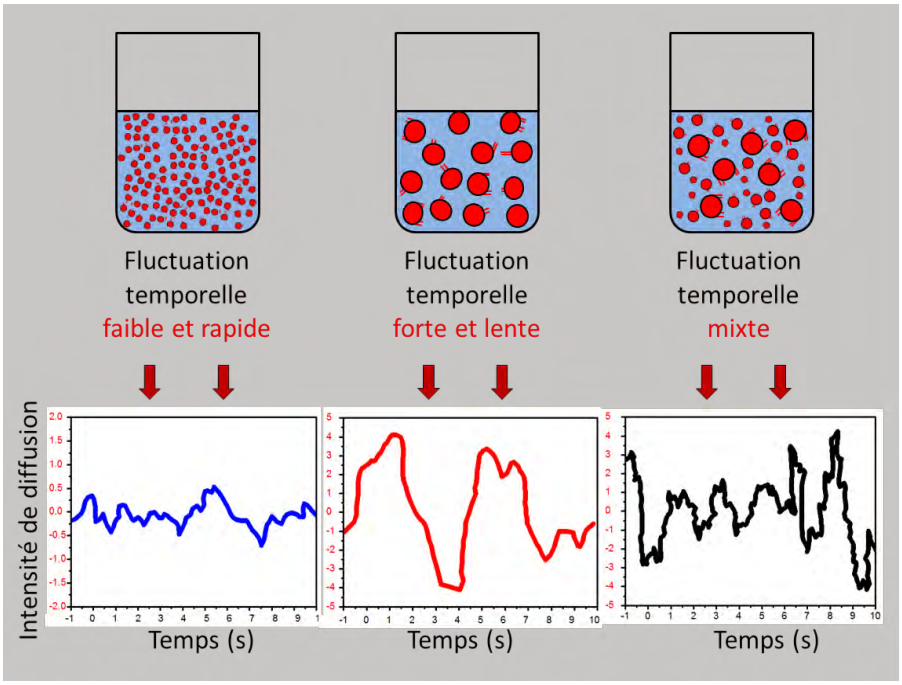

Figure 2.5: Illustration du fonctionnement de l'analyse DLS : types de signaux bruts de diffusion enregistrés par le capteur.

Finalement, il est possible à travers l'analyse de ces données d'établir une corrélation entre les signaux reçus spatialement et temporellement (**Figure 2.6**). Cette corrélation dépend fortement de la distribution en taille des particules diffusantes (fonction d'autocorrélation). En effet, le temps de relaxation de l'autocorrélation (τ) dépend du diamètre des particules et donc de la diffusion brownienne (D) qui leur est associée (**Equation 2.2**).

$$\frac{1}{\tau} = -Dq^2 \qquad \text{avec} \qquad q = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \qquad \textit{Equation 2.2}$$

τ = temps de relaxation
q= vecteur de diffusion
n= indice de réfraction du solvant
θ = angle de diffusion

La **Figure 2.6.a** montre trois types de corrélogrammes obtenus par une évolution différente du temps de relaxation. Ce résultat est produit par la présence en solution de différentes tailles de particules. La courbe rouge montre une distribution monomodale obtenue avec des tailles de particules plus grandes que celles obtenues avec la courbe bleue. La courbe noire indique la présence de deux distributions en tailles séparées dans la solution.

La distribution en taille expérimentale générée à partir de ces résultats prend le nom de « distribution en intensité » (**Figure 2.6.b**). Elle définit une distribution de taille pondérée par l'intensité de

diffusion. En utilisant la théorie de Mie, cette répartition peut être convertie en une distribution en volume ou en nombre [142]. A ce point, il est important de constater que les diamètres mesurés correspondent ici à des tailles hydrodynamiques (nanoparticules entourées d'une couche d'eau). De plus, les paramètres mesurés et les calculs théoriques ne tiennent pas compte de la forme des particules et assimilent tous les objets dispersés à des sphères parfaites.

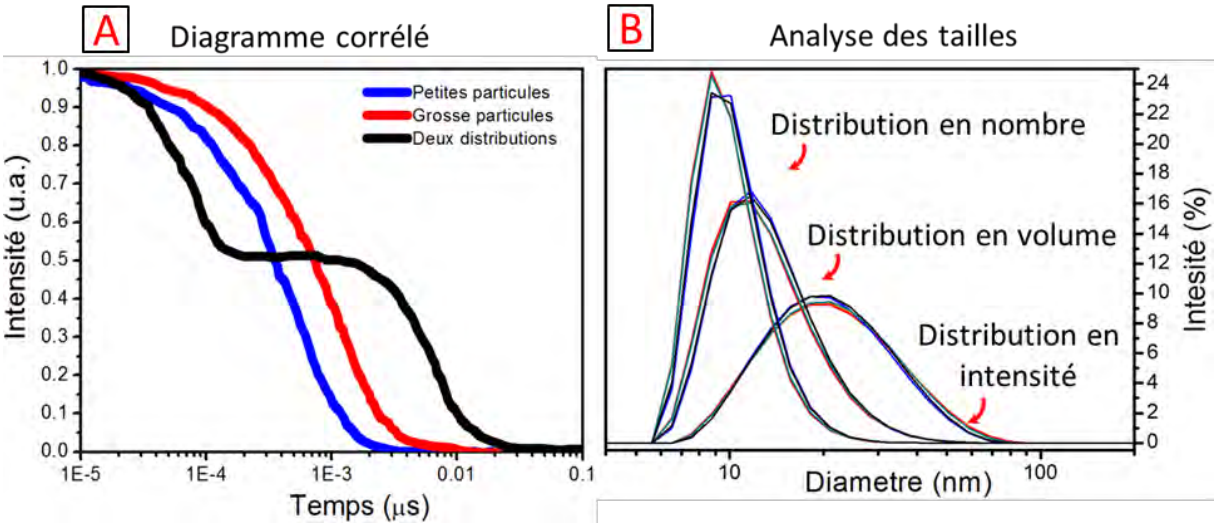

Figure 2.6: Résultats d'analyse fournis par l'ordinateur à partir des signaux bruts [(a) corrélogramme et (b) distributions des diamètres existants dans la solution].

a) Mesure du potentiel zêta

Une alternative (ou un complément) à la mesure DLS est la mesure du potentiel zêta (Z). Comme mentionné précédemment, dans un liquide polaire, la présence d'ions en solution conduit à la formation d'une couche ionique diffuse autour des particules. Les ions à proximité de la surface sont fortement liés, tandis que ceux qui sont plus loin sont faiblement liés. De ce fait, il y a une limite théorique à l'intérieur de la couche diffuse pour laquelle les ions et les particules forment une entité stable. Il est possible de mettre en évidence cette limite lorsqu'une particule se déplace (par exemple en raison de la gravité). En effet, les ions au-delà de la frontière ne se déplacent pas avec la particule lors du mouvement. Cette limite est appelée « surface de cisaillement hydrodynamique » ou « plan glissant ». Le potentiel qui existe à cette limite est défini avec le potentiel zêta. Celui-ci aura évidemment une valeur différente de celle du potentiel existant à la surface de la particule (potentiel de surface). L'amplitude du potentiel zêta permettra de déterminer la stabilité du système colloïdal. En effet, si toutes les particules en suspension possèdent un fort potentiel (négatif ou positif), alors elles se repousseront mutuellement limitant ainsi la coagulation. Expé-

rimentalement, la ligne de démarcation générale entre suspensions stables et instables est prise pour une valeur supérieure (ou inferieure) à 30mV. Pour déterminer le potentiel zêta, on détermine la mobilité électrophorétique de la solution colloïdale. Pour ce faire, un champ électrique est appliqué à travers l'électrolyte et les particules chargées en suspension sont attirées vers l'électrode de charge opposée. Les forces visqueuses agissant sur les particules ont tendance à s'opposer à ce mouvement. Lorsqu'un équilibre est atteint, on peut déterminer une vitesse constante appelée « mobilité électro-phorétique ». A partir de ces mesures, il est possible de déterminer la valeur du potentiel zêta en utilisant l'équation d'Henry (**Equation 2.3**),

$$\boldsymbol{Z = \frac{U_E 3\mu}{2\varepsilon f(Ka)}} \qquad \textit{Equation 2.3}$$

Z = potentiel zêta
*U*e= mobilité electropheretique
ε = constante diélectrique
μ = viscosité
f(Ka) = fonction d'Henry

II-3 RESULTATS ET DISCUSSIONS

Cette section du manuscrit est consacrée à l'analyse et à l'optimisation des suspensions étudiées pendant ce travail de thèse. Dans un premier temps, les suspensions obtenues avec des nanoparticules commerciales sont comparées aux suspensions synthétisées par sol-gel. L'effet de la nature du solvant, et l'effet d'une fonctionnalisation de surface seront également abordés.

II-3-1 Utilisation de nanoparticules commerciales

Dans un premier temps, trois types de nanoparticules commerciales ont été utilisées. La table ci-dessous liste les produits utilisés et les informations fournies par le vendeur (Sigma Aldrich).

Tableau 2. 1: Types de nanoparticules commerciales utilisées dans ce travail de thèse

Type	Descriptif
[TiO_2-21]	NPs de TiO_2 (anatase + rutile), taille élémentaire de 21 nm dans le catalogue.
[TiO_2-25]	NPs de TiO_2 (anatase), taille élémentaire < 25 nm dans le catalogue.
[Al_2O_3-10]	NPs d'Al_2O_3 (structure γ et δ), taille élémentaire de 13 nm dans le catalogue.

Les suspensions ont toutes été produites dans H_2O. La **Figure 2.7.a** présente l'analyse TEM à un grossissement X50000 pour les nanoparticules [TiO_2-21]. Les résultats indiquent des tailles variables allant de 15 nm à 70 nm. Nous observons également des particules de formes variables, sphériques et rhomboédriques (ceci est particulièrement visible dans la zone centrale de l'image). Le grossissement X300000 (**Figure 2.7.b**) permet d'observer la structure cristalline des particules.

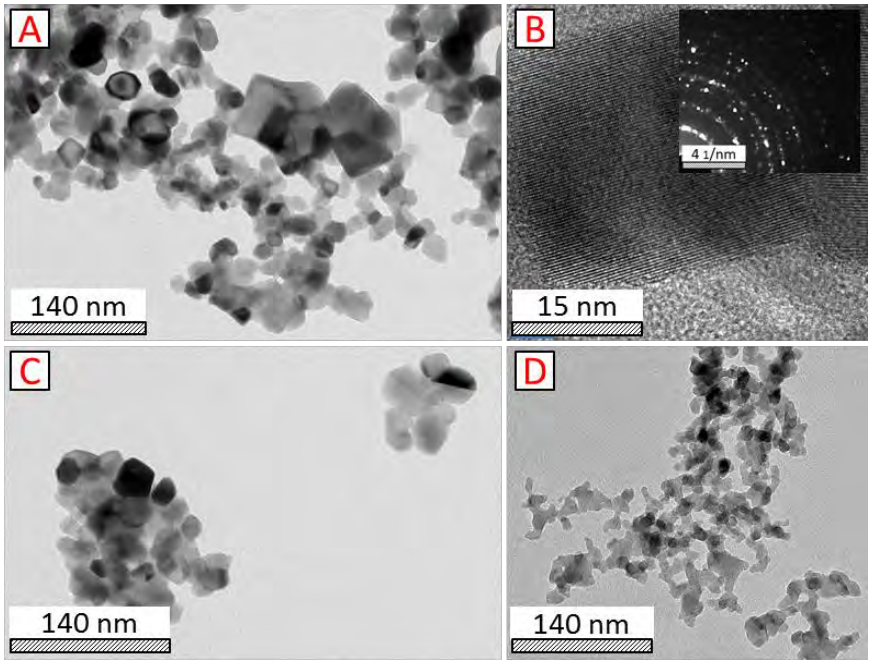

Figure 2.7: Analyse TEM des particules commerciales : (a) [TiO_2-21], (b) grossissement sur une particule de [TiO_2-21] et figure de diffraction, (c) [TiO_2-25], (d) [Al_2O_3-10].

Les analyses TEM effectuées sur les échantillons [TiO_2-25] et [Al_2O_3-10] sont présentées en **Figure 2.7.c-d**. L'échantillon [TiO_2-25] est similaire au précédent. Les particules possèdent des tailles mesurées qui varient entre 20 et 50 nm et avec des formes cubiques et sphériques. Quant à l'échantillon [Al_2O_3-10], les particules ont une taille moyenne plus petite (autour de 10 nm) et leur forme est moins bien définie. Remarquons d'ores et déjà que les particules ont tendance à se regrouper en paquet de particules sur la grille TEM, ce qui indique l'existence d'une certaine affinité chimique entre les surfaces et donc une tendance à l'agglomération.

Ceci étant, afin d'étudier plus rigoureusement les interactions des particules dans la suspension, des analyses DLS ont été effectuées pour les échantillons [TiO_2-21] et [TiO_2-25]. L'analyse a été réalisée sur quelques minutes, cinq acquisitions étant réalisées à des instants successifs afin de visualiser le comportement temporel de la suspension. L'allure monotone des coefficients de corrélations obtenus (**Figure 2.8.a**) traduit bien l'existence d'une distribution de taille uni-modale comme attendu. De plus, les corrélogrammes des particules [TiO_2-25] montrent un temps de

relaxation plus rapide que ceux des particules [TiO_2-21], ce qui traduit l'existence en solution de particules plus petites. Enfin, alors que les corrélogrammes successifs sont très similaires les uns aux autres dans le cas des particules [TiO_2-25], la légère variation du signal observé entre les différentes mesures pour les particules [TiO_2-21] indique une plus faible stabilité cinétique.

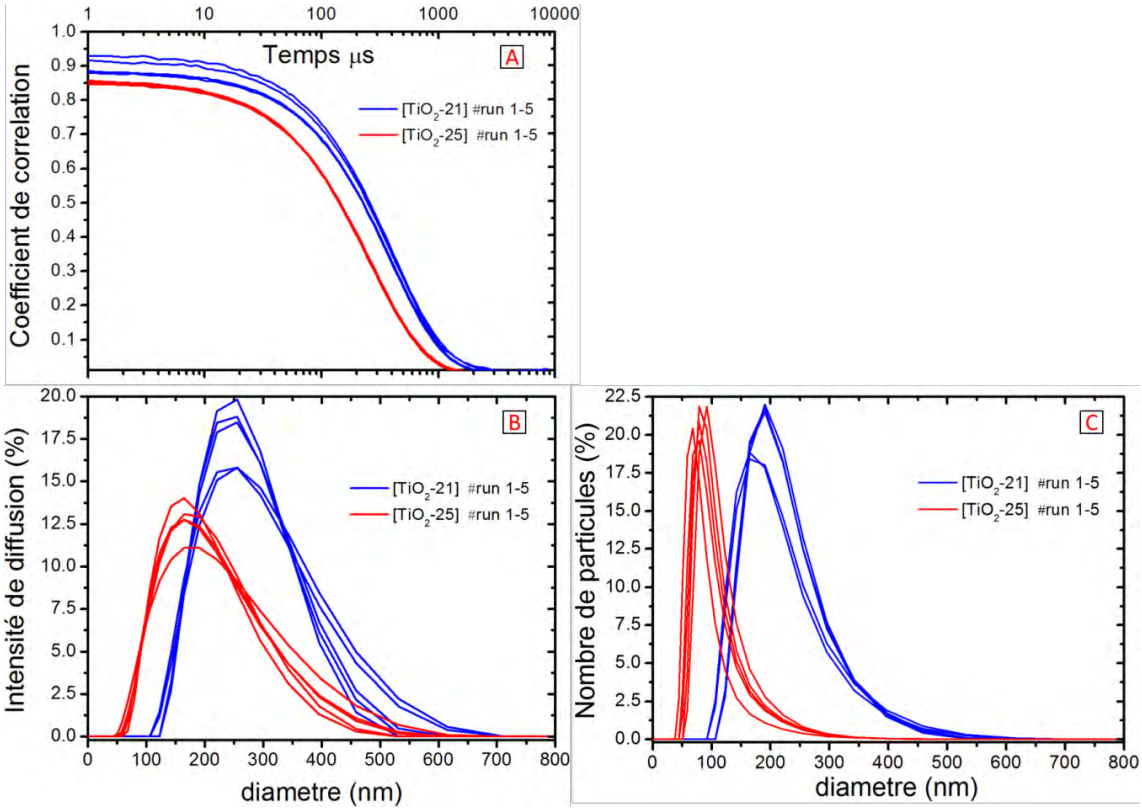

Figure 2.8: Analyse DLS des suspensions aqueuses produites avec les particules commerciales [TiO_2-25] et [TiO_2-21] : (a) Corrélogrammes, (b) Distributions des tailles en intensité, (c) Distributions des tailles en nombre.

La **Figure 2.8.b** montre les distributions en intensité obtenues à partir des corrélogrammes. Le diamètre moyen se situe à 263 nm pour les nanoparticules [TiO_2-21] et à 198 nm pour les nanoparticules [TiO_2-25]. Cela indique qu'en solution, la diffusion est produite majoritairement par les nanoparticules (ou des agglomérats) de cette taille. La **Figure 2.8.c** montre la distribution en nombre de nanoparticules. La taille moyenne pour cette distribution est déplacée vers des valeurs plus petites pour les deux échantillons : 205 nm pour [TiO_2-21] et 96 nm pour [TiO_2-25]. La différence observée entre les distributions en intensité et en nombre traduit l'existence d'une polydispersité de tailles pour ces deux colloïdes. Cela est confirmé par les valeurs de polydisperité calculées (**Tableau 2.2**) qui sont de 0.101 pour [TiO_2-21] et 0.157 pour [TiO_2-25]. A titre d'informations, on parle d'une suspension monodisperse si l'indicateur de poydispersité est compris entre 0 et 0.1 , et d'une suspension polydisperse au-delà (typiquement entre 0.1 et 0.4).

Tableau 2.2 : Résumé des résultats obtenus par DLS sur les échantillons [TiO2-25] et [TiO2-21].

Type de NPs	Intercepte	Polydispersité	Ø moyen (intensité)	Ø moyen (nombre)
[TiO_2-21]	0.924	0.101	263 nm	205 nm
[TiO_2-25]	0.852	0.157	198 nm	96 nm

En conclusion, les particules commerciales dispersées dans l'eau possèdent une taille en solution mesurée par DLS qui est beaucoup plus importante que leur taille élémentaire mesurée par TEM. Ceci confirme la présence d'importants agglomérats après la dispersion dans l'eau qui favorisent une cinétique de sédimentation rapide. Leur présence peut être en partie liée à la difficulté de désagglomérer des particules une fois séchées. Afin de réduire ce phénomène et ainsi d'augmenter la stabilité des suspensions de TiO_2, nous avons décidé de procéder à notre propre synthèse d'un colloïde par une méthode sol-gel.

II-3-2 Synthèse de nanoparticules de TiO_2

Dans la littérature, différents types de procédés conduisent à la synthèse de nanoparticules de TiO_2. La synthèse par voie microonde est un procédé de type sol-gel qui possède plusieurs avantages [143]. D'une part, les temps de réaction sont réduits en comparaison aux procédés de synthèse classiques par voie liquide (méthodes de réductions, sol-gel, *etc.*). D'autre part, la synthèse de structures cristallines est mieux contrôlée pour une large plage de pH et de température. De plus, les particules produites sont plus petites et mieux distribuées en taille que celles observées dans les autres méthodes classiques. Ceci est dû au fait qu'un transfert d'énergie rapide active plusieurs sites de nucléation en même temps et diminue la cinétique de cristallisation.

Dans cette thèse, la fabrication des nanoparticules est divisée en trois étapes : tout d'abord il s'agit de synthétiser la solution contenant le précurseur réactionnel, puis de l'activer par chauffage micro-onde, avant de la laver :

- Synthèse de la solution réactionnelle: au départ, 50 mL d'une solution de HCl (3M) sont introduits dans un bécher. Puis 11 mL de $TiCl_4$ (FLURKA, pureté de 99%) sont ajoutés goutte à goutte à la solution afin de créer une solution stock (1M). Le processus est effectué sous une hotte de façon à contrôler les réactions exothermiques entre le $TiCl_4$ et l'air. Ensuite, 50 mL de solution stock sont mélangés à 200 mL de H_2O. Le pH de cette solu-

tion est ajusté à une valeur de 6 à l'aide d'une solution de NaOH (goutte à goutte). Enfin, la solution est complétée avec H_2O jusqu'à l'obtention de 500 mL de volume total.

- Chauffage micro-onde : La solution obtenue est placée dans un réacteur micro-onde. Les paramètres de pression et de température sont réglés pour avoir une montée rapide (environs 8 min). La puissance est réglée à 325W pendant deux heures, maintenant une température de 200°C.
- Finalisation : Le colloïde obtenu est récupéré et centrifugé (14000 tours/min). L'éventuelle sédimentation est dispersée à l'aide d'un bain ultrason et lavée avec H_2O (minimum 2 lavages) pour éliminer les sels formés pendant les réactions de synthèse. Le produit obtenu est mélangé à une solution de HNO_3 (1M) pendant 30 minutes au minimum afin de favoriser la peptisation de la suspension. Les particules subissent ensuite une dernière étape de lavage dans H_2O.

La **Figure 2.9.a** montre l'analyse TEM des particules synthétisées. La dispersion colloïdale est constituée de particules de formes sphériques et allongées. Le diamètre des sphères est d'environ 15 nm et la longueur des bâtonnets se situe entre 15 nm et 50 nm. A titre de comparaison, les diamètres des nanoparticules de TiO_2 commerciales analysées auparavant étaient dans la même gamme de valeurs (20-50 nm pour [TiO_2-25] et 15-70 nm pour [TiO_2-21]). Par contre, l'analyse de la solution à faible grossissement (**Figure 2.9.b**) montre un bon recouvrement de toute la surface analysée sans la formation de zones d'interactions comme c'était le cas pour les particules commerciales.

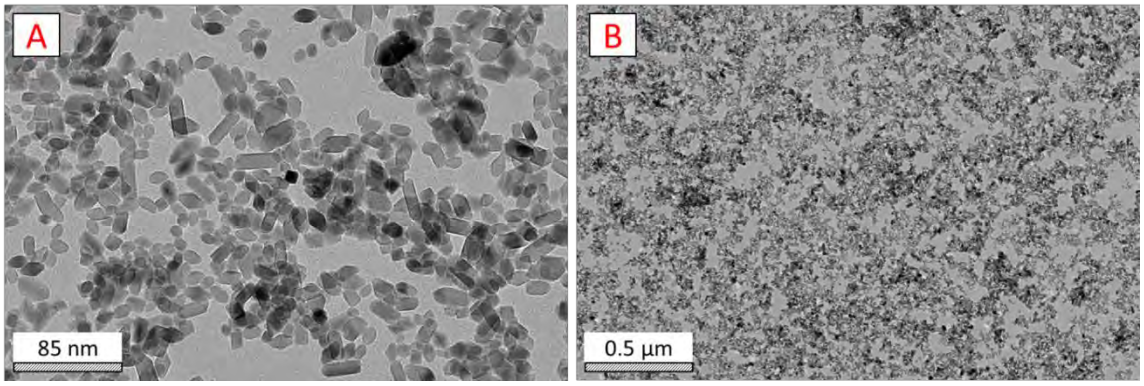

Figure 2.9: Analyses TEM des nanoparticules obtenues en laboratoire par synthèse sol-gel : (a) image grossissement élevé montrant la forme et la taille, (b) image à faible grossissement montrant les interactions entre particules.

La **Figure 2.10.a** présente les analyses DLS obtenues sur la suspension colloïdale synthétisée. Comme précédemment, les distributions en taille et en intensité sont différentes, ce qui indique une polydispersité en taille des éléments dans la suspension. Cette polydispersité paraît même légèrement plus élevée que dans le cas des solutions réalisées à partir des nanoparticules commerciales (indice mesuré de 0.2).

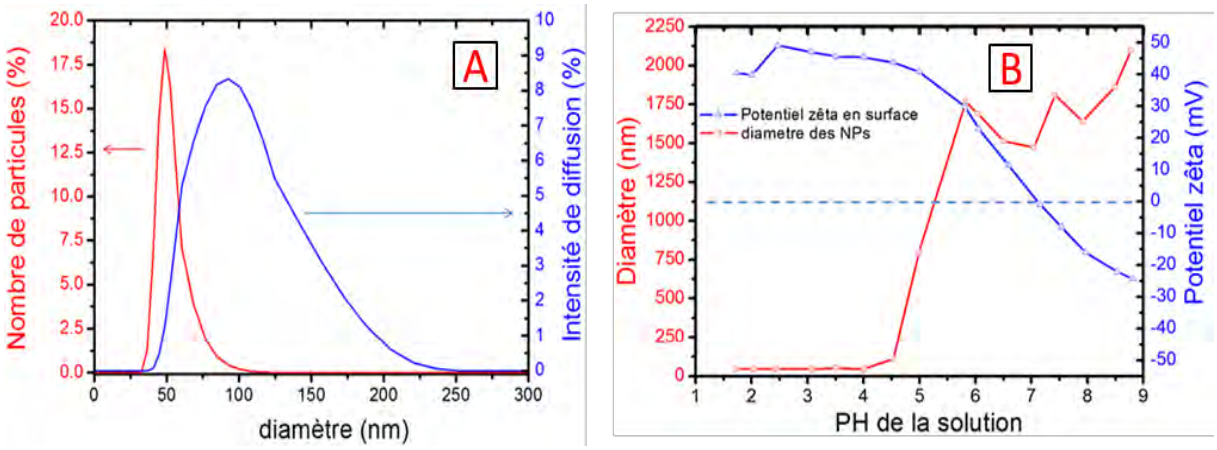

Figure 2.10: Analyse DLS des particules nanoparticules obtenues en laboratoire par synthèse sol-gel : (a) distribution des tailles en nombre et en intensité (moyenne sur 6 mesures pour une concentration à 0.05% en masse), (b) variation du potentiel zêta et du diamètre moyen en fonction du pH de la solution aqueuse.

Néanmoins, le diamètre moyen calculé pour la distribution en intensité est de 96 nm et de seulement 33 nm pour celle en nombre. Ces valeurs sont donc ainsi proches de celles obtenues par les analyses TEM, et bien plus faibles que pour les solutions commerciales. Comparativement, les diamètres moyens en nombre obtenus avec [TiO_2-25] et [TiO_2-21] étaient respectivement de 96 nm et 205 nm. Cette différence pour les tailles hydrodynamiques mesurées indique que les nanoparticules synthétisées sont d'une part petites, mais surtout bien mieux dispersées que dans le cas des nanoparticules commerciales, formant dans la solution des agglomérats primaires de très faibles tailles. On s'attend ainsi à une bonne stabilité de la suspension.

La **Figure 2.10.b** montre la variation du potentiel zêta et de la taille des particules avec le pH de la solution aqueuse. La valeur du potentiel zêta est proche de + 50 mV pour un pH acide. Dans ces conditions, la surface des particules est entourée par une couche d'ions positifs. Le potentiel diminue pour des pH plus basiques. Lorsque la solution est proche d'un pH = 4.5, le diamètre des nanoparticules augmente fortement, ce qui correspond à une perte de stabilité dans le système colloïdal. A pH = 7.12, le potentiel zêta est égal à zéro (point isoélectrique). À cette valeur

les particules coagulent rapidement puis sédimentent. Lorsque le pH continue d'augmenter, on observe l'apparition d'un potentiel négatif.

En conclusion, les analyses par TEM et par DLS montrent qu'en utilisant cette méthode de synthèse il est possible de réduire fortement la taille des nanoparticules synthétisées, et ainsi de favoriser une stabilité colloïdale plus importante. Ces résultats confirment également le fait que globalement les particules commerciales restent plus difficiles à disperser [144].

II-3-3 Discussion

Dans les sections précédentes, différentes suspensions de TiO_2, toutes dans l'eau, ont été caractérisées. Ceci nous a permis de mettre en évidence l'influence de la méthode de synthèse des nanoparticules sur le paramètre de taille des objets dispersés et leur état d'agrégation dans la solution. Cependant, à ce stade, il est important de rappeler que d'autres paramètres peuvent jouer un rôle important sur la stabilité des suspensions. Ainsi, nous allons dans un premier temps observer l'influence du solvant utilisé sur la stabilité des colloïdes, et tenter d'expliquer ces observations par un modèle théorique simple (modèle de Hansen). Puis, les résultats obtenus seront aussi discutés en prenant en compte l'influence des interactions inter-particulaires telles que les interactions électrostatiques et stériques.

a) Influence du choix du solvant sur la stabilité colloïdale

La **Figure 2.11** illustre l'état de quelques dispersions obtenues avec les nanoparticules après 90h. Les résultats expérimentaux semblent montrer qu'il est difficile d'obtenir une dispersion dans HMDSO. L'image montre que la suspension obtenue dans ce cas possède une sédimentation importante. En effet, la cinétique de déstabilisation avec ce solvant est quasi instantanée alors que pour l'éthanol elle est à peine visible après 90h. En comparaison, pour H_2O, on observe un début de sédimentation mais le comportement reste bien meilleur qu'avec le solvant organosilicié. Finalement, l'utilisation de l'acétate de vinyle (pouvant également servir comme monomère pour des procédés de polymérisation par plasma [145], [146]) semble fournir le résultat optimal.

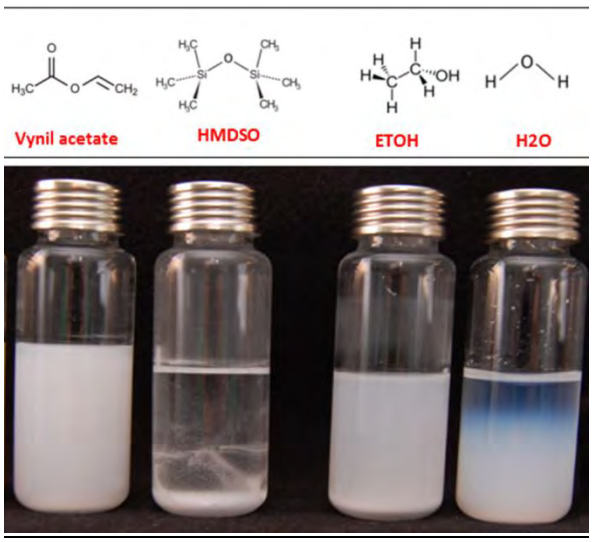

Figure 2.11: Evolution après 90h de la stabilité colloïdale de nanoparticules de TiO_2 dans différents solvants : (haut) formule chimique des solvants utilisés, (bas) photographie après 90h de sédimentation (la couleur blanche indique une solution stable).

Du point de vue théorique, on peut considérer ces nanoparticules dispersées comme un mélange liquide particulier (théorie de Hansen). Selon les paramètres de solubilité propres à chaque constituant (composante dispersive = δ_d, composante polaire = δ_p, composante hydrogène = δ_h), on peut alors définir si l'interaction entre les deux phases est favorable ou défavorable. Les trois paramètres de solubilité peuvent être considérés comme les coordonnées d'un point dans un espace de solubilité théorique en trois dimensions (espace d'Hansen). Plus deux points distincts seront proches dans cet espace, plus les éléments qui leur sont associés seront susceptibles de se mélanger [147]. Pour déterminer si deux points sont proches, un rayon d'interaction (R_0) est donné à la substance dissoute. Cette valeur dans l'espace d'Hansen définit le rayon de la sphère de solubilité de centre (δ_d, δ_p, δ_h) pour la substance considérée. Puis, une distance théorique d'interaction (R_a) entre les deux éléments (substance dissoute et solvant) est définie (**Equation 2.4**). Le rapport entre ces deux distances donne la différence relative d'énergie (R.E.D.) entre les deux composants (**Equation 2.5**).

$$R_a{}^2 = 4(\delta_{d2} - \delta_{d1})^2 + \left(\delta_{p2} - \delta_{p1}\right)^2 + (\delta_{h2} - \delta_{h1})^2 \qquad \textit{Equation 2.4}$$

δ_{d2} = coefficient de dispersion élément 2 δ_{p2} = coefficient polaire élément 2 δ_{h2}= coefficient hydrogène élément 2
δ_{d1}= coefficient de dispersion élément 1 δ_{p1} = coefficient polaire élément 1 δ_{h1} = coefficient hydrogène élément 1

$$R.E.D. = \frac{R_a}{R_0} \qquad \textit{Equation 2.5}$$

Ra = distance théorique d'interaction
R_0= rayon d'interaction de l'élément solubilisé

Lorsque le R.E.D. est inférieur ou égal à 1 la dispersion est favorisée. Dans le cas contraire, le système est instable. Cette approche permet de comparer théoriquement différents couples solvant/particules en faisant référence aux résultats de la littérature. L'analyse théorique pour des particules de TiO_2 est proposée dans le **Tableau 2. 3** la première partie du tableau mentionne les paramètres de solubilité des différents solvants [147], la deuxième partie ceux de nanoparticules de TiO_2 en considérant différentes références dans la littérature [147]–[150]. La dispersion de valeurs obtenues pour les nanoparticules est probablement liée au fait que les particules étudiées par les différents auteurs ont des caractéristiques légèrement différentes (taille, structure cristalline, *etc.*). Afin de lisser ces différences, c'est la moyenne de ces différentes valeurs qui a été utilisée pour définir les valeurs de R.E.D. moyen pour chaque suspension (troisième partie du tableau).

Tableau 2. 3: Résumé des résultats théoriques de solubilisation obtenus pour des particules de TiO_2 à partir des paramètres de Hansen.

Solvant [147]	**Dispersive**	**Polaire**	**Hydrogène**	**Solubilité**
HMDSO	12.4	0	0	12.40
H_2O	15.5	16	42.3	47.81
EtOH	15.8	8.8	19.4	26.52
Vynil acetate	16.4	3.7	4.5	17.40

TiO_2**NPs**	**Dispersive**	**Solubilité**	**Hydrogène**	**Solubilité**
[147]	11.8	7.3	9.5	16.80
[148]	15.14	15.16	5.18	22.04
[149]	17	12.7	8.9	23.38
[150]	8.5	4.6	6.6	11.69

Solvant	**R.E.D.** [147]	**R.E.D**. [148]	**R.E.D.** [149]	**R.E.D.** [150]	**R.E.D.moyen**
HMDSO	1.43	1.75	4.53	2.3	2.50
H_2O	4.13	3.84	8.24	8.21	6.11
ETOH	1.53	1.62	2.86	4.08	2.52
Vinyl acetate	1.09	0.85	1.60	3.28	1.71

On observe que toutes les valeurs théoriques obtenues sont supérieures à 1, ce qui suggère une solubilité difficile des nanoparticules dans les solvants considérés. On remarque que la valeur la plus proche de 1 est celle attribuée à l'acétate de vinyle, ce qui reflète bien la meilleure stabilité colloïdale observée expérimentalement. La valeur de l'éthanol se situe proche de 2.7 ce qui pourrait justifier une moins bonne dispersion que dans le cas de l'acétate de vinyle. Quant à l'eau, la valeur obtenue est très haute (7), suggérant une très forte instabilité de la solution. Si effectivement une certaine sédimentation apparaît visuellement (**Figure 2.11**), celle-ci n'a rien de comparable à celle obtenue dans le cas de HMDSO, qui pourtant possède un R.E.D. théorique (2.5) très proche de celui de l'éthanol.

Ainsi, la théorie de Hansen ne nous permet pas de comprendre nos observations. Cet écart est probablement dû au fait que ce modèle simple ne considère pas les interactions qui s'exercent entre les particules, objet des deux paragraphes suivants.

a) Influence de l'interaction électrostatique sur la stabilité colloïdale

La répulsion électrostatique est détaillée par la théorie DLVO (acronyme issu du nom des quatre scientifiques Derjaguin, Landau, Verwey et Overbeek qui l'ont proposée [137]) et décrit l'interaction électrostatique existante entre deux surfaces. Ici, les particules sont assimilées à des sphères entourées de deux couches d'ions. La première couche, dite « couche de Stern », est constituée par un ensemble d'ions de charge opposée à celle existante sur la surface de la particule. La deuxième couche, qui prend le nom de « couche de Chapman » (ou couche diffuse), possède des ions de mobilité plus grande et majoritairement de même charge que ceux présents dans la couche de Stern (**Figure 2.12**).

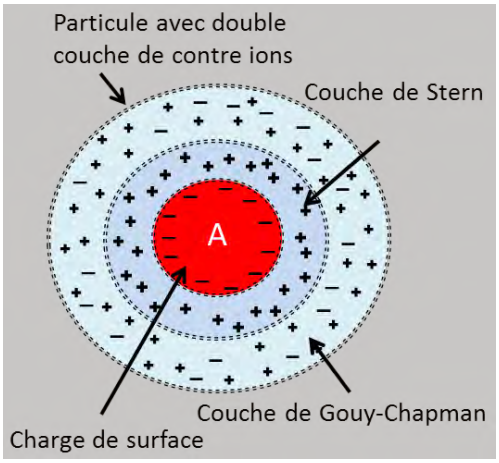

Figure 2.12: Schéma représentant la répartition de la charge ionique pour une particule en solution.

L'ensemble de ces couches définit une sphère hydrodynamique qui, du fait de la présence de ces couches ioniques, est soumise à un potentiel lorsqu'elle se rapproche d'une autre particule. Le potentiel d'interaction est fonction de la distance inter-particulaire et présente une barrière avec deux minima correspondant à l'agglomération pour les très faibles distances et à la floculation réversible pour les distances moyennes.

Dans la littérature, on retrouve que l'amplitude de cette barrière de potentiel dépend de la force ionique du milieu et du pH de la solution étudiée [151]. Evidemment, cette théorie n'est valable que pour des dispersions dans des liquides polaires. Ceci est illustré par les mesures de potentiel zêta présentées en **Figure 2.10.b** : la stabilité de la solution colloïdale est bien meilleure à pH acide, et surtout très mauvaise à pH neutre.

Ceci permet d'expliquer pourquoi, lors de l'analyse précédente, les valeurs théoriques de Hansen dans le cas de l'eau semblaient très élevées (7) comparativement aux résultats expérimentaux observés (solution instable certes mais finalement assez peu). En effet, il faut considérer que le modèle de Hansen néglige l'éventuelle modification de la solution aqueuse par les ions. Or, cette modification existe car nous avons observé que l'ajout des NPs dans l'eau tend à l'acidifier, un pH inférieur à 3 étant mesuré après dispersion des nanoparticules. Si finalement on se place dans des conditions expérimentales pour lesquelles ces interactions électrostatiques ne permettent plus de stabiliser la solution (à pH neutre), alors effectivement la solution suit une sédimentation très rapide, ce qui concorde parfaitement avec le modèle théorique de Hansen.

a) <u>Influence de l'interaction stérique sur la stabilité colloïdale</u>

La répulsion stérique est décrite pour la première fois dans une publication de 1857. Dans ce cas, une suspension de nanoparticules d'or était modifiée par l'ajout d'une quantité d'amidon cuit [152]. Depuis, la communauté scientifique a pu établir que la répulsion stérique est induite par une sorption chimique ou physique de molécules sur les nanoparticules. Le recouvrement moléculaire peut s'étendre à partir des surfaces donnant une épaisseur de couche adsorbée, χ. Lorsque deux particules se rapprochent à une distance inférieure à 2χ, les molécules se chevauchent (**Figure 2.13**). Cela entraîne une répulsion causée par le mélange défavorable des chaînes adsorbées et la perte d'entropie configurationnelle des chaînes [153].

En jouant sur la chimie de la chaîne et sur le nombre de segments polymériques à la surface des particules, on favorise ainsi l'augmentation de la distance inter-particulaire et, finalement, la dispersion colloïdale. Dans la littérature, différents travaux montrent l'intérêt d'utiliser les phénomènes de répulsion stérique pour stabiliser une solution colloïdale. Cela semble même particuliè-

rement bien adapter pour des solvants apolaires et organiques type HMDSO [154]–[156]. Ce type d'interaction est en effet insensible à la concentration ionique et au pH de la solution. C'est donc finalement la voie que nous avons choisie pour tenter de stabiliser nos suspensions dans HMDSO, et qui sera décrite dans le reste de ce chapitre.

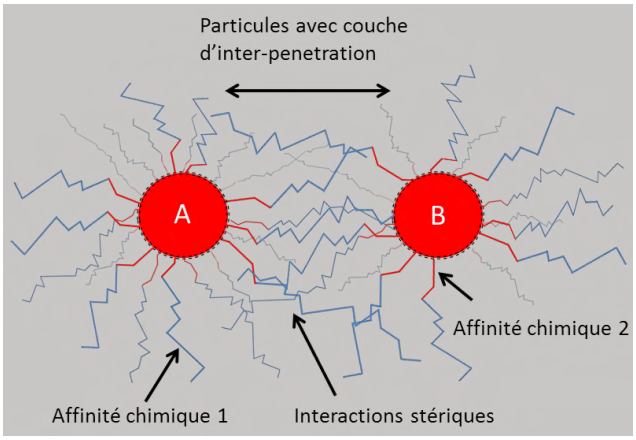

Figure 2.13: Schéma représentant l'interaction stérique existant entre deux particules.

II-3-4 Fonctionnalisation stérique des NPs de TiO_2 synthétisées

L'objectif de cette partie est d'étudier la fonctionnalisation des nanoparticules de TiO_2 afin de développer une suspension stable dans HMDSO (un liquide polymérisable pour le PECVD). Dans un premier temps, une brève description du procédé de synthèse est donnée. Ensuite, des premiers résultats étudiant différents paramètres de la fonctionnalisation permettront de comprendre comment optimiser ce procédé. Finalement on conclura ce chapitre par l'analyse FTIR des résultats obtenus pour trois types de greffages.

a) Description du procédé de fonctionnalisation utilisé

Les travaux de la littérature montrent que la modification des nanoparticules d'oxyde de métal avec des ligands organiques et agents tensio-actifs permet de réduire leur l'agglomération et/ou d'induire des auto-organisations [157]. Les composés organiques majoritairement utilisés sont les dérivés carboxyliques (COOH), les thiols (SH), les silanes (SiR) et les composées organophosphorés (PR) [158], [159]. Les mécanismes d'interaction proposés par la littérature suggèrent l'intervention d'interactions électrostatiques, de liaisons covalentes ou encore la formation de bicouches micellaires [160], [161]. Concernant l'oxyde de titane, différents travaux montrent que

les surfaces d'anatase présentent des propriétés amphotères favorisant l'absorption des espèces acides ou basiques selon le pH de la solution [162]–[164]. La **Figure 2.14** montre l'ensemble des agents organiques testés dans ce travail de thèse pour fonctionnaliser les nanoparticules de TiO_2 anatase synthétisées en laboratoire.

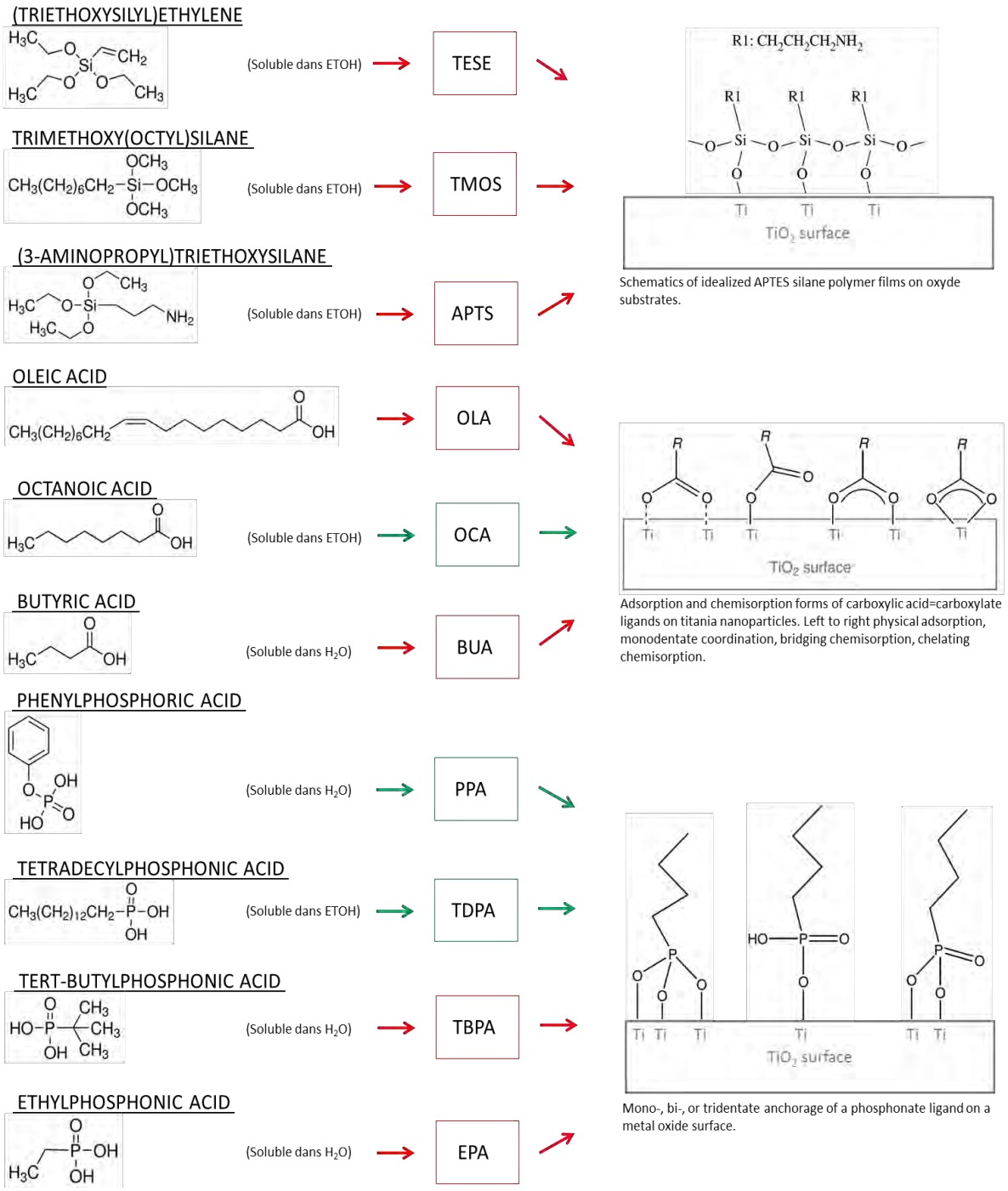

Figure 2.14: (gauche) Schéma résumant les différentes molécules utilisées pour la fonctionnalisation des nanoparticules d'oxyde de titane avec des dérivés organosilanes [165], *acide carboxyliques, et phosphates* [159]. *(droite) Ensemble des mécanismes proposées par la littérature pour la fonctionnalisation de la surface à partir de ces trois familles* [159].

On retrouve trois familles de molécules : les dérivés organosilanes ainsi que les acides carboxyliques et phosphoriques. D'autres expériences ont été aussi effectuées avec des macromolécules par déplétion polymérique. Cependant, dans ce dernier cas, le faible taux de fonctionnalisation n'a pas permis de définir un protocole de synthèse adéquat.

Le procédé de fonctionnalisation utilisé dans ce travail est le même pour toutes les molécules chimiques considérées. Dans un premier temps, la quantité minimale de moles d'agent fonctionnalisant est déduite par des calculs théoriques (**Equation 2.6**). Pour ce faire, on estime la taille moyenne des particules à 15 nm à partir des images TEM (**Figure 2.9**). La densité de groupement OH en surface, qui correspond aussi à la densité minimale de liaisons chimiques possible avec le surfactant, est calculée par une simulation numérique. Les résultats montrent une densité égale à 10^{14} OH/cm^2. Le volume des particules dans la solution est calculé avec l'**Equation 2.7**. Finalement la quantité minimale de surfactant est estimée à environ 10^{-4} moles.

$$\mathbf{moles_{TiO2}} = \frac{\mathbf{V_{TiO2}}}{\mathbf{V_{np}}} * \frac{\mathbf{S_{np}} * \mathbf{d_{OH}}}{\mathbf{Na}} \qquad \textit{Equation 2.6}$$

V_{np} = Volume d'une particule
d_{OH} = densité théorique des OH en surface
S_{np} = surface moyenne des particules
Na = nombre d'Avogadro

$$\boldsymbol{V_{TiO2}} = \frac{[\boldsymbol{TiO_2}] * \boldsymbol{V_{sol}} * \boldsymbol{M_{TiO2}}}{\boldsymbol{d_{np}}} \qquad \textit{Equation 2.7}$$

$[TiO_2]$ = concentration molaire de TiO_2
M_{TiO2}= masse molaire du TiO_2
V_{sol} = volume de la solution
d_{np} = diamètre moyen des particules

Afin d'améliorer le procédé de greffage, les particules sont d'abord dispersées dans l'éthanol (ou dans l'eau selon la solubilité des agents de fonctionnalisation). Les agglomérats dans les solutions sont réduits à l'aide d'une sonotrode (10 min d'agitation à 225W avec une période de 10s et un rapport cyclique de 50%). Les agents fonctionnalisant sont ensuite ajoutés dans chaque suspension. Une solution de KOH (0.1 M) est utilisée afin de maintenir le pH de la suspension à une valeur proche de 5. Le système colloïdal est ensuite laissé sous agitation pour plusieurs heures (une nuit) afin de permettre les réactions en surface. A ce stade, les particules peuvent être transférées dans le HMDSO. Plusieurs lavages avec ce solvant sont effectués afin d'éliminer l'excès d'éthanol et de surfactant qui n'aurait pas réagi.

L'analyse des cinétiques de sédimentation pour ces suspensions montrent de façon générale une stabilité bien plus importante que celle observée dans le cas des dispersions sans écrantage stérique. Cependant, en comparaison aux dispersions obtenues dans l'eau à pH acide, les cinétiques de sédimentation restent plus faibles pour la plupart des réactions de greffages considérées ici. Les meilleurs résultats sont obtenus avec l'acide tetradecylphosphonique, l'acide phenylphosphorique et l'acide octanoique (molécules écrites en vert sur la **Figure 2.14**), les solutions étant dans les trois cas parfaitement stables sur une durée allant jusqu'à 1 heure. La partie suivante est consacrée à l'analyse par spectroscopie FTIR de l'état de surface des nanoparticules après fonctionnalisation afin de déterminer la qualité des greffages chimiques obtenus.

b) Analyse des résultats de fonctionnalisation par spectroscopie FTIR

La Figure 2.15 présente les analyses FTIR réalisées sur les précurseurs organiques ainsi que sur les particules après fonctionnalisation.

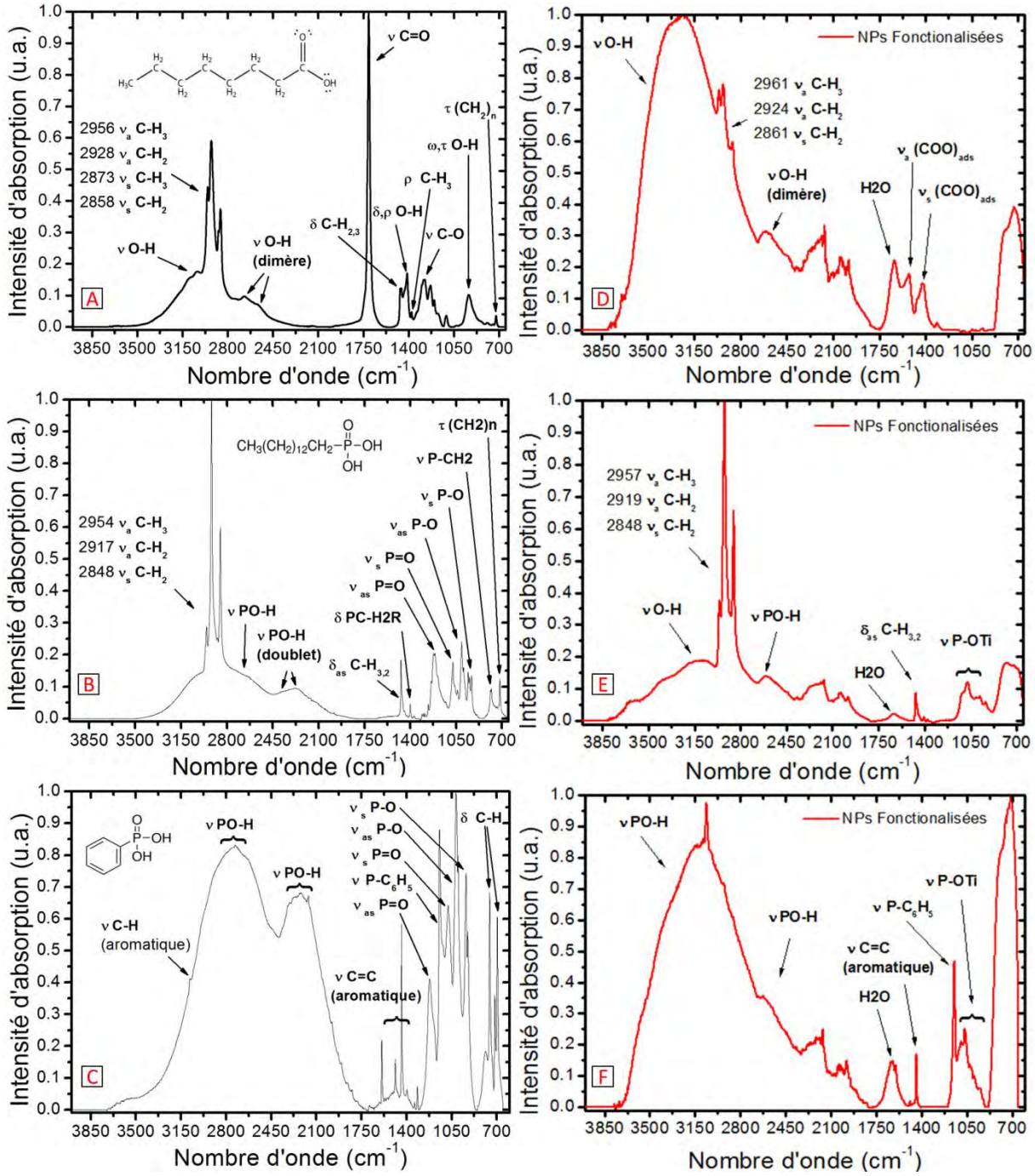

Figure 2.15 : Analyse FTIR (a, b, c) des molécules fonctionnalisantes utilisées, (d, e, f) des nanoparticules de TiO_2 fonctionnalisées.

Les attributions chimiques pour les agents fonctionnalisant sont résumées dans la **Tableau 2.4**. Par la suite, seuls les spectres des nanoparticules de TiO_2 fonctionnalisées (**Figure 2.15.d-f**) sont discutés.

Tableau 2.4 : Vibrations chimiques déterminées après analyse des spectres obtenus avec les agents fonctionnalisant en Figure 2.15.a-c.

Acide Octanoique		**Acide tetraphosphonique**		**Acide phenylphosphonique**	
Vibration	Nombre d'onde	Vibration	Nombre d'onde	Vibration	Nombre d'onde
ν O-H	2800-3100 cm^{-1}	ν_{as} C-H_3	2954 cm^{-1}	ν C-H	3082 cm^{-1}
ν_{as} C-H_3	2956 cm^{-1}	ν_{as} C-H_2	2917 cm^{-1}	ν PO-H	2525-2725 cm^{-1}
ν_{as} C-H_2	2928 cm^{-1}	ν_s C-H_2	2848 cm^{-1}	ν PO-H $_{dt}$	2080-2350 cm^{-1}
ν_s C-H_3	2873 cm^{-1}	ν PO-H	2525-2725 cm^{-1}	ν C=C	1300-1600 cm^{-1}
ν_s C-H_2	2858 cm^{-1}	ν PO-H $_{dt}$	2080-2350 cm^{-1}	ν_{as} P=O	1222 cm^{-1}
ν O-H $_{dimère}$	2500-2700 cm^{-1}	δ_{as} C-$H_{2,3}$	1471 cm^{-1}	ν P-C_6H_6	1145 cm^{-1}
ν C=O	1709 cm^{-1}	δ PC-H_2R	1400 cm^{-1}	ν_s P=O	1073 cm^{-1}
δ_{as} C-$H_{2,3}$	1463 cm^{-1}	ν_{as} P=O	1215 cm^{-1}	ν_{as} P-O	1014 cm^{-1}
δ,ϱ O-H	1413 cm^{-1}	ν_s P=O	1074 cm^{-1}	ν_s P-O	937 cm^{-1}
ϱ C-H_3	1380 cm^{-1}	ν_{as} P-O	1007 cm^{-1}	δ C-H	695-755 cm^{-1}
ν C-O	1278 cm^{-1}	ν_s P-O	957 cm^{-1}		
ω,τ O-H	933 cm^{-1}	N P-CH_2	876 cm^{-1}		
τ $(CH_2)_n$	723 cm^{-1}	τ $(CH_2)_n$	715 cm^{-1}		

L'analyse du spectre FTIR des nanoparticules de TiO_2 fonctionnalisées avec l'acide octanoique montrent la présence de vibrations caractéristiques de la chaine alkyle dans la région comprise entre 3050 et 2800 cm^{-1}. Ce résultat confirme l'existence des molécules fonctionnalisantes sur la surface des particules. Une large bande associée aux groupements OH est visible sur une large zone du spectre autour de 3000 cm^{-1}. Ceci suggère l'existence de sites hydroxyles résiduels en surface n'ayant pas réagi. Le signal à 1638 cm^{-1} et l'épaulement à 1388 cm^{-1} indiquent respectivement la présence d'eau et de nitrates à la surface des particules [157]. En comparant le spectre avec celui du précurseur moléculaire, on observe la disparition de la vibration C=O à 1709 cm^{-1}. Ceci confirme la disparition de toute molécule organique non liée à la surface du fait des lavages effectués. De plus, deux nouveaux signaux sont détectés à 1529 et 1420 cm^{-1}. Ces vibrations sont

associées aux allongements symétriques et antisymétriques du groupement COO^- et traduisent la formation d'une interaction de la molécule avec la surface. Cette liaison peut se faire de façon monodentée, avec un pont bidenté, par chélation ou par interaction ionique (voir les différents mécanismes décrits en **Figure 2.14**). La différence entre ces types d'interactions de surface est définie avec la valeur qui sépare les vibrations COO^- symétriques et antisymétriques [161], [166], [167]. Généralement, on s'accorde pour définir qu'une augmentation de la séparation entre ces deux pics correspond à une augmentation du caractère covalent de la liaison en raison de l'augmentation de son asymétrie. Par exemple, les interactions monodentées sont caractérisées par des éloignements importants [161], [168]. Pour la même raison, l'intensité du pic asymétrique est plus importante dans le cas des liaisons coordonnées que dans le cas des liaisons ioniques. Il est cependant difficile de distinguer nettement les autres types d'interactions et différents études existent à ce sujet [161], [167], [169]. Dans le spectre analysé, la distance est de l'ordre de 110 cm^{-1} ce qui pourrait correspondre à la formation de ponts bidentés à la surface [161].

La **Figure 2.15.e** montre le spectre pour le TiO_2 fonctionnalisé avec l'acide tetradecylphosphonique. De façon similaire à l'analyse précédente, on observe la disparition du pic P=O observé à 1215 cm^{-1} pour le précurseur. De plus on remarque la présence des vibrations associées au C-H dans la région autour de 2900 cm^{-1}. La déformation des groupements méthyles et méthylènes de la chaine alkyle est encore visible après fonctionnalisation. La formation de liaisons P-O-Ti est définie par l'apparition d'une large bande entre 900 et 1150 cm^{-1} [160]. Ces résultats montrent l'existence d'une interaction des molécules organiques à la surface des particules. Dans la littérature, on retrouve différents types d'interactions. De façon générale, il est admis que la condensation des groupes P-OH avec des groupes hydroxyle de surface ainsi que la coordination des groupes P=O avec le titane conduit à la formation de liaisons covalentes. Il est démontré que cette connexion peut être mono, bi ou trivalente et peut également mettre en jeu des liaisons hydrogène [170], [171]. Cependant, il reste difficile de distinguer les différents types de liaison.

La **Figure 2.15.f** montre le spectre des particules de TiO_2 fonctionnalisées avec l'acide phenylphosphorique. Les larges bandes de vibration des groupes OH à 3700 et 3500 cm^{-1} sont associés à la liaison Ti-OH. Les vibrations d'étirement des liaisons C-H cycliques sont observées dans la région comprise entre 3045-3100 cm^{-1}. Le pic de la liaison C=C, caractéristique des composés aromatiques [172] est détecté à 1442 cm^{-1}, ainsi que la large bande près de 1140 cm^{-1}, caractéristique des groupes $P\text{-}C_6H_5$ [160]. Comme dans le cas précédent, les vibrations P-O (900-1200 cm^{-1}) et P=O (1145-1250 cm^{-1}) associées à la molécule organique ne sont pas observées dans le spectre des particules fonctionnalisées. Les travaux de la littérature suggèrent que les unités permettant la fonctionnalisation sont généralement lié à la surface par trois liaisons P-O-Ti [158].

Dans leur travail, Guerrero *et al.* ont proposé un mécanisme réactionnel de greffage pour ce type de précurseurs à la surface du TiO_2 [160]. Les auteurs affirment que la coordination des groupes fonctionnalisants s'effectue par la formation d'un intermédiaire réactionnel (pont oxonium). Cependant, la présence de pics d'absorptions associés aux liaisons P-OH suggère la présence de groupes OH résiduels sur le surfactant. Brodard *et al.* attribuent leur présence à la possibilité d'avoir plusieurs modes de liaisons différents et de former des liaisons hydrogène avec des unités fonctionnalisantes adjacentes ou avec un groupe hydroxyle de surface [171].

En conclusion, l'ensemble de ces résultats montre que les particules dispersées dans HMDSO possèdent une fonctionnalisation de surface. Cependant, les résultats suggèrent un relativement faible taux de greffage. En effet, les analyses FTIR montrent dans les trois cas la présence non-négligeable de groupements OH à la surface de ces particules indiquant l'existence de sites réactionnels toujours disponibles à la surface du TiO_2. Pourtant, il est important de noter ici que l'ajout d'une quantité supplémentaire d'agent fonctionnalisant (jusqu'à 10 fois plus) n'a pas permis d'améliorations notables.

c) <u>Optimisation du procédé de fonctionnalisation</u>

Compte tenu de ces résultats, et même si la stabilité obtenue à ce stade est satisfaisante (1 heure environ), nous avons cherché à optimiser les colloïdes obtenus en étudiant les paramètres influençant la réaction de fonctionnalisation. Par soucis de synthèse, seuls les résultats obtenus avec l'acide octanoique (OCA) sont présentés.

Plusieurs facteurs expérimentaux peuvent modifier la réaction de fonctionnalisation. A titre d'exemple, Lukes *et al.* montrent que la modification de surface de SiO_2 avec des dérivées organophosphorées nécessite le chauffage du solvant organique sans lequel la réaction est fortement réduite [173]. Un autre paramètre pouvant altérer le taux de greffage est lié à la présence d'une quantité excessive de H_2O lors des réactions de greffage. Ainsi, dans leurs expériences, Guerrero *et al.* sèchent les particules avant dispersion pendant 12h à 120°C dans un réacteur à faible pression afin d'éliminer tout résidu d'eau [160]. La faible stabilité des liaisons formées sur la surface après fonctionnalisation peut aussi conduire à une perte du taux de greffage. Généralement, les acides carboxyliques et les acides phosphoriques interagissent par la formation de liaisons chimiques fortes avec la surface de TiO_2. Cependant, certaines publications montrent la dégradation de ces espèces ancrées à la surface du dioxyde de titane [160], [174]. Par exemple, Guerrero *et al.*

indiquent la possible dégradation photo-catalytique du phényle phosphonate greffé en surface [160]. De même, Franch *et al.* étudient la dégradation de l'acide maléique après adsorption sur la surface du TiO_2 [175] et les auteurs constatent la disparition des signaux vibratoires carboxylate au cours du temps et associent cela à une instabilité chimique.

Dans un premier temps, en partant de ces constats et en considérant que les réactions de condensations des groupements alcool sont favorisées par des catalyses acides ou basiques, nous avons modifié le pH de la suspension pendant la fonctionnalisation. Dans les solutions avec éthanol, il reste cependant difficile d'évaluer la valeur du pH [176]–[178]. Ainsi, le pH-mètre est plutôt utilisé dans ce cas comme instrument pour fournir une référence arbitraire dans le liquide. Les tableaux ci-dessous montrent les résultats en fonction du pH utilisé. Les pH proches de 5 semblent effectivement fournir les meilleures dispersions, confortant ainsi le choix fait précédemment.

Tableau 2.5 : Tableau résumant les tests de dispersion obtenus à température ambiante.

Molécule	**Catalyseur**	**pH**	**HMDSO (t>2h)**
OCA	Aucun	1.12	Sédimentation rapide
OCA	Acide formique	<1	Grumeaux en solution
OCA	NaOH (1.25mL)	4.95	Stable
OCA	NaOH (11.25mL)	7.86	Sédimentation lente

Ces résultats sont en bon accord qualitatif avec ceux de la littérature. Par exemple Raza *et al.* observent une bonne fonctionnalisation d'une surface de TiO_2 avec un acide carboxylique [157] pour des valeurs de pH proche de 3, et ils montrent que le taux de greffage diminue à des valeurs de pH plus élevées. Ils attribuent ce phénomène à la diminuation de la charge de surface positive, ce qui réduit l'interaction avec l'acide carboxylique dissocié. Ils observent également une diminution de la fonctionnalisation pour des pH inférieurs à 3, qu'ils attribuent à une faible dissociation de l'acide carboxylique à des valeurs de pH très faibles.

Le pH pendant la fonctionnalisation étant optimisé, nous avons effectué d'autres tests afin d'améliorer la stabilité des solutions colloïdales transférées dans HMDSO. Ainsi, la modification de la stabilité de la suspension en fonction de la température de réaction a été évaluée (**Tableau**

2.6). Des premiers résultats ont montré une légère amélioration pour les dispersions obtenues à 80°C avec des pH plus basiques qu'à température ambiante.

Tableau 2.6 : Tableau résumant les tests de dispersion obtenus avec un chauffage à 80°C pour 24h.

Molécule	Catalyseur	pH	ETOH (t>2h)	HMDSO (t>2h)
OCA	NaOH (0.25mL)	3.11	Stable	Sédimentation lente
OCA	NaOH (0.5 mL)	4.04	Stable	Stable
OCA	NaOH (1mL)	5.65	-	Stable
OCA	NaOH (2mL)	-	Sédimentation	Stable

Finalement, dans la littérature, A. Dembel *et al.* [179] étudient l'influence de l'ajout de méthanol, d'octanol et de pentanol sur la stabilité de différentes solutions colloïdales organosiliciées. Leurs résultats montrent que l'ajout de ces alcools diminue la sédimentation du colloïde. En s'inspirant de leurs travaux, différents études cinétiques ont été effectuées en utilisant différent pourcentages d'éthanol. Les résultats obtenus indiquent que l'ajout d'un faible pourcentage de ce co-solvant dans la dispersion (environ 10% en volume) permet d'améliorer fortement les suspensions obtenues en augmentant leur stabilité sur plusieurs heures.

II-4 CONCLUSION

Ce chapitre montre que plusieurs phénomènes, physiques et chimiques, interviennent lors de la dispersion de nanoparticules dans un solvant. La littérature suggère plusieurs approches qui modifient les phénomènes de stabilité de ces colloïdes. Le contrôle de facteurs tels que la taille des éléments dispersés, l'interaction avec le solvant ou entre les particules permettent, par exemple, de réduire la cinétique de sédimentation naturellement observée.

Dans un premiers temps, les comparaisons des dispersions obtenues avec des nanoparticules commerciales et celles synthétisées ont mis en évidence une différence en taille et d'agglomération dans la phase aqueuse. Les nanoparticules de TiO_2 synthétisées par voie microonde se sont révélées être mieux dispersées et ont été sélectionnées pour la suite des expériences. L'analyse expérimentale des cinétiques de sédimentation dans différents solvant a permis d'étudier l'influence de ce dernier sur la stabilité des colloïdes. Les résultats ont été comparés avec

ceux d'un modèle théorique simple tiré de la littérature. Si une tendance entre les deux résultats (théorique et expérimentale) est observée, le modèle ne permet pas de prédire précisément les comportements physiques des dispersions.

L'utilisation d'une stabilisation stérique s'est révélée être plus adaptée à la dispersion des particules de TiO_2 dans des solvants organiques. A travers la fonctionnalisation des nanoparticules, on a pu montrer que les nanoparticules de TiO_2 pouvaient être dispersées dans un solvant organique polymérisable tel le HMDSO. Différents types d'agent de fonctionnalisation ont été utilisé. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec les acides : tetradecylphosphonique, phenylphosphorique et octanoique. Les analyses FTIR montrent qu'un greffage des molécules à la surface des particules fonctionnalisées est obtenu. Le procédé de fonctionnalisation, bien qu'améliorable, fournit en effet une dispersion homogène et stable sur plusieurs heures, ce qui est largement suffisant pour les procédés PECVD envisagés dans ce travail. Dans le cadre de cette thèse, on a donc décidé de ne pas s'intéresser davantage à l'amélioration de la stabilité des dispersions colloïdales.

Finalement, dans ce chapitre, à travers l'utilisation de différentes méthodes d'analyses (analyse du rayon hydrodynamique par DLS, mesure du potentiel zêta, observations qualitatives visuelles, etc.) on a pu déterminer un protocole de dispersion des nanoparticules de TiO_2 dans un solvant polymérisable. Par la suite, une dispersion stable de TiO_2 concentrée à 3% en masse, fonctionnalisée avec l'acide octanoique, dans un mélange HMDSO + EtOH (10% en masse) est choisie comme précurseur réactif pour le dépôt de couches minces nanocomposites par PECVD assisté par DBD.

CHAPITRE III :

Chapitre III NEBULISATION ET TRANSPORT D'UNE SUSPENSION COLLOÏDALE POUR LA SYNTHESE DE COUCHES NANOCOMPOSITES

III-1 INTRODUCTION

Tel que mentionné au chapitre 1, les plasmas froids à pression réduite permettent le dépôt de couches minces nanocomposites. Parmi les différents procédés permettant d'obtenir un plasma froid à la pression atmosphérique, les décharges à barrière diélectriques (DBDs) combinée à la nébulisation de suspensions colloïdales, semble une voie prometteuse pour l'obtention de revêtements nanocomposites multifonctionnels. [82]–[84], [179]–[183] Néanmoins, dans la majorité des travaux publiés dans la littérature, les couches minces déposées sont caractérisées par la présence d'agrégats de tailles micrométriques dans la matrice, ce qui contraste fortement avec la taille nanométrique des particules *a priori* utilisées dans les suspensions colloïdales.

L'objectif de ce chapitre est d'analyser ce phénomène. Pour ce faire, et dans le but de mieux comprendre les processus physiques et chimiques gouvernant la dynamique du dépôt de la couche mince nanocomposite, le dépôt des nanoparticules est ici étudié indépendamment de celui de la matrice. Concrètement, il s'agit d'injecter la solution colloïdale synthétisée en laboratoire et présentée dans le chapitre 2 en absence de plasma, et d'analyser le revêtement résultant obtenu sur un substrat de silicium situé à l'intérieur de la cellule de la DBD.

Ce chapitre se compose de deux articles scientifiques. La contribution de l'auteur à ces articles ainsi qu'aux deux autres présentés aux chapitres 4 et 5 est précisée à l'annexe 1.

III-2 Article 1 : NEBULISATION D'UNE SUSPENSION COLLOÏDALE POUR LA SYNTHESE D'HETEROSTRUCTURE SIO_2-TIO_2

Dans cette partie, une suspension de nanoparticules de TiO_2 dispersées dans l'eau est injectée dans la DBD en absence de plasma. L'analyse des distributions en taille des nanoparticules collectées sur un substrat de silicium permet d'étudier les phénomènes d'agglomération pouvant exister dans le procédé. Cette technique est ensuite combinée avec des étapes de dépôt de couches homogènes d'oxyde de silicium par PECVD avec HMDSO en alternant les phases d'injection de nanoparticules avec le plasma éteint et de dépôt avec le plasma allumé. L'objectif est de synthétiser des hétérostructures nanocomposites SiO_2 – TiO_2.

Ces résultats ont fait l'objet d'un article : «**Nebulization of Nanocolloidal Suspensions for the Growth of Nanocomposite Coatings in Dielectric Barrier Discharges**» par Jacopo Profili, Olivier Levasseur, Jean-Bernard Blaisot, Anja Koronai, Luc Stafford, Nicolas Gherardi publié dans Plasma Processes and Polymers, (2016) DOI: 10.1002/ppap.201500223. Cette publication contient également une section importante de résultats complémentaires auxquels elle fait référence, publiée sur le site web de la revue (supporting information), et reproduite en intégralité dans ce manuscrit juste après la conclusion de l'article.

Nebulization of Nanocolloidal Suspensions for the Growth of Nanocomposite Coatings in Dielectric Barrier Discharges

Jacopo Profili, Olivier Levasseur, Jean-Bernard Blaisot, Anja Koronai, Luc Stafford, Nicolas Gherardi *

J. Profili, A. Koronai, N. Gherardi

LAPLACE, Université de Toulouse, CNRS, INPT, UPS, France

E-mail: nicolas.gherardi@laplace.univ-tlse.fr

J. Profili, O. Levasseur, L. Stafford

Département de Physique, Université de Montréal, Montréal (Québec) H3C 3J7, Canada

J. B. Blaisot

CORIA-UMR 6614, Normandie Université, CNRS, INSA et Université de Rouen, St Etienne du Rouvray, France

The nebulization of colloidal suspensions is analyzed by dynamic light scattering, scanning and transmission electron microscopies. While primary agglomeration can be important for many nanoparticle-solvent couples, our results indicate that for TiO_2 nanoparticles dispersed in water, secondary agglomeration also occurs during nebulization. When nebulization is realized immediately after sustaining a plane-to-plane dielectric barrier discharge at atmospheric pressure, the collection efficiency of TiO_2 nanoparticles increases due to the presence of a remanent electric field between the two electrodes. Finally, these findings are used to deposit SiO_2-TiO_2 nanocomposite thin films by alternating the deposition of dense silica-like layers in a Townsend discharge and the collection of TiO_2 nanoparticles through nebulization of the nanocolloidal suspension

AI-1 INTRODUCTION

Over the past decades, the synthesis of nanocomposite (NC) thin films have received great attention due to their unique combinations of optical, optoelectronic, magnetic, electrical, biological and mechanical properties.[44], [60], [74], [184], [185] Among synthesis technologies, low-pressure plasmas have been widely studied to synthesize NC thin films, either through plasma-enhanced chemical vapor deposition (PE-CVD), physical vapor deposition (PVD) or a combination of these two processes.[181] In PE-CVD, the nucleation and growth of nanoparticles (NPs) occurs inside the gas phase and their transport towards the substrate is driven by electrostatic, gravity, drag (ions and neutrals), and thermophoretic forces.[72] Such process has been used, for example, for the deposition of NC thin films made of crystalline Si NPs embedded in an amorphous Si matrix.[74] The number density and chemical composition of the nanoinclusions can be tuned by varying the relative concentration of the growth precursor and the plasma parameters. Injection of organometallic compounds or various precursors simultaneously in the plasma can also lead to chemically and structurally more complex nanostructures and thus to a wider range of macroscopic properties of plasma-deposited NC layers.[186]–[188] On the other hand, in PVD, plasma sputtering of two or several solid targets is used instead of the gaseous reactive precursors.[60] Thus, the physical processes occurring at the plasma-target and plasma-substrate interfaces are the main parameters influencing the formation dynamics of the NC thin films. The approach most commonly used in literature for the growth of NC coatings relies on the combination of gas-phase polymerization (CVD and PE-CVD) and plasma sputtering (PVD).[65], [189], [190] One of the advantages of such hybrid deposition methods is their ability to produce homogeneous matrix with the inclusions of NPs of different nature (e.g. metallic NPs embedded into an organic matrix). Through judicious changes of the process conditions, the filling factor as well as the NPs size and dispersion can also easily be controlled.[68], [191]

Recently, atmospheric-pressure plasmas have been considered for the deposition of NC thin films due to their low-cost and eco-friendly industrial developments. Among such plasma sources, dielectric barrier discharges (DBD) combined with the nebulization of nanocolloidal suspensions show promises to obtain NC coatings with tailored chemical, structural, and morphological properties.[82]–[84], [179]–[183] However, in most cases, the plasma-deposited thin films are characterized by micrometer scale aggregates in the matrix, which is in sharp contrast with the nanometer size of the particles in the colloidal suspension.

The main objective of this work is to gain insights into the plasma synthesis of NC thin films under atmospheric-pressure conditions. To do so, the deposition of the nanoparticles is studied independently of the one of the matrix, with the aim of understanding the various parameters driving the plasma-produced NC layer. First, we study the nebulization process alone (no plasma) of a colloidal suspension with anatase titanium dioxide NPs, and the resulting coating produced on a silicon substrate located inside a DBD set-up under a constant gas flow. After that, we propose to combine this process with PE-CVD of silica-like coatings to examine the possibility of producing functional, nanostructured thin films with the nebulized TiO_2-based nanocolloidal suspension. Although the aim of this work is to demonstrate the proof of concept and not to deposit a thin film with specific properties, one can mention here that the association of anatase TiO_2 and SiO_2 could be used for example to deposit self cleaning super hydrophilic layers. [192], [193]

AI-2 EXPERIMENTAL SECTION

AI-2-1 Synthesis Methods

The colloidal suspension is made by mixing nanoparticles of titanium dioxide (TiO_2 NPs) in water. The synthesis of TiO_2 NPs has been previously described.[194] Briefly, a stock solution with Ti^{4+} ion concentration of 1 M is prepared by dilution of $TiCl_4$ in HCl (3 M) solution. After that, 50 mL of the stock solution is introduced in 200 mL of distilled water at room temperature. No precipitation occurs. The pH value of the mixture is fixed at 6 by the addition of NaOH. The final volume of the mixture is adjusted with distilled water in order to obtain a Ti^{4+} ion concentration of 0.15 M. This is followed by a hydrothermal treatment at 473 K during 2 hours, which induces a densification and an anatase crystallization.[194] In this paper, aqueous solutions are loaded with 3% in weight of TiO_2 NPs, and the measured pH is around 2.

The nebulization of the colloidal suspension is carried out using a pneumatic injector (LEGATO 110 Fischer) coupled to a nebulizer (Burgener Mira Mist CE). This allows creating an aerosol with very low liquid flows (down to 2 $pL.min^{-1}$). In this work, the liquid flow is maintained at 13.9 $\mu L.min^{-1}$. The obtained aerosol is then evaporated (1 meter long heated line at 70°C) before reaching the discharge chamber, in order to avoid the presence of liquid droplets during the deposition process.

The PE-CVD process used for deposition of silica-like coatings has been described previously.[195] The schematic of the device is depicted in **Figure 3.1.a**. It consists of a DBD

cell contained in a sealed stainless steel vacuum chamber at atmospheric pressure (1 bar). Hexamethyldisiloxane (HMDSO) is used as the growth precursor, and is injected together with nitrous oxide (N_2O) as the oxidant gas (Alphagaz1, Air Liquide) and nitrogen (N_2) as the main gas (Alphagaz1, Air Liquide). In order to ensure adequate renewal of the atmosphere, the total gas flow (a few standard liters per minute (slm)) is injected from one side of the discharge (longitudinal gas injection), keeping a constant pressure through a gentle pumping of the vessel. The DBD is ignited between two parallel electrodes (3 cm × 3 cm) made of metallized paint (Pt-Ag alloy) deposited on alumina plates (635 µm thick). A silicon wafer (intrinsic, <110>, 2 inches, 350µm thick, from Neyco) is added on the lower electrode (**Figure 3.1.a**). The gas gap between the silicon surface and the upper electrode is set to 1 mm by the use of two longitudinal glass spacers placed along the edges of the electrodes. These spacers confine the gas stream at the center of the substrate such that the maximal accessible area is 15 cm^2.

When used, the plasma is sustained by applying an AC voltage at a frequency of 2 kHz and a peak-to-peak voltage amplitude of 12.5 kV_{pp}. This whole set of conditions leads to the ignition of an Atmospheric Pressure Townsend Discharge.[9] **Figure 3.1.b**, shows a typical electrical signature of this discharge.

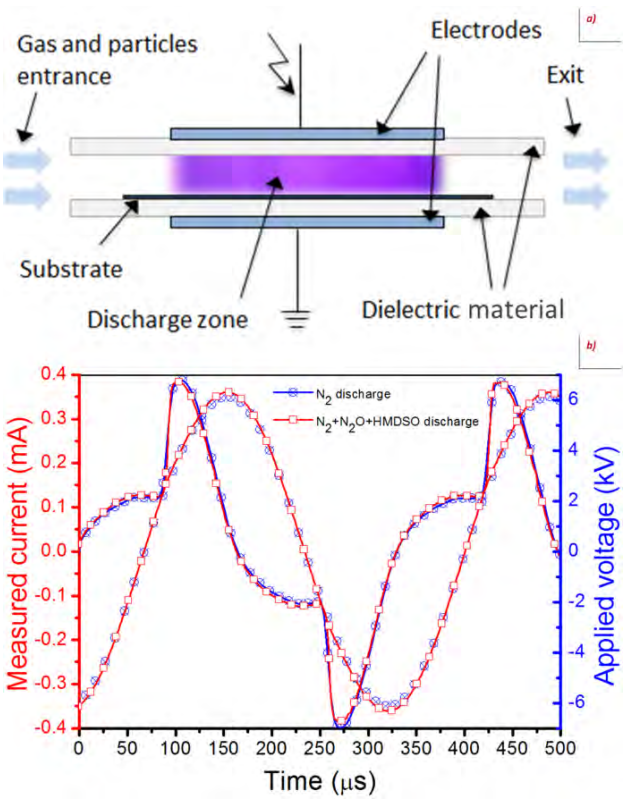

Figure 3.1. (a) Schematics of the dielectric barrier discharge reactor used for the growth of nanocomposite thin films. (b) Current-voltage characteristics highlighting the homogeneous regime (Atmospheric Pressure Townsend Discharge) f = 2 kHz, V_a = 12.5 kV_{pp} by using different gases (circles for N_2 and squares for N_2+N_2O+HMDSO).

The presence of a single peak current per each half-period of the voltage confirms its homogeneity. As reported in the literature,[9] the addition of 10 ppm of HMDSO and 240 ppm of N_2O does not change the discharge, and only weakly influences its electrical signature.

AI-2-2 Characterization Methods

The TiO_2 nanoparticles dispersed in water are characterized before nebulization in the DBD set-up by Transmission Electron Microscopy (TEM). The analyses were performed after drop-casting of a 10 µL drop of the suspension onto carbon-coated 400 mesh copper grids, and analyzed after solvent evaporation at room temperature (without sample metallization). For the lowest magnification analyses (up to X50000) a JEM-1400 apparatus with a tungsten filament, using an accelerating voltage of 120 kV is used. For higher magnification (typically X50000 and above), a JEM-2100F is used, working at 200 kV with a field emission gun. The different observations are made using Digital Micrograph software.

The size of the particles and/or aggregates in the suspension is studied by Dynamic Light Scattering (DLS) in a Malvern Zetasizer Nano-ZS. All analyses are carried out at 27°C using He-Ne laser (λ =633 nm). The aqueous suspension diluted at 0.1% in weight of TiO_2 NPs is introduced into the analysis cell. The correlation function is analyzed to obtain the distribution of scattering coefficients of the solutes, and then the equivalent hydrodynamic diameter distribution is determined using the Stokes-Einstein equation.[196] Mean values are obtained by a comparison of six different runs. In the conditions investigated, the Zeta potential is close to 40 mV, which confirms the well-known stability of the suspension.

The droplet population produced by the nebulizer is characterized through Phase Doppler Anemometry (PDA) measurements. The PDA measuring technique is based on the analysis of the light scattered by a droplet passing through a fringe pattern produced by interference of two coherent laser beams. The phase delay, between the signals received by two detectors, increases linearly with the drop diameter for a given range of sizes. Details on the technique can be found in [197]. The PDA setup used in this work is provided by Dantec Dynamics® and consists of an emitting part, a receiving part, and a signal processor. The emitting part includes a system of two 1-W diode lasers, model Genesis MX 488-1000 SLM and Genesis MX 532-1000 SLM. The laser wavelengths are 488 and 532 nm. A 2D 85-mm fiber optic transducer (Dantec Dynamics®

60X83) is used to create the measurement volume. The laser coupling is realized by Dantec FiberFlow optical system. Details of the used parameters can be found in the supporting information (see **Table 3.S1**). The PDA arrangement used here allows drop detection for diameters ranging from 0.1 to 75 μm. It is worth reminding that for drops smaller than 1μm, the diameter is no longer linearly related to the phase shift of the Doppler signal such that measurements become indicative only. The measurements are conducted using pure water (no NPs), in the center of the spray, for a distance from the atomizer nozzle varying from 2.5 to 10mm. At each location, 20000 samples are acquired. Finally, all measurements are performed keeping a liquid flow rate and an air pressure respectively fixed at 13.9 $\mu L.min^{-1}$ and 5.6 bar.

After the nebulization process, the NPs are collected on a silicon wafer placed in the DBD set-up and their sizes are deduced from Scanning Electron Microscopy (SEM). These analyses are realized with a JSM 6700F working with a field emission gun. An accelerating voltage of 5 kV is used for the secondary electron (SE) detector. When the backscattered electron (BSE) is used, the analyses are performed at 15 kV to reduce the influence of the surface morphology.

Typical SEM images are presented in **Figure 3.S1.a** in the supporting information, for X5000 and X30000 magnifications. In order to determine the size distribution of the objects deposited upon nebulization of the colloidal suspension with TiO_2 nanoparticles, all images are analyzed using ImageJ software. For all statistical studies discussed in this work, a total of 5 images at X5000 magnification is used, yielding to a total analyzed area of approximately 2000 μm^2. The X5000 magnification is used instead of the X30000 to ensure a reasonable number of particles per SEM image. The detailed procedure used for the numerical treatment of SEM images is reported in supporting information. As an example, **Figure 3.S2** shows a histogram of the equivalent circle diameter (ECD) of TiO_2 NPs and agglomerates over the total area probed by SEM, in the case of the nebulization of the suspension and the collection of nanoparticles by gravity only. The maximal error on the measurements of the particle diameters from this SEM-based technique is estimated to be around 15 nm. Finally, the chemical composition of the plasma-deposited coatings is investigated using FT-IR analysis realized in transmission mode on a Bruker Vertex 70 spectrometer. All spectra are acquired by averaging 20 scans with a spectral resolution of about 4 cm^{-1}.

AI-3 RESULTS AND DISCUSSION

AI-3-1 Analysis of the Nanocolloidal suspension

The hydrodynamic diameter of TiO_2 NPs and agglomerates in the colloidal suspension, before nebulization, is obtained by DLS and TEM analyses. The full study is presented in the supporting information for sake of conciseness of the present article. Briefly, in the experimental conditions examined in this study, the most frequent size of TiO_2 NPs is 38 nm in diameter. However, primary agglomerates with diameters around 100 nm are present in significant amount in the liquid, suggesting polydispersity in the nanocolloidal suspension. The summary of the size distribution deduced from this analysis can be found in the **Table 3.1**.

Table 3.1. Sum of results obtained from the analysis of the distributions in the suspension (DLS), for the gravity collection (Gravity), and for the electrostatic collection following a discharge in $N_2/N_2O/HMDSO$ (E field+SiO_2). P10 and P90 are respectively the 10th and the 90th percentiles. ρ is the density of TiO_2 anatase = 4 g.cm^{-3}.

Condition	**Mode [nm]**	**Mean diameter [nm]**	**Range [nm]**	**P10**	**P90**	**Area occupied [%]**	**N cm^{-2} [x 10^8]**	**Mass deposited [µg cm^{-2}]**
Formula		$\bar{d} = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} d_i$	$R = d_{max} - d_{min}$			$\frac{100}{A_{total}} * \sum_{i=1}^{n} \frac{\pi}{4} d_i^2$		$\frac{1}{A_{total}} * \sum_{i=1}^{n} \frac{\rho}{6} \pi d_i^3$
DLS	38	41	500	23	72	-	-	-
Gravity	60	114	788	48	210	3.8	2.5	0.6
E field+SiO_2	40	123	1500	41	259	32.5	15.2	6.8

AI-3-2 Size Distribution of the Particles Collected by Gravity (no plasma)

The nebulization process is studied alone (no discharge) by injecting the nanocolloidal suspension together with nitrogen (respectively 13.9 µL.min-1 and 3 slpm) for 2 minutes. The collection of particles is done on a silicon wafer placed on the bottom electrode inside the DBD arrangement. In absence of the plasma, deposition on the silicon substrate can only arise by gravity and/or Brownian diffusion. Therefore, such method allows direct analysis of the nebulization process, without being perturbed by phenomena that could occur in the plasma phase. All measurements presented below are made at the entrance of the discharge area.

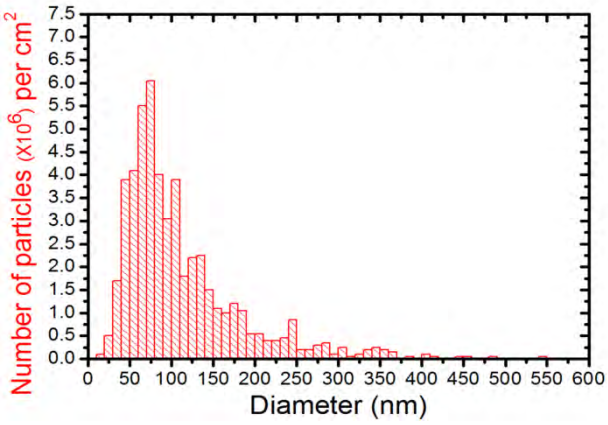

Figure 3.1. Nanoparticle size distribution deduced from image processing of the coatings obtained after nebulization of the nanocolloidal suspension (13.9 µL.min^{-1} in 3 slpm of N_2 for 2 minutes) and collection through gravity only.

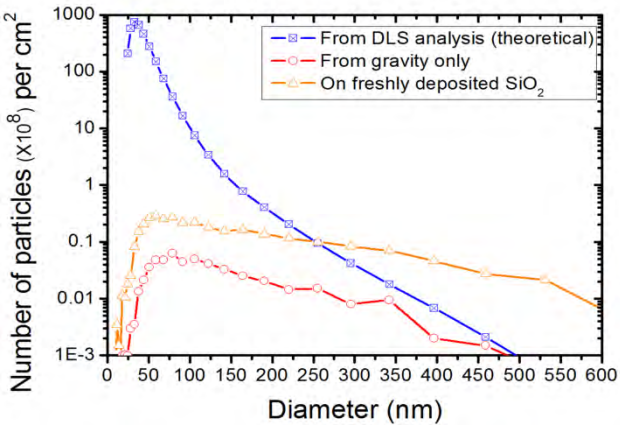

Figure 3.2. Size distribution of particle per cm^2 collected on the substrate by gravity only and on freshly deposited SiO_2–like layer. For comparison, the theoretical distribution of collected particles expected from the initial size distribution measured by DLS assuming no further agglomeration and a 100% collection yield (no loss during transport) is also added.

Figure 3.1 shows the size distribution deduced from image processing on SEM images of the surface (shown in supporting information, **Figure 3.S3**). The summary of the distribution analysis is presented in **Table 3.1**. Particle diameters range mostly from 20 to 400 nm, with 80% of the particles between 48 and 210 nm. The mean diameter is 114 nm and the most recurrent diameter is around 60 nm. The comparison of these values with the size distribution deduced from DLS analysis (see also **Figure 3.S2.a**) clearly shows a shift towards bigger sizes. From the measurements presented in **Figure 3.1**, we can evaluate the quantity of TiO_2 NPs collected onto the silicon wafer. By integrating the distribution over all diameters, knowing the surface of analysis (2000 µm^2), the diameter of the particles, and the mass density of TiO_2 (4 g.cm^{-3}), the total weight of collected NPs is 0.6 µg.cm^{-2}. Considering that the deposition is obtained from a total injection of 27.8 µL of the nanocolloidal suspension concentrated at 30 g.L^{-1}, the total amount of TiO_2 injected in the DBD cell is ~830 µg. Assuming, as a crude approximation, a full and homogeneous distribution of this deposit over the whole zone (area=15 cm^2), this leads to a concentration of ~55 µg.cm^{-2}. This assumption is supported by the visual aspect of the coating obtained by gravity (see **Figure 3.S4.a** in the supporting information). This low yield (~1% in weight) indicates that a loss of particles occurs during nebulization and transport on the NPs in the DBD cell.

To go deeper in the analysis of this phenomenon, one can compare the absolute numbers of TiO_2 NPs injected and collected in the discharge zone as a function of their size. To do so, the experimental data coming from **Figure 2** are compared to the theoretical distribution of collected particles expected from the initial size distribution measured by DLS assuming no further agglomeration and a 100% collection yield (no loss during transport). The results are presented on the **Figure 3** (only the curves with squares and circles at this point). As it can be clearly seen, these are mainly the smallest particles which are not collected on the substrate (and thus become lost for the process) either due to their deposition in the gas tube before they reach the discharge zone, or more probably because they pass through the discharge zone without being deposited. Indeed, in the experimental conditions used here, the drag force by neutral species dominates the gravitational force due to the high gas flow.[198]

Despite this low yield, the nebulization process allows significant deposition of TiO_2 NPs onto the silicon wafer placed on the bottom electrode and most of the particles are smaller than 200 nm. Thus, in order to obtain a NC coating, one can use a sequential process alternating the deposition of a dense thin film by PE-CVD and the collection of NPs using the nebulization of stable nanocolloidal suspensions. This approach is detailed in the following section: a SiO_2-like coating is first deposited in a Townsend DBD, TiO_2 NPs are then collected on the freshly-deposited coating through in-situ nebulization of the nanocolloidal suspension, and finally, the NPs are encapsulated using another SiO_2-like layer.

AI-3-3 Deposition of Nanoparticles on Freshly-deposited SiO2-like Layers

The dense inorganic coating is deposited using a Townsend N_2 dielectric barrier discharge fed with 10 ppm of HMDSO and 240 ppm of N_2O. At a frequency of 2 kHz and a peak-to-peak voltage amplitude of 12.5 kV_{pp}, the dissipated power deduced from the current-voltage characteristics is 0.3 W/cm^2. In these conditions, the obtained coating is a dense silica-like layer.[195], [199] For a total deposition time of 20 minutes, the thickness of the film determined by stylus profilometry is approximately 250 nm**.** Just after the deposition of the silica-like layer onto the silicon wafer, the discharge is stopped and the nebulization of the nanocolloidal suspension is performed in-situ, leading to the deposition of TiO_2 NPs on the freshly-deposited coating.

The curve with triangles in **Figure 3** shows the size distribution of the particles collected in these conditions (see **Figure 3.S5.a** in supporting information for the associated histogram). Distribution details are also summarized in **Table 3.1**: considering the experimental error, one can see that the sizes are similar to those obtained in the first case. However, one can see a strong increase in the collection efficiency. Indeed, the total number of particles collected is more than 6 times larger than previously, going from 2.5×10^8 to 15.2×10^8 particles per cm^2. The rise in the weight of deposited NPs is even more pronounced, going from 0.6 to 6.8 $\mu g.cm^{-2}$. This increase appears on the whole discharge area, even if a slight decrease of the NPs concentration from the entrance to the exit is visually observed (see **Figure 3.S4.b** in the supporting information).

This increase can most likely be ascribed to the presence of a remanent electric field between the DBD electrodes during the injection of the nanocolloidal suspension. Indeed, it is known that in a DBD, residual charges are deposited on the dielectrics during the discharge, responsible for the lowering of the breakdown voltage for the following discharge.[85] Brandenburg *et al.*[200] have shown that in an Atmospheric Pressure Townsend Discharge operated in nominally pure N_2, these residual charges could last up to 13 hours after the discharge extinction. Considering that in the present work the nanocolloidal suspension is nebulized only a few minutes after the discharge extinction, one can reasonably assume that these residual charges are still present when collecting the TiO_2 NPs. The charge deposition on this dielectric surface is a complex mechanism involving several physical phenomena[201] and the exact determination of the amplitude of the induced field is not the aim of the present paper, however, in similar conditions it has been shown that it can reach a few tens of $kV.cm^{-1}$.[200], [202] It can be specified here that additional measurements have been done to prove that this increase in the collection efficiency is mainly due to this remanent electric field, and not to the presence of a deposit layer (see supporting information for more details). At this point it is important to highlight that depending on the electrical surface properties, the local charge deposited and its decay rate can be different.[201] This can slightly influence the collection dynamics of the NPs.

The significant role played by the remanent electric field suggests that the nebulized TiO_2 NPs and agglomerates are charged before arriving in the deposition area. This may be due to the fact that NPs become charged in the liquid because of the presence of free ions.[142] Moreover, in this work, it is worth mentioning that particles were collected on both electrodes (this is obviously not the case when particles are deposited by gravity only), indicating that particles are initially positively and negatively charged. Similarly, others works[203] have shown that during nebulization, complex mechanisms can lead to the formation of droplets randomly charged. For this, the droplets can be considered as a spherical electrical capacitor affected by the presence of positive

and negative charge carriers in the liquid. Therefore, these charges in the liquid droplets can be transferred on the agglomerates during the evaporation and transport processes.[204]

Figure 3.2 also clearly shows that in the case of the electrostatic collection following a discharge in N_2/HMDSO/N_2O (curve with triangles), for diameters larger than 250 nm, the number of agglomerates collected on the substrate exceeds the one present in the volume of the colloidal suspension injected during the deposition process (curve with squares). This shows that agglomeration phenomenon occurs during nebulization (called thereafter secondary agglomeration to differentiate from the primary agglomeration occurring into the suspension), and that this secondary agglomeration plays a very important role on the final distribution of NPs size in the DBD reactor. This is confirmed by the SEM image presented in **Figure 3.3** showing spherical agglomerates on the surface. For the example shown, the diameter of the agglomerates is around 320 nm and the structure appears as a collection of smaller objects of 14 nm in diameter. It is worth highlighting that the size of the small objects displayed in TEM images is similar to the elementary NPs measured in the nanocolloidal suspension by SEM and DLS (Figure 3.S2). The nebulization process being followed by an evaporation phase, this secondary agglomeration most likely corresponds to the so-called evaporation driven self-assembly commonly observed upon spray drying.[205], [206] A schematic of such process is illustrated in **Figure 3.3**. During the formation of a droplet, the NPs present inside the droplet are subject to Brownian motion and can interact with each other. When liquid evaporates, the particles bound and becomes closer, yielding to an increase in their effective volume fraction. Towards the end, the immersion capillary forces become important and drive the aggregation dynamics. During this phenomenon, several parameters like temperature gradients in the droplets and particle-particle interactions influence the final size and shape of the aggregates.[205]–[207].

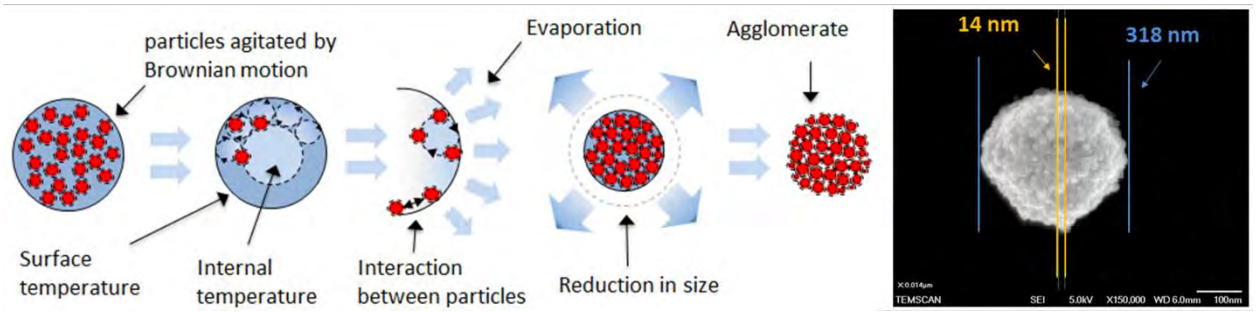

Figure 3.3. (left) Schematic of the nebulization process explaining agglomeration, (right) SEM images of aggregate collected after nebulization of the nanocolloidal suspension.

Moreover, in such cases, the size of the secondary aggregates is strongly linked to the size of the droplets produced by the nebulizer, and to the number density of particles inside each droplet. To examine these aspects, the size of the droplets of the aerosol produced through nebulization of pure water has been analyzed through PDA measurements. From this, and assuming that all the particles present inside the droplets stick together upon nebulization, one can estimate a theoretical size of the spherical agglomerates produced during the evaporation (see supporting information for more details). This estimation here leads to agglomerate diameters smaller than 3 μm in diameter, with a most recurrent diameter and a mean one respectively equal to 0.39 μm and 0.65 μm. Although slightly higher, these values are in the same order of magnitude than those of particles collected experimentally onto the substrate (**Table 3.1**), confirming the agglomeration phenomenon during droplet evaporation.

AI-3-4 Embedding TiO_2 Nanoparticles Inside Silica-like Coatings

In this section, NC thin films are deposited by alternating the deposition of silica-like layer and the collection of TiO_2 NPs as previously described. Similar nanocomposite structures have already been proposed in the literature,[37], [208]–[210] the nanoparticles being in most cases deposited directly over the substrate by a drop or a spray-casting of a liquid suspension. In this paper, the deposition of NPs is obtained through electrostatic effect created from the discharge at the origin of the silica layer deposition. In order to obtain a nanocomposite structure the deposition processes of the NPs and the silica layer are repeated two times and the top layer of particles is covered by a third silica-like thin film.

The FTIR spectrum of the composite coating is presented in **Figure 3.4**. It is characterized by the typical absorption feature of amorphous plasma-silica coating at atmospheric pressure.[211] Indeed, the spectrum is dominated by a large band corresponding to the asymmetric stretching modes of Si-O-Si.

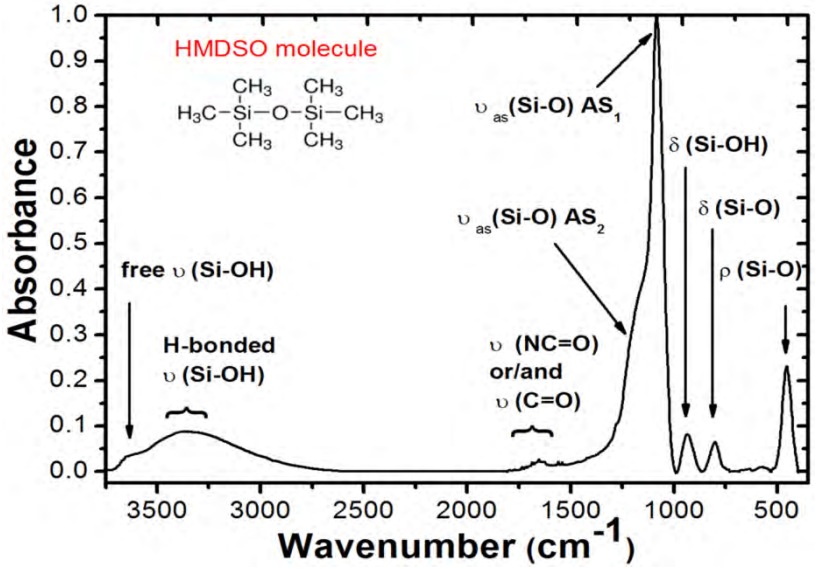

Figure 3.4. FTIR analysis of the nanocomposite coating obtained at the entrance of the discharge.

The maximum is observed at 1073 cm^{-1} (AS_1) with a shoulder at near 1200 cm^{-1} (AS_2). The broad band observed between 3000 cm^{-1} and 3800 cm^{-1} is linked to the OH stretching mode. The vibrations of the absorbed water (H_2O) are found in the 3425-3225 cm^{-1} range. However, the weak signal of the H_2-O bending mode at 1625 cm^{-1} and the strong presence of the bending vibrations of Si-OH at 930 cm^{-1} indicate that the amount of absorbed water on the coating is small. Therefore, the wide band in the 3650-3520 cm^{-1} range is assigned to the Si-OH groups in the matrix or located on the surface, having interactions with their chemical environment.[212]

The amount of organic moieties in the film is minor because of the absence of the C-H vibrations normally detected in the 2850-2930 range and the Si-CH_3 symmetric vibration at 1260 cm^{-1}. However, a minor amount of C=N and/or C=O is detected around 1650 cm^{-1}. As for the TiO_2, the anatase structure has three theoretical active infrared modes: the A_{2u} mode at 367 (TO) cm^{-1}, and the E_u mode at 262 cm^{-1} (TO) and 435 cm^{-1} (LO).[213] As reported for similar works in the literature,[179] the incorporation of TiO_2 NPs in the SiO_x matrix does not change significantly the chemical spectrum. Indeed the asymmetric vibration of Ti-O-Ti (495-436 cm^{-1}) is often overlapped with the strong rocking mode of Si-O observed between 438 and 450 cm^{-1}. In some works the symmetric Ti-O mode can be detected between 653 and 550 cm^{-1}. However, in our case no significant bond is observed at this energy in agreement with the small amount of incorporated NPs. Theoretically, the interaction between the TiO_2 phase and the silica matrix can also be characterized from the presence of Ti-O-Si asymmetric stretching at 910-960 cm^{-1}. However, this remains difficult to analyze due to the existence of Si-OH bending mode (930 cm^{-1}) in this spectral region.

Figure 3.5 shows the morphology of the NC coating analyzed by SEM. The backscattered image (**Figure 3.5.a**), coupled with Raman spectroscopy analysis (not shown here) confirms that the aggregates represent TiO_2 NPs. Clearly, the observed spherical structures have different sizes, due to the polydispersity of the NPs collected, as described previously. **Figure 3.5.b** and **Figure 3.5.c** confirm that the particles are included between dense layers of SiO_2, and show that only few agglomerates are deposited on the surface. No cracking of the SiO_2 layers are visible, showing that the insertion of the NPs does not strongly affect the growth of the layer.

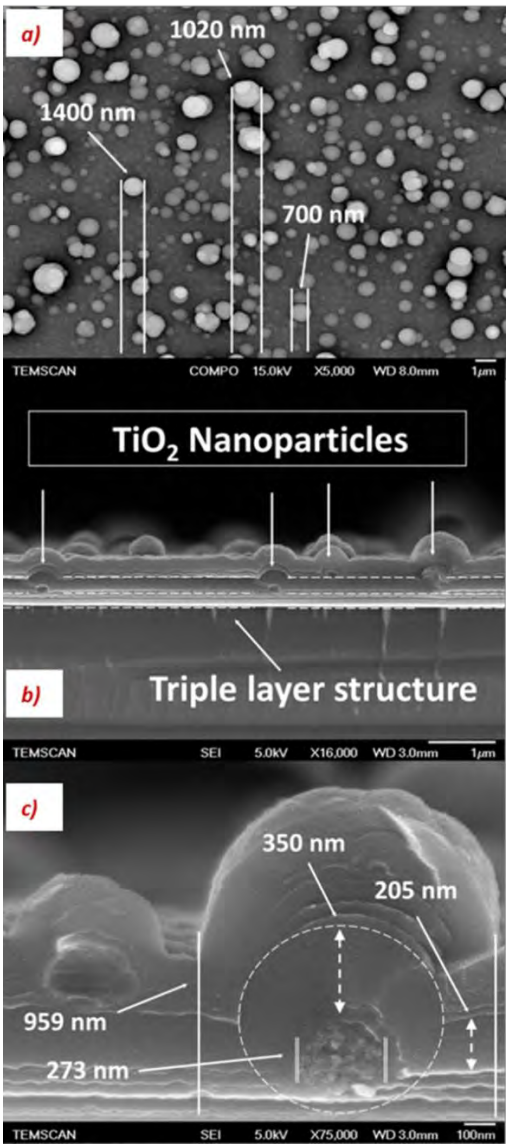

Figure 3.5. SEM images of the coating showing heterostructures of TiO_2 nanoparticles embedded between thin silica layers. (a) backscattered image of the top surface, (b) and (c) secondary electron images of a cross-section of the coating.

However, these SEM images also show that the sizes of the aggregates measured on the top surface (**Figure 3.5.a**) are much larger than the sizes of the particles collected. As an example, **Figure 3.5.c** reveals that a collected particle of 273 nm can lead to a surface structure of more than

950 nm in diameter on the topmost surface. For this reason, particles with a diameter smaller than 100 nm are hardly visible by surface SEM images. However, foregoing experiments have confirmed their presence in the matrix. **Figure 3.5.c** further shows that the deeper the particle is collected, the larger is the size of the structure observed on the topmost surface. Indeed, coating planarization tends to be a specific feature of low-pressure plasmas relying on the bombardment of the substrate by high-energy ions accelerated across non-collisional plasma sheaths. It can also be seen in **Figure 3.5.c** that the thickness of the layer deposited on the top of the particle (350 nm) is larger than the one on the side (205 nm). This non-conformity is often observed using atmospheric-pressure PE-CVD processes, and has been already studied in the case of SiO_2 coating deposited by Atmospheric Pressure Townsend Discharge.[214]. It has been attributed to the very low diffusion of radicals in the gas-phase at atmospheric pressure.

AI-4 CONCLUSION

In summary, the objective of this work was to highlight important parameters driving the nebulization of nanocolloidal suspension in order to produce multifunctional, nanocomposite coatings using dielectric barrier discharges at atmospheric pressure. While primary agglomeration can be rather severe depending on the nature of the nanoparticles and the solvent used, our results have shown that for TiO_2 nanoparticles dispersed in water, secondary agglomeration can also occur during nebulization and following evaporation of the droplets. Hence, a fine control of the nebulization dynamics is crucial to ensure adequate control of the nanoparticles size distribution in the coating. When nebulization of the nanocolloidal suspensions is performed immediately after sustaining a plane-to-plane dielectric barrier discharge, a significant rise in the number density and mass density of TiO_2 nanoparticles collected onto the substrate was observed. TiO_2 dispersed in water becoming charged upon nebulization, this result was ascribed to the presence of a remanent electric field between the two electrodes which, in addition to gravity, contributes to increase the collection efficiency. Finally, these findings were used to deposit SiO_2-TiO_2 nanocomposite thin films by alternating the deposition of dense SiO_2 layers by Atmospheric Pressure Townsend Discharge using HMDSO as the growth precursor in N_2/N_2O gas mixtures and the collection of TiO_2 nanoparticles through the nebulization of the colloidal suspension on a freshly deposited silica-like thin film. This process is efficient and relatively fast to produce nanocomposite thin films at atmospheric pressure with a dense inorganic matrix. Indeed, in the present conditions, the deposition rate of TiO_2 nanoparticles can be as high as 3.4 $\mu g.cm^{-2}.min^{-1}$, keeping sizes of the aggregates in the 100 nm range.

ACKNOWLEDGMENTS:

This work was funded by the french Agence Nationale de la Recherche (ANR) and the canadian Conseil de Recherche en Science Naturelles et Génie (CRSNG) under the framework of the DBDBD project. The authors gratefully acknowledge Dr Jean-Daniel Marty, (Laboratoire IM-RCP, University Paul Sabatier, France) for DLS analysis and Professor Corinne Chanéac, (Laboratoire Chimie de la Matière Condensée de Paris, University Pierre et Marie Curie, France) for the many valuable discussions and the scientific contribution concerning the synthesis of the nanoparticles. J. Profili acknowledges the Université de Toulouse III and the Université de Montréal for the Exchange Scholarship. The scientific contribution from Plasmionique and FPInnovations is also acknowledged.

AI-5 SUPPORTING INFORMATION

Table 3.S1: Summary of PDA parameters used in these experiments

Laser Wavelengths	488 & 532 nm	**Receiver type**	112 mm Dual PDA
Laser power	1W	**Scattering angle**	30°
Focal length, transmitter	121.4 mm	**Focal length, receiver**	310 mm
Beam diameter	4 mm	**Scattering mode**	Refraction
Beam separation	40 mm	**Aperture mask**	Type C
Beam half-angle	9.355°	**Spatial filter**	25 μm
Fringe spacing	≈1.5 μm	**Processing unit**	BSA P80 processor (180 MHz Bandwidth)
Probe volume dX	≈35 μm		
Probe volume dY	≈35 μm		
Probe volume dZ	≈220 μm		

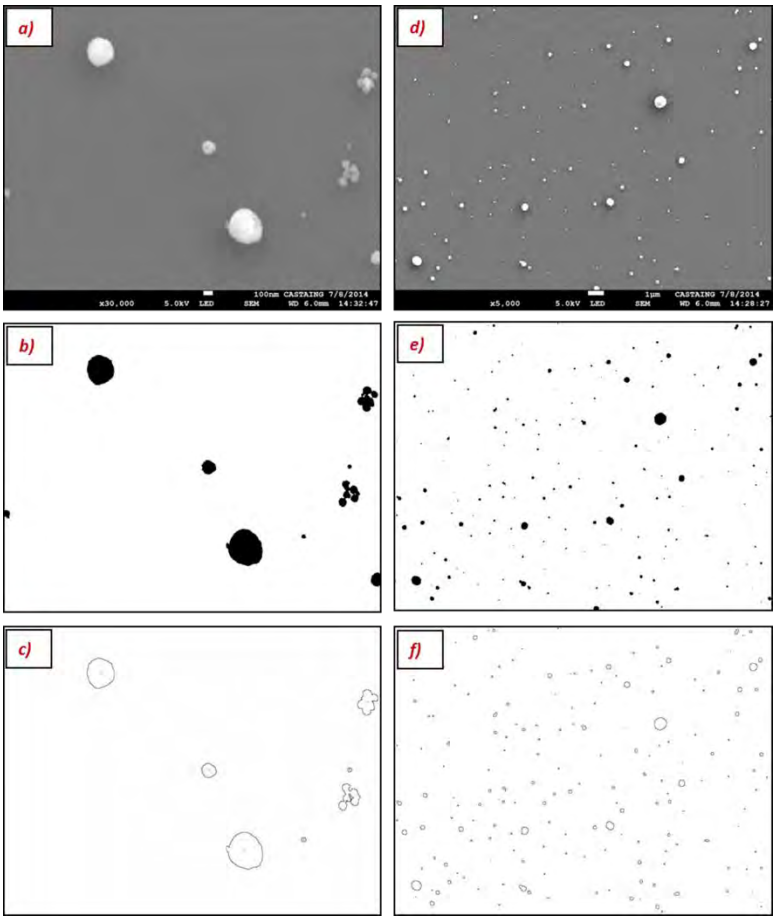

Figure 3.S1:(a-d) SEM images with nanoparticles (b-e) same images after threshold processing and (c-f) after edge detection using with imageJ software.

Typical SEM images are presented in **Figure 3.S1.a** and **S1.d**. The X5000 magnification (**Figure 3.S1.d**) is used instead of the X30000 to ensure a reasonable number of particles per SEM image. Each individual SEM image is then converted into an 8 bits image. The threshold is adjusted to create a binary image allowing to differentiate the area occupied by the TiO_2 NPs from the empty zone, and to eliminate the noise from the background pixels. The edge detection is performed with an algorithm, yielding to the images displayed in **Figure 3.S1.b** and **S1.e**. Finally, the analysis of the area distribution of the particles is performed including the holes created through image processing and analysis and excluding the particles on the edges of the image. This leads to the images presented in **Figure 3.S1.c** and **S1.f.** Based on such data, histograms of the equivalent circle diameter (ECD) of TiO_2 NPs and agglomerates over the total area probed by SEM can be created.

AI-5-1 Analysis of the Nanocolloidal suspension

The hydrodynamic diameter of TiO_2 NPs and agglomerates present in the colloidal suspension before nebulization is obtained by DLS. **Figure 3.S2.a** shows two distributions as a function of the size of the dispersed objects in the liquid: the intensity-averaged distribution (curve with circles in **Figure 3.S2.a**) and the number-averaged distribution (curve with triangles in **Figure 3.S2.a**). The first one, in agreement with the Mie theory, is linked to the size of the population having the most important scattering probability. Based on ref.[196], assuming spherical NPs, these data can be converted to obtain the second distribution. In the experimental conditions examined in this study, the most frequent size of TiO_2 NPs is 38 nm in diameter. However, the maximum of the intensity-averaged distribution (~100 nm) indicates that larger hydrodynamic sizes are detected. This means that, due to surface interactions between NPs, primary agglomerates with diameters around 100 nm are present in significant amount in the liquid, suggesting polydispersity in the nanocolloidal suspension.

TEM analyses of the nanoparticles are shown in **Figure 3.S2.b** and **S2.c**. For well-isolated particles, **Figure 3.S2.b** reveals different shapes of particles. Indeed, depending on the synthesis method, the equilibrium shape of TiO_2 NPs can vary slightly due to changes in the local chemical environment.[215] The smallest objects displayed in **Figure 3.S2.b** are characterized by a truncated bipyramidal form, as reported in the literature for the primary NPs of anatase.[216] Bigger elongated NPs (rods) can also be seen, with a maximum length between 30 and 50 nm. The DLS analysis presented in **Figure 3.S2.a** being realized assuming spherical particles, the presence of such anisotropic objects are likely to influence the hydrodynamic sizes deduced from intensity-averaged measurements. **Figure 3.S2.b** further shows that a large number of particles are not well-isolated but rather formed of assemblies of NPs in the 50-200 nm range; this confirms that the TiO_2 NPs have a good affinity and can thus stick together to form bigger nanostructures, as seen in DLS measurements and analysis. **Figure 3.S2.c** shows a high magnification of a typical crystal observed in the nanocolloidal suspension. The distance between the lattice planes is 3.5 angstroms; this corresponds to the 101 d-spacing of the anatase structure, thereby validating the chemical elaboration process used in this study.

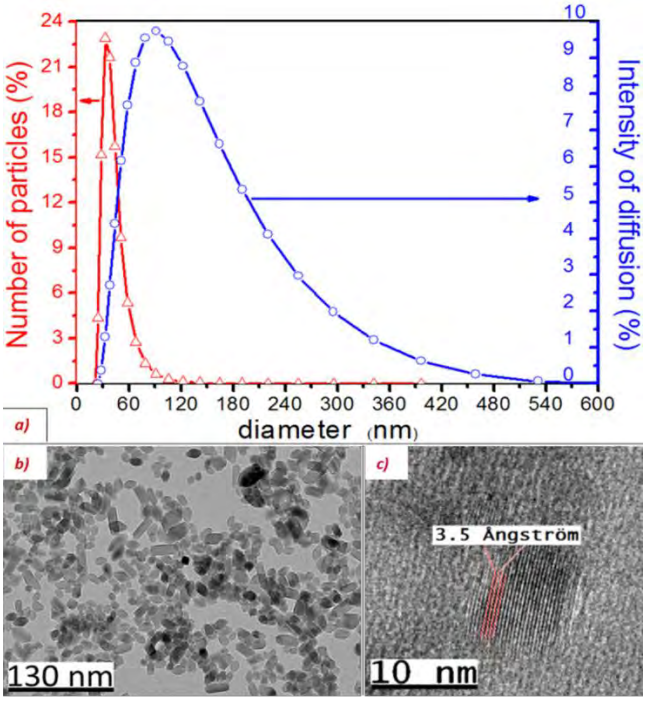

Figure 3.S2: (a) DLS distribution of the suspension with nanoparticles described by the number-averaged distribution and the intensity-averaged distribution. (b) TEM analysis of the colloidal suspension (c) TEM analysis of a TiO_2 nanoparticle.

AI-5-2 Size distribution of the particles collected by gravity (no plasma)

Figure 3.S3 shows a typical SEM image after digital processing of the TiO_2 NPs collected after nebulization. At the low magnification displayed, most of the articles are spherical, seem smaller than 1 µm in diameter, and are homogeneously distributed over the whole area.

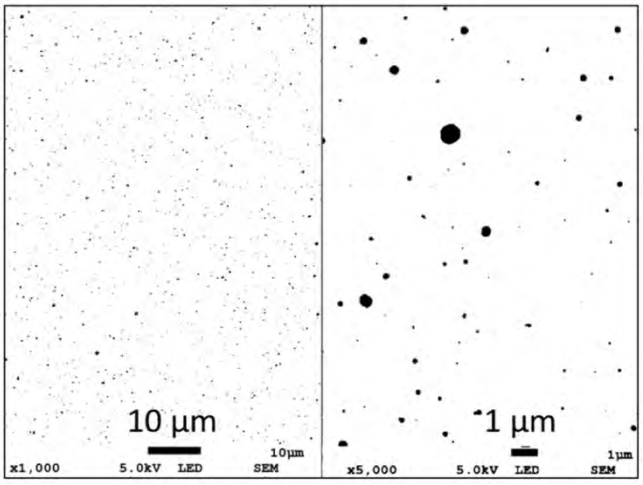

Figure 3.S3: Scanning Electron Microscopy image (after digital processing) (left and right: X1000 and X5000 magnification respectively) of the coatings obtained after nebulization of the nanocolloidal suspension and collection through gravity only.

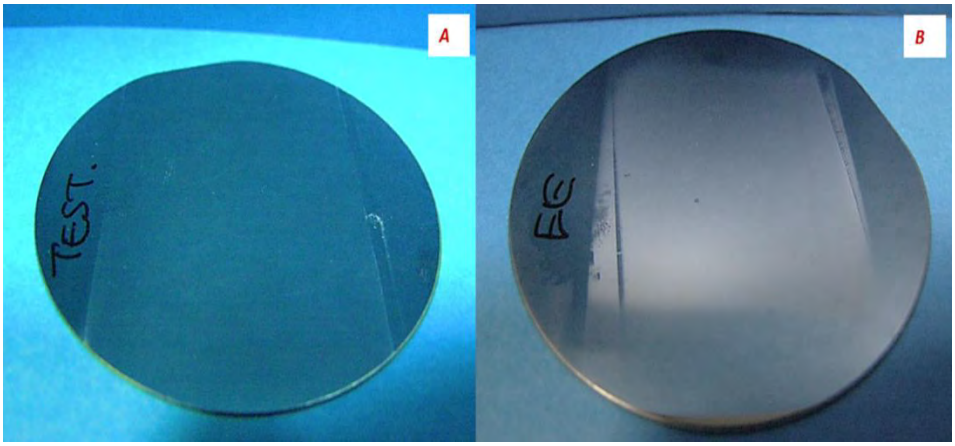

Figure 3.S4: Visual aspect of NPs covering of Si substrates obtained (a) by gravity only and (b) with a remanent E-Field. In these experiments the gas flux comes from the bottom of the image to the top.

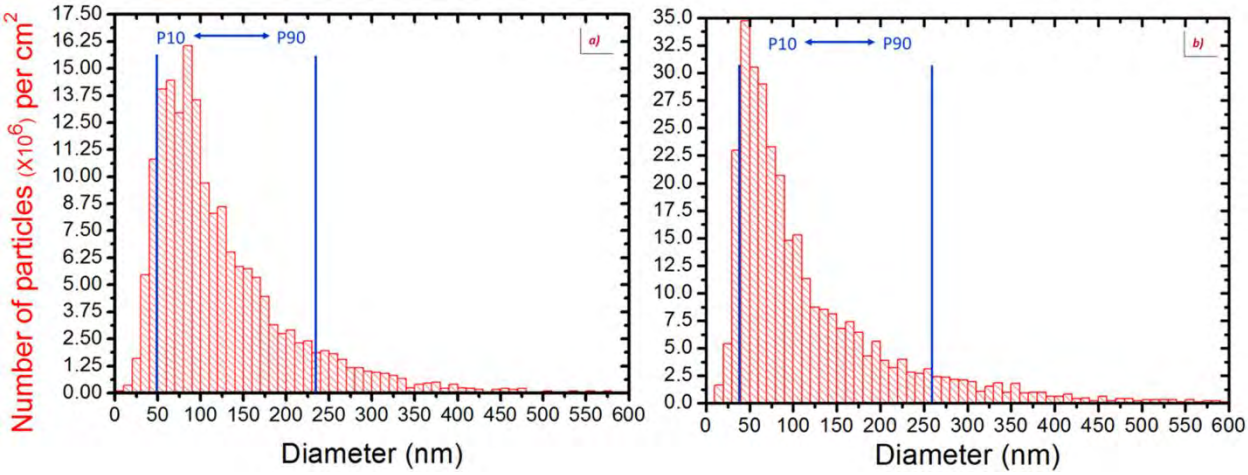

Figure 3.S5: Nanoparticle size distribution of the coatings obtained after nebulization of the colloidal suspension following the ignition of a DBD (a) in N_2 with 10 ppm of HMDSO and 240 ppm of N_2O (b) in nominally pure N_2.

As discussed in the manuscript, the analysis of the size distributions of the coatings obtained after nebulization of the colloidal suspension on a freshly deposited SiO_2 coating (**Figure 3.S4.a**) have shown a strong increase in the collection efficiency of NPs (which is 6.8 $\mu g.cm^{-2}$ in this case) compared to the case for which the collection results only from gravity (0.6 $\mu g.cm^{-2}$). In order to confirm that this increase in the collection efficiency is mainly due to the presence of a remanent electric field between the two electrodes, and not to the fact that the particles are collected onto a silicon wafer covered by a silica-like layer, a similar experiment is made on a nude silicon wafer: the nebulization of the nanocolloidal suspension is done following a Townsend discharge in pure N2 (no HMDSO injected), thus avoiding the synthesis of the silica-like thin film. **Figure 3.S4**

shows the visual aspect of the coating obtained by comparison with the one achieved by gravity only. One can easily see that the collection efficiency increases significantly when a remanent E-field is present, even if a slight decrease can be observed from the entrance to the exit of the discharge area. The **Figure 3.S5.b** shows the resulting size distribution with the details of the distribution summarized in **Table 3.S2**. Similarly to the other size distributions, the mean size is 125 nm and the mode is around 80 nm. The number of particles collected is lower than for the preceding experiment done on the silica layer, inducing a deposit of 2.3 µg.cm^{-2} (6.8 µg.cm^{-2} in previous case). This difference could be related to two phenomena, either a decrease of the sticking coefficient on bare silicon and/or decrease of the remanent field due to a larger spreading of the charges on the bare silicon (compared to the silicon covered by the silica layer). However, the collection is still far more important than for the experiment without the discharge (0.6 µg.cm^{-2}). This confirms that the improved collection efficiency is strongly related to the remanent field induced by the residual charges deposited on the dielectrics by the discharge.

Table 3.S2: Sum of results obtained from the analysis of the distributions in the suspension (DLS), for the gravity collection (Gravity), and for the electrostatic collection on bare silicon following a discharge in pure N_2 (E field+Si). P10 and P90 are respectively the 10th and the 90th percentiles. ρ is the density of TiO_2 anatase = 4 g.cm^{-3}.

Condition	**Mode [nm]**	**Mean diameter [nm]**	**Range [nm]**	***P10 P90***	**Area occupied [%]**	**N cm^{-2} [x 10^8]**	**Mass deposited [µg cm^{-2}]**
Formula		$\bar{d} = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} d_i$	$R = d_{max} - d_{min}$		$\frac{100}{A_{total}} * \sum_{i=1}^{n} \frac{\pi}{4} d_i^2$		$\frac{1}{A_{total}} * \sum_{i=1}^{n} \frac{\rho}{6} \pi d_i^3$
DLS	38	41	500	23 72	-	-	-
Gravity	60	114	788	48 210	3.8	2.5	0.6
E field+Si	80	125	1022	49 235	14.6	8.1	2.3

AI-5-3 Size distribution of the droplets produced by the nebulizer

In the spray drying process, the size of the secondary aggregates becomes linked to the size of the droplets produced by the nebulizer, and to the number density of particles inside each droplet.[207] To examine these aspects, the size of the droplets of the aerosol produced through nebulization of pure water has been analyzed through PDA measurements.

The results of such analysis are presented in **Figure 3.S6**. The mean size is around 2.3 µm, with 80% of the droplets between 0.78 and 4.8 µm. It is worth mentioning that PDA measurements were performed with an air pressure of 5.6 bar, whereas a N_2 pressure of 8 bar is used in the DBD set-up. Knowing that the sizes of the droplets decrease when the pressure increases, and reminding that PDA analysis gives only indicative information for diameters smaller than 1 µm, the results shown in **Figure 3.S6** have to be considered mostly qualitatively.

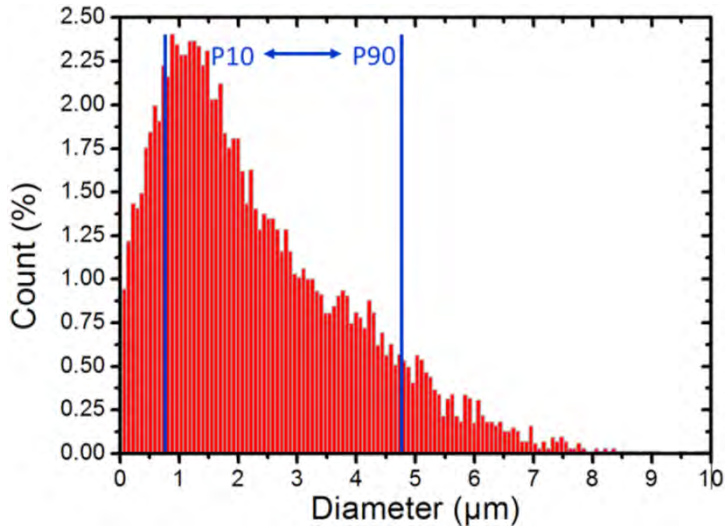

Figure 3.S6: Droplet size distribution measured by PDA (pure water, measurements taken at 5 mm from the nebulizer outlet).

From the size distribution of the droplets deduced from PDA analysis, and assuming that all the particles present inside the droplets stick together upon nebulization, one can estimate a theoretical size of the spherical agglomerates produced during the evaporation:

$$\emptyset_{agglomerate} = \frac{\left[\left(\frac{C_{solution}}{\rho_{Anatase}}\right) \cdot V_{droplets} \cdot \left(\frac{6}{\pi}\right)\right]^{\frac{1}{3}}}{\varphi} \qquad \textit{Equation 3.S 1}$$

where $C_{solution}$ is the concentration in weight of TiO_2 NPs in water, $\rho_{Anatase}$ is the density of anatase crystals (4 g.cm^{-3}), and $V_{droplets}$ is the volume of the droplets analyzed by PDPA, j is the packing density (here j=0.64 is the random close packing [217]). **Equation 3.S 1** leads to agglomerate sizes $\emptyset_{agglomerate}$ smaller than 3 µm in diameter, with a most recurrent diameter and a mean one respectively equal to 0.39 µm and 0.65 µm.

III-3 Article 2 : DISTRIBUTION DE PARTICULES COLLECTEES EN PRESENCE D'UN CHAMP OSCILLANT

Les résultats présentés dans l'article précédent ont montré une forte augmentation de l'efficacité de la collecte des nanoparticules de TiO_2 en présence d'un champ électrique rémanent. Cela indique que même quand la décharge est éteinte, une fraction importante des nanoparticules présentes en phase gaz suite à la nébulisation de la suspension colloïdale est électriquement chargée. Ainsi, l'application d'un champ électrique contrôlé (en lieu et place du champ rémanent) doit permettre d'influencer leur transport et leur collecte sur un substrat. Dans ce contexte, cet article examine de façon plus détaillée la distribution en tailles des nanoparticules collectées à des positions différentes sur la surface du substrat en fonction de l'amplitude et de la fréquence d'un champ électrique alternatif. Comme dans le précédent article, les études sont réalisées sans plasma, c'est à dire en appliquant un champ électrique d'amplitude inférieure à celui nécessaire à l'amorçage de la décharge. A cette occasion, une simulation simplifiée du mouvement des particules est réalisée, prenant en compte la force électrostatique, la force gravitationnelle, ainsi que la force d'entraînement des neutres dans l'écoulement laminaire.

Ces résultats font l'objet d'un article : **« Interaction of atomized colloid with an A.C. electric field in a dielectric barrier discharge reactor used for deposition of nanocomposite coatings »** par Jacopo Profili, Simon Dap, Olivier Levasseur, Nicolas Naudé, Antoine Belinger, Luc Stafford, Nicolas Gherardi soumis dans Journal of Physics D : Applied Physics.

Interaction of atomized colloid with an A.C. electric field in a dielectric barrier discharge reactor used for deposition of nanocomposite coatings

Jacopo Profili, Simon Dap, Olivier Levasseur, Nicolas Naudé, Antoine Belinger, Luc Stafford, Nicolas Gherardi *

J. Profili, Simon Dap, N. Naudé, Antoine Belinger, N. Gherardi
LAPLACE, Université de Toulouse, CNRS, INPT, UPS, France
E-mail: nicolas.gherardi@laplace.univ-tlse.fr
J. Profili, O. Levasseur, L. Stafford
Département de Physique, Université de Montréal, Montréal (Québec) H3C 3J7, Canada

Nanocomposite thin films can be obtained by polymerization of a colloidal solution in a dielectric barrier discharge (DBD) at atmospheric pressure. In such process, the dispersion of nanoparticles into the matrix is driven by the charging, transport, and deposition dynamics of the atomized colloid. This work examines the interaction of atomized TiO_2 nanoparticles with A.C. electric fields in a plane-to-plane dielectric barrier discharge reactor. Experiments are performed with the discharge off to examine transport and deposition phenomena over a wide range of experimental conditions with a fixed particle charge distribution. Scanning electron microscopy reveals that the size distribution of TiO_2 nanoparticles collected at different locations along the substrate surface placed on the bottom electrode of the DBD reactor can judiciously be controlled by varying the amplitude and frequency of the A.C. electric field. These results are also compared to the predictions of a simple particle motion model accounting for the electrostatic force, the gravitational force, and the neutral force in the laminar flow. It is found that while the initial charge distribution of atomized particles strongly influences the total deposition yield, its maximal position on the substrate, and the width of the deposited area, the initial size distribution of the particles at the entrance of the reactor mostly changes the size distribution at each position along the substrate surface.

Keywords: nanocomposite coatings, dielectric barrier discharge, atmospheric pressure, colloidal suspension, charging processes.

AII-1 INTRODUCTION

In recent years, a wide variety of physical [218], [219] and chemical methods [220] have been proposed for the deposition of nanocomposite coatings formed by nanoparticles (NPs) embedded into a matrix of different chemical composition. In plasma-based processes, NPs can be introduced into the reactor by vaporization-nucleation [221], [222] or by dry particles fluidization [223]; the ionized gas (electrons and ions) can then provide a net charge to the particles such that they become influenced by the presence of externally applied electric or magnetic fields. As described in the review provided by Watanabe [72], many authors have studied the nucleation, charging, and transport dynamics of NPs during thin film growth in low-pressure plasmas. However, at atmospheric pressure, only a few studies have examined the physics driving the plasma-assisted deposition of nanocomposite thin films [198]. Indeed, many authors have reported the growth of composite and functional thin films by electrostatic powder spraying [224] but most studies are focused on measurements and control of particle sizes [225], filtration [221], particle agglomeration [226], [227] and powder synthesis [228].

Recently, a new method for the deposition of nanocomposite thin films has been achieved through the polymerization of colloidal suspensions in dielectric barrier discharges (DBDs) at atmospheric pressure [80], [82]–[84], [179]–[182], [229]. From the atomization of various NPs dispersed in a wide variety of solutions, these studies thus opens up the way to the production of a wide range of nanocomposite coatings with properties tailored for specific technological applications. However, only a few works [230] have examined the charging, transport, and deposition dynamics of NPs when starting from colloidal suspensions.

This study is focused on the physics driving the collection dynamics of NPs upon atomization of a colloidal suspension in a plane-to-plane DBD reactor. The objective is to highlight the main physical parameters involved during the transport of atomized NPs under atmospheric-pressure conditions in order to better control the plasma-assisted deposition of nanocomposite thin films. In a previous work [231], a strong increase in the collection efficiency of atomized TiO_2 NPs was observed in presence of either a remanent (due to charge accumulation on the surface of the dielectrics) or an externally applied electric field between the DBD electrodes. This indicates that, even with the discharge off, a significant portion of the NPs are charged following the atomization of the suspension such that their transport properties can be tuned with a specially-designed electric field [232]. In this context, this study examines in more details the size distribution of

NPs collected at different positions along the substrate surface as a function of the amplitude and frequency of the A.C. electric field. Experiments are performed with the discharge off to examine transport and deposition phenomena with a fixed particle charge distribution. A particle motion simulation accounting for the electrostatic force, the gravitational force, and the neutral force in the laminar flow is also presented.

AII-2 MATERIALS AND METHODS

AII-2-1 Atomization process and particle collection

The colloidal suspension is prepared by mixing 3% in weight of anatase TiO_2 NPs in water. The synthesis of TiO_2 NPs is described in [194]. Transmission electron microscopy analyses (TEM) and dynamic light scattering measurements (DLS) have shown that the size of the NPs in the suspension ranges from 10 to 100 nm [233]. Moreover, the size of the mean hydrodynamic radius measured by DLS in the liquid suspension is 41 nm.

The suspension is sprayed using a syringe pump (110 LEGATO Fischer) and a pneumatic atomizer (Burgener Miramist CE). The liquid flow is kept constant at 13.86 µL/min. The gas used for the nebulization is N_2 (Alphagaz 1, Air Liquide) with a flow rate of 1.2 SLM through the atomizer (upstream pressure = 8 bars). The obtained aerosol is fully evaporated (no remaining liquid droplets) in a 1 m long pipe heated at 350 K. Before reaching the deposition area, the evaporated aerosol is mixed with 240 SCCM of N_2O (Alphagaz 1, Air Liquide) diluted in 2 SLM of N_2. The mixture (N_2 + N_2O + water vapor + TiO_2 NPs, with a total gas flow rate of 3.2 SLM) is injected inside a plane-to-plane DBD cell placed in a closed vessel. The schematic of the device is shown in **Figure 3.6**. A constant pressure of 1030 mbar is fixed in the system through a gentle pumping.

TiO_2 NPs are injected longitudinally into a deposition area with a width of 3 cm and a length of 7 cm. The gas gap (between the top and bottom dielectrics) is set at 1 mm along the whole DBD arrangement. Top and bottom dielectrics are alumina plates (ALS96, ∅70mm, 635 µm thick, Coorstek). Two metallic electrodes (3cm x 3cm) are made at the center of each alumina plate with a metalized paint (Pt-Ag alloy, Electro-Science Laboratories, Inc.). While the bottom electrode is connected to ground, the top one is linked to a high voltage power supply delivering A.C. voltages in the kHz range (see [202] for more details). In the present work, it is worth highlighting that the amplitude of the peak-to-peak voltage is fixed at a value lower than the one required for dis-

charge breakdown; this ensures an interaction of atomized colloid with a known A.C. electric field rather than with the one associated with the discharge development. By carrying out measurements with the discharge off, the interaction of atomized species with plasma-generated species (in particular positive ions and electrons) can also be neglected such that the particle charge distribution remains unchanged throughout the experiments. This considerably simplifies the problem, in particular in terms of particle motion calculations. Deposition of TiO_2 NPs following their interaction with the externally applied A.C. electric field is analyzed on a silicon wafer (intrinsic, <110>, ∅ 2 inches, 350µm thick, Neyco) placed on the bottom dielectric.

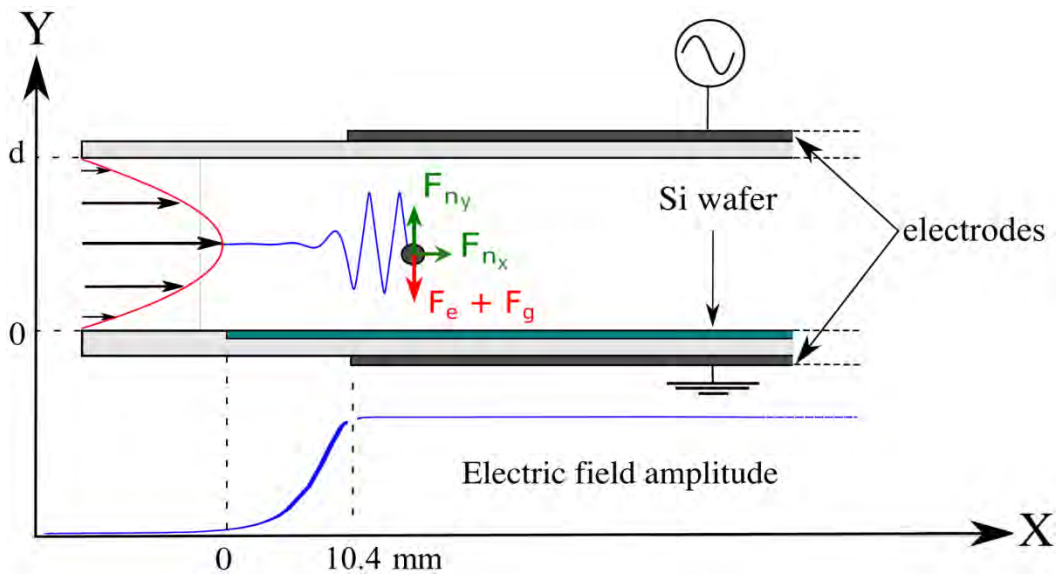

Figure 3.6: Schematics of the set-up highlighting the dielectric barrier discharge reactor used for deposition of nanoparticles.

AII-2-2 Analysis of the particle size distribution

The particle size distribution (PSD) of atomized TiO_2 NPs following their collection on the silicon substrate is obtained from scanning electron microscopy (SEM). These measurements are performed with a JEOL JSM 6700F working with a field emission gun. An accelerating voltage of 5 kV is used for the secondary electron (SE) detector. The PSD is deduced from a detailed analysis of the SEM images using a Matlab code (see [231] for details). Briefly, the boundaries are detected by the Matlab function "edge" with a Prewitt filter. Then, a gradient threshold is fixed and transforms the original SEM image into a binary picture (black and white). Finally, the information on the collected particles and the statistical values of the associated distribution are calculated from the areas delimited by these boundaries. For each experimental condition, this statisti-

cal study is performed on 5 SEM images with a X20000 magnification; this yields to a total analyzed area equals to 135 μm^2.

AII-2-3 Particles motion calculation

In support to experimental measurements, the motion of atomized TiO_2 NPs is studied with a 2D simulation in the x-y plane: x-axis is the direction along the gas flow (*i.e.* parallel to the DBD electrodes) while y-axis corresponds to the vertical direction. The main physical aspects considered in the simulations are illustrated in **Figure 3.6**. This includes the electrostatic force $\mathbf{F_e}$ (oriented along the y-axis), the gravitational force $\mathbf{F_g}$ (oriented along the y-axis), and the neutral force $\mathbf{F_n}$ (oriented along both the x- and y-axis). It is worth highlighting that all particles are assumed independent from each other; this means that gas-phase collisions of atomized NPs leading to their agglomeration during their transport in the DBD reactor are completely ignored.

More specifically, atomized TiO_2 NPs are assumed to be carried out by the gas flow such that their velocity component along x, defined as v_x, is set directly equal to the gas flow velocity. For a total gas flow rate of 3.2 SLM along a 3 cm wide electrode and a 1 mm gas gap, this corresponds to 1.8 m/s. This assumption is easily supported by the large neutral drag force experienced by NPs immersed in a gas flow under atmospheric pressure conditions. For example, for a particle with a radius r_d=50 nm set at the center of the DBD cell without initial velocity, one expects from a simple force balance equation that it will acquire the flow velocity in less than 3 µs over a displacement of about 6 µm (see below for all details on the neutral drag force calculation). Assuming a particle density ϱ=4 g/cm^3 for TiO_2 NPs and a dynamic viscosity η=26.8 x 10^{-6} Pa.s in the mostly N_2 gas mixture at atmospheric pressure, the corresponding Reynolds number is around 100; this indicates a laminar flow. In such conditions, based on Poiseuille's law, the gas velocity profile along the x-axis follows a parabolic function (maximum velocity at the center of the gas gap center, zero at the walls) expressed as

$$\mathbf{v_x}\left(y(t)\right) = v_{\max}\left(\frac{4y(t)}{d} - \frac{4y(t)^2}{d^2}\right)\mathbf{e_x} \qquad \textit{Equation 3.1}$$

where v_{max} is the maximum velocity at the center of the DBD cell and d is the gas gap (1 mm). Such gas velocity profile is of primary importance when modeling particle transport [234]. Indeed, assuming a constant number density of incoming particles $n(y) \equiv n_0$, this implies that the

resulting particle flux $\Gamma(y) = n_0 v_x(y)$ at the entrance of the DBD reactor is larger in the center of the gas gap than on its periphery.

Along the y-axis, the motion of TiO_2 NPs is determined by solving Newton's second law accounting for the electrostatic force, the gravitational force, and the neutral drag force in the laminar flow:

$$\mathbf{F_e} = q_p \cdot \mathbf{E}$$ *Equation 3.2*

$$\mathbf{F_g} = m_p \cdot \mathbf{g}$$ *Equation 3.3*

$$\mathbf{F}_n = -\frac{6\pi\eta r_p}{Cu} \cdot \mathbf{v_y}$$ *Equation 3.4*

Here, E is the externally applied electric field (see next section), g is the gravity vector, r_p is the particle radius, q_p is the particle charge, m_p is the particle mass, and Cu is the Cunningham correction factor that can be calculated from [235]

$$Cu = 1 + A \cdot K_n + Q \cdot K_n \cdot \exp\left(-\frac{b}{K_n}\right)$$ *Equation 3.5*

where A=1.19, Q=0.44, b=0.845 and $K_n = \frac{\lambda_g}{r_p}$, λ_g being the mean free path of gas molecules (λ_g =0.07 µm for N_2 under atmospheric pressure conditions). Here, the Millikan-Cunningham relation is used to describe the neutral drag force. This formula is valid in the intermediate regime characterized by a particle Knudsen number K_n around 1: for TiO_2 NPs ranging from 7.5 to 150 nm, Knudsen numbers are comprised between 0.5 and 9.

Based on this framework, particle motion along the x-y plane can be obtained by solving the following set of coupled differential equations

$$\frac{dv_x(t)}{dt} = \frac{4v_{\max}}{d} \cdot \left(v_y(t) - \frac{2}{d} v_y(t) \cdot y(t)\right)$$ *Equation 3.6*

$$\frac{dx(t)}{dt} = v_x(t)$$ *Equation 3.7*

$$\frac{dv_y(t)}{dt} = \frac{q_p}{m_p} \cdot E_y(x) \cdot \sin(\omega t + \phi) - \frac{6\pi\eta r_p}{m_p Cu} \cdot v_y(t) - g$$ *Equation 3.8*

$$\frac{dy(t)}{dt} = v_y(t)$$ *Equation 3.9*

In order to simulate the transport of atomized particles in the DBD cell and their deposition onto the silicon substrate, TiO_2 NPs are launched at the entrance of the setup and are assumed to travel along the gas flow line with a motion imposed by the sum of the various forces. For this purpose, the gas gap has been discretized in 200 positions y_0 following a logarithmic scaling law, i.e. the discretization is refined near the electrodes. This non-uniform scaling of the initial positions provides a much better description of the particle sticking dynamics since the probability of such event is greater for particles near the walls, as explained later. Particles are systematically launched from all of these initial positions. To account for the parabolic probability for a particle to enter at a given y_0, each particle is statistically weighted by a factor w_{y0} given by

$$W_{y0}(n) = \int_0^{yo(n)} \left(\frac{4y}{d} - \frac{4y^2}{d^2}\right) dy - \sum_{i=1}^{n-1} W_{y0}(i)$$ *Equation 3.10*

where $w_{y0}(n)$ is the statistical weight of the nth initial position. In addition, since the atomized TiO_2 NPs are not monodisperse but rather described by an initial PSD, a second statistical weight for each particle size is considered in the simulations. This statistical weight is denoted as w_{rp}. Moreover, a particle enters the DBD at a given time, i.e. for a given initial phase φ of the externally applied electric field. 20 different values of φ homogeneously distributed between 0 and 2π are considered.

To simulate a given set of experimental conditions, the following procedure is used. We consider the same particle radius as those observed experimentally. For each particle size, particles are launched at every initial position y_0, for every initial phase φ, each of them being described by a total statistical weight corresponding to the product $w_{y0}*w_{rp}$. If, during its motion, a particle reaches the lower or upper limit of the system defined by $y=0$ (bottom electrode) and $y=d$ (top electrode), the particle is considered to stick (sticking probability = 1) and its total statistical weight is added to its sticking position along x. At the end of the calculation, when all particle sizes have been considered, we obtain PSDs for different positions along the substrate surface. These calculated PSDs can then be compared to those deduced from SEM imaging studies.

It is worth mentioning that a careful attention has been paid to ensure that simulation results are statistically relevant. For this purpose, simulations were performed for different discretization of the initial positions and of the initial phases of the electric field. This simulation set was then used to determine a good compromise between reasonable computing time and accurate description of the particle collection dynamics. In this context, simulations results obtained for extreme sticking positions (upstream and downstream) where only a few particles stick onto the substrate surface are not shown on the figures.

AII-2-4 Electric field calculation

As described above, a precise knowledge of the spatial distribution of the electric field is required to determine the contribution of the electrostatic force and thus to solve particle motion equations in the simulations. While the amplitude of the electric field can be assumed fairly homogeneous along the y-axis between the two electrodes (space-charge distortion of the externally applied electric field can be neglected since the amount of TiO_2 NPs is very small and the discharge is off), significant variations are expected along the x-axis. This is because particles are atomized before the electrode region and the silicon wafer placed on the bottom electrode is larger than the electrode surface (see **Figure 3.6**). For this purpose, the DBD cell (including dielectrics, gas gap, and silicon wafer) is simulated in two dimensions (2D) using COMSOL Multiphysics© software. Each domain along the two parallel surfaces is characterized by its electrical conductivity and relative dielectric permittivity. The approximation of quasi-static, in-plane current into Maxwell's equations is used (emqvw COMSOL module) to calculate electric potential and therefore the electric field in the different domains as a function of time and position along x and y axis. As shown in **Figure 3.7**, the presence of the dielectric materials with a relatively high permittivity (ε_r = 9.6 for the alumina plates) and the use of a silicon wafer as a substrate placed on the bottom electrode spreads out the electric potential in the zones uncovered by the electrodes. As a result, the electric field significantly expands outside the electrode region.

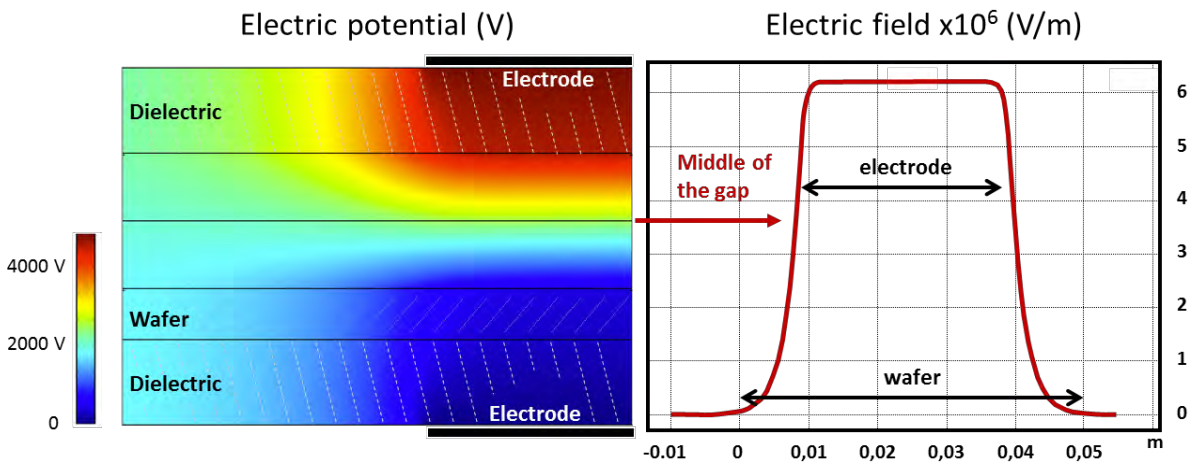

Figure 3.7: Simulation (Comsol Multiphysics) of the local electric field at 0.3 kHz with an applied voltage of 7.5 kV$_{pk-pk}$.

AII-3 EXPERIMENTAL RESULTS AND DISCUSSION

AII-3-1 Particle collection at low frequency

In the first set of experiments, atomized TiO_2 NPs are injected inside the DBD reactor along a mostly N_2 gas flow. The applied voltage is set to 5.5 kV$_{pk-pk}$ and the frequency of the sinusoidal voltage is fixed to 0.3 kHz (low frequency). The PSD of the TiO_2 NPs collected at different positions along the silicon wafer are presented in **Figure 3.8**. **Table 3.2** synthesizes the results. It can be seen that particles are not collected over the whole substrate area and that their absolute numbers strongly vary along the x-axis. For the set of experimental conditions displayed in **Figure 3.8**, maximum deposition is reached around 5-7.5 mm from the beginning of the substrate. More specifically, the number of TiO_2 NPs collected varies from 4.6x10^6 to 0.21x10^6 NPs/cm^{2}s between 5 and 15 mm. This sharp drop indicates that most of the deposition occurs over the first 15 mm. Jidenko *et al.* [236] have shown similar results for the collection of NaCl particles submitted to a 1 kHz electric field (deposition is mostly observed over small distances at around 1.3 mm with respect to the system entrance). In the present study, since the electrode area only starts at 10.4 mm (see **Figure 3.6**), the results reveals that maximum deposition occurs several mm upstream from where the voltage is applied. However, it is worth reminding that detailed calculations of the electric potential in the gas gap region has shown the existence of a significant electric field at the entrance of the system outside the electrode region (see **Figure 3.7**). Significant deposition before reaching the DBD zone must therefore be linked to this electric field since the other vertical forces (gravity and neutral drag) play much less significant roles.

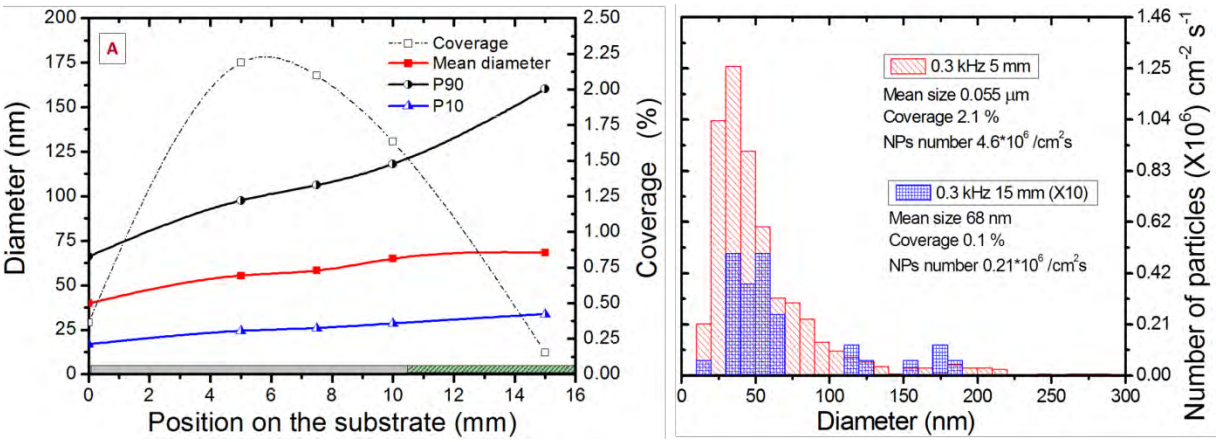

Figure 3.8: (a) Evolution of the different statistical values as a function of position on the silicon wafer: mean diameter (red curve with squares), 10th percentile (blue curve with triangles), 90th percentile (black curve with circles), coverage by the particles (dash-dot black curve with empty squares). The electrical parameters are fixed at 5.5 kVpk-pk and 0.3 kHz and the hatched zone in (a) refers to the discharge area. (b) Nanoparticle size distribution of the coatings obtained after atomization of the TiO2 suspension at 5 and 15 mm.

A more detailed analysis of the results presented in **Figure 3.8** indicates that the total area covered by the deposited TiO_2 NPs (dash-dot-black curve with empty squares on **Figure 3.8.b**) reaches a maximum of 2.2% at 5 mm from the beginning of the substrate, and then decreases down to 0.2% for the last point analyzed (15 mm). In addition, the 10th (P10) and 90th (P90) percentiles (these values correspond to the diameters between which 10% and 90% of TiO_2 NPs are observed such that they correspond to the width of the PSD) increase with position along the silicon wafer, with a more prominent increase for P90. This result is consistent with a rise of the mean diameter (red curve with squares on **Figure 3.8.b**) from 31 nm at 0 mm to 68 nm at 15 mm. This complete set of data indicates that the largest particles need more time along the gas flow lines to fall down and stick on the surface than the smallest ones. Nevertheless, it is worth highlighting that for all positions, P90 remains smaller than 160 nm; this confirms the nanometer scale size of the deposited objects. Similarly, the statistical mode (this value corresponds to the most frequent diameter) is always lower than 80 nm (see **Table 3.2**).

Table 3.2: Sum of the statistical results obtained from the size distributions for different experimental conditions.

Condition	Position [mm]	Mode [nm]	Mean ø [nm]	P10 [nm]	P90 [nm]	Coverage [%]	N/cm²s [x 10⁶]
Formula			$\bar{d} = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} d_i$			$\frac{100}{A_{total}} * \sum_{i=1}^{n} \frac{\pi}{4} d_i^2$	
1.5 kV$_{pk-pk}$ 0.3 kHz	0	15	37.3	15.9	73.9	0.35	1.6
	5	20	41.5	15.9	78.6	1	3.7
	7.5	25	40.5	18.4	67.6	0.72	2.7
	10	20	44.5	21.2	80.2	0.77	2.5
	15	20	43.5	19.1	68.2	0.07	0.23
5.5 kV$_{pk-pk}$ 0.3 kHz	0	20	39.9	16.8	66	0.37	1.6
	5	35	55.4	24.3	98	2.2	4.6
	7.5	35	58.2	26	106	2.1	4
	10	40	65	29	118	1.6	2.5
	15	55	68.3	33.9	160	0.15	0.21
7.5 kV$_{pk-pk}$ 0.3 kHz	0	20	47.6	19.1	91.8	0.42	1.2
	5	35	63.9	25.96	119	2.5	3.8
	7.5	40	70.9	29.55	137	2.2	2.6
	10	35	74.6	32.32	135	1.6	1.9
	15	35	78.9	23.46	150	0.19	0.23
7.5 kV$_{pk-pk}$ 5 kHz	0	15	45.7	16.8	91.9	0.46	0.16
	5	15	32.3	15.9	56.8	1.19	0.7
	7.5	15	34.7	15.9	61.8	2.16	1.1
	10	20	35.7	15.9	67.2	0.74	0.4
	15	25	39.4	17.9	79.6	0.39	0.2

Figure 3.9.a presents the evolution of the mean diameter as well as the coverage as a function of position along the silicon wafer for 3 amplitudes of the applied voltage (keeping a fixed frequency of 0.3 kHz). As can be seen, the total coverage increases with the amplitude of the applied voltage. In addition, all trends remain comparable to the one observed previously at 5.5 kV_{pk-pk}. As for the mean diameter, similar increases are observed at 5.5 and 7.5 kV_{pk-pk}. However, at 1.5 kV_{pk-pk}, the rise is much less important and the values remain more or less between 35 and 45 nm. As shown in **Table 3.2**, the widths of the PSDs are also modified when the amplitude of the applied voltage increases from 1.5 to 7.5 kV_{pk-pk}. While P10 remains more or less stable with position along the silicon wafer for all values of the applied voltages, an increase of P90 (and thus a larger polydispersity) is obtained at higher voltages. These results once again highlight that small particles transported along the gas flow lines are deposited before the large ones. In order to further underline this aspect, **Figure 3.9.b** compares the influence of the applied voltage on the relative number of TiO_2 NPs collected over the whole silicon substrate for different ranges of NP sizes. The results indicate that the amount of TiO_2 NPs between 10 and 30 nm decreases from 35% at 1.5 kV_{pk-pk} to 11% at 7.5 kV_{pk-pk}. In comparison, the relative number of TiO_2 NPs between 31 and 50 nm only decreases after 5.5 kV_{pk-pk}. For larger NPs, the trend changes drastically. For example, for TiO_2 NPs between 51 and 70 nm, their amount rises from 15% at 1.5 kV_{pk-pk} to 22% at 7.5 kV_{pk-pk}. Similar but less pronounced increases are observed for particles larger than 70 nm.

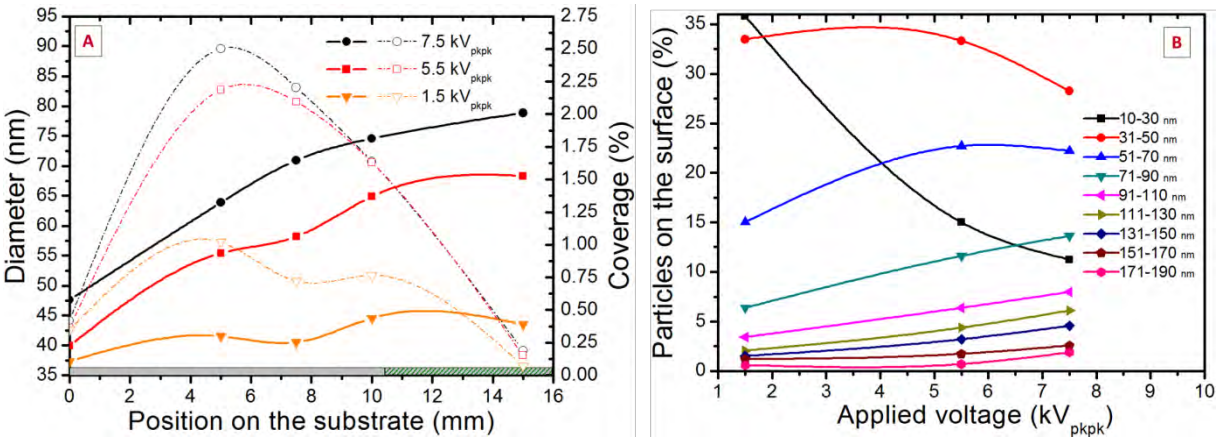

Figure 3.9: (a) Evolution of the mean diameter (solid curve) and coverage (dash-dot curve) as a function of position at 0.3 kHz for different amplitudes of the applied voltage: 1.5 kVpk-pk (orange curve), 5.5 kVpk-pk (red curve), 7.5 kVpk-pk (black curve). The hatched zone in (a) refers to the discharge area. (b) Evolution of the percentage of TiO2 NPs collected on the whole substrate for different ranges of sizes as a function of the applied voltage.

Such gradual increase of the mean sizes of TiO_2 NPs either with position along the gas flow line or with the amplitude of the applied voltage can be linked to the oscillating movement of the atomized TiO_2 NPs in the A.C. electric field. Based on Jidenko *et al.* [234], the amplitude of the particle motion (z_p) in the gas gap can be related to the amplitude of the electric field (E) oscillating at a frequency *f* by

$$z_p = \frac{E}{f} * \frac{q_p\, e}{3\pi^2\, \eta} * \frac{Cu(r_p)}{r_p} \qquad \textit{Equation 3.10}$$

From Equation **3.10**, it can be concluded that for a fixed value of the electric field, the excursion length is higher for the small particles such that they can efficiently be collected on the substrate surface. Similarly, an increase of the electric field intensity due to a rise in the amplitude of the applied voltage increases the excursion length of a particle with a fixed size. This confirms that the collection of the particles strongly depends on their size and can therefore be tuned by varying the amplitude of the A.C. electric field.

AII-3-2 Particle collection at higher frequency

Figure 3.10.a shows the evolution of the coverage as a function of position along the silicon wafer for experiments carried out at 7.5 kV_{pk-pk} and 5 kHz. It can be seen that a maximum coverage of 2.2% occurs at 7.5 mm. This maximal position is higher than the one observed previously at 0.3 kHz. Histograms calculated at the maximum of the collection zone (7.5 mm at 5 kHz and 5 mm at 0.3 kHz) are compared in **Figure 3.10.b**. Despite the comparable coverage (2.2% for 5 kHz and 2.5% at 0.3 kHz), the amount of TiO_2 NPs collected is lower (1.1×10^6 NPs/cm^2 s for 5 kHz and 4.6×10^6 NPs/cm^2 s for 0.3 kHz). This means that the total deposition yield is lower at high frequency and that both frequencies produce different PSDs. This is confirmed by the statistical results displayed in **Figure 3.10.a**. While 80% of the particles are between 20 and 150 nm at low frequency, a narrower size distribution is observed at high frequency. Indeed, P10 is almost stable around 15 nm whereas P90 initially decreases, going from about 90 nm at 0 mm to 57 nm at 5 mm, and then slowly increases up to 77 nm at 15 mm. The mean size at 5 kHz is small and fluctuates around 35 nm for all positions. Moreover, in this case, the mean diameter is close to the hydrodynamic diameter in the liquid suspension [231].

From this set of data, it can be concluded that over the range of experimental conditions investigated, a small change of the frequency of the A.C. electric field between 0.3 and 5 kHz range can

induce a significant modification of the deposition dynamics of TiO_2 NPs; a feature most likely ascribed to a change in their transport dynamics in the DBD cell. In particular, at high frequency (5 kHz), mostly small particles can stick on the substrate surface, thus indicating a possible trapping of larger particles in the gas gap. Such mechanism allows a "filtering mode" and eventually a size selection of the particles deposited [225].

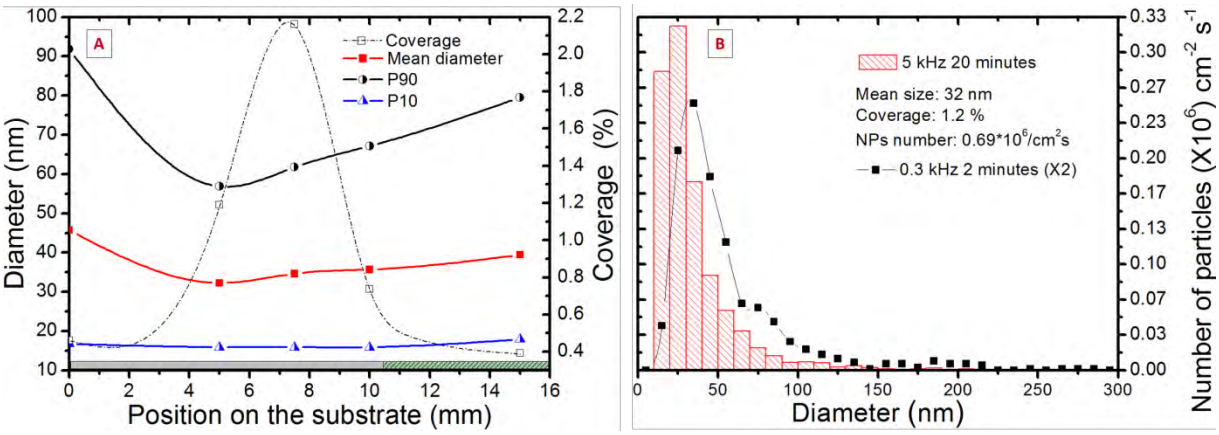

Figure 3.10: (a) Evolution of the associated statistical values as a function of position on the silicon wafer: mean diameter (red curve with squares), 10th percentile (blue curve with triangles), 90th percentile (black curve with circles) and coverage by the particles (dash-dot black curve with empty squares). The hatched zone in (a) refers to the discharge area. (b) Nanoparticle size distribution of the coatings obtained after atomization of TiO2 NPs at the maximum of the deposit with 5 kHz 7.5 kVpk-pk (the size distribution of the coatings obtained at 0.3 kHz is also showed for comparison).

Other authors have also examined the influence of frequency during NPs precipitation. For example, Beyeon *et al.* [221] have shown a decrease in the collection efficiency of NaCl particles in a DBD operated in air by varying the frequency between 60 and 120 Hz. On the other hand, J.P. Borra [119] has observed a reduction of the dust deposition in a filamentary discharge at frequencies higher than 10 kHz. It is worth highlighting, however, that systematic comparisons between all of those studies is difficult. This is mainly because in most of these investigations, NPs become charged following their interaction with an ionized gas. In such conditions, the number density and temperature of the species involved in the charging reactions (mostly positive ions and electrons) are expected to vary significantly by changing the frequency of the A.C. electric field. As a consequence, both the charging dynamics driving the resulting charge distribution of the particles and the transport dynamics governing the particle motion along the gas flow lines in the A.C. electric field are modified through a change of the frequency. In contrast, over the range of experimental conditions investigated in this work, the applied voltage is maintained lower than

the one required for discharge breakdown. The charge distribution of atomized NPs is thus essentially controlled by the nature of the suspension and its nebulization-vaporization dynamics such that the transport properties of atomized NPs, for a given suspension and atomization process, can be studied independently.

AII-4 SIMULATION RESULTS AND DISCUSSION

In the previous section, SEM analysis have revealed that deposition of TiO_2 NPs in DBD reactors with the discharge off occurs due to the presence of an externally applied electric field. In addition, the PSD at a given position along the silicon wafer is a function of the amplitude and frequency of the applied voltage. This indicates that atomized TiO_2 NPs are charged (at least an important fraction). In order to gain further insights into the underlying physics driving the transport dynamics of TiO_2 NPs emanating from the atomization of a TiO_2 suspension as a function of the amplitude and frequency of the applied voltage, the measured PSDs are compared to those predicted by a 2D particle motion simulation.

AII-4-1 Discussion on the input parameters used in the 2-D model

From the description of the particle motion model provided in Sec. 2.3, it can be noticed that two main parameters are needed as input parameters in the simulations: the number of elementary charges carried by a single particle with a given diameter (initial particle charge distribution, denoted as i-PCD) and the number of particles in the gas with a given diameter (initial particle size distribution, denoted as i-PSD).

The i-PCD strongly depends on the particle formation process. During the formation of an aerosol, as in the nebulization and vaporization of a TiO_2-based aqueous suspension, the mechanical disruption of the liquid promotes the formation of charges on the droplet surfaces [237], [238]. In this case, the different electron affinities at the fluid-to-solid interface of the nebulizer create an electric dipole called double electric layer (DEL) [239]. During droplets atomization, these charges are transferred on the liquid forming a spray positively and negatively charged. To characterize the average i-PCD generated by such spray electrification process, a theoretical study based on the theory of Smoluchowski can be used [238]. In this theory, the balance between the surface tension of the liquid and the external pressure induced by the charge on the surface determines a maximum of charges that can be supported by the droplets (Rayleigh limit) [240].

Above this limit, the charges induce the disruption of the droplets. An equilibrium i-PCD can be also obtained by Boltzmann's law [241]. However, in both of these approaches, the exact prediction of the magnitude of the charges formed on a droplet remains difficult since a large number of parameters can drive the charging dynamics [238], [242], [243]. For example, using a colloidal suspension, Lee *et al.* [244] has shown that the modification of the zeta potential, at the surface of the particle into the liquids, significantly influences the charging dynamics of the droplets upon spraying. Some recent theoretical works have also investigated charge transfer reactions from the liquid to the particle surface upon evaporation of the colloidal suspension [243]. Murtomaa *et al.* [245] have shown that, in addition to the electrification of the spray described above, an electro-charging of the liquid suspensions can also occur upon atomization. Indeed, charging processes can occur directly on the powders, by contact or by friction, during their interaction between them or with solid walls [223], [246]. Finally, it is generally admitted that the net resulting charge on the surface of a particle following its atomization reach a saturation value [247].

From the literature survey presented above, it is clear that the exact theoretical prediction of the i-PCD of TiO_2 NPs obtained upon nebulization and vaporization of an aqueous TiO_2-based colloidal solution is impossible. Indeed, the most precise approach remains experimental measurements obtained, for example, by tandem differential mobility analysis [243]. However, regardless of the charging process considered, the different works have shown that the experimental charge distribution can generally be approximated by a power law where the particle charge (q_p/e) is proportional to a power of its diameter (d_p) [238]

$$\frac{q_p}{e} = A d_p^B \qquad \textit{Equation 3.11}$$

where A and B are fitting constants. **Figure 3.11** shows different examples of these distributions taken from the literature (blue curves) for the liquid and the dry injection of the NPs.

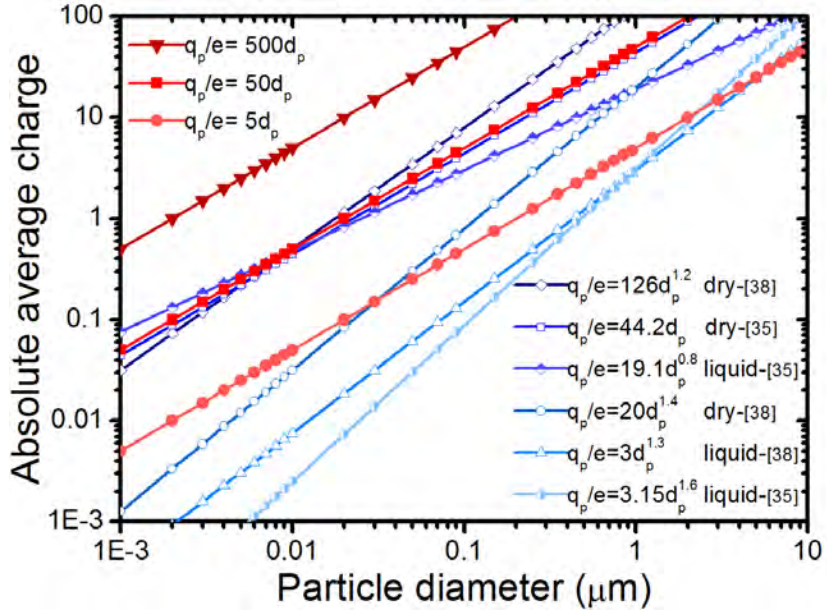

Figure 3.11: Charge distribution used as input parameter for the simulations (dark red with triangle, red with square and light red with circle) and comparative curves(blue curves) taken from the literature [238], [241]. *All distributions are described with a power law with the absolute average charge (qp/e) and the diameter of the particles (dp) in μm.*

Depending on the charging mechanism considered, the i-PCDs can have a different trend. Indeed, dry injection of particles is known to produce higher charge distributions (dark blue curves in **Figure 3.11**) whereas liquid atomization generally creates lower charges values (light blue curves **Figure 3.11**). **Figure 3.11** further shows that a modification of the charge distribution law (i.e. a change in the charging dynamics) can greatly modify the charge repartition between small and large particles. As a consequence, the impact of the electric force during deposition becomes modified such that the resulting collection efficiency of small versus large particles is also modified. These aspects can be observed by studying the mean diameter of the PSD on the substrate surface as a function of the operating conditions (for example, the frequency of the A.C. electric field, see below).

Based on the discussion presented above, the i-PCD considered in the simulations is approximated by a simple linear law (red curves in **Figure 3.11**). Hence, each size of TiO_2 NPs is assumed with the same amount of charge. In order better fit the results obtained from the literature, different functions $q_p/e=A\ d_p$ are examined, where A could be 5, 50, 75, 100, or 500, with d_p given in μm.

As mentioned above, the second input parameter used in the simulations is the i-PSD at the entrance of the system. Dynamic light scattering measurements (DLS) of the liquid suspension are first used as the i-PSD (denoted as i-PSD-DLS, see **Figure 3.12**) [231]. The validity of this distribution is examined by comparing the mean particle diameters predicted by the simulations (using DLS measurements as the i-PSD) with the ones obtained experimentally by SEM analysis at 0.3 kHz and 7.5 kV_{pk-pk}. The results are presented in **Figure 3.13.a** as a function of position along the silicon substrate. It can be seen that simulated mean diameters are fairly constant for all charge distributions investigated. In addition, the values (around 40 nm) remain much lower than the ones provided by the experiments (between 50 and 80 nm). This indicates that regardless of the i-PCD used, the i-PSD-DLS is unable to adequately fit the experimental data. The PSD at the entrance of the system must therefore differ from the one in the liquid suspension; it is most likely broader with a most significant population of larger TiO_2 NPs. In a previous study [231], it was demonstrated that upon nebulization and vaporization of a TiO_2-based aqueous suspension, the PSD of TiO_2 NPs shifts toward larger values with respect to the one in the colloidal solution (as probed by DLS). Agglomeration occurs during atomization of the colloid suspension through the so-called evaporation driven self-assembly commonly observed upon spray drying [248].

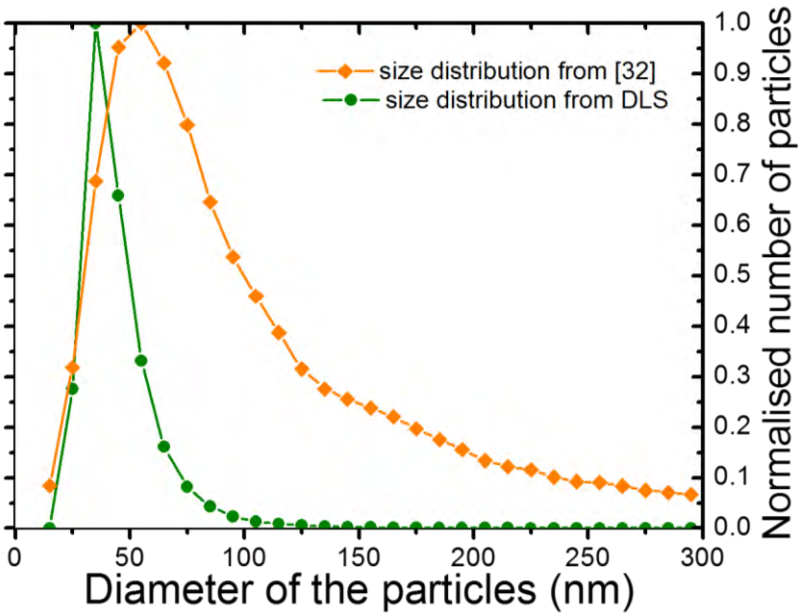

Figure 3.12: Comparison of the i-PSD-DLS and i-PSD-SEM used an input parameter in the simulation [231].

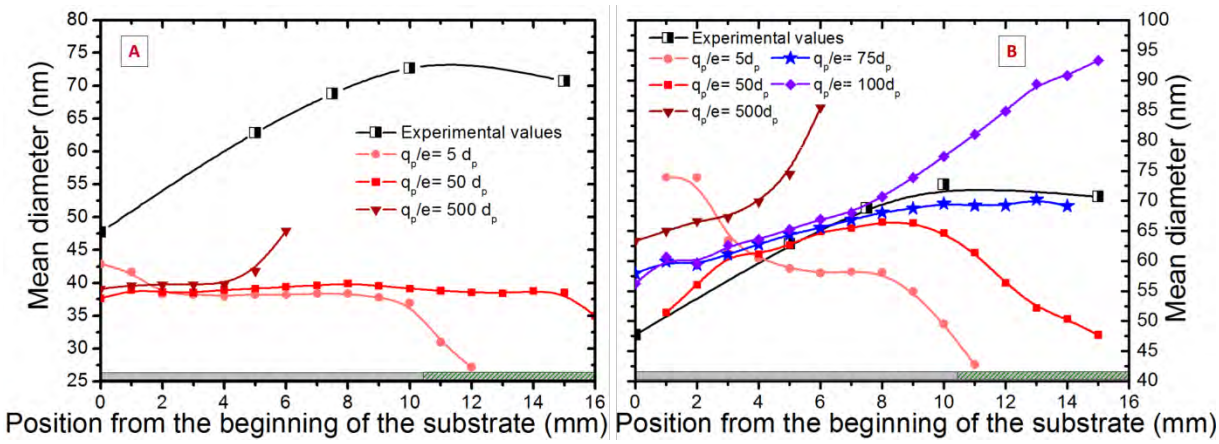

Figure 3.13: Evolution of the experimental (black curve with square) and simulated mean diameter obtained at 0.3 kHz and 7.5 kVpk-pk as a function of position from the beginning of the silicon substrate. Simulations are obtained using either DLS measurements (a) or SEM measurements (b) as the initial particle size distribution. The hatched zone in both (a) and (b) refers to the discharge area.

Based on these findings, another i-PSD is considered in the simulations. In recent studies [231], [249], it has been found that the application of a constant electric field in a DBD reactor with the discharge off can induce significant deposition (with a high collection efficiency) of atomized TiO_2 NPs. The corresponding PSD obtained by SEM analysis thus appears as a good candidate to describe the population of TiO_2 NPs entering into the DBD cell following the atomization of the TiO_2-based aqueous suspension while taking into account agglomeration reactions occurring upon atomization. This distribution (denoted as i-PSD-SEM) is also shown in **Figure 3.12**. As expected, the relative contribution of larger particles is more significant than the one obtained by DLS analysis of the suspension (i-PSD-DLS). **Figure 3.13.b** shows the corresponding evolution of the mean diameter as a function of position from the beginning of the silicon substrate for various charge distributions. By changing the i-PSD from i-PSD-DLS to i-PSD-SEM reveals much better agreement with the measured mean particle diameters, especially in the range 5-7.5 mm range where deposition of TiO_2 NPs is most significant. This undoubtedly confirms the relevance of the experimentally assessed i-PSD-SEM as the input parameter in the particle motion simulations. It also appears that changing the i-PCD noticeably modifies the evolution of the mean diameter along the substrate surface. The best agreement between experimental and numerical results is obtained for the charge distribution q_p/e=75d_p.

AII-4-2 Discussion on the factors driving the nanoparticles transport

Figure 3.14 presents a comparison between the normalized histograms obtained from the experiments at 0.3 kHz and an amplitude of the applied voltage of 7.5 $kV_{pk\text{-}pk}$ and the ones provided by the simulations using the i-PSD-SEM and the i-PCD given by $q_p/e=75d_p$ as input parameters. For the 3 positions investigated (5, 7.5, and 10 mm) for which deposition is expected to be the most significant, experimental and simulated PSDs are in very good agreement. This suggests that the main physical parameters driving the motion and deposition dynamics of TiO_2 NPs are adequately taken into account in the model.

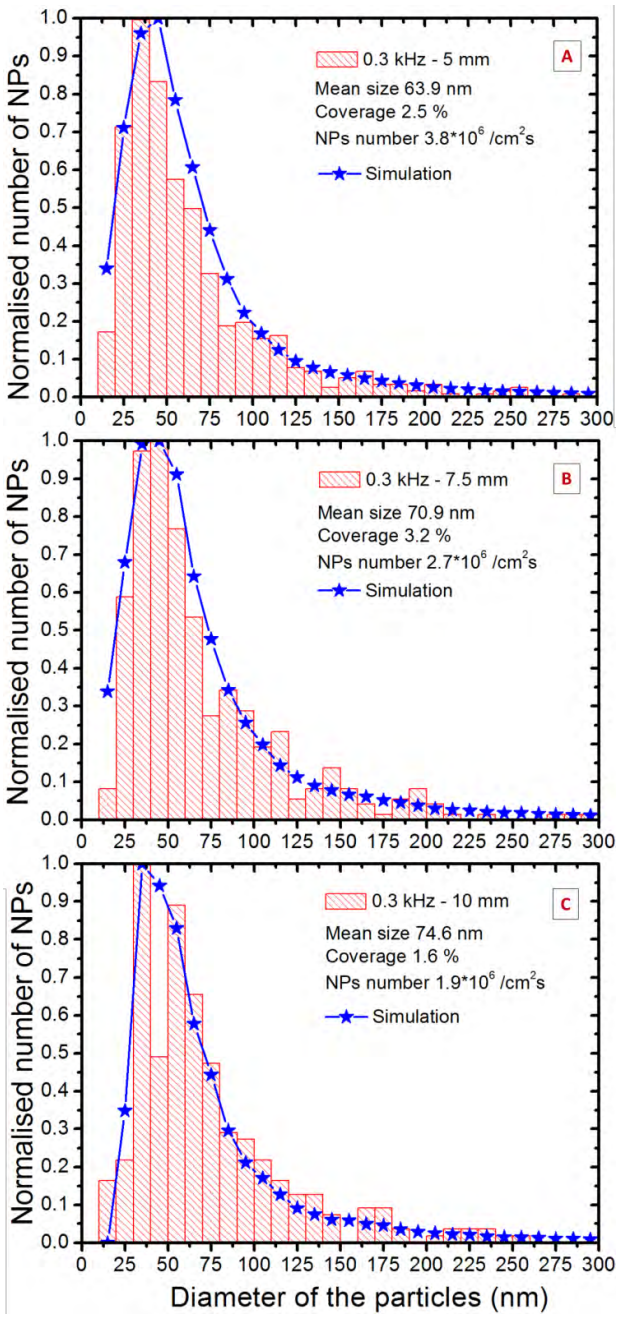

Figure 3.14: Nanoparticle size distribution obtained from the experiments (red histogram) at 0.3 kHz and 7.5 kVpk-pk for different positions: 5 mm (a) 7.5 mm (b) and 10 mm (c). Simulations (blue curve with stars) obtained considering the i-PSD-SEM and the i-PCD given by qp/e =75dp are also shown for comparison.

These aspects are further examined in **Figure 3.15** in which the total amount of TiO_2 NPs deposited is plotted (in normalized units) as a function of position from the beginning of the silicon substrate. While the experiments reveal that 80% of the particles are deposited before the maximum of the electric field located at 10.4 mm (see **Figure 3.7**), the simulation indicates maximal deposition where the electric field reaches its maximal value. These results confirm that the collection efficiency of atomized TiO_2 NPs is directly linked to the spatial profile of the electric field; a feature consistent with the so-called electro-deposition of charged particles. Nonetheless, the presence of a shift between experimental and simulated spatial profiles reveals that the model either underestimates at the beginning of the substrate or overestimates in the 8-12 mm region the amount of TiO_2 NPs collected. **Figure 3.15** further shows that comparable spatial distributions are observed with different i-PSD (i-PSD-SEM and i-PSD-DLS exhibit similar trends), indicating that the observed shift cannot be ascribed to uncertainties on the i-PSD. When using an i-PCD given by $q_p/e=5d_p$ instead of $q_p/e=75d_p$ (this corresponds to a less important charging of TiO_2 NPs), a slight shift of the maximum is observed but the distribution becomes much narrower; such behavior is inconsistent with the experiments.

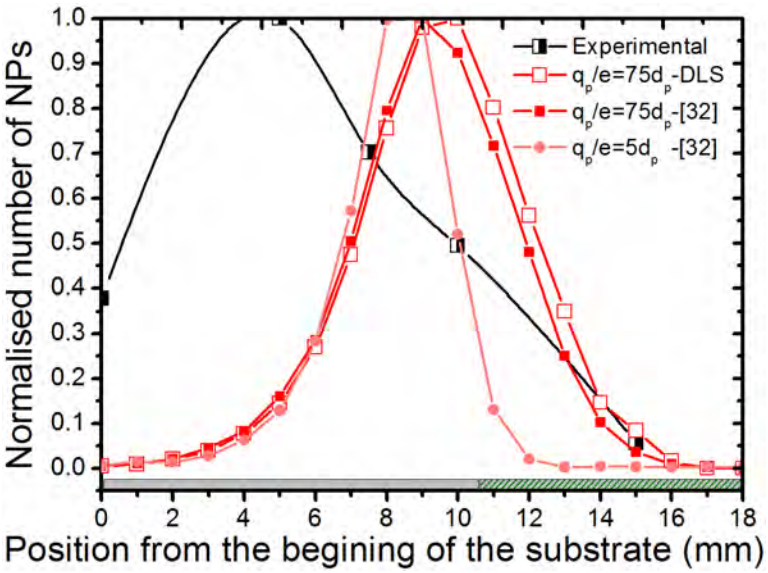

Figure 3.15: Normalized quantity of TiO2 nanoparticles deposited on the silicon substrate as a function of position. The experimental results (black curve with half-empty squares) obtained at 0.3 kHz and 7.5 kVpk-pk are compared with those obtained from simulations using various input parameters: (i) i-PSD-DLS with an i-PCD given by qp/e=50dp (red curve with empty squares), (ii) i-PSD-SEM with an i-PCD given by qp/e=50dp (red curve with full squares), and (ii) i-PSD-SEM with an i-PCD given by qp/e=50p (red curve with full circles). The hatched zone refers to the discharge area.

In order to gain further insights into the physical meaning of such discrepancy between the experimental and simulated spatial distribution of electro-deposited TiO_2 NPs, the experimental and simulated deposition yields are calculated in %; the results are summarized in **Table 3.3**. At 0.3 kHz, the simulation shows a collection efficiency of 17% while this value decreases by about a factor of 2 (around 8%) in the experiments. A number of parameters can be invoked to explain the low yields obtained experimentally. In particular, it is generally accepted that spray electrification processes produce a significant portion of droplets (and thus particles) with a neutral charge such that these species cannot be deposited following their interaction with A.C. electric fields (deposition occurs by gravity only). In this context, the experimental yields presented in **Table 3.3** describe the fraction of particles collected over the whole assembly of incoming particles (charged and neutrals). On the other hand, the yields provided by the simulations represents the fraction of charged particles sticking onto the substrate over the total amount of charged particles launched. While absolute yield between experiments and simulations cannot directly be compared, their relative behavior with selected operating parameters can. For example, as the frequency of the electric field increases from 0.3 to 5 kHz, the experimental yield decreases by a factor of 1600 whereas the simulated yields only decays by a factor of 172.

Table 3.3: Summary of the yields obtained for the different experimental and simulation conditions.

Model		***Experiment***	
7.5 kV_{pk-pk}		**7.5 kV_{pk-pk}**	
Frequency (kHz)	Yield (%)	Frequency (kHz)	Yield (%)
0.3	17	0.3	8
1	1.9	1	-
5	0.1	5	$5x10^{-3}$

The lower yields with increasing frequency can be ascribed to the trapping of charged species in the A.C. electric field: their excursion length z_φ becomes lower than the gas gap *d*. Indeed, from Equation 3.10, trapping effects are expected to be most prominent for larger particles and higher frequencies. This is confirmed from the simulation data displayed in **Figure 3.16.a**. For all frequencies investigated, the collection efficiency strongly decreases with the particle size. In addition, for a given particle diameter, it decreases with increasing frequency. For example, for TiO_2 NPs around 35 nm, the yield drops from 100% at 0.3 kHz to ~1 % at 5 kHz.

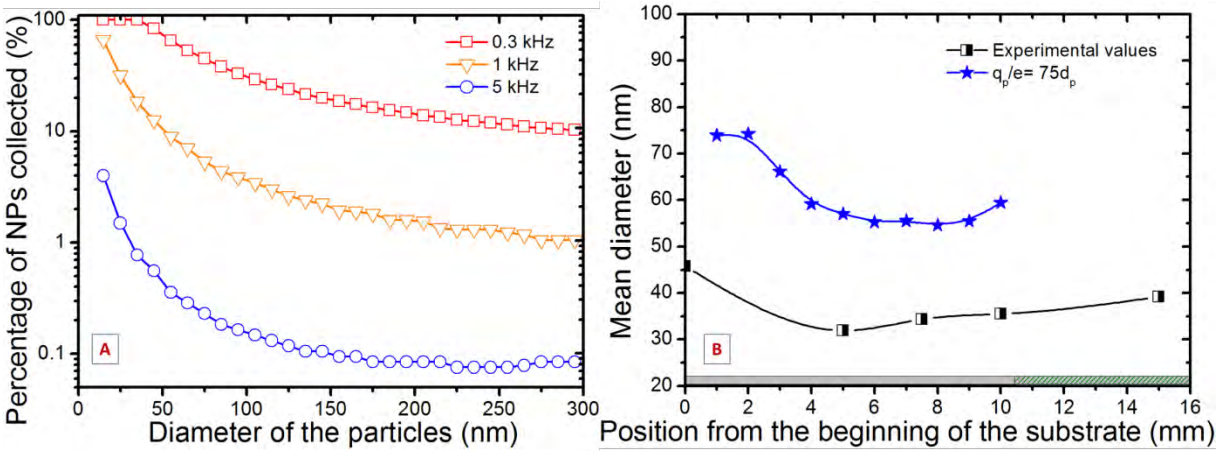

Figure 3.16: (a) Evolution of the collection efficiency obtained from simulations: 0.3 kHz (red curve with empty squares), 1 kHz (orange curve with triangles), 5 kHz (blue curve with circles). (b) Evolution of the experimental (black curve with half-empty squares) and numerical (blue curve with stars) mean diameter obtained at 5 kHz and 7.5 kVpkpk as a function of position on the silicon substrate. The hatched zone refers to the discharge area.

Based on the results presented in **Figure 3.16.a**, the stronger yield decay observed in the experiments with respect to the one obtained in the simulations suggest that the trapping of atomized TiO_2 NPs is not correctly taken into account in the model. This aspect is examined in more details by comparing the spatial evolution of the mean diameter obtained experimentally at 5 kHz and 7.5 $kV_{pk\text{-}pk}$ with the one predicted by the model using the i-PSD-SEM and the i-PCD given by $q_p/e=75d_p$ as input parameters. The results are presented in **Figure 3.16.b**. In both cases, the mean diameter slightly decreases with increasing position from the beginning of the silicon substrate. However, the mean diameters obtained from the model are larger by about a factor of 1.5 than the ones provided by the experiments. At high frequency, as described above, mostly small particles can stick on the substrate surface since larger particles are trapped in the A.C. electric field. The larger mean diameters observed in the simulations thus confirm that a most significant trapping of the larger particles is needed to match the experimental data at high frequency.

Assuming that the spatial distribution of the electric field provided by **Figure 3.7** is accurate, an additional contribution of particle trapping at high frequencies could only be obtained in the simulations through a modification of the i-PCD. More specifically, based on **Equation 3.10** and **Figure 3.16**, this corresponds to a less significant charge on larger NPs with respect to smaller ones. This could be realized, for example, with non-linear functions between the particle size and charge (see examples on **Figure 3.11**). However, as underlined above, given the highly complex

link in terms of physics and chemistry between the nebulization-vaporization dynamics of colloidal solutions and the resulting i-PCD, it is obviously impossible to push these aspects further.

On the other hand, additional hydrodynamic effects (which are not considered in the model) could also play an important role over the range of experimental conditions investigated. In particular, the gas diffuser in the reactor is located a few mm away from the entrance of the DBD cell. In such conditions, the gas flow could not be fully stabilized at the beginning of the silicon substrate such that the gas velocity profile in this region could differ than the one predicted by Poiseuille's law (maximum velocity at the center of the gas gap center, zero at the walls, see **Figure 3.6**). Since such profile is of prime importance in the modeling of particle transport and deposition dynamics, this could possibly explain why significant deposition is observed experimentally at the very beginning of the silicon substrate where the amplitude of the electric field is very small.

AII-5 CONCLUSION

In summary, the objective of this work was to analyze the transport and deposition dynamics of atomized TiO_2 NPs in a DBD reactor following their interaction with an A.C. electric field with an amplitude lower than the one required for discharge breakdown. A simple particle motion model accounting for the electrostatic force, the gravitational force, and the neutral force in the laminar flow was also developed. Scanning electron microscopy analysis of TiO_2 NPs deposited on the silicon substrate placed on the bottom DBD electrode has revealed that deposition can be tuned by varying the amplitude and frequency of the electric field. This result has indicated that at least a fraction of the atomized particles are charged. Nevertheless, from both experiments and simulations, it is found that electro-deposition alone is not able to explain the large amount of TiO_2 NPs deposited before entering the inter-electrode space; additional hydrodynamic effects are likely to play a significant role. A detailed comparison between experimental and simulation results has further indicated that the initial particle size distribution at the entrance of the system does not correspond to the distribution determined by dynamic laser light scattering analysis of the liquid suspension; the real initial size distribution must include a larger amount of larger particles formed by agglomeration reactions upon colloid atomization. By increasing the frequency of the applied electric field, both experiments and simulations has revealed a drastic decrease of the collection efficiency due to particle trapping in the oscillation field.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was funded by the french Agence Nationale de la Recherche (ANR) and the canadian Conseil de Recherche en Science Naturelles et Génie (CRSNG) under the framework of the DBDBD project. J. Profili acknowledges the Université de Toulouse III – Paul Sabatier and the Université de Montréal for the Exchange Scholarship. The scientific contribution from Plasmi-onique and FPInnovations is also acknowledged.

III-4 CONCLUSION DU CHAPITRE

Un des objectifs de ce chapitre était de mettre en évidence les paramètres importants contrôlant la taille et la quantité de nanoparticules collectées en surface suite à la nébulisation d'une solution colloïdale dans un dispositif DBD. Dans un premier temps, nous avons décidé d'étudier ces phénomènes en absence de plasma.

Par opposition à la taille nanométrique existant dans la suspension avant injection (nanoparticules de TiO_2 dispersées dans l'eau), les analyses de microscopie électronique réalisées en surface après collection sur silicium montrent la formation d'agrégats pouvant atteindre des tailles micrométriques. Alors que l'agglomération primaire dans la suspension peut être importante en fonction du couple nanoparticules/solvant considéré (comme discuté au chapitre 2), les analyses effectuées montrent qu'une agglomération secondaire se produit également lors de l'étape de nébulisation, pendant l'évaporation des gouttelettes produites. Par conséquent, un contrôle fin de la dynamique de nébulisation et d'évaporation des gouttelettes est crucial pour assurer un contrôle adéquat de la taille des nanoparticules présentes dans la zone de décharge.

Les résultats présentés dans ce chapitre montrent également qu'après atomisation, les particules sont sensibles au champ électrique. Cette propriété, combinée au fait que les charges déposées sur les diélectriques persistent longtemps après l'extinction de la décharge, a permis de proposer un procédé simple et rapide de synthèse de couches nanocomposites SiO_2-TiO_2, alternant le dépôt d'une couche dense de SiO_2 par décharge de Townsend à la pression atmosphérique en présence d'un mélange N_2O/HMDSO dilué dans l'azote, et la collection de nanoparticules de TiO_2 suite à la nébulisation de la suspension colloïdale sur la couche de silice précédemment déposée.

Nous avons de plus développé un modèle simple, prenant en compte les principales forces agissant sur le transport des particules dans les conditions considérées, à savoir la force de gravité, la force électrostatique et la force d'entraînement des neutres dans un écoulement laminaire, et rendant compte des principales tendances observées expérimentalement. Une comparaison détaillée entre les résultats issus du modèle et les résultats expérimentaux montrent que la distribution de tailles des nanoparticules injectées à l'entrée du système DBD ne correspond effectivement pas à la distribution de tailles mesurée en suspension liquide, confirmant les phénomènes d'agglomération secondaire. L'augmentation de la fréquence d'excitation du champ appliqué montre une forte diminution de l'efficacité de collection, due à un effet de piégeage des particules chargées dans le champ oscillant.

CHAPITRE IV

Chapitre IV TRANSPORT DES NANOPARTICULES DANS UNE DBD ET DEPOTS INDUITS

Dans les études présentées jusqu'ici, les suspensions utilisées étaient réalisées dans l'eau, et les particules injectées dans le réacteur DBD n'interagissant pas directement avec la décharge. Dans ce chapitre, l'influence du plasma sera considérée. De plus, les suspensions dispersées dans HMDSO, et préparées selon la procédure présentée en fin de chapitre 2, seront également injectées pour comparaison avec les résultats obtenus dans l'eau.

Les objectifs principaux de ces études sont d'évaluer l'influence de l'injection de la solution colloïdale sur la physique de la décharge, et inversement d'établir l'influence du plasma sur le transport des nanoparticules. Sur la base des résultats présentés au chapitre 3, il s'agira en particulier de moduler le transport des particules à l'aide d'une modification de la tension appliquée aux électrodes, ceci dans le but d'optimiser le rendement de collection et de minimiser la taille des agrégats déposés, en présence d'une décharge. Ce chapitre se compose d'un article scientifique, suivi de quelques résultats complémentaires non publiés.

IV-1 Article 3 : POLYMERISATION PAR PLASMA D'UNE SUSPENSION COLLOIDALE

L'article qui suit présente l'influence de la forme d'onde de tension lors du dépôt de la couche nanocomposite dans une décharge de Townsend à la pression atmosphérique assistée par aérosol : «**Influence of the voltage waveform during nanocomposite layer deposition by aerosol-assisted atmospheric pressure Townsend discharge**» par Jacopo Profili, Olivier Levasseur, Nicolas Naudé, Corinne Chaneac, Luc Stafford et Nicolas Gherardi, soumis dans Journal of Applied Physics. Cette publication contient également une section de résultats complémentaires auxquels elle fait référence, publiée sur le site web de la revue (supporting information), et reproduite en intégralité dans ce manuscrit juste après la conclusion de l'article.

Influence of the voltage waveform during nanocomposite layer deposition by aerosol-assisted atmospheric pressure Townsend discharge

Jacopo Profili, Olivier Levasseur, Nicolas Naudé, Corinne Chaneac, Luc Stafford, Nicolas Gherardi *

J. Profili, N. Naudé, N. Gherardi

LAPLACE, Université de Toulouse, CNRS, INPT, UPS, France

E-mail: nicolas.gherardi@laplace.univ-tlse.fr

J. Profili, O. Levasseur, L. Stafford

Département de Physique, Université de Montréal, Montréal (Québec) H3C 3J7, Canada

C. Chaneac

Sorbonne Universités, UPMC Univ. Paris 06, CNRS, Collège de France, Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris (CMCP), 4 place Jussieu, F-75005, Paris, France

This work examines the growth dynamics of TiO2-SiO2 nanocomposite coatings in plane-to-plane Dielectric Barrier Discharges (DBDs) at atmospheric pressure operated in a Townsend regime using nebulized TiO2 colloidal suspension in hexamethyldisiloxane (HMDSO) as the growth precursors. For low-frequency (LF) sinusoidal voltages applied to the DBD cell, with voltage amplitudes lower than the one required for discharge breakdown, Scanning Electron Microscopy (SEM) of silicon substrates placed on the bottom DBD electrode reveals significant deposition of TiO2 nanoparticles (NPs) close to the discharge entrance. On the other hand, at higher frequencies (HF), the number of TiO2 NPs deposited strongly decreases due to their "trapping" in the oscillating voltage and their transport along the gas flow lines. Based on these findings, a combined LF-HF voltage waveform is proposed and used to achieve significant and spatially uniform deposition of TiO2 NPs across the whole substrate surface. For higher voltage amplitudes, in presence of hexamethyldisiloxane and nitrous oxide for plasma-enhanced chemical vapor deposition of inorganic layers, it is found that TiO2 NPs become fully embedded into a silica-like matrix. Similar Raman spectra are obtained for as-prepared TiO2 NPs and for nanocomposite TiO2-SiO2 coating, suggesting that plasma exposure does not significantly alter the crystalline structure of the TiO2 NPs injected into the discharge.

AIII-1 INTRODUCTION

Significant research and development on cold plasmas at atmospheric pressure have been recently involved for materials and nanomaterials processing. Among such plasma-based processes, those relying on dielectric barrier discharges (DBDs) have been largely investigated. The first studies were focused on the surface modification of polymers with the objective of tuning their wettability and surface energy. In this context, many authors have examined the uptake of reactive species, the grafting of new functional groups (NH_2, SiOH, *etc.*), the crosslinking and/or the etching processes at the surface of a wide variety of polymeric materials[100], [250]–[257]. In order to further control surface functionalization on such substrates, research efforts were also devoted to plasma-assisted deposition of organic[258]–[261] and inorganic thin films[262]–[264]. For such processes, the main advantage of DBDs results from the achievement of homogeneous (or quasi-homogeneous) discharges with industrial gases (air, nitrogen, etc), thus ensuring deposition of dense and uniform coatings over large-area substrates[9]. In some cases, the micro- and macroscopic properties of the plasma-deposited films obtained from homogeneous DBDs can be comparable (and sometimes even better) than those achieved in low-pressure plasma conditions[265], [266].

In recent years, the range of applications of DBDs has considerably increased, going from the treatment of uncommon substrates (for example, wood[267], [268], fibrous matter[86], [269], live cells[270]) to the synthesis of thin film from more complicated growth precursors (for example, organometallic molecules[271]–[279]). Such studies have led, for example, to the development of materials and nanomaterials with novel optical[274], [276], electrical[278], or chemical[280] properties. A recent field of applications concerns hydrolysable and/or biocompatible[281]–[290] coatings for the fabrication of medical devices. Moreover, there is also a growing interest in the deposition of new multifunctional, nanostructured coatings using DBDs in order to address simultaneously more than one need of a specific technological application. This could be realized, for example, by aerosol-assisted processes[181]. Indeed, by introducing fine droplets into the discharge, most of the precursor is protected by shielding its molecular structure from the energetic species present in the plasma. This "soft plasma polymerization" limits the fragmentation of the precursor and thus leads to a high retention of its molecular structure inside the coating. This allows, for example, the introduction of thermolabile precursors like biomolecules in plasma-deposited thin films[291]–[294]. In addition, non-volatile or solid chemical compounds can be easily introduced into the discharge by spraying a liquid solution inside the plasma. In this context, recent studies have reported the synthesis of composite thin films starting from a colloidal suspension, i.e. from nanoparticles (NPs) dispersed in an organic precursor[82]–[84], [179]–[183],

[295]–[297]. The use of preformed NPs makes the process more flexible than an in-situ generation of NPs by gas-phase association reactions of plasma-generated fragments. In particular, a broader variety of nano-objects can be introduced into the discharge (and thus in the composite coating), allowing the synthesis of highly complex multifunctional, nanostructured thin films.

In most studies dealing with the growth of composite thin films using cold, atmospheric-pressure plasmas, experiments are realized with homogeneous (or quasi-homogeneous) discharges obtained in rare gases such as helium or argon[84], [179]–[182], [295], [296], although some investigations were performed with filamentary discharges in nitrogen[82], [83]. Generally, the concentration of the inclusions inside the plasma-deposited coating is proportional to the concentration of NPs in the colloidal suspension[84], [180]. Hence, impressive NPs loading can be obtained[84], [297] from denser suspensions. However, as shown by Bardon *et al.*[82], high concentrations of NPs inside a matrix are not always necessary to change significantly the properties of a composite coating: in their study, the corrosion resistance of the film could be strongly improved for a particle concentration of only 2%. Also, the incorporation of too many particles in the composite coating can inhibit the growth of dense thin films. For example, Ruch *et al.*[297] have suggested that the presence of NPs can act as nucleation sites by inducing the growth of fibers instead of homogenous layers.

In most of the experiments described in literature, the size of the particles embedded into the composite coatings remains bigger than the one in the initial colloidal solution. As discussed by Fracassi *et al.*[84], a favorable dispersion of the NPs in a suitable solvent plays a very critical role during aerosol-assisted plasma deposition of composite thin films. To evaluate this point, Dowling *et al.*[179], [180] have examined the influence of different organosilicon solvents and of the addition of an alcohol in the initial colloidal solution on the stability of a suspension of TiO_2 NPs. These results have shown that the use of small amounts of alcohol improves the stability of the suspension, resulting in the presence of smaller particles/aggregates in the coatings. A significant reduction of the size of the particles/aggregates embedded into the matrix is also observed when the concentration of NPs in the suspension is reduced. Finally, other works have revealed that, as in the spray-casting process, the particles tend to form agglomerates during evaporation of the aerosol before entering into the plasma[181], [231]. In order to decrease these agglomeration effects, some authors have proposed multistep approaches to limit plasma-NPs interactions[37], [42], [208]–[210], [298], [299]. For example Boscher *et al.* first evaporated the aerosol (no plasma) and then turned ON the plasma for chemical vapor deposition[208]. It is worth mentioning that gas-phase agglomeration processes are not necessary harmful; for some

applications, the deposition of large agglomerates can be highly beneficial, for example for the formation superhydrophobic layers[181].

From the literature survey presented above, it is clear that cold, atmospheric-pressure plasmas such as DBDs represent a highly promising tool for the growth of multifunctional, nanocomposite coatings. However, a fine control of the properties of the composite layer for specific technological applications strongly rely on a fine tuning of the morphology, size, and concentration of the NPs embedded into the matrix. While these aspects are strongly linked to the dispersion of the NPs inside the suspension as well as to its nebulization kinetics leading to the formation of the aerosol, a number of other factors, including the transport of NPs across the whole discharge volume, are also likely to play very critical roles. Using TiO_2 suspensions as the growth precursors, the main objective of this work is to contribute to the fundamental understanding of the aerosol-assisted plasma enhanced chemical vapor deposition of nanocomposite thin films under atmospheric-pressure conditions. All experiments are performed in homogeneous Townsend discharge operated in nitrogen. The first part of this work is dedicated to the transport and growth dynamics of the NPs while the second one deals with the analysis of the morphology and the characterization of the chemical composition of the plasma-deposited nanocomposite thin films. Although the aim of this work is to study the process and not to deposit a thin film with specific properties, one can mention here that the association of TiO2 and SiO2 could be used for example to deposit self-cleaning super hydrophilic layers.

AIII-2 EXPERIMENTAL DETAILS

The experimental design used in this study is similar to the one described in previous work[195]. The main differences are: the chemical precursors introduced into the discharge (liquid suspension of NPs) and the injection system used (liquid atomizer (nebulizer)). In this section, we first describe the procedure used to deposit nanocomposite thin films. Then, we expose the method to characterize these coatings as well as the deposition dynamics of the NPs.

AIII-2-1 Synthesis methods

As described in ref.[194], TiO_2 NPs are synthetized is aqueous solution. $TiCl_4$ is first diluted with HCl to obtain 1M Ti^{4+} solution.50 mL of this stock solution is mixed in a beaker with 200 mL of distilled water. At this step, no precipitation occurs. Then, NaOH solution (1M) is added to fix the pH at 6 and the Ti^{4+} ion concentration at 0.15 M. Finally, this mixture is introduced into a

microwave in which it follows a hydrothermal treatment at 473 K for 2 hours. This induces the nucleation of TiO_2 and their crystallization (anatase structure).

In some studies, NPs are functionalized with an organic surfactant for their dispersion into organic solutions. For such treatment, NPs are washed twice with ethanol (EtOH) and are then dispersed in 19 mL of EtOH, with an additional 2 mL of a KOH solution (0.1 M). After that, 1 mL of an octanoic acid solution (0.925 M) is introduced and the whole mixture is stirred at room temperature during 24 hours. NPs are then washed by centrifugation with hexamethyldisiloxane (HMDSO, Sigma Aldrich 99.5% purity). At this stage, TiO_2 NPs are dispersible in HMDSO. However, to further improve this dispersion, EtOH (10% in weight) is added to the mixture. In this work, the suspensions (aqueous or organic) are loaded with 3% in weight of TiO_2 NPs.

The colloidal suspensions are introduced into the DBD system using a syringe and a pneumatic injector (LEGATO 110 Fischer) with very low liquid flows. As described below, for experiments performed with the plasma OFF, the flow rate is set to 13.9 $\mu L.min^{-1}$ while for those realized with the plasma ON, it was fixed to 0.3 $\mu L.min^{-1}$. In both cases, the suspension is sprayed and diluted in a carrier gas using a nebulizer (Burgener Mira Mist CE). Gas pipes are heated at 343 K to enhance vaporization of the droplets and to prevent condensation on the surface of the inner pipe. Therefore, the liquids are fully evaporated before reaching the entrance of the discharge. All experiments are conducted with nitrogen (N_2, Alphagaz 1, Air Liquide) as the carrier gas. For a mass flow rate of 3.2 $L.min^{-1}$, this gives a precursor concentration of ~430 ppm with the plasma OFF and ~10 ppm with the plasma ON. During plasma-assisted deposition of nanocomposite thin films, 240 ppm of nitrous oxide (N_2O, Alphagaz 1, Air Liquide) is also added to the gas mixture to synthesize an inorganic coating.

The gas mixture is directed towards a plane-to-plane DBD cell contained in a sealed stainless steel vacuum chamber at atmospheric pressure (1 bar). A scheme of the discharge device is presented in **Figure 4.**. In order to ensure continuous renewal of the atmosphere, the total gas flow is injected from one side of the discharge (longitudinal gas injection), keeping a constant pressure through a gentle pumping of the vessel. The DBD is ignited between the two electrodes (3 cm × 3 cm) made of metallized paint (Pt-Ag alloy) deposited on alumina plates (635 µm thick). A silicon wafer (intrinsic, <110>, 2 inches, 350-µm thick, Neyco) is added on the lower DBD electrode and used as the substrate. The gas gap between the silicon surface and the upper electrode is set to 1 mm by the use of two longitudinal glass spacers placed along the edges of the electrodes. These spacers confine the gas stream at the center of the substrate such that the maximal accessible area is 15 cm^2.

When used, the plasma is sustained by applying a sinusoidal A.C. voltage at a frequency in the kHz range and a voltage amplitude between 10 and 17 $kV_{peak\text{-}to\text{-}peak}$. This set of conditions leads to the ignition of a homogenous Townsend discharge characterized by the presence of a single peak current per each half-period of the applied voltage[202]. As described later on, instead of the conventional sinusoidal excitations, custom-designed voltage waveforms are also examined. In all cases, the desired waveforms are software-generated and then applied to the input of a HP Agilent 33120A waveform generator. This signal is then submitted to a linear power amplifier (Crest Audio model 4801) designed to operate in the 20 Hz–20 kHz frequency range. Finally, a transformer (600 VA, 60 V/9 kV, Montoux) is inserted at the amplifier output in series with the high-voltage electrode.

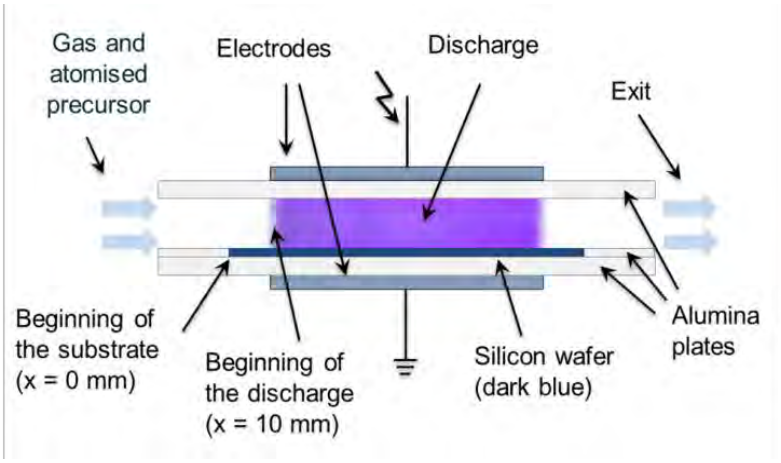

Figure 4.1: Scheme of the dielectric barrier discharge reactor used for the growth of nanocomposite thin films.

AIII-2-2 Characterization methods

During the experiments, the applied voltage is measured with a high-voltage probe (Tektronix P6015A) linked to the high-voltage electrode (top electrode in **Figure 4.1**). The discharge current is measured through a 100 Ω resistance in series with the grounded electrode (bottom electrode in **Figure 4.1**). All waveforms are recorded using a numerical oscilloscope (LeCroy wavesurfer 64MXs-A 600 MHz 5GS/s) and numerically-treated using the approach described in ref. [202].

In a previous study, TiO_2 NPs in the liquid suspension were characterized by Transmission Electron Microscopy (TEM) and Dynamic Light Scattering (DLS)[231], [249]. Size distribution measurements indicate that the particle diameters are between 20 and 120 nm, with a mean size of 41 nm. In this work, for experiments realized without the plasma, the size of the NPs collected on the silicon substrate is deduced from Scanning Electron Microscopy (SEM) performed with either a JEOL JSM 6700F or a JEOL JSM 7800F. An accelerating voltage of either 5 kV or 10 kV

is used for the secondary electron (SE) detector. In both cases, a statistical method is used to determine the size distribution of the NPs from SEM images. More details on this technique can be found in refs.[231], [233]. For each experimental condition investigated, five SEM images with a X20000 magnification are analyzed, yielding a total analyzed area of about 135 μm^2. From these analyses different statistical values are evaluated (mean diameters, range of the distributions, etc.). One important parameter is the particle density, calculated by dividing the number of deposited particles per unit of analyzed area (from SEM analysis) and per unit of treatment time (N cm-2 min-1).

Plasma-deposited nanocomposite coatings are also observed using a JEOL JSM 6700F with an acceleration voltage of 5 kV in the SE mode. Prior to SEM observations, the samples are sputter-coated with 2 nm of Pt to prevent charging and distortion effects. The chemical composition is qualitatively studied by Energy Dispersive x-ray Spectroscopy (EDS) using a JEOL JSM 7100F equipped with a 10 kV field electron gun. In order to analyze the film micro-structuration as well as the NPs embedded into the coating, a milling procedure[300] with a focused ion beam in a FEI Helios 600i dual beam microscope is used to obtain a cross-sectional sample (40 nm-thick, 12 μm-long). This sample is then characterized using a JEOL JEM-ARM200F system for High Resolution Transmission Electron Microscopy (HR-TEM). Selected samples are also analyzed by Atomic Force Microscopy (AFM) using a multimode-8® system from Bruker (tapping mode). Raman observations at an excitation wavelength of 632 nm are performed using a Labram HR800 Horiba Jobin Yvon. FT-IR analyses are realized in transmission mode on a Bruker Vertex 70 spectrometer. All spectra are acquired by averaging 20 scans with a spectral resolution of about 4 cm^{-1}. Finally, the chemical composition of the plasma-deposited coatings is investigated using X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) with a NOVA-KRATOS system. The surface (300x700 μm^2) is analyzed with a monochromatic Al K_α X-ray source (1486.6 eV) operated at 225 W. The pass energy is fixed at 160 eV for survey scans and 20 eV for core level spectra. An electron flood gun is used to compensate for the charge. All spectra are energy-calibrated using the C1s aliphatic peak at 285.0 eV.

AIII-3 RESULTS AND DISCUSSION

This section is divided into two subsections. The first one is dedicated to the analysis of the process, and more specifically to the transport and deposition dynamics of the TiO_2 NPs for various voltage waveforms. The second one concerns a detailed characterization of the morphology and

the characterization of the chemical composition of the coatings obtained by the aerosol-assisted Townsend discharge.

AIII-3-1 Transport and deposition dynamics of the nanoparticles

NPs deposition is first analyzed by applying a sinusoidal A.C. voltage with an amplitude lower that the one required for discharge breakdown. As will be seen, this will lead to the development of a custom-made voltage waveform specially designed to control the transport and deposition dynamics of TiO_2 NPs over the whole substrate surface. Details on the evolution of the discharge physics (in particular the stability of the homogeneous discharge) with such custom-designed voltage waveforms are then presented. Finally, the role of the plasma on the collection efficiency of TiO_2 NPs is discussed.

a) Influence of frequency: development of a custom-designed voltage waveform

In order to clearly distinguish the respective roles of the frequency of the voltage applied to the DBD cell and of the plasma exposure (after ignition of the Townsend discharge) on the deposition dynamics of nanocomposite coatings, the aqueous suspension is first introduced in the reactor with the plasma OFF. More specifically, experiments are performed with an amplitude of the applied voltage of 7.5 kV_{pk-pk}, which is lower than the one required for discharge breakdown (10 kV_{pk-pk} over the range of experimental conditions investigated). Indeed, recent studies[231], [249] have shown that during aerosol-assisted deposition in DBDs, the particles injected into the DBD cell are highly sensitive to the presence of either an externally-applied or a remanent electric field (due to accumulation of charges on the surface of the dielectrics). Indeed, during the atomization of the liquid suspension the mechanical disruption of the liquid promotes the formation of charges on the droplet surfaces. These charges can thus be transferred over the particles during the drying process. As a consequence, these NPs can be successfully deposited on the substrate even without any additional charging process.

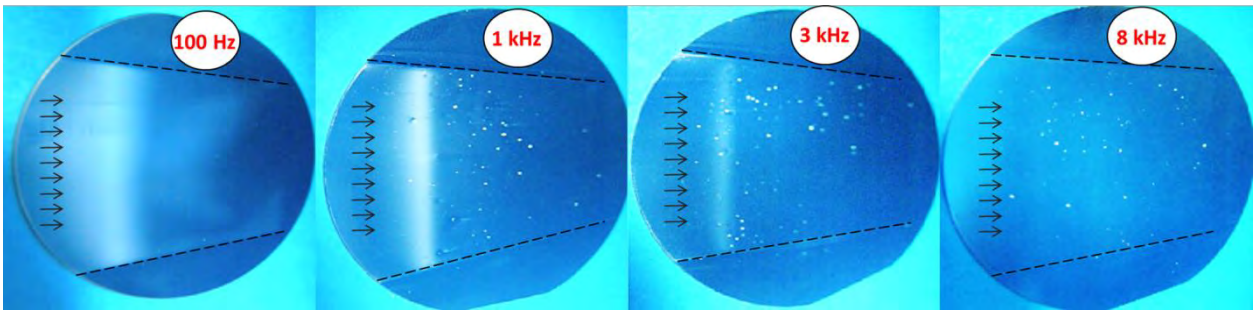

Figure 4.2: Visual aspect of the Si substrate after deposition of TiO_2 NPs (plasma OFF) for various frequencies of the applied voltage between 0.1 and 8 kHz. In all images, the gas flux comes from the left (entrance of the reactor) to the right (exit of the plasma reactor). Dotted lines represent the position of the glass plates used to set the gap between the top and bottom electrodes. These glass plates also limit deposition to a quasi-rectangular shape over the square Si substrate.

Figure 4.2 compares optical images of the silicon substrate after aerosol-assisted deposition of TiO_2 NPs for 4 minutes for various frequencies of the applied voltage between 0.1 and 8 kHz. In the images, the homogeneous white deposit on the left of the silicon wafer and the white spots visible over the substrate, correspond to the deposit of TiO_2 nanoparticles. At low frequency, despite the presence of a longitudinal gas flow (see experimental set-up in **Figure 4.**), most NPs are deposited at the entrance of the reactor. In contrast, at higher frequencies, most NPs are transported through the DBD cell without visible deposition on the substrate. These aspects were examined in more details using the SEM analysis described above. The green curve with squares in **Figure 4.3.a** shows the influence of position on the total number of particles deposited per cm^2 and per min of deposition at 0.3 kHz. The zero in the graph corresponds to the beginning of the silicon substrate while the hatched zone refers to the discharge area (see experimental set-up in **Figure 4.**). As illustrated in Figure 4.2, the amount of TiO_2 NPs collected on the substrate varies as a function of position along the gas flow. Most of the deposition occurs between 0 and 15 mm, with a maximum of 2.3×10^8 $cm^{-2}.min^{-1}$ around 5 mm. Considering that the beginning of the electrode region where the discharge is sustained is around 10 mm, this indicates that NPs deposition mostly occurs before reaching the maximum of the externally-applied electric field.

At higher frequency (5 kHz, blue curve with triangles in **Figure 4.3.a**), as expected from the optical images displayed in **Figure 4.2**, the number of particles collected on the substrate decreases drastically, which confirms that most NPs are transported through the DBD cell without being deposited. This strong dependence with the frequency of the applied voltage indicates that, despite the high longitudinal gas flows (and the corresponding high neutral drag force), the electrostatic force can significantly alter the trajectory of the TiO_2 NPs, and therefore their transport

and deposition dynamics across the DBD cell. These findings are in agreement with those discussed in ref. [236]: for a fixed size of charged NPs, the collection efficiency decreases when the frequency of the applied voltage increases. This is because under atmospheric-pressure conditions, the electrostatic and neutral drag forces dominates over gravity (most of the particles injected have a diameter less than few microns) and other forces (thermophoresis and ionic drag forces disappears with the plasma OFF)[119]. In other words, over the range of experimental conditions investigated, sinusoidal voltages at 5 kHz leads to a more efficient "trapping" of the TiO_2 NPs due to their oscillating trajectory in the 1 mm gas gap than those at 0.3 kHz.

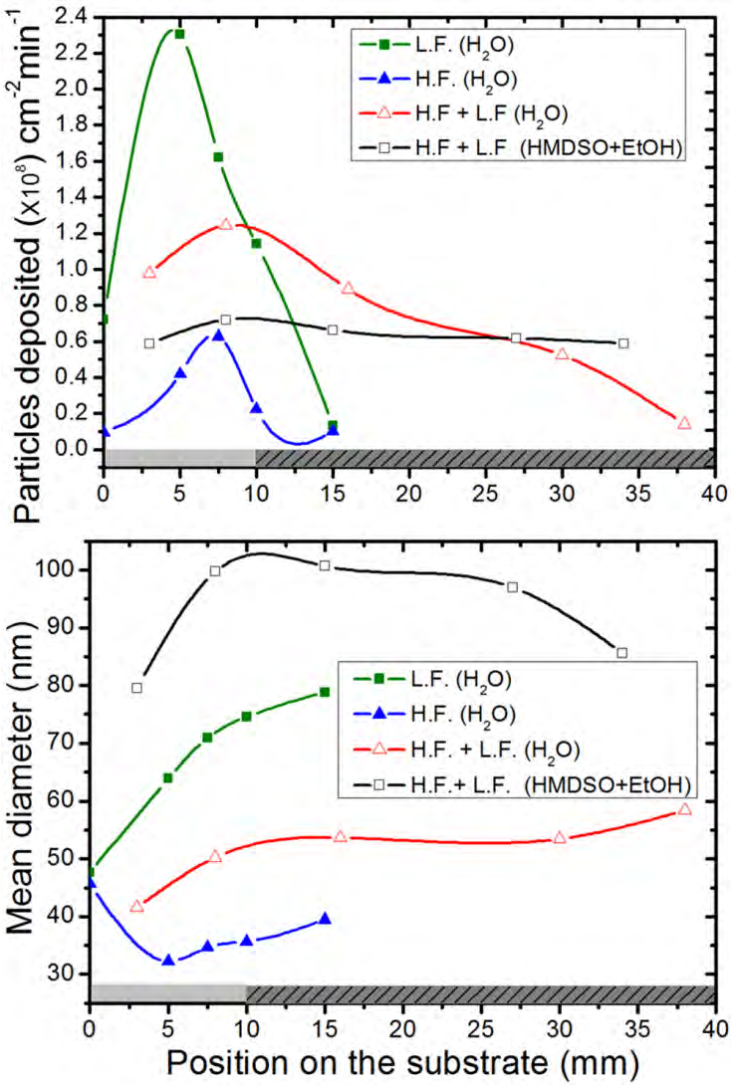

Figure 4.3 : Measurement as a function of the position on the substrate (along the gas flow line) of (a) the numbers of particles deposited per cm² and per min and (b) their mean diameter. Va=7.5kVpk-pk. Lines are to guide the eyes only.

From these results, a custom-designed voltage waveform can be proposed by combining a low-frequency sinusoidal voltage (LF) with a high-frequency sinusoidal voltage (HF). The aim is to

achieve both significant and spatially homogenous deposition across the whole substrate surface. Based on the results of **Figure 4.3.a**, the first part of the waveform must rely on a HF voltage (5 kHz and above) to trap the NPs between the two electrodes such that they can be transported by the longitudinal gas flow along the DBD cell. Here, the total time of this HF signal is fixed to 20 ms; this roughly corresponds to the gas residence time for the set of experimental conditions examined. TiO_2 NPs are then "forced" to reach the substrate surface with LF sinusoidal voltage. Here, one period at 0.3 kHz (3.3 ms) is used. A schematic representation of this HF+LF voltage waveform is shown in Figure 4.4.

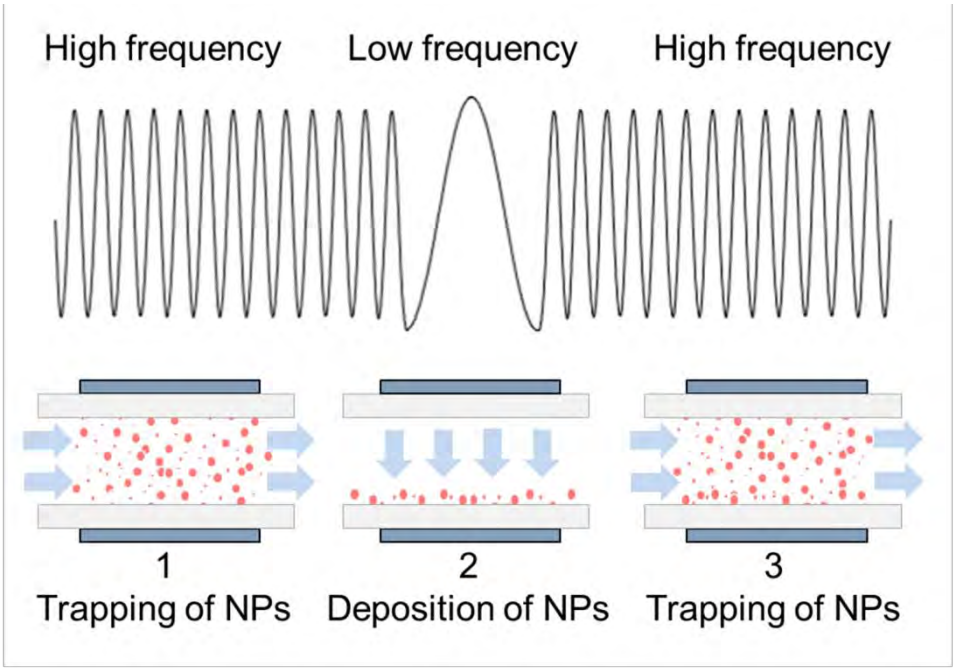

Figure 4.4: Schematic representation of the voltage waveform used to homogenize the deposit of the TiO_2 NPs across the whole substrate surface.

The number of particles collected on the silicon substrate as a function of distance along the DBD cell for such custom-designed voltage waveform is also presented in **Figure 4.3.a** (red curve, open triangles). The maximum of the particle density stands at 1.2×10^{8} $cm^{-2}.min^{-1}$ at 7.5 mm, with a slow decrease up to 35 mm. The most significant difference with respect to previous experiments realized at low or high frequencies is the deposition of a significant amount of TiO_2 NPs far after 15 mm. It is worth mentioning that even if the number of particles recorded at small positions in the combined HF-LF waveform (red curve with open triangles on **Figure 4.3.a**) is lower than the one obtained at low frequency (0.3 kHz, green curve with closed squares), the total number of particles (integration over the whole substrate length) remains similar in both

cases (around 20×10^8 $cm^{-2}.min^{-1}$). This means that the combined HF-LF waveform used is highly efficient and that a single period of the LF signal is enough to collect most of the particles.

Figure 4.3.b reports the mean diameter of TiO_2 NPs (also obtained from SEM analysis). At low frequency (0.3 kHz), the mean diameter increases with position along the substrate surface, going from 45 nm at 0 mm to 80 nm at 15 mm. On the other hand, with the high-frequency excitation (5 kHz), the mean size remains always smaller than at low frequency: a minimum value is observed around 5 mm with a slight increase beyond this point. Such difference between the low and high frequencies confirms the trapping mechanism discussed above. Indeed, for a given charge, the excursion length of a charged particle in an oscillating voltage is inversely proportional to its mass and to the square of the frequency of the applied voltage. Therefore, large (and thus heavier) NPs are more easily trapped between the two DBD electrodes and thus pushed out of the system by the neutral drag force. As a result, as the frequency increases, the number of large particles collected on the silicon substrate should decrease, leading to a reduction of the mean size. When using alternating HF and LF signals, this should logically yields to intermediate mean diameters. This is consistent with the results displayed in **Figure 4.3.b**: the mean diameter increases only slightly (from 40 to 59 nm) along the gas flow lines.

In order to better reproduce the conditions that will be used during plasma enhanced chemical vapor deposition, similar experiments with the voltage waveform alternating HF and LF sequences were performed with the TiO_2 NPs dispersed in the HMDSO/EtOH mixture (instead of in water). The number of particles deposited on the silicon substrate (black curve with empty square in **Figure 4.3.a**) is compared to the one obtained in the other conditions. It can be seen that particles are again deposited all over the substrate surface, with a more or less constant particle density of 0.7×10^8 $cm^{-2}.min^{-1}$ along the longitudinal gas flow. In addition, the total number of NPs (integration over the whole substrate surface) is slightly lower than the one obtained from the aqueous suspension. This can be qualitatively understood from the analysis of the mean diameter presented in **Figure 4.3.b**: the organic suspension reveals larger NPs, with mean diameters between 80 and 110 nm. From the SEM pictures displayed in **Figure 4.5**, one can notice that not only the mean size varies when using the suspension in HMDSO/EtOH, the overall shape of the TiO_2 NPs also strongly differs. While quasi-spherical aggregates are deposited on the substrate for the aqueous suspension, a mixture of quasi-spherical and bigger unshaped aggregates is obtained from the organic suspension. This has to be at least partly related to the evaporation dynamic of droplets which depends not only on the spray parameters but also on the suspension properties and so the nature of the solvent. In any case, despite the functionalization of TiO_2 NPs realized during preparation of the colloidal solution, a smaller number of aggregates

seems to be present for particles dispersed in water than those dispersed in the HMDSO/EtOH mixture. However, the organic suspension still allows the transport and deposition of submicron particles, and can therefore be used for the aerosol-assisted deposition of nanocomposite thin films.

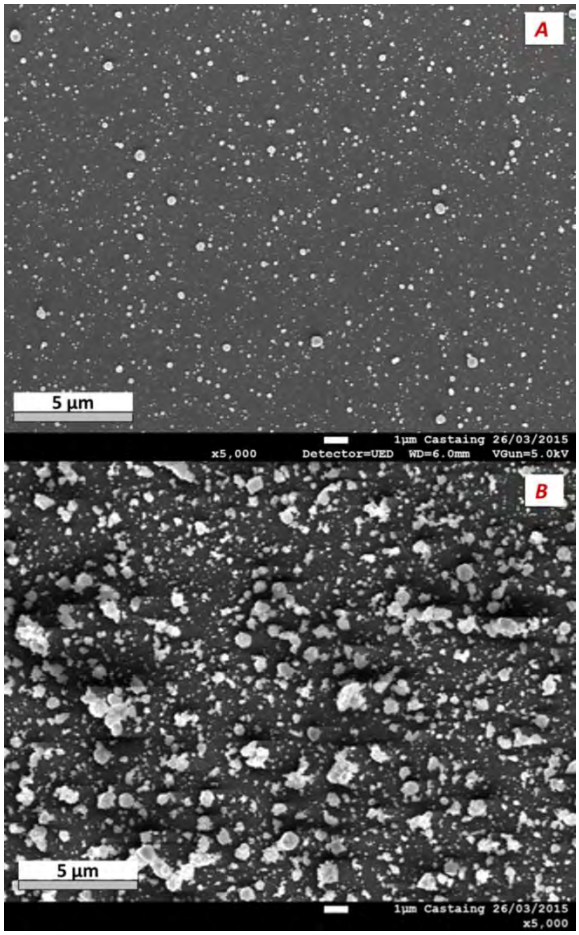

Figure 4.5: SEM images of the particles deposited on the silicon substrate (8 mm position, HF+LF signal) using (a) water as solvant or (b) HMDSO+EtOH as solvant.

b) Evolution of the discharge physics with the custom-designed excitation waveform

In the previous section, it was found that, with the plasma OFF, the use of a voltage waveform combining high- and low-frequency sinusoidal signals allows significant and spatially homogeneous deposition of TiO_2 NPs over on the whole substrate surface. The aim of this sub-section is to examine the discharge regime (homogeneous or filamentary) in presence of such complex voltage waveform. Indeed, a homogeneous discharge is preferable to form dense and homogeneous coatings since the presence of narrow and short transient filaments generally provides layers with large amounts of defects. This is illustrated in **Figure 4.6** that shows SEM images of a nanocomposite coating obtained from TiO_2 NPs dispersed in the HMDSO/EtOH mixture in a

filamentary discharge. To ensure a streamer-type breakdown (instead of Townsend breakdown) and thus the formation of a filamentary discharge (instead of a Townsend discharge), the experimental conditions were kept constant except that the excitation waveform is changed from a sinusoidal shape to a square shape[301]. As shown in the low magnification SEM image displayed in **Figure 4.6.a,** the coating is highly inhomogeneous, with a wide variety of structures randomly distributed on the substrate surface. Typical sizes varies between a few µm to 25 µm, and thus seem to be linked with the presence of microdischarges whose diameters are generally considered to be smaller than 100 µm[9]. At higher magnifications, **Figure 4.6. b** and **Figure 4.6.c** confirm the wide variety of structures. The spheres are superimposed with a high amount of cylindrical protuberances having different heights and diameters. In some cases, these structures are characterized by dense walls and hollow central parts (**Figure 4.6.d**). The depth of the central portion appears to be more important than the thickness of the plasma-deposited layer. The cross section of the film shows the morphology of these cylindrical protuberances (**Figure 4.6.e**). The coating and the substrate itself seem to be affected by the presence of these structures. Indeed, SEM images indicate that a portion of the silicon wafer is highly damaged following exposure to the filamentary discharge. Hence, in these conditions, highly-energetic discharge filaments localized in time and space do not allow the deposition of dense and spatially homogeneous thin films.

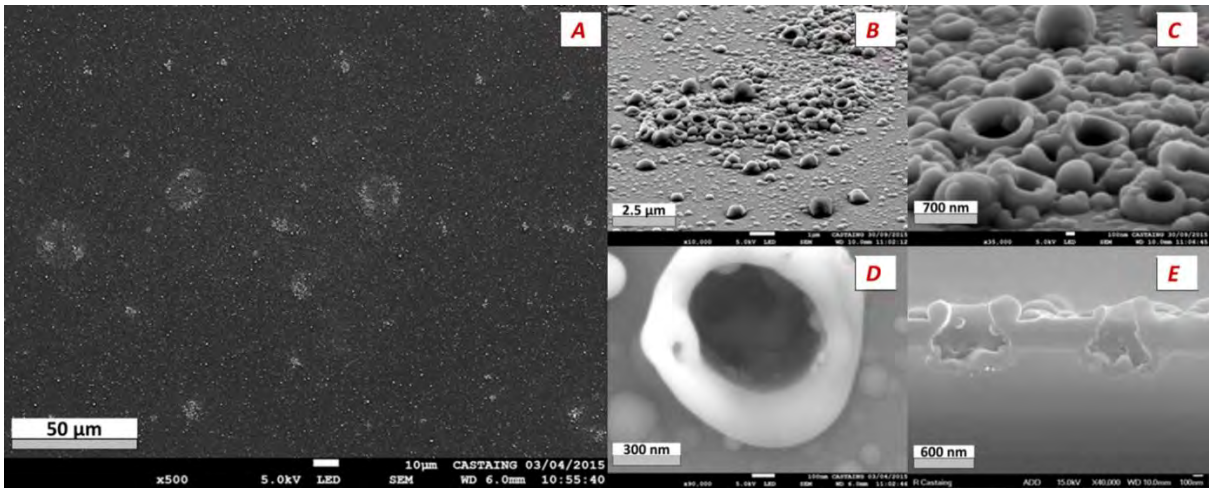

Figure 4.6: (a) SEM analysis at low magnitude of the surface of the nanocomposite coating obtained from TiO2 NPs dispersed in the HMDSO/EtOH mixture in a filamentary discharge (Va=12.5kVpk-pk). (b)(c) Morphology of the organized structures observed on the surface. (d) High magnification SEM image of one protuberance. (e) Cross section SEM of the protuberances observed over the coating.

Homogeneous discharges operated in N_2 are generally characterized by a uniform coverage over the electrode surface at very short times (ns range) and by the presence of a single current peak of long duration per half-cycle of the applied voltage. Such discharges, called Atmospheric Pressure

Townsend Discharge (APTD)[9], are obtained from a typical Townsend breakdown requiring a high amount of seed electrons at low electric fields[302]. A specific feature of APTD is that the discharge current never reaches zero between two discharges (*i.e.* between the two half cycle of the applied voltage) and a current "jump" can be visualized immediately before the breakdown. This phenomenon, ascribed to the presence of seed electrons generated between the two discharges and "trapped" in the gas volume, is the signature of the so-called "memory effect" in APTD at atmospheric pressure. In addition, to ensure the presence of an homogeneous regime, the ionization kinetics must be slow enough during the breakdown phase[303], [304]. Thus, the electron density before the breakdown (seed electrons) and the time variation of the applied voltage during the breakdown are the main factors driving the discharge regime.

Current-voltage characteristics for the combined HF-LF voltage waveform are presented in **Figure 4.7**. Here, the amplitude of the applied voltage is fixed at 12.5 kV_{pk-pk} (above the breakdown voltage) with a sinusoidal form alternating 20 ms at low frequency (0.25 kHz) and 20 ms at high frequency (8 kHz) (**Figure 4.7.a**). For nominally pure N_2 discharges (no growth precursors), **Figure 4.7.b** highlights the discharge regime at both the beginning (left portion) and the end (right portion) of the HF train wave. In all cases, the signals are periodical and present a typical capacitive phase shift close to $\pi/2$ between the applied voltage and the current. For all periods, the current exhibits strong and short-transient spikes which are consistent with the presence of microdischarges in a filamentary mode[302]. At the end of the HF train wave, the current waveform changes with respect to the beginning: the negative half cycle remains filamentary while the positive half cycle becomes fairly homogeneous with only a few microdischarges. We will come back to this feature later on.

The transition from filamentary to homogeneous discharge in nitrogen has been largely discussed in literature[92], [302], [304] and can be related to the mechanisms that are responsible of the creation and destruction of the seed electrons before the breakdown phase. These electrons can be produced, as demonstrated by Golubovskii *et al.* [111], from a spontaneous desorption from the charged surfaces. This is especially accurate for dielectric surfaces on which the electrons are weakly bonded. However, as demonstrated by many authors, this mechanism must be coupled with other physical phenomena[112], [305]. In nitrogen-based discharges, the creation of seed electrons is often correlated with the presence of $N_2(A^3\sum_u^+)$ metastable species created during the previous discharge. More precisely, in pure N_2, the electrons could come from secondary electron emission induced by $N_2(A^3\sum_u^+)$ species following their impact with the surface of the dielectrics[112]. This phenomenon would be enhanced by the fact that before breakdown, the

new cathode is negatively charged, which enhances γ, the Townsend's second ionization coefficient[306]–[308]. Finally, due to their long lifetime, the density of $N_2(A^3\sum_u^+)$ states increases over more than one period[9]. This accumulation is also at the origin of the "memory effect" in APTD and can certainly explain why the electrical signal at the end of the HF wave train remains less unstable (the discharge is less filamentary). This also elucidates why, at the beginning of the HF train wave, the discharge is always filamentary even after several minutes of discharge operation. Indeed, at low frequency, the number density of $N_2(A^3\sum_u^+)$ states strongly decreases because the time-off between two successive discharges rises and the power absorbed or dissipated in the discharge decreases. Hence, the memory effect becomes too low to maintain a Townsend breakdown and therefore to ensure a homogeneous discharge after each transition from the LF to the HF portion of the voltage waveform. At the end of the HF wave train, **Figure 4.7.b** indicates that the filaments are most present during the negative period, when the silicon wafer is cathode. This specific behavior can probably be ascribed to differences in the γ coefficient between silicon and charged alumina surfaces[309].

During plasma enhanced chemical vapor deposition of inorganic, silica-based coatings from organosilicon precursors, an oxidant gas is introduced into the discharge to remove carbon-based groups[310]–[313]. After addition of N_2O (240 ppm) in the nominally pure N_2 discharge, **Figure 4.7.c** indicates that the discharge appears more stable than in the previous conditions (pure N_2). Further observations of the current-voltage characteristics also reveal that the current jump (which is the electrical signature of the memory effect) becomes visible just before breakdown after 10 cycles of the HF applied voltage. These results are in accordance with recent measurements showing that if the addition of high amounts of oxidizing gas (i.e. 500 ppm of O_2 in N_2) turns the Townsend discharge into a filamentary one, then the addition of only a few tenths of ppm stabilizes the homogeneous regime[302], [314].

Finally, we have seen in the previous sub-section that with the plasma OFF, only one LF cycle (instead of 20 cycles in **Figure 4.7.a-c**) is enough to efficiently collect most of the TiO_2 NPs. The current-voltage characteristic corresponding to this set of experimental conditions is displayed in **Figure 4.7.d**. By reducing the number of LF cycles, based on the discussion presented above, this should prevent an excessive reduction of the memory effect and should therefore increase the number of seed electrons for the first HF period. Using such voltage waveform, **Figure 4.7.d** shows that the discharge becomes almost completely homogeneous except for the first discharge that remains filamentary.

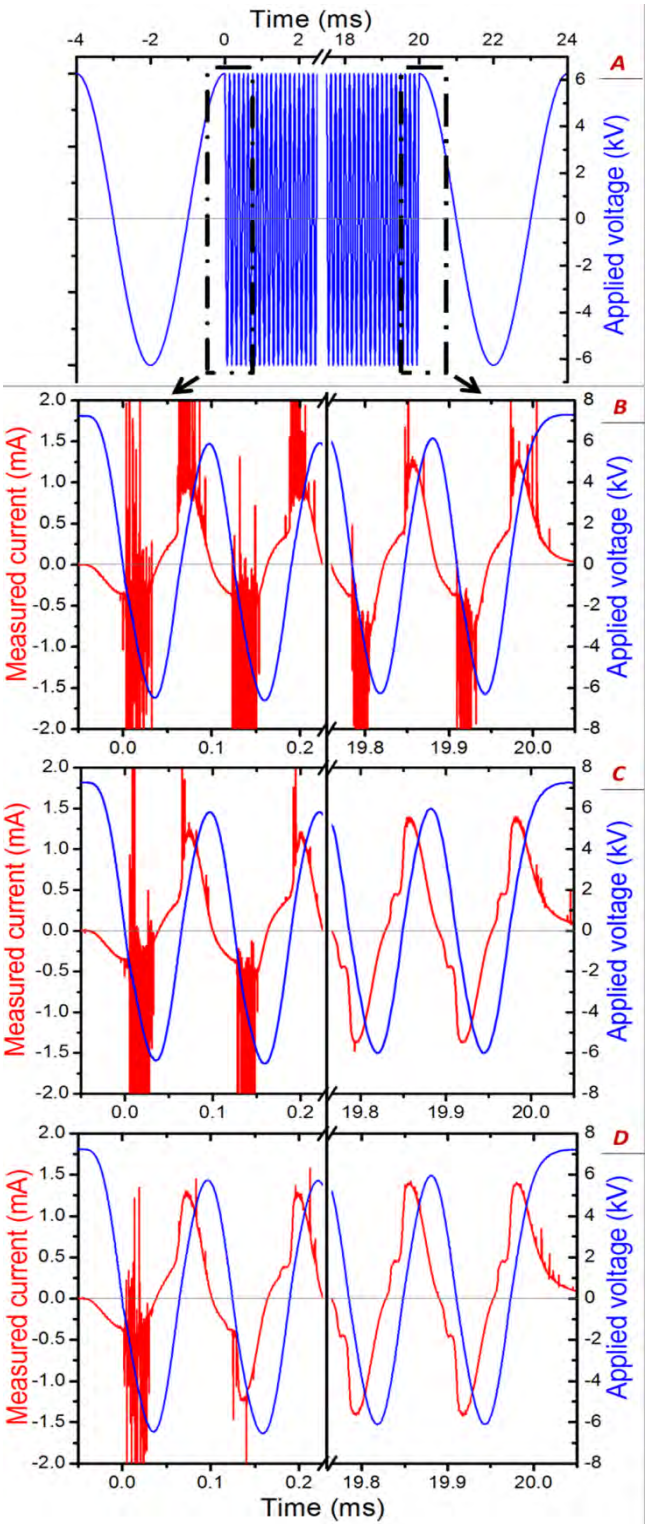

Figure 4.7: (a) Description of the applied voltage signal (12.5 kV$_{pk\text{-}pk}$ amplitude) alternating an 8 kHz (HF) wave train and an 0.25 kHz (LF) one. (b, c, d) Magnification of the transition zones between the LF and the HF wave trains (left) and vice versa (right). Results are shown (b) in pure N_2, with $t_{HF} = t_{LF} = 20$ ms (c) in N_2 + 240 ppm of N_2O, with $t_{HF} = t_{LF} = 20$ ms (d) in N_2 + 240 ppm of N_2O, with $t_{HF} = 20$ ms and $t_{LF} = 4$ ms

Building on this complete set of data, a new electrical signal is used to maintain a fully homogeneous discharge suitable for the plasma-enhanced chemical vapor deposition of dense and spatially homogenous nanocomposite coatings. This waveform relies on the combination of 100 periods at 5 kHz (20 ms) with only half a period at 1 kHz (0.5 ms). Indeed, by slightly increasing the frequency of the LF cycle from 0.3 kHz to 1 kHz, the memory effect can be greatly improved. Moreover, a decrease of the frequency of the HF cycle from 8 kHz to 5 kHz helps to reduce the time variation of the applied voltage during the transition phase. This voltage waveform is presented in **Figure 4.8**.

As discussed above, to maintain the homogeneous regime of the DBD, the concentration of growth precursors in the Townsend discharge operated in nitrogen has to be minimized. Typical values reported in literature to obtain a good silica-like layer are around a few ppm to a few tenths of ppm for a Townsend discharge[211], [315], [316]. Hence, the flow rate of the TiO_2 suspension is reduced from 13.9 $\mu L.min^{-1}$ (previous studies with the plasma OFF) to 0.3 $\mu L.min^{-1}$ (this corresponds to about 10 ppm of HMDSO for a mass flow rate of N_2 of 3.2 $L.min^{-1}$). In these conditions, the current-voltage characteristic presented in **Figure 4.8** indicates that the discharge remains perfectly stable and homogeneous despite the presence of EtOH and TiO_2 NPs.

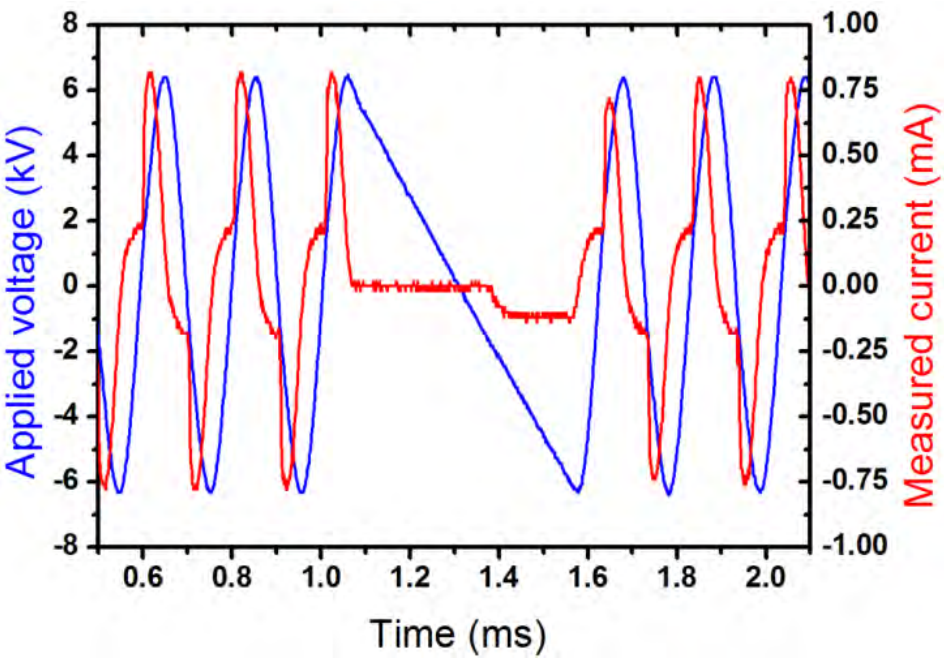

Figure 4.8: Current-voltage characteristics highlighting the homogeneous regime during the injection of the colloidal solution (NPs + HMDSO + EtOH).

c) Influence of the plasma on the deposition of the nanoparticles

In order to examine the specific role of the discharge on the deposition of TiO_2 NPs, SEM images of the particles deposited with and without the plasma are compared in **Figure 4.9**. In both cases, the deposition time is set to 20 minutes. The amplitude of the applied voltage is either 7.5 kV_{pk-pk} (no plasma) or 12.5 kV_{pk-pk} (Townsend discharge). As described above, the custom-designed voltage waveform combining HF and LF sinusoidal signals is used to ensure that when the plasma is ON, deposition occurs in a homogeneous regime. The liquid suspension flow rate is set to 0.3 $\mu L.min^{-1}$ (10 ppm of HMDSO) and 240 ppm of N_2O is added to the 3.2 $L.min^{-1}$ of N_2.

Figure 4.9.a shows a typical deposition of TiO_2 NPs on the silicon substrate obtained without the plasma. The flow rate of the liquid suspension being much lower than the one used in subsection 1.1 (0.3 $\mu L.min^{-1}$ versus 13.9 $\mu L.min^{-1}$), the number of collected particles is obviously much lower. This result *a priori* suggests that only very few NPs could be embedded into the coating. However, after ignition of the Townsend discharge, the low magnification SEM image (**Figure 4.9.d**) reveals the presence of numerous structures uniformly distributed over the substrate surface. From the high magnification image (**Figure 4.9.b**), it can be seen that most of these structures are of submicron sizes, with numerous sphere-like features characterized by diameters around 100 nm. Between these spheres, the coating appears smooth, dense, and without any cracks (see more details in supplementary material). Surface structuration can be attributed to the presence of TiO_2 NPs and/or SiO_2 NPs. Indeed, during plasma-enhanced chemical vapor deposition of silica-like coatings with organosilicon precursors in cold, atmospheric-pressure plasmas, Dowling *et al.*[183] have ascribed the presence of SiO_2 NPs to an excess of gas-phase association reactions at high precursor concentrations. On the other hand, in other studies[316], it was found that for HMDSO, formation of NPs in the gas-phase is limited because the plasma-generated fragments interact more efficiently with the substrate surface than with any other reactive species present in the discharge. This aspect is confirmed for the range of experimental conditions investigated by analyzing the surface morphology of plasma-deposited thin films without TiO_2 NPs in the solution. This is realized by replacing the TiO_2 suspension by a liquid solution with only HMDSO and EtOH (50% in volume). All other experimental conditions are kept constant. A typical SEM image of such coating is presented in **Figure 4.9.c**. Clearly, the surface is much smoother than those achieved with TiO_2 suspensions. A small amount of impurities are visible; a feature that can probably be linked to the residual pollution in the reactor. This set of data indicates that the addition of EtOH to the HMDSO-containing plasma has only a minor influence

on the structuration of the film surface and that the particles observed using TiO_2 NPs dispersed in HMDSO and EtOH as the growth precursor can be related to TiO_2 NPs

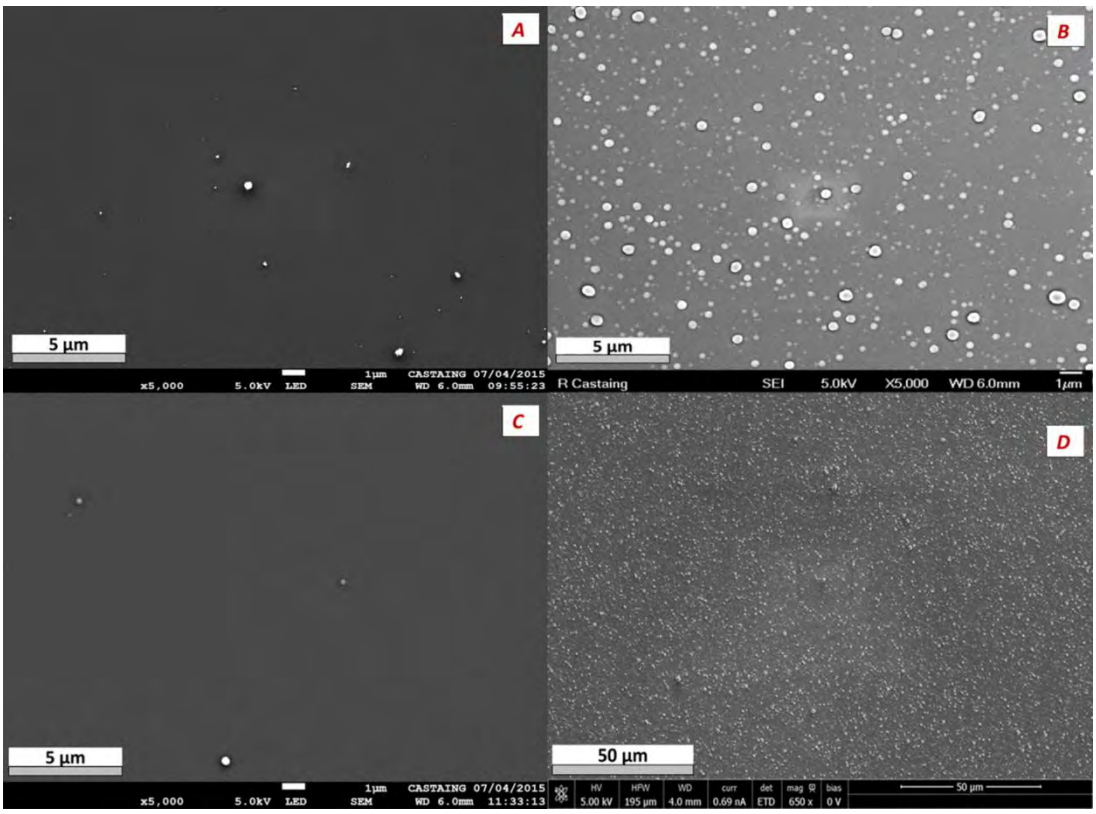

Figure 4.9: SEM image of the coating deposited on the silicon substrate using HMDSO + EtOH as dispersant, a liquid suspension flux equals to 0.3 µl/min, and an electrical signal alternating HF and LF sinusoidal voltages. Deposition time is set to 20 minutes (a) without plasma (7.5 kV_{pk-pk}) (b) and (d) with a Townsend discharge (12.5 kV_{pk-pk}), (c) coating obtained with a Townsend discharge (12.5 kV_{pk-pk}) but without particles in the nebulized solution.

EDS is used to confirm the presence of TiO_2 NPs in the coating. The results are presented in **Figure 4.10** that shows the EDS spectrum obtained from the large structures displayed in **Figure 4.9.b**. An EDS spectrum from the matrix (between the structures) is also shown for comparison. For all spectra presented, the main EDS peaks can be attributed to silicon (Si K_α at 1.74 keV) and oxygen (O K_α at 0.52 keV). The silicon signal comes from either the inorganic coating and/or the substrate, whereas the oxygen comes mostly from the plasma-deposited thin film. The small difference in the O-to-Si ratios for each spectrum can be explained by thickness variations and/or local variations of the chemical composition between one region of the sample and another. A small peak attributed to carbon contamination is also visible (C K_α at 0.28 keV). For the spectra recorded over the structures, another peak ascribed to titanium (Ti K_α, the Ti L_α line at 0.45 keV being merged with the oxygen K_α line) can be seen. Since this peak is only present

on the structure, and not on the matrix, this confirms that the spherical protuberances observed in SEM images can be attributed to TiO_2 NPs. Therefore, as for experiments realized with the plasma OFF, SEM images from plasma-deposited layers can be used to analyze the total number TiO_2 NPs embedded into the coating.

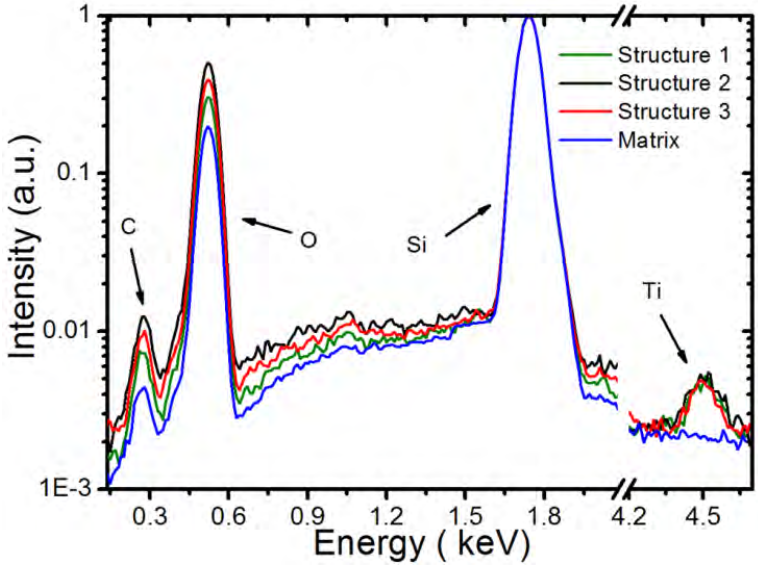

Figure 4.10: Normalized EDS spectra of some large bright structures detected on Figure 4.9.b (structure 1, 2 and 3) and of the matrix between these structures.

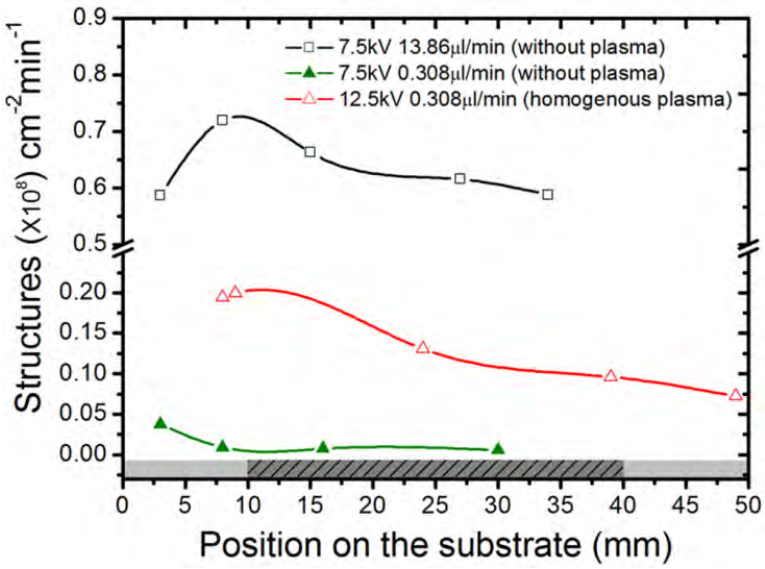

Figure 4.11: Measurement as a function of the position on the substrate of the numbers of particles deposited per cm^2 and per min without and with the plasma.

Figure 4.11 presents the number of TiO_2 NPs collected on the substrate surface for various experimental conditions. As mentioned above, for experiments realized with the plasma OFF, the

number of particles collected decreases drastically when flow rate of the suspension decreases. Indeed, the mean number of particles deposited over the first 35 mm changes from 0.65×10^{8} to 0.15×10^{7} $cm^{-2}.min^{-1}$ when going from 13.9 to 0.3 $\mu L.min^{-1}$. As expected, this decrease is more or less proportional to the corresponding variation of the flow rate (factor 45). After ignition of the Townsend discharge, for experiments performed with the same flow rate, **Figure 4.11** further shows that the mean number of particles collected onto the substrate significantly increases, going from 0.15×10^{7} $cm^{-2}.min^{-1}$ with the plasma OFF to 0.12×10^{8} $cm^{-2}.min^{-1}$ with the plasma ON. Such increase could be ascribed, at least partially, to an increase of the externally-applied electric field due to a rise in the amplitude of the applied voltage from 7.5 to 12.5 kV_{pk-pk} (the electric field inside the DBD cell remains more or less constant after ignition of a Townsend discharge[115]; this is in sharp contrast with the well-known zone-like redistribution of the electric field associated to the development of a positive column in glow discharges[101]). On the other hand, Borra *et al.* [119], [198] have shown that intermediate and coarse particles (0.1–1μm) formed by gas-phase association reactions during plasma-assisted deposition in DBDs can become charged. Based on this result, the increase in the number of particles on the silicon substrate could also be related to a change in the number of charges carried by each particle following their interaction with the Townsend discharge. Indeed, if the number of charges on TiO_2 NPs with a given mass increases, their excursion length in the oscillating voltage also increases such that their probability of being collected on the substrate will also increase.

AIII-3-2 Characterization of plasma-deposited nanocomposite coatings obtained with the custom-designed voltage waveform

This subsection is separated into two parts. While the first one deals with the morphology of the coatings obtained from AFM, SEM, and TEM measurements, the second one concerns chemical analyses of the plasma-deposited nanocomposite thin films determined by XPS, FTIR and RAMAN spectroscopy.

a) Analysis of the morphology

Figure 4.12 compares AFM images (10×10 μm^2) of plasma-deposited coatings obtained with the HMDSO-EtOH solution without and with TiO_2 NPs. Without the NPs, as already illustrated in **Figure 4.9.c**, the surface is flat and smooth with an arithmetic average roughness, R_a, and a root mean square roughness, R_q, of 1.9 and 2.9 nm, respectively. Similar values were obtained across

the whole substrate surface and for experiments performed without EtOH (R_a and R_q values are 1.0 and 0.8 nm, respectively)[199]. On the other hand, for nanocomposite thin films, **Figure 4.12.b** shows many morphological inhomogeneities with round grains of different sizes from nano- to microscales. In addition, the roughness randomly varies with position on the substrate: R_a typically changes from 41 to 18 nm whereas R_q typically goes from 63 to 32 nm. As underlined by Dowling *et al.* [180], these fluctuations can probably be linked to the relative number of NPs embedded into the matrix over the surface area probed by AFM. It is worth mentioning that for coatings composed almost exclusively of an agglomeration of NPs, surface roughness values are generally much higher (for example, Fracassi *et al.*[181] have reported R_q=574 nm).

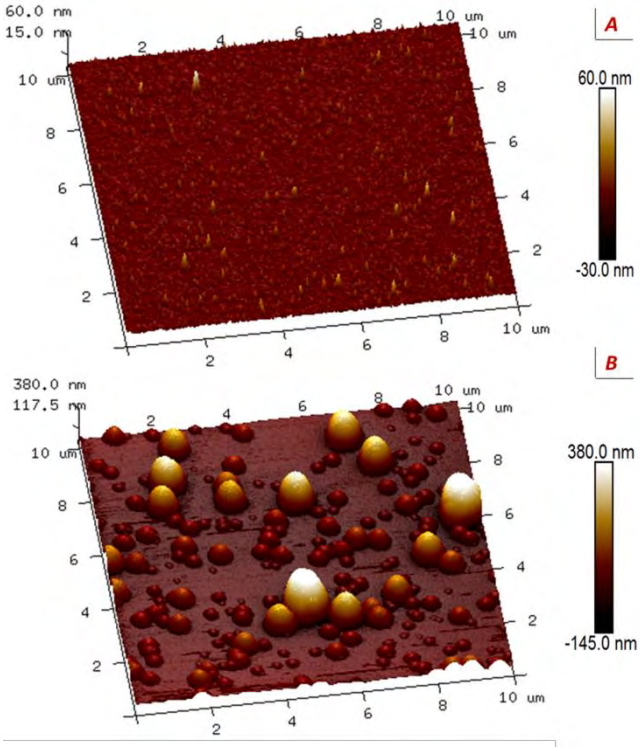

Figure 4.12: AFM images of plasma-deposited coatings (a) without nanoparticles and (b) with nanoparticles.

As detailed above, selected samples were prepared by a focused ion beam to examine their cross sections by SEM and HR-TEM. While SEM measurements are performed on micrometer-size structures (**Figure 4.13.a**), HR-TEM studies are realized on sub-micron features **(Figure 4.14.a**). The main objective of these analyses is to confirm that, in both cases, the nano- and microstructures are related to the presence of TiO_2 NPs embedded into the coating. It also allows a more detailed investigation of the morphology inside and in the surrounding of the TiO_2 NPs.

The microstructure displayed in **Figure 4.13.a** is characterized by a width of 1340 nm and a height of 1770 nm. The image shows a core-shell structure with an inner diameter of 980 nm. In

the high-magnification SEM image presented **Figure 4.13.b**, the core reveals a mesoporous structure with nanoscale primary grains. Despite such mesoporosity, the core-shell interface appears very smooth from a structural perspective. A qualitative chemical analysis of such core-shell structure obtained from x-ray spectral mapping is presented in **Figure 4.13.c** (the elemental distributions are defined with a false color image; the bottom of the image corresponds to the silicon substrate). Carbon is detected very lightly, indicating that the coating is, as expected, mainly inorganic. While the inner part of the structure mostly contains titanium and oxygen, the surrounding is mainly formed of silicon and oxygen.

The results presented in **Figure 4.13** confirms that the microstructures observed on both SEM and AFM analysis are associated with the presence of a core composed of TiO_2 NPs which have most likely agglomerated during the plasma deposition process. This phenomenon is similar to the one observed during spray-drying[205], in which the NPs interact during the atomization and evaporation process to form aggregates. However, as shown in **Figure 4.13**, the microstructures are not only formed by the agglomeration of TiO_2 NPs since a silica-like coating covers their topmost surface (as well as the surface of the substrate). **Figure 4.13.a** further reveals that this silica-like layer is not uniformly deposited on the TiO_2 agglomerate: the thickness of the matrix at the top of the core is twice higher than on its sides, and almost no matrix is deposited below the core. This clearly indicates that the growth of the "shell" does not occur in the discharge volume but at the surface of the substrate after collection of TiO_2 NPs and agglomerates. Such non-conformal deposition over TiO_2 NPs and agglomerates can *a priori* be surprising. Indeed, at atmospheric pressure, the mean free path of plasma-generated fragments is very small (a few tenths of nm). In contrast to experiments performed under low-pressure plasma conditions, this aspect should obviously prevent any shadowing effect. However, experimental and numerical plasma deposition studies realized on textured surfaces have shown that for silica-like coatings obtained in Townsend discharges at atmospheric pressure, non-conformal deposition can be linked to the low diffusion of radicals from the bulk of the discharge to the substrate surface[214]. In such cases, one of the solutions to improve the "planarization" of the matrix is to increase the surface diffusion of radicals by changing, for example, the substrate temperature during plasma enhanced chemical vapor deposition.

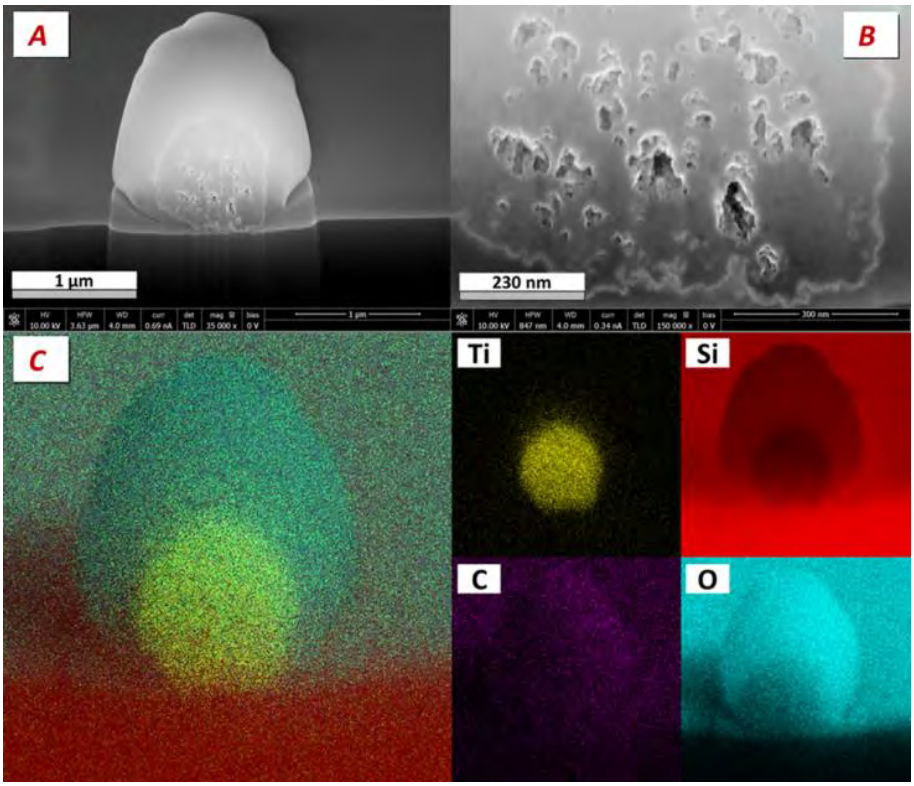

Figure 4.13: (a) Cross section SEM image of one structure on the surface of the nanocomposite thin film. (b) High resolution SEM image of the porous core of the structure. (c) EDS chemical mapping of the structure: (left) Superposition of chemical elements, (right) individual Titanium, Silicon, Carbon and Oxygen signals.

HR-TEM images from submicron features (small bumps in SEM and AFM images) are presented in **Figure 4.14**. At low magnification (**Figure 4.14.a**), in the center of the image, two nanoscale objects can be seen close to the interface with the silicon substrate (the grey area close to the upper left corner corresponds to the silicon substrate). The analysis realized with a scanning TEM (**Figure 4.14.b**) shows a high magnification of one of these spheres. From x-ray chemical mapping (**Figure 4.14.c**), the presence of titanium inside the nanoscale object is confirmed; this corroborates that the nanostructures can be linked to TiO_2 NPs and agglomerates. Similar analyses have been carried out on ten small bumps detected along the 12 µm long sample prepared by the ion milling procedure. Each time, TiO_2 NPs have been observed below the surface bumps. From these findings, it can be concluded that the modification of the surface roughness observed by SEM and AFM can essentially be linked to the presence of TiO_2 NPs embedded into the silica-like matrix. It further validates that the number of nano- and microstructures determined from the detailed analysis of SEM images (**Figure 4.11**) directly corresponds to the number of plasma-deposited TiO_2 NPs and aggregates.

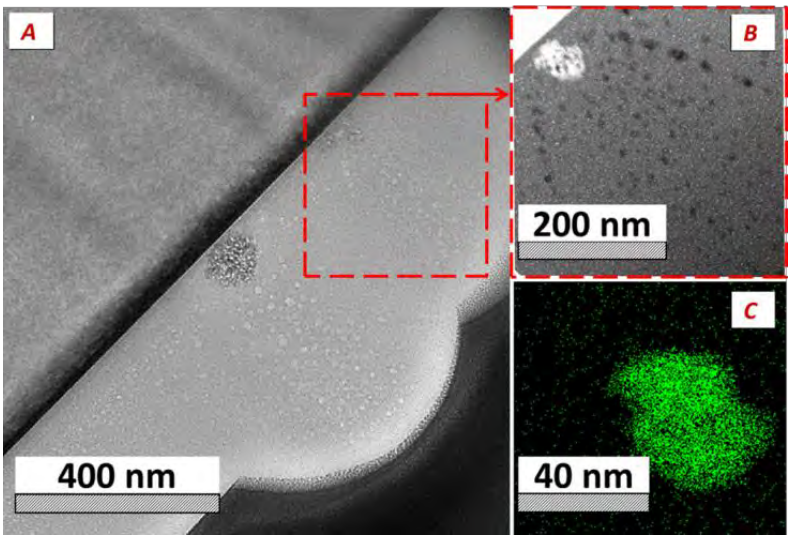

Figure 4.14: (a) TEM analysis of cross section of the nanocomposite sample (12 µm-long 40 nm-thick). (b) STEM analysis of one particle and (c) Titanium signal from the EDS chemical mapping of a zoomed image of the particle.

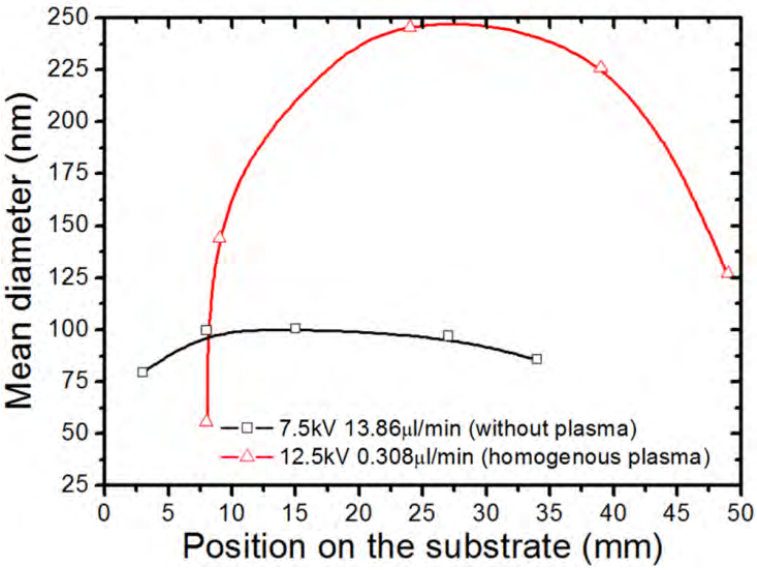

Figure 4.15: Measurement of the mean diameters of particles deposited per cm² and per min as a function of position on the substrate. The results are shown without and with the plasma.

Figure 4.15 compares the mean diameters of the structures that are collected on the substrate surface with the plasma OFF (TiO_2 NPs alone) and with the plasma ON (TiO_2 NPs embedded into the silica-like matrix). As previously observed, the mean size is around 80 to 100 nm for TiO_2 NPs deposited with the plasma OFF. In sharp contrast, a substantial rise of the mean diameter is observed for the structures deposited with the plasma ON (see **Figure S2** in supplementary material for the complete size distribution), leading to a maximum value of about 250 nm in

the middle of the DBD cell. However, as shown in **Figure 4.13** and **Figure 4.14**, since the particles are entirely covered by the matrix, their apparent size increases. Despite such overestimation, the plasma-deposited structures remain smaller than those reported by other authors for silica-like matrix in cold, atmospheric-pressure plasmas (**Table 4.1**).

Table 4. 1: Examples of nanocomposite coatings with a silica-like matrix obtained from aerosol-assisted deposition processes in cold, atmospheric-pressure plasmas.

Type of NPs	Initial diameter	Main gas flow	Main solvent	[NPs] (by weight)	Agglomerate size on surface	Ref.
TiO2 NPs	100-250 nm	Helium	TEOS	2-10%	< 850 nm	[180]
TiO2 NPs	< 2000 nm	Helium	TEOS	0.5-4 %	50-700 nm	[179]
AlCeO3 NPs	25-300 nm	Nitrogen	HMDSO	3%	100-2000 nm	[82], [83]
TiO2 NPs	20-120 nm	Nitrogen	HMDSO	3%	30-500 nm	This work

b) Analysis of the surface chemistry

In this sub-section, chemical analyses of the plasma-deposited nanocomposite coatings are performed to corroborate the findings obtained from morphological studies. XPS results obtained after surface cleaning with a 2 keV Ar ion beam for 2 minutes are shown in **Figures S3** (supplementary material). Here, only C, Si, and O peaks are presented since no titanium is detected. This result is consistent with SEM and TEM measurements that have shown that TiO_2 NPs are fully embedded in the silica-like matrix. After the surface cleaning step, the amount of carbon detected by XPS is very low (0.8%); this indicates, as expected, deposition of a mostly inorganic coating. As for the silicon and oxygen, their relative concentrations are 32.8% and 66.4%, respectively. This yields an O-to-Si ratio of 2.02, which is consistent with the deposition of a silica-like matrix. From the high-resolution spectra displayed in **Figures S4** of the supplementary material, residual carbon atoms are mostly involved in C-H/C-C bonds, presenting a binding energy of 285.0 eV with a 1.6 eV full width at half maximum (FWHM). Similarly, Si and O peaks present only one contribution at 104.2 eV (FWHM=1.9 eV) and 532.9 eV (FWHM=1.5 eV), respectively. This result underlines that the silicon atoms are linked to 4 oxygen atoms (Si^{4+} form)[317], as expected for silica-like layers.

In complement with XPS analysis mostly sensitive to the topmost surface (a few nm), FTIR measurements were carried out to examine the chemical properties of the plasma-deposited coating over the whole volume. A typical spectrum is presented in **Figure 4.16**. It is dominated by a large band corresponding to the asymmetric stretching modes of Si-O-Si with a maximum observed at 1073 cm^{-1} (AS_1 mode) and a shoulder at 1200 cm^{-1} (AS_2 mode). A relative increase of the AS_2 mode intensity (compared to AS_1 mode) can be correlated to an augmentation of the number of defects in the silica-like structure due, for example, to the porosity of the coating or to the inclusions of impurities[318]. Also, the typical OH band is observed between 3000 and 3800 cm^{-1} due to the presence of SiOH groups in the matrix or located on the surface, having interactions with their chemical environment[212]. This result is confirmed by the presence of the bending vibrations of Si-OH at 930 cm^{-1}. The hump centered at 3640 cm^{-1} is assigned to the isolated Si-OH groups trapped into the thin film and highlights a possible porosity of the matrix. However, the small intensity of this band combined with the absence of the Si-H vibration at 2180 cm^{-1} suggests that this phenomenon is negligible[212].

FTIR measurements have been performed at different positions along the gas flow lines. These data have shown that the AS_1/AS_2 ratio increases from 1.4 at the entrance of the discharge to 2 at the exit. This rise of the AS_1/AS_2 ratio can be linked to a decrease of the amount of bonded Si-OH; this effect has already been observed in coatings deposited from HMDSO alone (without particles) and indicates a rise in the order in the coating for higher gas residence times[199]. Hence, these measurements are in accordance with XPS analyses: the coating is inorganic and the matrix is a silica-like layer.

As for TiO_2 NPs, as mentioned in ref. [179], their incorporation in a silica-like matrix is not easily detectable by FTIR analysis. Indeed, the asymmetric vibration of Ti-O-Ti (495-436 cm^{-1}) overlaps with the rocking mode of Si-O between 438 and 450 cm^{-1}. As for the Ti-O-Si asymmetric stretching at 910-960 cm^{-1}, it is very difficult to analyze due to the existence of the Si-OH bending mode at 930 cm^{-1}. Finally, the symmetric Ti-O mode theoretically perceived between 653 and 550 cm^{-1} is not detected in our spectra.

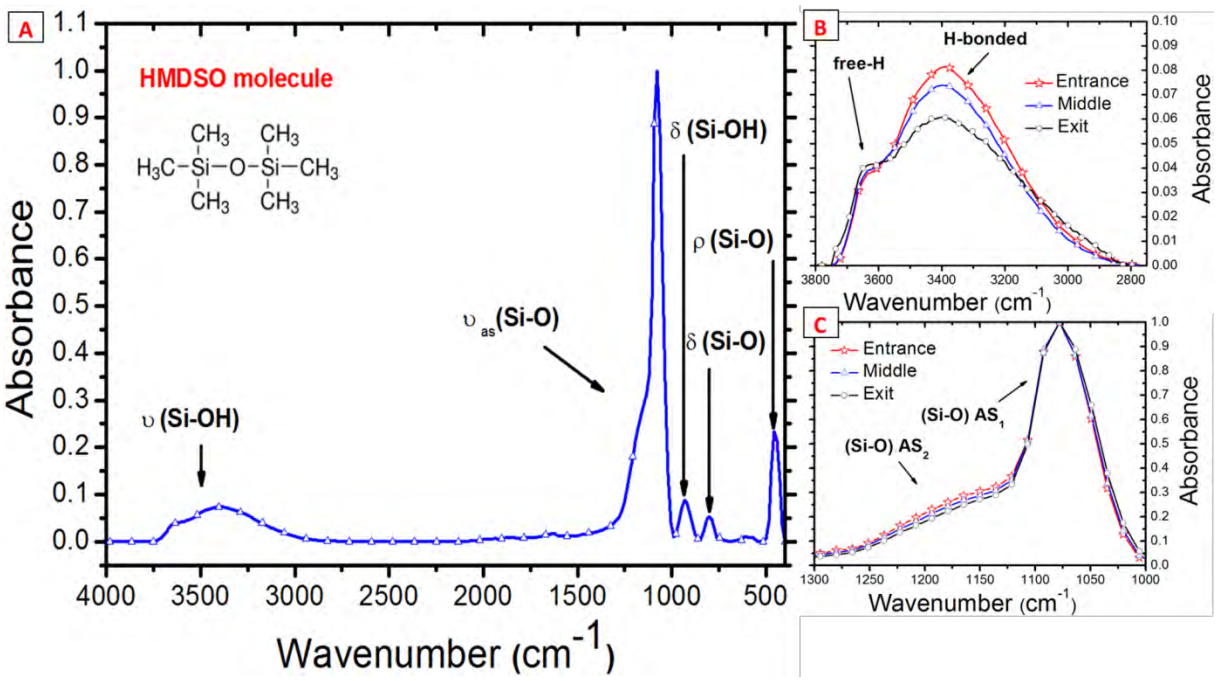

Figure 4.16: (a) FTIR analysis of the nanocomposite coating in the middle of the sample (curve with triangle) with (b) zoom in the 3800-2750 cm^{-1} and (c) 1000-1250 cm^{-1} zone. The spectra obtained at the entrance (curve with stars) and at the exit (curve with circles) are also shown for comparison.

Figure 4.17 presents the Raman spectrum at room temperature of the TiO_2 NPs alone (obtained with the plasma OFF). Raman modes can be assigned to the Raman spectra of the anatase crystal [319], [320]: ~147 (E_g), 200 (E_g), 400 (B_{1g}), 513 (A_{1g}), 518 (B_{1g}) and 642 cm^{-1} (E_g). The E_g mode at 147.4 cm^{-1} is shifted in comparison with the frequency observed in the bulk anatase phase (143 cm^{-1}), suggesting the existence of a radial pressure at the surface of the particles[320], [321],[322]. This Raman analysis is compared to the one obtained for the plasma-deposited TiO_2-SiO_2 nano-composite coating. Measurements of the silica-like matrix (between TiO_2 NPs) is also shown for comparison (black line with square). It shows only bands attributed to the pure silicon crystal[323] and to the silicon wafer underneath the coating. This confirms the amorphous nature of the plasma-deposited silica-like matrix. Finally, the Raman analysis is carried out on agglomerates of the nanocomposite thin film (red line with stars). The spectrum consists of all previously observed bands (Si and TiO_2). The magnification of the band located around 147 cm^{-1} shows a small shift of the E_g band towards the lower frequencies when the particles are embedded in the matrix (from 147.4 to 145.6 cm^{-1}). This is probably due to a relaxation of the surface pressure in the nanophase[322] due to the chemical interactions between the inorganic coating and the surface of the TiO_2 NPs.

Therefore, based on the results presented in **Figure 4.17**, only a small modification of the Raman signature can be noticed between the as-prepared TiO_2 NPs and those embedded inside the plasma-deposited nanocomposite coating. This indicates that the plasma treatment does not significantly alter the crystalline structure of the objects introduced in the discharge, which is in accordance with the low neutral gas temperatures of DBDs[324], [325] and the low kinetic energy of positive ions impinging the surface during thin film deposition in Townsend discharges at atmospheric pressure[9].

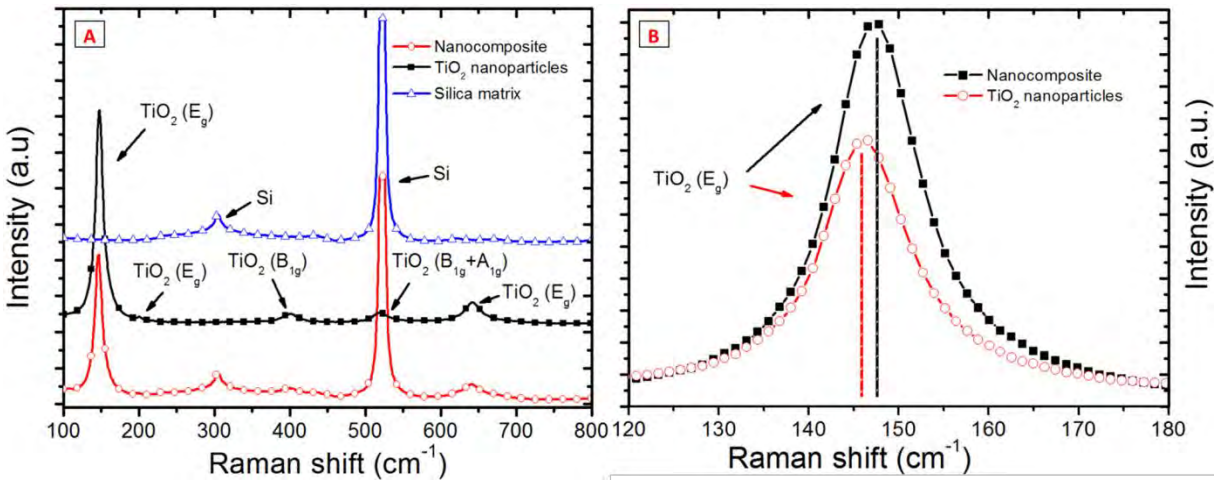

Figure 4.17: (a) Raman analysis of the TiO_2 NPs deposited with the plasma OFF, the plasma-deposited silica-layer matrix, and the plasma-deposited SiO_2-TiO_2 nanocomposite thin film. (b) Zoom in the 120-130 cm-1 zone.

It is worth highlighting that none of the chemical technique described above (mostly XPS and FTIR) have directly detected TiO_2 NPs nanoparticles. However, their presence has been demonstrated by SEM and TEM images coupled with EDS analysis, and has been further confirmed by Raman spectroscopy. The statistical study obtained from detailed analysis of SEM images (see **Figure 4.11** and **Figure 4.15**) also allows a calculation of the volume occupied by TiO_2 NPs. Knowing that the thickness of the SiO_2 matrix is around 400 nm (see **Figure 4.14**), the TiO_2 concentration in the TiO_2-SiO_2 nanocomposite coating can be roughly estimated at 1%.

AIII-4 CONCLUSION

In summary, this work has demonstrated the impact of the nanoparticles transport on the growth dynamics of TiO_2-SiO_2 nanocomposite thin films in Townsend DBDs at atmospheric pressure using TiO_2-based colloidal solutions as the growth precursors. For experiments realized with the

plasma OFF, it is found that the TiO_2 NPs injected into the DBD cell are highly sensitive to the presence of an externally applied electric field and that their transport along the gas flow lines can judiciously be controlled by the frequency of the applied voltage. At low frequency (LF= 0.3 kHz), deposition of TiO_2 NPs is mostly located in a small zone (around 15 mm) close to the entrance of the reactor. In contrast, at higher frequencies (HF≥ 8kHz), a very weak deposition is observed due to the "trapping" of TiO_2 NPs in the oscillating voltage. Based on these findings, a custom-designed voltage waveform combining LF and HF sinusoidal voltages is proposed and used to obtain significant and homogenous deposition over the whole substrate surface. In such conditions, the particle density is 1.2×10^8 $cm^{-2}.min^{-1}$ for TiO_2 NPs dispersed in water and 0.7×10^8 $cm^{-2}.min^{-1}$ for TiO_2 NPs dispersed in an EtOH-HMDSO mixture. Such variation is ascribed to the corresponding size distribution of TiO_2 NPs from each solution: while those dispersed in water lead to round shape and small mean diameters collected aggregates (40-60 nm) the ones dispersed in EtOH-HMDSO lead to various shapes and bigger sizes aggregates on the surface (80-100 nm).

After discharge ignition, a significant increase in the collection efficiency of TiO_2 NPs dispersed in EtOH-HMDSO is observed, suggesting an increase of the number of charges carried by the particles following their interaction with the discharge. In addition, morphological analysis of the plasma-deposited nanocomposite coatings reveals an increase of the surface roughness with respect to silica-like thin films achieved without TiO_2 NPs. This is because the size of the TiO_2 NPs and agglomerates are comparable to the thickness of the plasma-synthetized thin film. However, no Ti_{2p} signal could be observed during XPS analysis, indicating that most NPs are fully embedded into the matrix. This is confirmed by TEM/SEM analysis revealing a core shell structure for TiO_2 NPs inside silica-like features. No significant change in the Raman spectra could be observed between as-prepared TiO_2 NPs and those introduced into the nanocomposite TiO_2-SiO_2 coating. This suggests that plasma exposure does not significantly alter the crystalline structure of the TiO_2 NPs injected into the discharge, as expected from the low neutral gas temperatures and low kinetic energies of positive ions impinging onto the substrate during thin film deposition in Townsend discharges at atmospheric pressure. Finally, the FTIR signature of the coating is not affected by the presence of the NPs. This is probably due to the low amount of TiO_2 NPs deposited (about 1%) with respect to the silica-like matrix.

ACKNOWLEDGMENTS:

This work was funded by the french Agence Nationale de la Recherche (ANR) and the canadian Conseil de Recherche en Science Naturelles et Génie (CRSNG) under the framework of the

DBDBD project. The authors gratefully acknowledge Dr Juliette Fitremann and Dr Jean-Daniel Marty, (Laboratoire IMRCP, University Paul Sabatier, France) for the many valuable discussions and the scientific contribution concerning the functionalization and analysis of the nanoparticles suspension. The authors also thank the Laboratoire international associé - Science et technologies des plasmas (LIA-STEP) for the scientific discussions. J. Profili acknowledges the Université de Toulouse and the Université de Montréal for the Exchange Scholarship. The scientific contribution from Plasmionique and FPInnovations is also acknowledged.

AIII-5 SUPPORTING INFORMATION

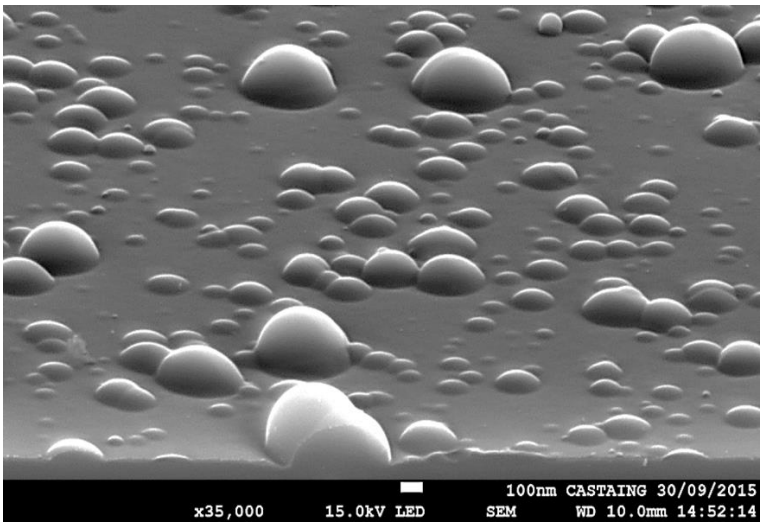

Figure 4.S 1 High magnification SEM image (corresponding to figure 9B in the manuscript) of the coating deposited on the silicon substrate using HMDSO + EtOH as dispersant, a liquid suspension flux equals to 0.3 µl/min, and an electrical signal alternating HF and LF sinusoidal voltages, with a Townsend discharge (12.5 kVpk-pk)

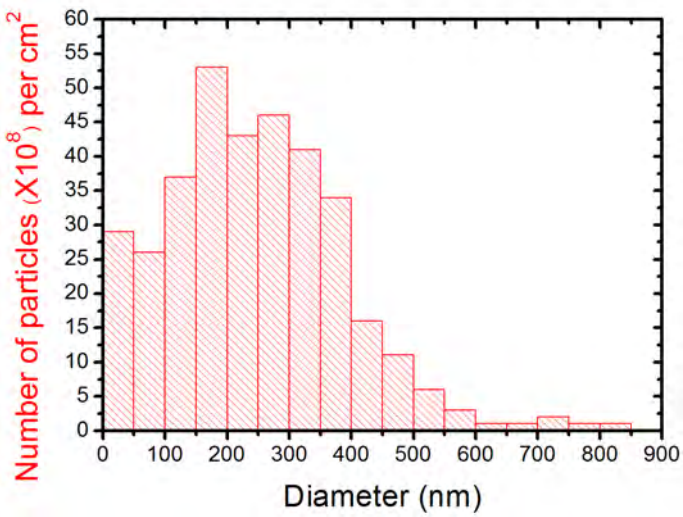

Figure 4.S 2 Structure size distribution at 24 mm from the entrance of the discharge for the nanocomposite coating obtained after nebulization of the colloidal suspension

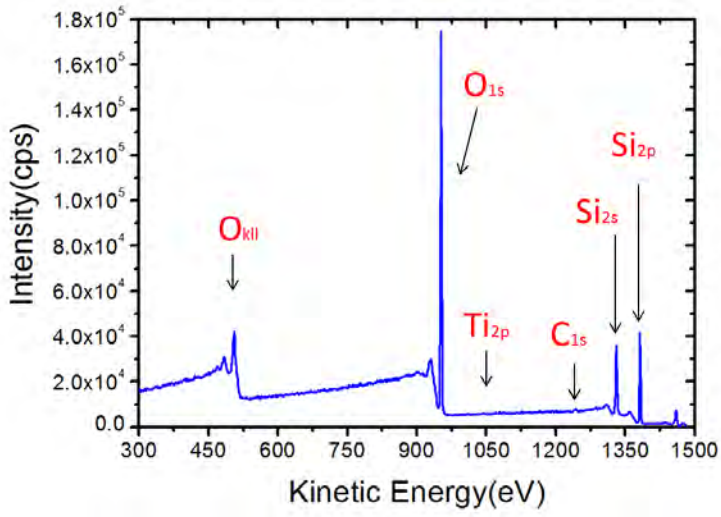

Figure 4.S 3 : XPS spectra obtained after surface cleaning with a 2 keV Ar ion beam for 2 minutes

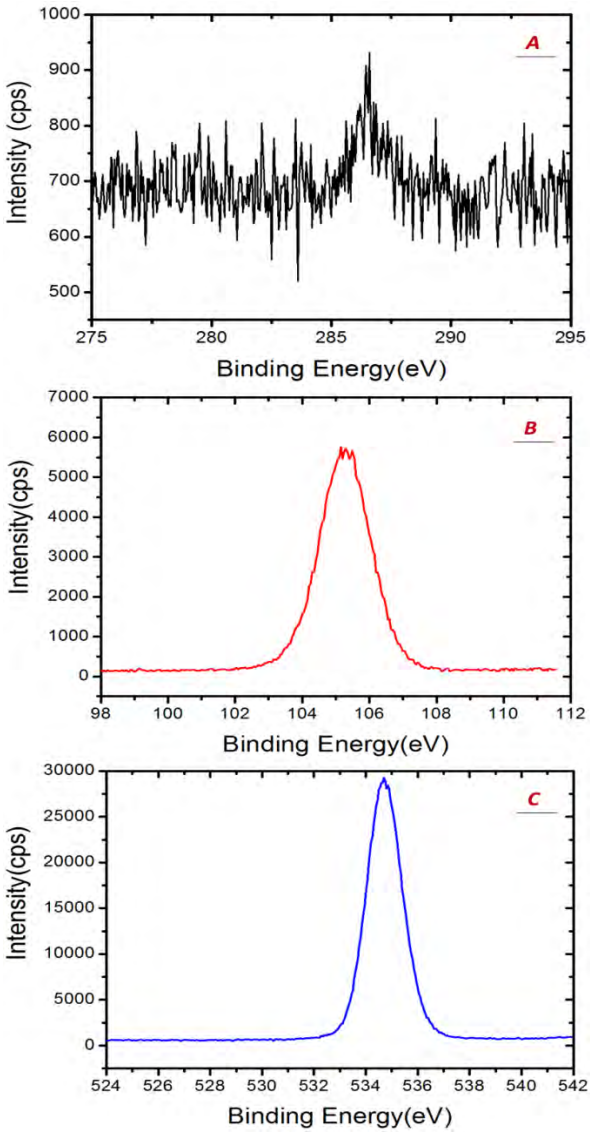

Figure 4.S 4 XPS high resolution analysis of the surface of the nanomposite thin film for (a) C1s, (b) Si2p, (c) O1s

IV-2 ANALYSES COMPLEMENTAIRES

Tel que mentionné dans l'introduction de ce chapitre, cette section fourni des résultats complémentaires à ceux présentés dans l'article. Dans un premier temps, on présente des analyses supplémentaires par PDA (Phase Doppler Anemometry) pour des gouttelettes produites avec différents solvants. Ensuite, l'influence des paramètres de modulation du signal électrique est étudiée. Dans ces expériences, comme pour l'article, les suspensions colloïdales avec des nanoparticules de TiO_2 sont dispersées dans l'HMDSO.

IV-2-1 Influence du solvant dans le processus d'atomisation

La **Figure 4.18** montre la distribution de taille des gouttelettes produites par atomisation pour différents solvants. On remarque que la taille moyenne ainsi que la largeur de la distribution dépend fortement de la nature chimique du liquide considéré. En effet, les résultats montrent que les gouttes formées avec des solvants organiques apolaires tels que HMDSO ou le Pentane possèdent une distribution plus étroite que celles obtenues pour des liquides plus polaires tels que EtOH et H_2O. L'utilisation de HMDSO devrait donc, à priori, favoriser des d'agrégats plus petits que ceux produits avec H_2O. En effet, comme montré dans le chapitre 3, la taille des agrégats produits lors du processus de nébulisation et d'évaporation dépend de la taille des gouttes atomisées. Cependant, les résultats expérimentaux présentés dans ce chapitre montrent que les particules collectées à partir de suspensions aqueuses sont plus petites que celle obtenues à partir d'un mélange EtOH + HMDSO (Figure 4.5). Cela peut être probablement dû à la modification des distributions des gouttes produites expérimentalement lors de l'ajout d'EtOH dans le mélange atomisé. Les résultats présentés jusqu'ici ne peuvent pas fournir une explication exhaustive.

On peut donc conclure que l'atomisation ne peut pas à elle seule expliquer ce comportement et que des analyses supplémentaires sont nécessaires. Une étude supplémentaire par PDA permettrait, par exemple, de mieux définir la distribution des gouttes pour des mélanges de différents solvants (tels que ceux utilisés dans l'article) ou en présence de nanoparticules. De plus, l'analyse des diamètres des agrégats en solution liquide pour différentes dispersions pourrait aussi fournir une donnée intéressante.

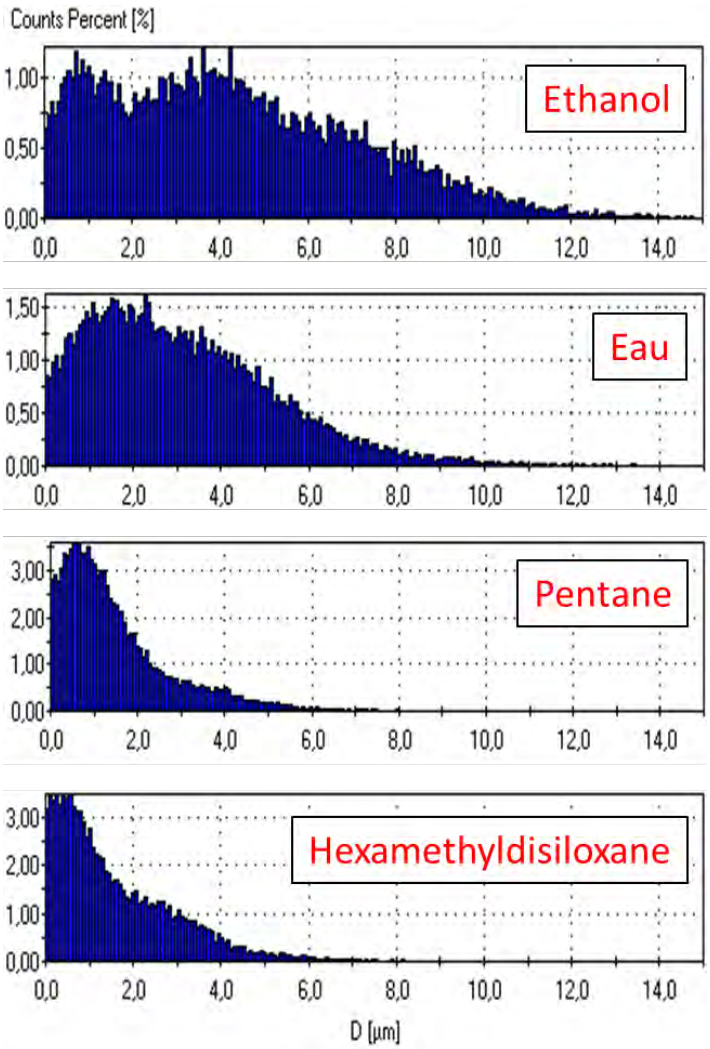

Figure 4.18 : Analyse par PDA des tailles des gouttes atomisées pour différents solvants

IV-2-2 Influence de la durée des périodes à haute fréquence pour le signal modulé

Un autre point intéressant étudié dans l'article présenté dans ce chapitre concerne l'analyse des distributions des particules déposées en fonction de la position sur le substrat avec un signal électrique modulé fréquentiellement. Pour cela, on utilise une tension sinusoïdale, composée d'une partie à basse fréquence (B.F.) et d'une partie à haute fréquence (H.F.). On a montré la possibilité de transporter et de déposer les particules sur toute la zone de décharge (**Figure 4.3**).

La **Figure 4.19 a-b** décrit ces résultats en analysant, l'aire occupée par les particules ainsi que différentes valeurs statistiques. Dans l'article, la durée du signal est de 3 ms pour la partie B.F. et de 20 ms pour la partie H.F. Dans ces conditions, l'aire occupée augmente fortement entre 5 et 10 mm pour décroitre lentement après cette position (ligne bleue avec des carrés pleins en **Figure 4.19.a**). Le maximum observé autour de 10 mm montre un recouvrement d'environ 35% de

la surface. Le diamètre moyen des particules (ligne bleue avec des triangles vides en **Figure 4.19.b**) fluctue entre 75 et 100 nm. Enfin, la **Figure 4.19.b** montre que les valeurs de P_{10} et P_{90} (diamètres entre lesquels 10% et 90% de nanoparticules sont observées et qui correspondent à la largeur de la distribution en taille) varient peu avec la position. De plus, ces résultats indiquent que 80% des particules se situent entre 25 et 225 nm.

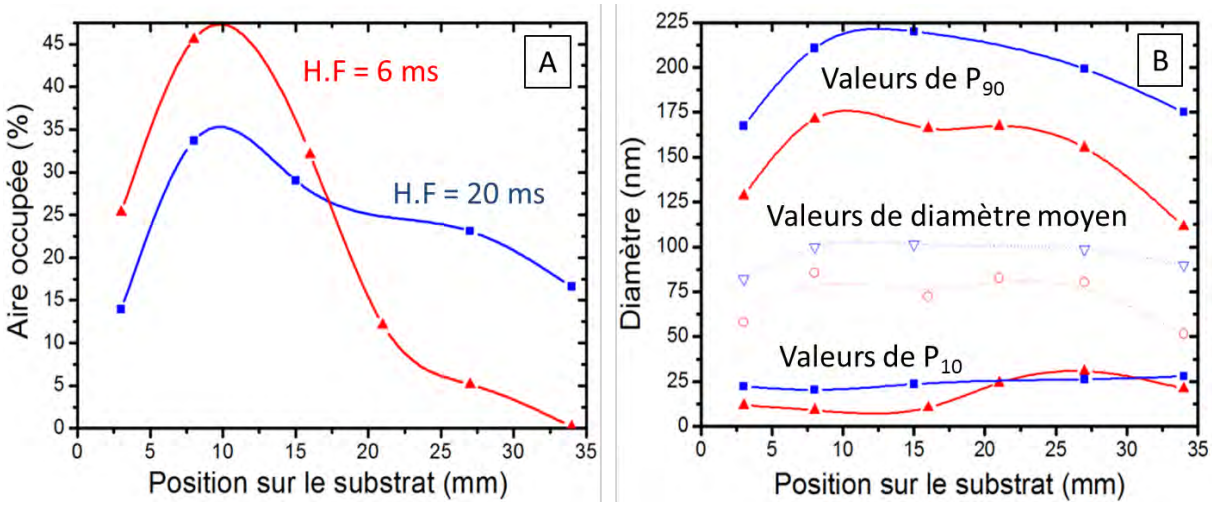

Figure 4.19 : Evolutions des données statistiques en fonction de la position sur le substrat pour différentes durées de la partie haute fréquence du signal modulé (rouge = 6 ms, bleu=20 ms).

Lorsque le signal électrique est modifié, le transport des NPs change fortement. En effet, la courbe rouge en **Figure 4.19.a** montre l'allure de l'aire occupée par les particules en fonction de la position sur le substrat lorsque la durée du signal à haute fréquence est réduite à 6 ms. Les résultats montrent un recouvrement différent de celui obtenu avec le signal électrique présenté dans l'article. L'aire occupée en entrée de décharge est en effet beaucoup plus importante (autour de 45%) et décroît plus rapidement après 10 mm. Le diamètre moyen des NPs collectées est plus petit que la précédente en chaque point analysé (ligne rouge avec des cercles vides en **Figure 4.19.b**) et les distributions sont aussi plus étroites avec des valeurs comprises entre 10 et 175 nm.

Pour finir, les analyses MEB des particules déposées confirment ces résultats (**Figure 4.20**) et montrent aussi la forme des agrégats collectés. Dans les deux cas, les particules possèdent une forme peu sphérique.

En conclusion, l'analyse de ces résultats montre qu'une amélioration du transport des nanoparticules est envisageable en modifiant encore les durées des différentes fréquences utilisées.

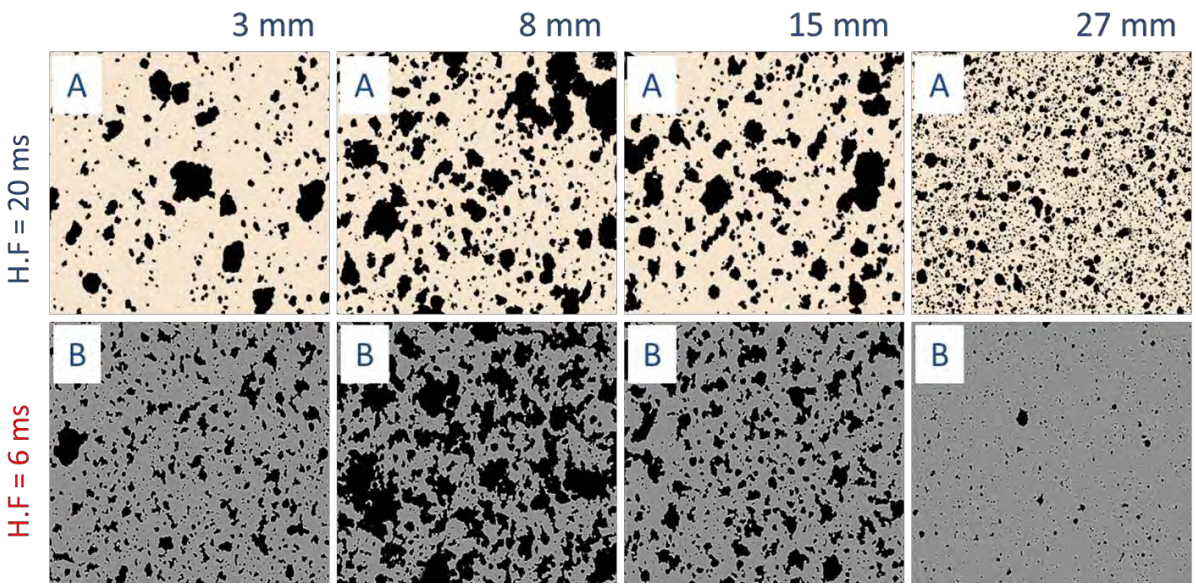

Figure 4.20 : Exemples d'images MEB après traitements numériques obtenues montrant la variation de taille et forme des particules collectées en fonction de la position sur le substrat. (a) utilisation de 20 ms de haute fréquence, (b) utilisation de 6 ms de haute fréquence.

IV-3 CONCLUSION DU CHAPITRE

Les études présentées dans ce chapitre nous ont permis de montrer la faisabilité d'un procédé de synthèse d'une couche mince nanocomposite SiO_2 - TiO_2 homogène à la pression atmosphérique en une seule étape et ainsi d'en analyser les paramètres clés.

L'utilisation d'une modulation temporelle de la tension appliquée sur les électrodes, avec une amplitude inférieure à celle de claquage du gaz, a permis d'augmenter la zone de dépôt des nanoparticules sur le substrat. Les différents paramètres du signal électrique ont été adaptés pour d'une part favoriser l'obtention d'une décharge homogène et d'autre part optimiser le transport des nanoparticules.

Les premières analyses ont permis de mettre en évidence l'influence du solvant utilisé sur la forme, la taille et la quantité des NPs collectées dans la zone de décharge. En effet, l'atomisation des NPs dispersées dans HMDSO produit des tailles d'agrégats plus importantes que dans H_2O. Malgré tout, la distribution en taille des particules collectées reste inférieure à 100 nm et donc permet la réalisation de couche minces nanocomposites.

De plus, l'influence du plasma sur le rendement de collection a pu être mise en évidence, les rendements étant bien supérieurs au cas sans plasma. Les analyses physico-chimiques du dépôt realisé montrent la formation d'une matrice inorganique de bonne qualité avec une faible incorporation de carbone. Les résultats obtenus par XPS indiquent par ailleurs que les particules sont essentiellement incluses dans le volume de cette couche inorganique. De plus, aucune modification des particules injectées n'est observée par spectroscopie RAMAN, ce qui indique que le plasma influence peu ou pas la composition chimique des nano-objets intégrés dans la couche.

CHAPITRE V

Chapitre V DEPOT SUR BOIS

Cette thèse s'est déroulée dans le cadre d'un projet international intitulé « Dépôt sur bois de revêtements fonctionnels nanostructurés par plasmas froids à la pression atmosphérique » impliquant divers centres de recherche français et québecois. Comme mentionné en introduction générale, ce projet doctoral visait principalement au développement du procédé DBD pour le dépôt de couches minces nanostructurées. Ainsi, les travaux présentés dans les chapitres précédents ont permis de déposer une couche nanocomposite dense, sur silicium, suite à la nébulisation d'une solution colloïdale. L'objectif principal du présent chapitre est d'évaluer l'adaptabilité de ce procédé au dépôt sur bois massif.

V-1 Article 4 : DEPOT D'UNE COUCHE NANOCOMPOSITE SUR BOIS PAR DBD

L'article qui suit présente le développement de revêtements nanocomposites sur la surface du bois en utilisant une DBD à la pression atmosphérique : «**Development of nanocomposite coating on wood surface using cold atmospheric pressure discharge**» par Jacopo Profili, Olivier Levasseur, Anja Koronai, Luc Stafford et Nicolas Gherardi, soumis dans Surface Coatings and Technology.

Deposition of nanocomposite coating on wood using cold atmospheric pressure discharge

Jacopo Profili, Olivier Levasseur, Anja Koronai, Luc Stafford, Nicolas Gherardi *

J. Profili, A. Koronai, N. Gherardi
LAPLACE, Université de Toulouse, CNRS, INPT, UPS, France
E-mail: nicolas.gherardi@laplace.univ-tlse.fr
J. Profili, O. Levasseur, L. Stafford
Département de Physique, Université de Montréal, Montréal (Québec) H3C 3J7, Canada

This work examines the synthesis of nanocomposite thin films on wood (sugar maple, Acer Saccharum, Marsh) surfaces via a one-step process in an atmospheric pressure dielectric barrier discharge (DBD). More specifically, ZnO-SiO2 nanocomposite coatings are obtained from the atomization in the DBD reactor operated in N2/N2O (Townsend discharge) of a stable colloidal suspension. This suspension is made of crystalline ZnO nanoparticles (NPs), hexamethyldisiloxane (HMDSO), and pentane (Pe). Scanning electron microscopy (SEM) combined with energy dis-persive x-ray spectroscopy (EDS) show large ZnO agglomerates well embedded into the SiO2 matrix. The chemical composition and the thickness of the matrix is analyzed through Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) coupled to ellipsometry measurements. SEM further reveals a lumpy morphology; a feature ascribed to the intrinsic roughness of the wood samples.

Key-words: Nanocomposite coating, Atmospheric pressure plasma, Dielectric barrier discharge, Colloidal suspension, wood.

AIV-1 INTRODUCTION

The strong mechanical properties and the aesthetic appearance of wood make it a choice material for architectural and decorative outdoor applications. However, this porous biopolymer is strongly influenced by its natural degradation that changes its micro and macroscopic properties over time. In particular, the presence of polar groups on the topmost surface enhances water uptake, which can then lead to the swelling, the biological decomposition, and the increase of the moisture content in wood. Degradation can also occur by natural weathering due to abrasion and photochemical reactions induced by solar irradiation. Over the years, a wide variety of physical and chemical methods have been proposed to prevent wood degradation. Among these, the most used techniques are oil impregnation, painting, and lacquering [326]. However, the poor long-term adhesion properties of most coatings deposited on wood surfaces as well as the cracking coming from the dimensional variation of the material still limit wood durability. In order to increase the adhesion of the liquids paints [327], [328] and/or to improve the wettability of the different chemicals [329],[330], surface pre-treatments by cold plasma processes have been examined [256], [331]–[336]. Indeed, the ionized gas can not only tune the chemical properties of wood surfaces through selective etching, oxidation, and chemical reorganization, [257], [337], [338] but can also interact with the wood extractives [339], [340]. These very fast pre-treatments (often < 30 s) can temporarily produce a hydrophilic or hydrophobic wood surface and in many cases can offer properties unattainable with conventional physical or chemical methods [341]. Cold plasmas can also be used to improve the load of nanoparticles (NPs) in composite liquid paints during the impregnation processes [342]–[344]. Finally, cold plasma treatments can strongly improve wood protection for outdoor application by increasing the bonding with classical chemicals coatings [345].

During chemical impregnation or chemical deposition of functional coatings on wood, the use of highly toxic and corrosive products make these protecting techniques incompatible with today's ecological and environmental requirements [346]. In addition, in many cases, these chemical treatments yield to a modification of the mechanical properties of wood and/or to an unattractive modification of the wood grain appearance. In this context, alternative plasma-based approaches have been explored for the deposition of permanent hydrophobic thin film on wood surfaces [267], [268], [334], [347]–[362]. Indeed, the use of small amount of precursor (few ppm of a reactive gas, liquid or solid), the absence of any solvent (dry process), and the low process temperature, make cold plasmas more environmentally friendly than the conventional physical or chemical approaches. Until now, three chemical precursor categories have been used for plasma deposition of functional coatings on wood: hydrocarbon precursors (ethylene, acetylene, *etc.*)

[347]–[351], fluorine-containing monomers (CF_4, C_2F_4, *etc.*) [347], [352]–[356], and organosilicon molecules (HMDSO, TEOS, *etc.*) [267], [268], [351], [353], [354], [356]–[361]. In all studies, water contact angles > 100° have been reported with very low change in wood color and/or aspect. In addition, Avramidis *et al.* [358] have improved the deposition rate of the organic thin films up to 0.5 μm/s contributing to the scalability of the process for industrial production. Levasseur *et al.* have shown that the treated samples maintain a high value for the water contact angle after 8 months of a natural ageing under uncontrolled conditions [267]. In addition, Zanini *et al.* have demonstrated that the plasma treatments remains even after a strong artificial ageing [356]. Moreover, others works employing the plasma treatment on lignocellulosic materials had been also studied in the literature [363]–[366]. This indicates that this type of treatment can be potentially applied on a wide range of natural substrates derived from the raw wood.

Inspired by the promising outcomes of the plasma-based studies described above, we examine in this work the potential of a new class of plasma-deposited coatings obtained by a one-step process with an atmospheric pressure dielectric barrier discharge (DBD). Indeed, some recent works performed on reference substrates (for example, silicon, glass, steel) [80], [82], [181], have demonstrated the possibility to deposit nanocomposite thin films (nanoparticles dispersed in a matrix of different chemical composition) in DBDs starting from a colloidal precursor. The objective most often is to deposit a composite thin film which combine the properties of different materials.

In this context, we would like to extend these studies to the much more complex situation of bulk, wood samples with the goal of obtaining, in a single plasma-deposited coating, multifunctional properties. More specifically, a mixture of zinc oxide (ZnO) nanoparticles (NPs) dispersed in a solution made of hexamethyldisiloxane monomer (HMDSO), and Pentane (Pe) is injected into an atmospheric pressure DBD operated in N_2/N_2O (Townsend discharge) for plasma enhanced chemical vapor deposition of nanocomposite ZnO-SiO_2 thin films. Experiments are performed on both silicon wafers and wood (sugar maple, *Acer Saccharum*, Marsh) samples. Although the aim of this work is to study the process and not to deposit a thin film with specific properties, one can mention that a final goal could be to develop a composite layer taking advantage of the different oxides (moisture barrier and UV absorber for SiO2 and ZnO respectively).

AIV-2 MATERIALS AND METHODS

AIV-2-1 Experimental setup and materials

The raw wood material (sugar maple, *Acer Saccharum*, Marsh) was supplied from FPInnovations (Quebec, Canada). All samples were obtained from the same board. The strips of wood were planed down to a thickness of 3 mm. Then, the samples were cut in square shapes of 35mm x 35mm. The surface was polished by mechanical process (Buehler Metaserv Motopol 12 rotary polisher with Power Head) to reduce the thickness to one mm. Before each plasma treatment, the samples were quickly sanded with an abrasive paper (P120) and the attached dusts on the surface were removed with an air blow. Deposition was also performed on silicon wafers subject to the same operating conditions in order to facilitate some surface analyses. Silicon wafers (intrinsic, <110>, 2 inches, 350µm thick) came from Neyco. The hexamethyldisiloxane (HMDSO 99.5% purity) and the pentane (Pe ≥99% purity) were purchased from Sigma Aldrich and used as received. The colloidal suspension (3% in weight of functionalized ZnO NPs in pure Pe or pure HMDSO) was provided by NanoMePS (Toulouse, France). The final suspensions used for the experiments were obtained by mixing a supplementary volume of HMDSO and/or Pe with the commercial ZnO suspension. In this study, the final concentration of ZnO NPs was always 3% in weight. In order to improve the dispersion of the NPs, the suspensions were processed using an ultrasonic homogenizer (VCX750, Sonics & Materials) for 30 seconds, just before their use. At this step, no precipitation occurred. The colloidal suspensions were sprayed into the DBD set-up with a nebulizer (Burgener Mira Mist CE) and a pneumatic injector (LEGATO 110 Fischer). The suspension was injected at very low liquid flows (0.3 µL/min) and the aerosol was evaporated in a one meter long heated line (70°C). All experiments were conducted with nitrogen (N_2, Alphagaz 1, Air Liquide, 3.2 slpm) as main gas and nitrous oxide (N_2O, Alphagaz 1, Air Liquide, around 170 ppm) as the oxidant gaz.

The schematic of the discharge device is detailed in **Figure 5.**. The cell consists of two parallel alumina plates (635 µm thick) separated by a gas gap between the substrate surface and the upper electrode. This gap was set to 1 mm by the use of two longitudinal glass spacers placed along the edges of the electrodes. The discharge was ignited between two electrodes (3 cm × 3 cm) designed by a metallization (Pt-Ag alloy) on the dielectrics plates. The presence of the dielectrics between the electrodes avoids the transition to an arc during the discharge process. Wood substrate (or the silicon substrate) was placed on the lower electrode, keeping a 1 mm gas gap between the substrate topmost surface and the top dielectric surface. To ensure an adequate renewal of the atmosphere, the gases (and precursors) were injected from one side of the discharge

chamber and the pressure of the system was stabilized at 1 bar by means of a gentle pumping. The discharge was ignited by the application of a sinusoidal voltage on the electrodes. Details on the power supply are presented elsewhere [367]. The applied voltage was measured with a high voltage probe (Tektronix P6015A X1000) while the current was measured through the potential drop over a 100-ohm resistance. All waveforms were recorded using a numerical oscilloscope (LeCroy wavesurfer 64MXs-A) and the mean power dissipated in the discharge was calculated from the products of the discharge current and applied voltage integrated over one discharge period [367]. During the deposition process, the amplitude of the applied voltage and its frequency were adjusted to keep a homogeneous discharge with a mean power of 0.25 W/cm^2. In such conditions, the neutral gas temperature does not exceed 50°C [367], [368], therefore avoiding pyrolysis of the wood samples [347]. In addition, all parameters were controlled during the process to maintain a homogeneous discharge regime (only one long - typically 100 µs - current peak per half cycle of the applied voltage) and thus to prevent the formation of microfilaments (filamentary regime characterized by many intense and short - typically 10 to 100 ns - current peaks localized in time and space) which are likely to induce localized thermal damage to the wood samples (see below) [9]. When deposition was performed on wood, the treatment time was one hour. Moreover, substrates (wood and silicon wafer) were previously degassed for 5 minutes at 10-1 mbar before plasma ignition.

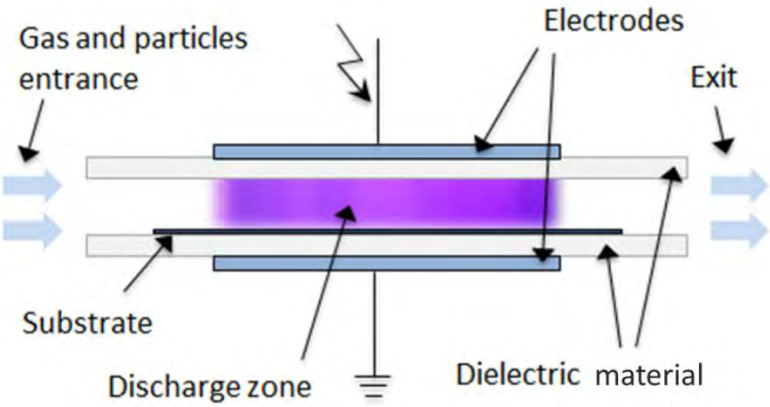

Figure 5.1: Schematics of the dielectric barrier discharge reactor used for the growth of nano-composite thin films.

AIV-2-2 Surface characterization

ZnO NPs in the liquid suspension were characterized by transmission electron microscopy (TEM) using a JEOL JEM-2100F with an accelerating voltage of 200 kV. The size distribution of

the nanoparticles was obtained after the analysis of 5 images (X25000 magnitude) corresponding to 3.5 µm2 and about 10000 counted particles. The analyses were performed after drop casting of a 10 µL drop of the suspension onto carbon-coated 400 mesh copper grids, and analysed after solvent evaporation at room temperature (without sample metallization). Optical microscopy of plasma-treated wood samples was realized using a digital microscope (VHX-5000, Keyence). The ellipsometric spectra of tan Ψ and cos Δ were measured using a SOPRA GES-5 apparatus equipped with microspot optics, using an incident angle of 75°, in a spectral range from 250 to 850 nm. The film thickness (and refractive index) were calculated by fitting spectra (Winelli software) using a Forouhi-Bloomer dispersion model (standard deviation better than 2.10-3). The films were assumed smooth, homogeneous, non-porous, and isotropic. Thicknesses given here were averaged over 3 measurements performed along the width of silicon wafer substrate. The consistency of this approach has been previously checked for similar coatings in previous work [199]. FT-IR analyses of the coatings deposited on silicon were performed in transmission mode on a Bruker Vertex 70 spectrometer. The IR transmittance of the thin films was measured in normal incidence thanks to the use of appropriate Si wafer as substrates (double side polished, undoped, resistivity > 200 Ω cm). The reference was the uncoated substrate. Spectra were acquired by averaging 20 scans with a spectral resolution of 4 cm^{-1}. The morphology of the nanocomposite coatings on the silicon and on the wood surface were observed using a JEOL JSM 6700F and a JEOL JSM 7800F scanning electron microscope (SEM) with a secondary electron (SE) or backscattered electron (BSE) detector. An acceleration voltage of 5 kV was used for the SE detector. When the BSE detector was used, the analyses were performed at 10 kV to reduce the influence of the surface morphology. Prior to SEM observations, the samples were sputter-coated with 2 nm of platinum (Pt) to prevent charging and distortion effects. The chemical composition was qualitatively studied by energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) with an accelerating voltage lower than 10 kV. Finally, the wettability with water of plasma-deposited coatings on wood was characterized by measuring the sessile contact angle, θ, with a Digidrop GBX apparatus. θ values were determined with 3 deionized water drops of 4 µL in volume, 500 µs after contact with the wood sample. The standard deviation equals 5°.

AIV-3 RESULTS AND DISCUSSION

This section is divided into three subsections. The suspension of ZnO NPs is analyzed in the first part. The second part is dedicated to the study of the influence of Pe and/or HMDSO on the discharge stability (homogeneous or filamentary regime). Finally, a detailed characterization of

plasma-deposited nanocomposite coatings is discussed in the last part, pointing out the influence of the solvents on the matrix composition.

AIV-3-1 Analysis of the colloidal suspension

The colloidal suspension of ZnO NPs in pure Pe is analyzed by TEM. **Figure 5.2.a** reveals round shape NPs in the nanometer range. The size distribution(see **Figure 5.2.b**), obtained from a detailed analysis of the x25000 magnification image [231] indicates that the mean diameter is centered on 7.7 nm with a FWHM of 6 nm (4 – 10 nm).. In addition, ZnO NPs seem well dispersed on the carbon grid. The high magnification TEM image further shows that these particles have a clear crystalline structure. This is in agreement with the diffraction images showing diffraction rings that can be ascribed to the (100) and (110) crystalline plans of the ZnO wurtzite structure.

As shown in **Figure 5.3**, the dispersion of ZnO NPs visually changes when HMDSO is added in the Pe-based suspension. First, the color of the suspension is modified, becoming slightly yellow in HMDSO (photo 4) instead of a fully transparent and colorless mixture in pure Pe (photo 1). This suggests that the ZnO particles are less and less dispersed as the HMDSO concentration in the suspension increases. However, it is worth mentioning that no visual precipitation occurs for all HMDSO concentrations investigated; this indicates that the amount of large agglomerates that could be formed in the suspension remains very small [369].

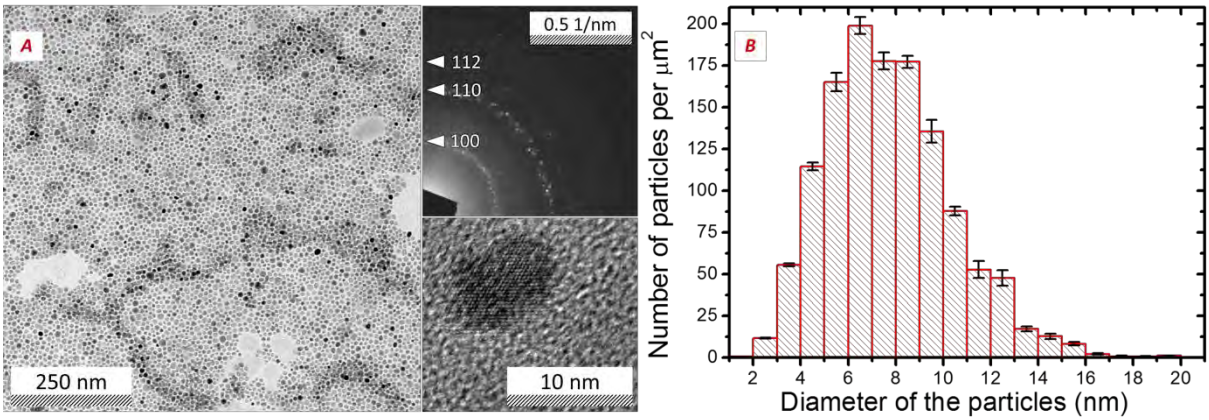

Figure 5.2: (a) TEM analysis of the colloidal suspension in pure Pe : (left) X25000 magnification and associated diffraction rings (right) X500000 magnification, (b) nanoparticle size distribution deduced from TEM image with X25000 magnification.

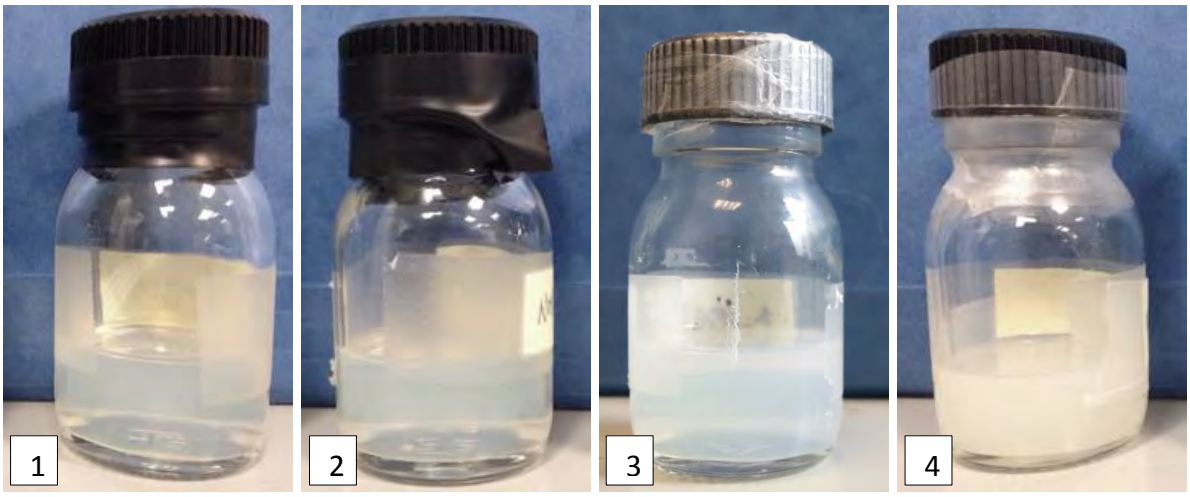

Figure 5.3: Comparison of three different suspensions: 1) 3 % ZnO NPs in pure Pe, 2) 3 % ZnO in 5.1 mL Pe + 4.9 mL HMDSO, 3) 3 % ZnO NPs in 3.5 mL Pe + 6.5 mL HMDSO, 4) 3 % ZnO NPs in pure HMDSO.

AIV-3-2 Working domain of the homogeneous discharge

Among the different plasma treatments described in the literature, those relying on "cold discharges", which do not generate a significant heating of the neutral gas, are the most suitable processes for wood substrates. While many studies have been performed at low pressure due to the high efficiency of these systems, those operating at atmospheric pressure are much more attractive for continuous in-line processing of large volume of wood substrates. This is particularly true for DBDs due to their ease of scaling up for industrial applications [86], [264]. However, in this case, the use of nitrogen or air as the main plasma gas and the large pressure × gas gap product generally favours a streamer breakdown (instead of Townsend breakdown) leading to a filamentary discharge (instead of homogeneous discharge) [9]. This filamentary regime is characterized by highly conductive microdischarges short-circuiting the gas gap. These microdischarges can induce significant degradations of the substrate depending on their surface conductivity [309]. **Figure 5.4** shows a wood substrate deliberately treated with a N_2 DBD operated in a filamentary regime. The whole surface is randomly covered with circular burns. Their diameters vary from 10 to several hundreds of µm, which is similar to the size of the footprints of microdischarges [370]. The nature of the substrate can influence the discharge homogeneity, however, in a discharge set-up and in experimental conditions similar to the one investigated here, Levasseur *et al.* have shown that the achievement of a homogeneous DBD with a wood sample placed on the bottom electrode is possible. [268].

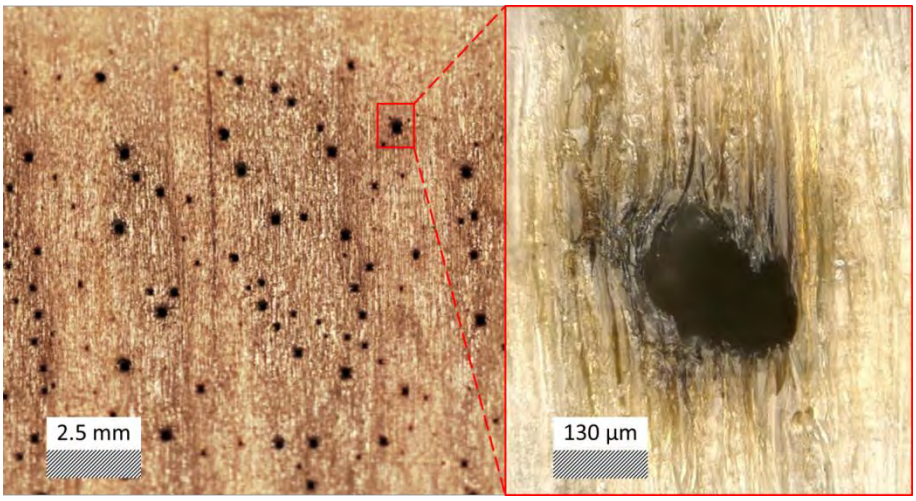

Figure 5.4: (Left) Optical image of the wood substrate treated with a N_2 filamentary discharge. (Right) Zoom of a burn on the wood substrate.

One parameter driving the discharge stability is the gas composition. Hence, in N_2 DBDs, the addition of a too high amount of reactive gases can lead to a transition from a homogeneous regime to a filamentary regime. The maximum concentration of the reactive gas which can be added to the nominally pure N_2 discharge generally depends on its ability to quench metastable molecules of N_2 that are a key species for the achievement of a homogeneous discharge [112]. To examine these aspects, **Figure 5.5** shows the influence of the HMDSO or Pe concentration in a N_2 DBD on the working domain of the homogeneous discharge (here, experiments were performed with a silicon substrate but comparable trends were observed for wood samples). This working domain is analysed by varying the peak-to-peak amplitude (from 5 to 20 kV) and frequency (from 2 to 7 kHz) of the voltage applied to the DBD cell. For each gas conditions, the working domain of the homogeneous discharge is characterized by two limits. The lower limit, at a given frequency, is the applied voltage to ignite a homogeneous discharge and to extend it over the whole electrode surface. It is related to the breakdown voltage. One can see in **Figure 5.5** that this lower limit is similar for the two solvents, whatever the concentrations tested in this work, and that it fluctuates around 10 kV_{pp}. The upper limit, at a given frequency, is the applied voltage at which instabilities appear in the current-voltage characteristics [304], [367]. This defines the transition to a filamentary discharge. As an example, for 10 ppm of HMDSO, using a 4 kHz frequency, the discharge is homogeneous between 10 kVpk-pk and 15.5 kVpk-pk.

As it can be seen, after introduction of 10 ppm of HMDSO, the upper limit (around 15.5 kVpp) remains fairly constant over the 2-7 kHz range of frequencies examined. For higher applied volt-

ages (>16 kVpp), the discharge becomes filamentary even without addition of any chemicals to the nominally pure N2 discharge. At higher HMDSO concentrations, the upper limit decreases, going from about 15.5 kVpp at 10 ppm to 10-11 kVpp at 30 ppm. With 30 ppm of HMDSO, the working domain of the homogenous discharge becomes extremely narrow.

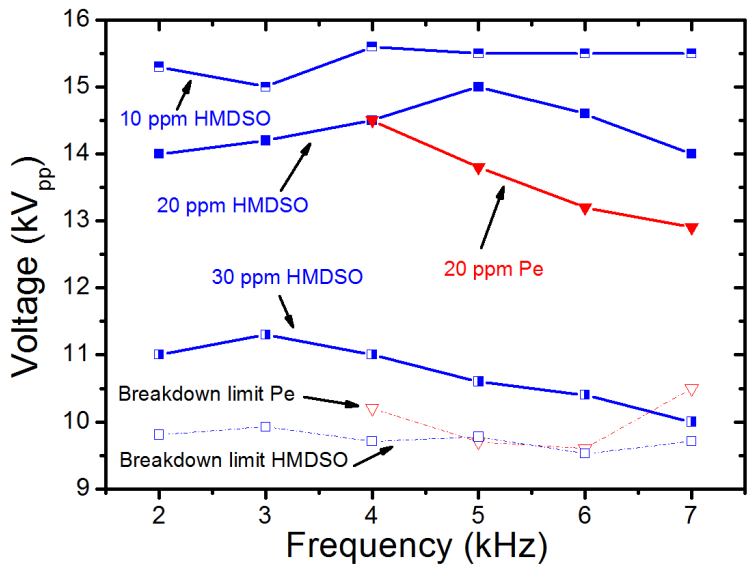

Figure 5.5: Electrical characterization of the discharge in function of the chemicals introduced. For each frequency, the breakdown limit is the lowest voltage allowing the ignition of a homogeneous discharge. Hence no homogeneous discharge is ignited below 4 kHz using pentane as precursor. In HMDSO, breakdown limit is identical for all concentrations.

When pentane is introduced instead of HMDSO, the working domain of the homogeneous discharge is even more reduced. In particular, the maximum concentration of Pe that can be added in the DBD equals 25 ppm, whereas this value reaches almost 40 ppm for HMDSO. In addition, it is impossible to generate a homogeneous discharge for frequencies lower than 4 kHz with 20 ppm of Pe in the nominally pure N_2 discharge. These results are probably due to the reduced "memory effect" occurring at lower frequencies [112] coupled to efficient quenching of the N2 metastable molecules by light hydrocarbons [371], [372]. In the following, based on the results described above, the total amount of precursor needs to be maintained below 30 ppm, with a maximum of 20 ppm of Pe, in order to keep a homogeneous discharge. It is worth mentioning that over the range of experimental conditions investigated here, the addition of ZnO NPs in the suspension does not have any influence on the discharge stability; the main effects being controlled by the solvent (here HMDSO and Pe).

AIV-3-3 Deposition and characterization of the nanocomposite thin film

Wood sample are treated for one hour using in a Townsend discharge using appropriate gas mixture (N_2 gas with 120 ppm of N_2O, 7 ppm of HMDSO, 14 ppm of Pe, and 3% by weight of ZnO NPs in the HMDSO-Pe suspension). The wood being previously degassed, no significant change due to water outgassing [330], [373] is observed on the discharge characteristics during the treatment. Overall, the sample does not show any visual modification of the wood aspect and the coating appears fully transparent. In comparison, Mahlberg *et al* [360] have observed a slight discoloration of the wood surface after plasma treatment.

Measurements of the wettability with water have been performed on both freshly-sanded and plasma-treated wood samples. Before plasma treatment, the initial water contact angle (500 µs after contact with the sample) equals 40°, and decreases rapidly due to a strong water uptake (complete extinction of the droplet in less than 10 sec). In comparison, the water contact angle of the surface coating with a nanocomposite thin film equals 100° and does not show significant spreading or penetration into the bulk wood sample, at least for short-time analysis (~minute). The rather high value of the water contact angle indicates a hydrophobic surface, and confirms that the wood sample is indeed covered by a functional coating. The influence of this deposit on the chemistry and the morphology of the wood substrate is presented below.

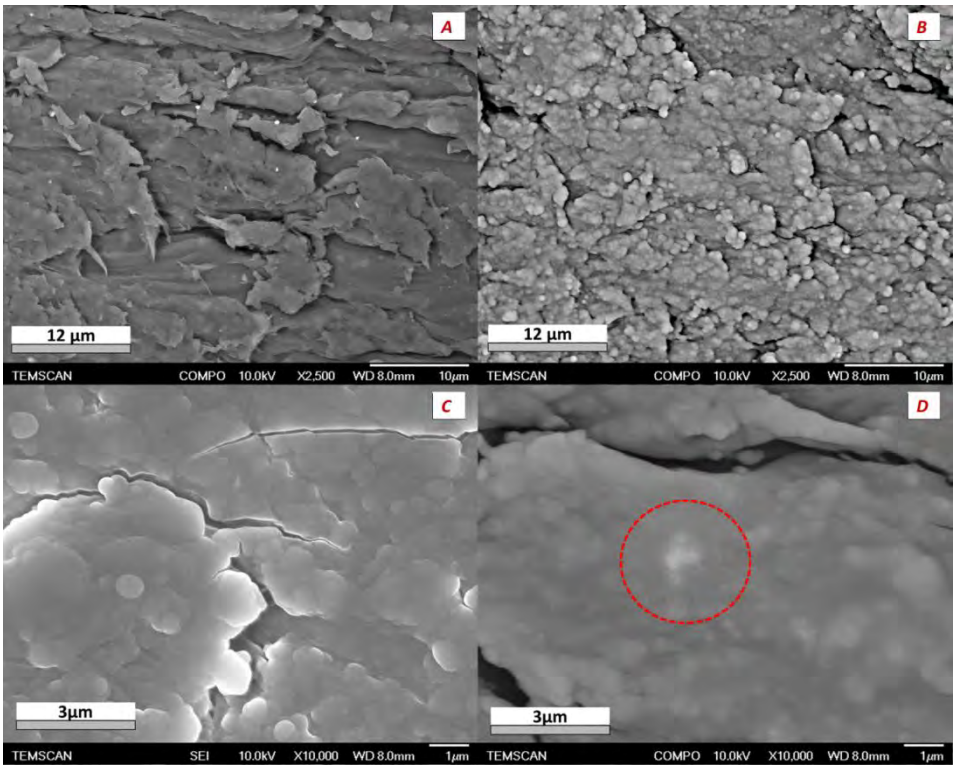

Figure 5.6: Backscattered SEM images of (a) the freshly sanded wood surface, (b) and (c) the wood surface covered by a silica-like matrix (no NPs), (d) the wood surface covered by the nanocomposite film (with NPs) - Images (a) and (b) are obtained using exactly the same analysis parameters (focus, current, voltage, etc.). The red circle in (d) highlights the presence of an agglomerate inside the matrix.

Figure 5.6.a shows a backscattered SEM image of the freshly sanded wood sample. As expected, the surface is rough and the microstructure changes for the different positions. This mainly results from the mechanical processing during wood preparation (cutting and sanding). **Figure 5.7** shows the EDS spectrum of this freshly sanded wood sample (black line). The analysis indicates a strong peak associated to carbon at 0.28 keV and the presence of a minor peak at 0.5 keV that can be ascribed to oxygen. These two elements are the most important in the composition of the lignocellulosic biomass. Some spherical objects with a strong contrast are also visible in the SEM image from raw wood (**Figure 5.6**.**a**). The chemical analysis on these white micrometric structures (**Figure 5.7**, red line) reveals the presence of different metallic elements. The presence of these metallic residues has already been observed in the literature [356] and comes from the sanding of the raw materials.

Figure 5.6.b presents the backscattered image of the wood sample treated for one hour in a Townsend discharge (N_2 gas with 120 ppm of N_2O, 7 ppm of HMDSO, 14 ppm of Pe, no ZnO NPs injected). Here, it worth highlighting that the SEM analysis is obtained using exactly the same microscope parameters (focus, current, voltage, magnitude, *etc.*) than the ones used in **Figure 5.6.a**. The clear difference in contrast between the two images indicates a difference in their surface chemistry. Indeed, the image appears brighter in **Figure 5.6.b** and reflects the presence of heavier elements (higher atomic number). The X-ray spectrum of the corresponding sample (**Figure 5.7.b**, green curve) confirms the presence of high amount of silicon on the surface, together with oxygen and carbon. From the comparison of the C/O ratio, one can conclude that while the carbon may come from both the matrix and the wood substrate, the oxygen mainly results from the top coating. **Figure 5.6.b** further indicates a total coverage of the coating over the whole zone analyzed by SEM. This means that the growth of the film follows the strong roughness created by the wood microstructure. Indeed, at atmospheric pressure, the mean free path of plasma-generated radicals is reduced by the high degree of collisions. This produces a homogeneous distribution of the radicals on the surface that favors a uniform coverage [214]. The absence of pinhole on the surface confirms the homogeneity of the discharge treatment and thus the absence of micro-discharges during the plasma deposition process. Similar analyses (in-

cluding EDS) are carried out for different positions on the treated wood confirming the uniformity of the coverage of the coating over the whole surface.

Figure 5.6.c shows the morphology of the plasma-deposited thin film for a higher magnification. Many authors have shown such lumpy macrostructure for wood coatings obtained using HMDSO as the gas precursor. For example, Agnes *et al.* [359] have reported a spherical-like structure for short treatments (around 1 min) in a low-pressure plasma. In this case, the authors have indicated a strong reduction of the roughness leading to smooth surfaces by increasing the treatment time. Toriz *et al.* [355] have analyzed the growth of such structures in a DBD at atmospheric pressure. They have observed through AFM measurements a similar morphology (circular aggregates, elongated circles or very small spheres) using several chemical monomers, suggesting that the precursor used for plasma deposition has little influence on the morphology of the coating. Avramidis *et al.* [358] have used a $N_2/O_2/Ar/HMDSO$ gas mixture in an atmospheric pressure filamentary discharge and the resulting coating have revealed a nodule-like structure. In their case, the same morphology is observed on smooth glass surfaces, suggesting that the original roughness of the substrate does not strongly influence the growth dynamics under filamentary discharge conditions. However, in our work, the deposition on smooth surfaces (silicon) reveals only a minor structuration (see **Figure 5.10** below) visible only at very high magnitude (X 100000). These results indicate that the micrometric roughness of the wood substrate helps the structuration of the coating produced using a Townsend discharge, as already shown using microstructured silicon substrates [214].

Finally, a small fracture of the thin film is visible in the top right side of **Figure 5.6.c**. This is due to the natural wood deformation over time, which results in significant mechanical stress on its surface. In order to reduce this cracking phenomenon, the main solutions developed in the literature are a specific engineering of the interface [374] as well as the use of lattice structures or composite thin films [375]. For example, the inclusion of nanoparticles in the matrix can induce a modification of the local mechanical properties, reducing the cracking process [375].

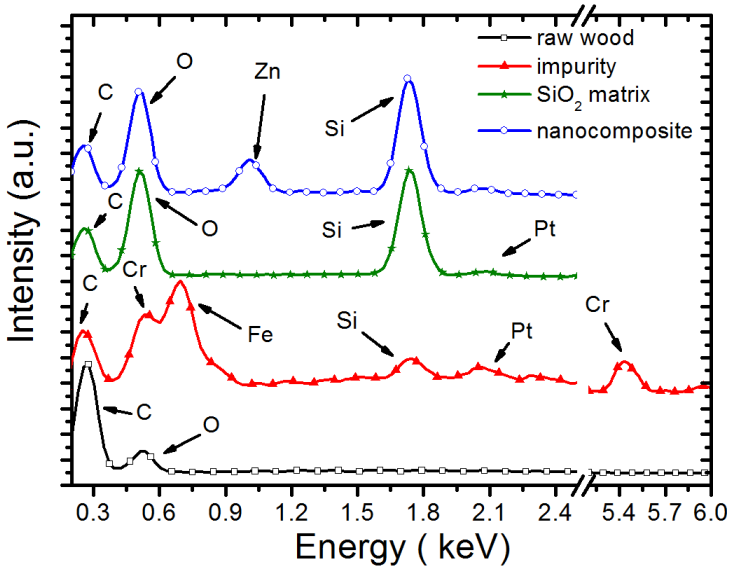

Figure 5.7: EDS analysis of (black line) raw wood surface, (red line) bright particles observed on the raw wood, (green line) the wood surface covered by the silica-like matrix (no ZnO NPs), (blue line) the wood surface covered by the nanocomposite thin film (with ZnO NPs).

As described above, the nanocomposite thin film can be deposited on the wood substrate by nebulization of a colloidal solution with 3% by weight of functionalized ZnO NPs (dispersed in in the HMDSO-Pe mixture. SEM analysis of this surface (**Figure 5.6.d**) shows a similar lumpy morphology than the one observed previously without ZnO NPs. However, the backscattering analysis indicates the presence of some "bright spots" separated by a few micrometers. Although the detection of NPs is not trivial by SEM due to the strong surface roughness, EDS analysis realized over one of these bright regions (**Figure 5.7**, blue line) reveals the presence of Zn. These results prove that the injection in a DBD of a suspension of ZnO NPs dispersed in a HMDSO-Pe mixture allows the deposition of a nanocomposite thin film on a wood substrate.

In order to further analyse the influence of the suspension composition (and in particular the Pe over HMDSO ratio) on the matrix properties, measurements have been performed using silicon substrate in place of wood substrate; the thin films being analysed by SEM, FT-IR spectroscopy, and ellipsometry. **Figure 5.8** (**a-d**) compares a series of SEM analyses of the nanocomposite thin films deposited on silicon substrate (as expected, this makes SEM analysis much easier). The lowest magnification image, obtained with a backscattering detector, clearly indicates the presence of many bright spots associated to ZnO NPs over the whole substrate surface. The size of these spots is around 3 µm (**Figure 5.8.b**). The morphological analysis over one of these structures (**Figure 5.8.d**) indicates a slight modification of the surface. However the extreme surface is not significantly affected by this protuberance (no cracking or visible porosity) and the thin film

seems very dense. These circular chemical structures are embedded in the matrix and several micrometers separate them from each other. In contrast to the nanocomposite coatings deposited on wood, at the highest magnification (**Figure 5.8.c**), the surface matrix shows a very weak structuration. In addition, at this high magnification, one can notice some cauliflower-like structures formed by small nanometric spheres with diameters of a few nanometers. Similarly to the nanocomposite coatings deposited on wood, the EDS analysis (not shown here) links these chemical spot and the cauliflower-like structures obtained over the surface with ZnO NPs.

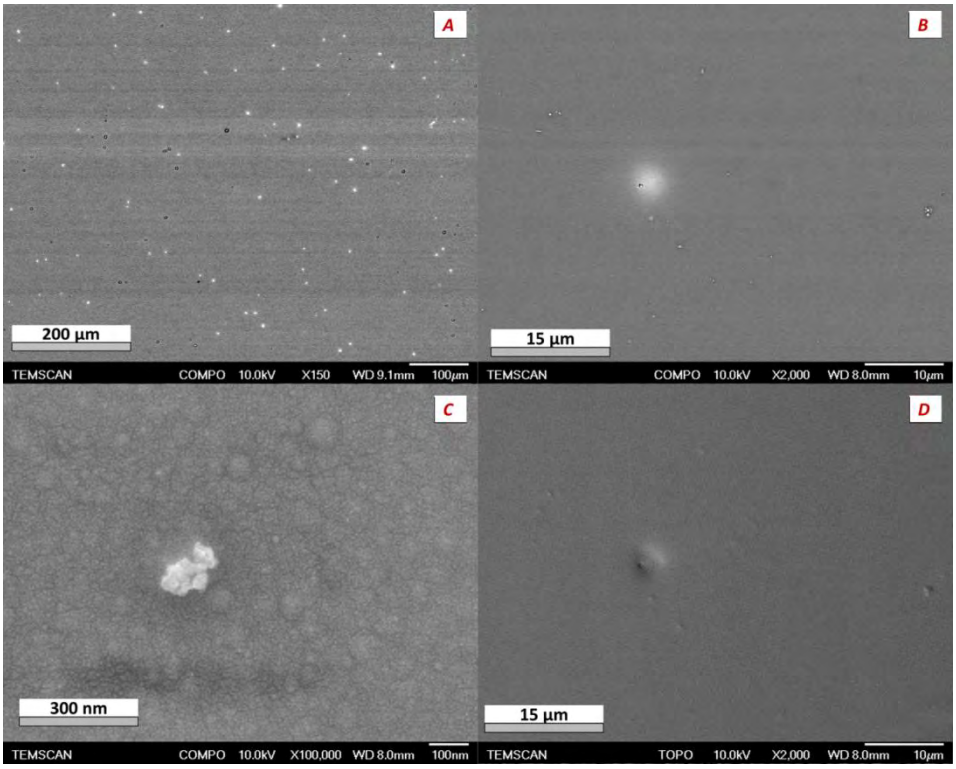

Figure 5.8 : SEM images of the nanocomposite thin film obtained on silicon substrate: backscattered image of the top surface at low (a) and high (c) magnification, (b) magnification on one bright spot (X2000) and (d) morphology analysis of the corresponding surface.

This complete set of data confirms the embedding of ZnO NPs and agglomerates in the silica-like matrix. However, the size of these ZnO NPs and agglomerates is much larger than the one observed in the suspension (see, for example, **Figure 5.2.b**). This significant growth in size o ZnO NPs is here partly related to the agglomeration process occurring in the solution in presence of HMDSO as previously discussed. Nonetheless, this effect can certainly be accentuated by agglomeration phenomena occurring during the nebulization of the suspension [231].

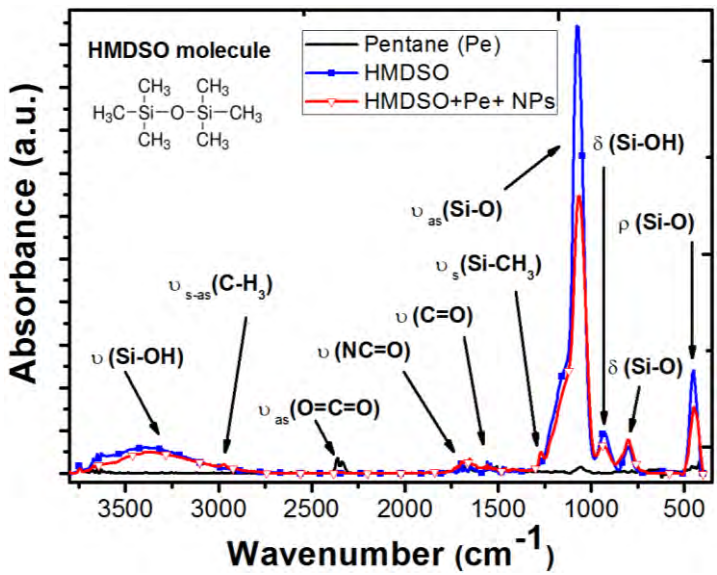

Figure 5.9: FTIR spectra of thin films deposited on silicon substrate resulting from 30 minutes of Townsend discharge in N_2/N_2O with: pure Pe (20ppm), or pure HMDSO (7 ppm), or HMDSO and Pe (respectively 7 and 14 ppm) and ZnO NPs.

FT-IR spectrums from samples obtained with Pe, HMDSO, and HMDSO with Pe (with or without ZnO NPs) are compared in **Figure 5.9**. Again, for simplicity, measurements are performed for coatings obtained on silicon wafers to prevent overlapping with the large number of peaks linked to the wood constituents (cellulose, hemicellulose, lignin, extractives [257], [268]). For experiments with pentane injected into the N_2/N_2O discharge, no significant deposition is observed since the only visible bands are those related to the vibrations of H_2O and CO_2 due to air moisture during the analysis. On the other hand, with 7 ppm of HMDSO into the N_2/N_2O discharge, a coating covers the whole surface and FT-IR analysis reveals the typical bands observed in silica-like thin films. More specifically, the peak at 1065 cm^{-1} is associated to the asymmetric vibration of the Si-O-Si bond and dominates the spectrum. The shoulder at 1200 cm^{-1} is linked to the same vibration and is often used to evaluate the disorder in the coating [318]. The band at 800 cm^{-1} corresponds to the Si-O-Si bending vibration. The presence of a wide band between 3000 and 3800 cm^{-1} indicates the presence of hydroxyl groups adsorbed on the surface or detained into the pores of the matrix [212]. Most of these are probably linked with the silicon to form silanol groups. This is confirmed by the presence of a Si-OH vibration band at 935 cm^{-1} (bending mode). The absence of any organics bands on the coating indicates the complete oxidation of the organic precursor in the discharge, as it has been already studied under similar experimental conditions [199]. Different amounts of Pe (from 7 to 21 ppm) are injected together with the previous 7 ppm of HMDSO in order to study its impact on the inorganic thin film. FT-IR spectra (not

shown here) appear chemically similar to the spectrum obtained obtained with pure HMDSO (no Pe), and only a very minor peak of Si-CH_3 at 1265 cm^{-1} tends to appear. However, the global intensity of the FTIR bands is notably modified. To examine this aspect, **Figure 5.10** compares the intensity of the Si-O band at 1065 cm^{-1} with the thickness of the coating (deduced from ellipsometry analysis), as a function of the quantity of Pe introduced in the discharge. The intensity of the FT-IR peak decreases by a factor of 1.6 by changing the amount of Pe from 0 to 14 ppm. In comparison, the thickness decreases by a factor of 1.4. In conclusion, the addition of Pe to the HMDSO-containing plasma does not change much the oxidation of the film produced. However, it strongly quenches the energetic species of the discharge (metastable, electrons, etc.), reducing the fragmentation of the organosilicon precursor responsible for the growth of the thin film.

FT-IR analysis of the nanocomposite coating (**Figure 5.9**) with ZnO NPs shows a spectrum chemically similar to the one obtained with pure HMDSO. However, similarly to the case discussed just above, the vibration of the Si-(CH_3) at 1270 cm^{-1} indicates the incomplete fragmentation of the organosilicon molecules. This is confirmed by the small shoulder of the Si-O-Si bending vibration observed at 825 cm^{-1} and assigned to Si–C stretching and CH_3 rocking in Si–$(CH_3)_3$ groups [376]·[377]. The presence of organic impurities are also confirmed with the C-H_3 vibrations at 2960 cm^{-1} and the small band at 1656 cm^{-1} associated to the CN=O. However, the low intensity of these carbon bands indicates that the matrix is almost completely inorganic. This result is consistent with the EDS analysis of the coating deposited on wood substrate and shown in **Figure 5.6** (green line). In order to achieve a complete oxidation, a larger amount of oxidizing gas (N_2O) must probably be used. Indeed, if the N_2O amount is high enough to synthesize an inorganic thin film from pure HMDSO, the adding of a large amount of Pe and the presence of the ZnO NPs in the injected suspension, can drastically changes the reactions in the discharge. Finally, the ZnO bond generally detected in the 400-470 cm-1 area [378] is not observed in the FT-IR spectrum of the nanocomposite thin film although these particles were detected through EDS analysis (**Figure 5.9**). This may be due to overlapping with the rocking mode of Si-O (around 450 cm^{-1}) but more probably to the too low concentration of ZnO NPs in the matrix. In addition, the interaction of these NPs with the silica matrix remains difficult to analyse because the Zn-O-Si band, theoretically detected around 950 cm^{-1} [378], can be overlapped by the Si-OH bending mode at 930 cm^{-1}.

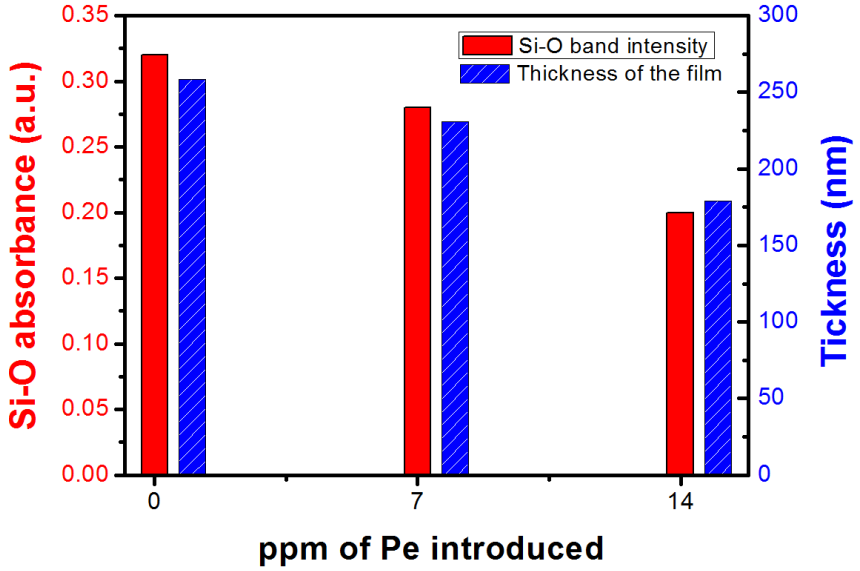

Figure 5.10: Comparison between the intensity of the Si-O peak observed by FTIR measurements and the thickness of the coating (measurements at the center of the deposit).

AIV-4 CONCLUSION

In summary, the objective of this work was to examine the potential of a promising, yet unexplored, approach for the growth of multifunctional nanocomposite coatings on wood samples using cold, atmospheric-pressure plasmas. The nanocomposite ZnO-SiO_2 coatings (which could be useful for the wood protection against moisture and UV) are obtained from the nebulization of a colloidal suspension containing ZnO NPs dispersed in hexamethyldisiloxane (HMDSO) and pentane (Pe). While ZnO NPs are well dispersed in Pe, a slight agglomeration occurs when HMDSO is introduced into the suspension. By comparing plasma treatments in homogenous and filamentary regime, it was demonstrated that the filamentary regime is highly undesirable for the treatment of heat-sensitive polymers such as wood. In this context, the working domain for the homogeneous discharge was established during injection of both HMDSO and Pe. Moreover, due to the very efficient quenching of the nitrogen metastable molecules with Pentane, the growth rate of the inorganic thin film drops with an increasing amount of pentane in the gas mixture. Based on this result, the synthesis of inorganic thin film with and without ZnO NPs was realized. SEM analysis shows a homogeneous and dense coating with a lumpy morphology, similar to the ones observed in the literature on freshly sanded wooden substrates. Comparison of SEM images with those obtained for smooth silicon surfaces confirms that this particular morphology is due to the inherent roughness of wood and not to the plasma deposition dynamics. Introduction of ZnO NPs leads to the formation of agglomerates completely embedded into the silica-like matrix. The difference in size between the ZnO NPs in the liquid suspension and those

into the nanocomposite thin film is attributed to the agglomeration process existing in the suspension in presence of HMDSO and/or during the nebulization of the liquid.

ACKNOWLEDGMENTS :

This work was funded by the french Agence Nationale de la Recherche (ANR) and the canadian Conseil de Recherche en Science Naturelles et Génie (CRSNG) under the framework of the DBDBD project. J. Profili acknowledges the Université de Toulouse III – Paul Sabatier and the Université de Montréal for the Exchange Scholarship. The scientific contribution from Plasmionique and FPInnovations is also acknowledged.

V-2 ANALYSE COMPLEMENTAIRE : SYNTHESE D'HETEROSTRUCTURE SUR BOIS

Les revêtements obtenus dans l'article précédent se sont révélés relativement hydrophobes et stables dans le temps. Cependant, la quantité de nanoparticules incorporées dans la couche semble relativement faible. Or, nous avons vu dans le chapitre 3 qu'il était possible de déposer des hétérostructures par alternance d'étapes de nébulisation et d'étapes de dépôt de couches minces homogènes seules. C'est cette stratégie qui est adaptée ici au dépôt de revêtements nanostructurés sur bois. Pour ce faire, des conditions de dépôts identiques à celles présentées dans l'article 1 (dépôt de 3 couches SiO_x à partir d'une DBD dans N_2/N_2O/HMDSO et deux étapes de nébulisation d'une suspension colloïdale de TiO_2 dans l'eau chargée à 3% en masse, et injectée à un débit de 13.8 $\mu L.min^{-1}$) sont utilisées cette fois-ci sur un substrat d'érable à sucre.

Les images MEB présentées en **Figure 5.11** montrent le résultat obtenu pour différents grossissements. De manière similaire à ce qui est observé sur la **Figure 5.11**, les résultats indiquent clairement la présence de zones présentant différentes morphologies et rugosités, dues à la nature complexe des substrats de bois et aux différents traitements mécaniques subis pendant sa mise en forme. L'agrandissement des images sur les zones planes montre la présence d'une multitude d'objets sphériques de tailles variables. La plupart des agglomérats ont une taille inférieure à 2 µm et sont distribués de façon homogène sur toute la zone analysée.

Les analyses EDX effectuées sur ces structures indiquent la présence des signaux de O et Ti confirmant ainsi qu'il s'agit de particules de TiO_2. Dans ces analyses, la faible présence du signal de

carbone ainsi que le fort pic associé au silicium confirment également la présence de la matrice inorganique. Ainsi, cette technique de dépôt alternant dépôt de couches denses et nébulisation de la solution colloïdale permet effectivement de déposer des couches possédant une forte concentration de nanoparticules.

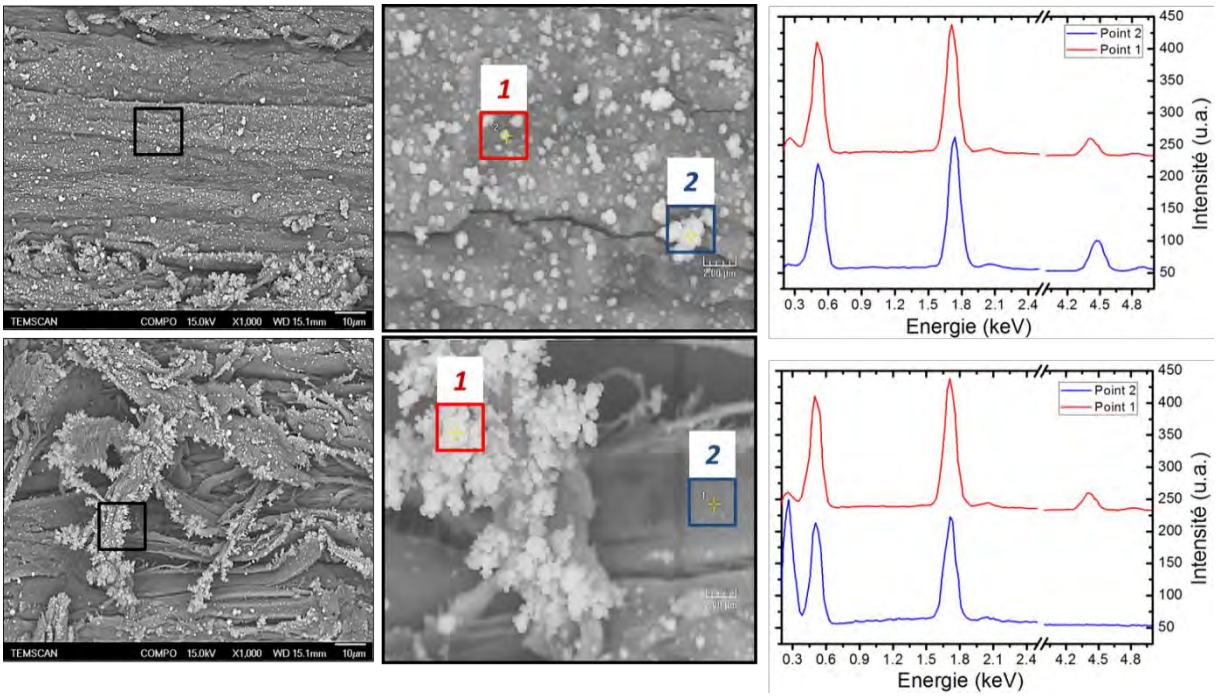

Figure 5.11 Images MEB montrant les dépôts nanocomposites obtenus sur bois avec une méthode « multi-step » couplées aux analyses EDX pour différents points.

L'agrandissement de l'image réalisée dans une zone fibreuse indique une distribution très différente pour des nanoparticules déposées. En effet, on retrouve la formation d'agrégats sphériques sur les fibres et non sur les zones lisses les entourant. Leur concentration semble aussi être plus importante qu'auparavant et les petites particules isolées sont difficilement visibles.

L'analyse EDX effectuée sur les structures en forme de grappes montre bien la présence de Ti, O et Si. A contrario, l'analyse dans les zones limitrophes aux fibres (point 2) montre que les nanoparticules n'y sont pas réellement déposées. De plus, le signal du carbone y est très important, ce qui indique que l'épaisseur de la couche inorganique y est bien moindre qu'ailleurs. Finalement, ces résultats peuvent être liés soit à une modification de l'écoulement autours des structures fibreuses micrométriques soit à une accumulation de charges (et donc de particules) importante autour de ces zones.

V-3 CONCLUSION DU CHAPITRE

L'analyse présentée dans ce chapitre a permis, d'une part de démontrer la faisabilité de la synthèse de couches minces nanocomposites sur des substrats complexes tels que le bois et, d'autre part, d'établir une première caractérisation des propriétés des couches obtenues.

La nébulisation dans une décharge à barrière diélectrique d'une suspension de nanoparticules de ZnO dispersée dans un mélange HMDSO + Pentane a permis de produire des couches minces nanocomposites sur bois massif, en une seule étape. Les analyses chimiques montrent des couches faiblement organiques et hydrophobes. Cependant, les analyses par microscopie montrent de faibles pourcentages de nanoparticules intégrées dans la couche. L'utilisation d'un procédé multicouche (précédemment discuté au chapitre 3) semble pouvoir permettre une augmentation forte des concentrations de nanoparticules dans la matrice. De plus, il semble que la présence de fibres organiques naturelles sur les substrats de bois influence fortement le dépôt des nanoparticules dans ce procédé multicouches.

CONCLUSION & PERSPECTIVES

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Les technologies de dépôt de couches minces connaissent ces dernières décennies un engouement très important auprès de la communauté scientifique, la tendance observée étant à une complexification des couches de telle sorte qu'elles possèdent plusieurs propriétés simultanées. Parmi ces technologies, celles basées sur l'utilisation des plasmas froids présentent l'avantage de pouvoir réaliser des traitements de surface tout comme des couches minces à propriétés contrôlées de diverses natures et sur tous types de substrats. De plus, les procédés basés sur les plasmas froids sont respectueux de l'environnement, le plasma créé par une décharge électrique possédant un rendement de conversion des molécules précurseurs du dépôt très élevé. Le traitement de surface ou le dépôt de couches minces sont ainsi réalisés avec une production d'effluents faible. Néanmoins, leur utilisation est parfois encore limitée par un coût de fonctionnement élevé. Une grande partie de ce coût provient du fait que la plupart des procédés PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) actuellement disponibles fonctionnent à basse pression, ce qui souvent ne permet qu'un traitement par lots, incompatible avec des cadences de production élevées et qui oblige à des reprises dont le prix de revient est important. C'est ici tout l'intérêt de développer un procédé de traitement de surface et de dépôt de couches minces par plasma froid homogène à la pression atmosphérique pouvant fonctionner en ligne.

Dans ce contexte, la stratégie de recherche suivie dans ce travail de thèse a consisté à étudier la polymérisation d'une suspension colloïdale dans une décharge de Townsend à la pression atmosphérique. L'objectif était de bénéficier, d'une part, des avantages liés à la synthèse par voie chimique de composés nanométriques et, d'autre part, des possibilités offertes par l'utilisation d'un plasma froid homogène (température de traitement, type de fragmentation, etc.) à la pression atmosphérique. Le type de couches visées était des couches minces nanostructurées à base d'une matrice siliciée (SiO_x) contenant des nanoparticules d'oxyde métallique (TiO_2, ZnO, *etc.*). Un volet important de ce projet de recherche consistait à étudier les phénomènes contrôlant la taille et la concentration des agglomérats effectivement déposés dans la couche, et ce à toutes les étapes du procédé (synthèse de la solution colloïdale, nébulisation, évaporation, transport jusqu'à la zone de décharge et interaction avec la décharge). Un autre volet était l'analyse des propriétés micro et macroscopiques des couches minces nanocomposites déposées.

Pour répondre aux objectifs du premier volet, nous avons choisi de séparer autant que possible les différentes étapes du procédé. Dans ce contexte, nous avons commencé nos travaux par

l'étude de la suspension colloïdale en tant que telle. L'utilisation de nanoparticules commerciales a dans un premier temps été envisagée. Dans ces conditions, la formation d'agrégats primaires dans la solution liquide n'a pu être évitée, liée à la difficulté de désagglomérer des particules une fois séchées. Par la suite, la synthèse de nanoparticules de TiO_2 à façon par une méthode chimique a permis de mieux contrôler leur taille et ainsi de réduire l'agrégation en solution aqueuse. Les dispersions obtenues dans différents liquides ont malgré tout mis en évidence la faible stabilité cinétique des suspensions obtenues dans des liquides polymérisables apolaires tels l'hexamethyldisiloxane (HMDSO). Ainsi, une étape de fonctionnalisation à partir de molécules organiques (acide octanoïque, phenylphosphorique et terbutylphosphorique) a été mise au point, permettant de réduire la sédimentation des nano-objets dispersés dans le HMDSO, et ainsi d'obtenir des suspensions colloïdales stables et utilisables pour le reste des travaux.

L'influence de l'atomisation d'une suspension colloïdale sur la taille des nanoparticules injectées en phase gaz a ensuite été étudiée seule, *i.e.* sans plasma dans la zone de dépôt. Une conclusion importante est que la distribution en taille des nanoparticules après nébulisation et vaporisation s'est révélée être décalée vers des diamètres bien supérieurs à ceux des particules observées dans la solution liquide. Cette observation a été reliée à un processus d'agglomération secondaire apparaissant pendant l'étape de nébulisation / évaporation des gouttelettes, assimilable à celui observé dans les procédés « spray-casting ». Ces études ont également montré que les nanoparticules étaient sensibles au champ électrique après le processus d'atomisation. Leur collection sur une surface de silicium a ainsi été fortement améliorée lorsque l'injection est effectuée juste après la génération d'une décharge à barrière diélectrique (du fait de la formation d'un champ électrique continu rémanent). Cette observation a permis le développement d'un procédé de synthèse multi-étapes pour la fabrication de couches nanocomposites SiO_2 – TiO_2 en alternant le dépôt d'une couche inorganique par décharge de Townsend à la pression atmosphérique en mélange N_2/N_2O/HMDSO et la nébulisation d'une suspension colloïdale par-dessus cette couche fraichement déposée, plasma éteint.

Les particules étant sensibles au champ électrique, nous avons ensuite étudié leur dynamique de transport en présence d'un champ alternatif imposé, toujours en absence de plasma. A la différence du champ électrique continu qui conduisait à une collection assez uniforme sur toute la surface des électrodes, l'utilisation d'un champ alternatif tend à localiser la zone de collection des nanoparticules. La modification de la fréquence du signal électrique influence fortement la distri-

bution et le rendement du dépôt obtenu. En utilisant une basse fréquence (0.3 kHz), une quantité relativement importante de nanoparticules est déposée en entrée. Au contraire, à plus haute fréquence (> 5 kHz), un très faible dépôt s'effectue sur une zone plus étendue. Néanmoins, la quantité collectée reste similaire à celle obtenue lorsque la gravité est la seule force agissant (aucun champ électrique). Ces résultats montrent qu'il est possible de contrôler le transport des nanoparticules en modifiant la fréquence afin d'induire un effet de confinement des particules plus ou moins important dans le gap gazeux. Une simulation analytique simple effectuée sur Matlab ® a permis de reproduire au moins qualitativement ces comportements, tout en montrant l'importance de la bonne connaissance de la distribution de charges des particules atomisées.

L'analyse de ces résultats, obtenus jusqu'à ici sans interaction directe avec la décharge, nous a permis de développer et d'étudier plus en détails la synthèse des couches minces nanocomposites cette fois-ci en présence de plasma. Nous avons ainsi observé que la collecte des nanoparticules sur le substrat augmente fortement lorsque l'injection de la suspension colloïdale est effectuée dans une décharge de Townsend par rapport au cas d'un champ électrique sans plasma, phénomène probablement dû à une modification de la charge de surface des nanoparticules lors du passage dans la décharge. De plus, les conclusions précédentes ont permis de mettre au point un signal électrique modulé en fréquence (alternant des périodes de collecte à basse fréquence < 1 kHz et des périodes de piégeage à haute fréquence > 5 kHz) permettant d'optimiser le transport des nanoparticules dans la zone de dépôt, tout en maintenant la génération d'une décharge de Townsend homogène à pression atmosphérique. Ainsi une seule alternance à 0.3 kHz est suffisante pour collecter la plupart des nanoparticules. Au contraire, la durée du signal à haute fréquence a été fixée à 20 ms environ, ce qui correspond au temps de résidence moyen du gaz dans la zone de décharge. L'analyse physico-chimique des dépôts nanocomposites obtenus montre la formation d'une couche dense avec une morphologie très différente de celle obtenue avec une décharge filamentaire. Les nanoparticules déposées restent bien ancrées dans la matrice et sont recouvertes par une couche de silice amorphe faiblement carbonée. Cependant, le dépôt offre une forte rugosité provoquée par les agglomérats nanométriques de TiO_2. Ce résultat semble être accentué par le caractère non planarisant du procédé de dépôt. En effet, la faible diffusion des fragments à la pression atmosphérique induit la formation d'un dépôt plus important sur les sommets des particules que sur leurs côtés à cause de la présence de structures micrométriques.

L'aboutissement de ces travaux nous a menés à l'étude de la synthèse de couches minces nanocomposites sur des substrats plus complexes que le silicium. Ainsi la nébulisation dans une décharge à barrière diélectrique d'une suspension de nanoparticules de ZnO dispersée dans un mélange HMDSO + Pentane a permis de produire des couches minces nanocomposites SiO_2 – ZnO sur bois brut, en une seule étape. La couche mince obtenue est transparente et n'altère pas l'aspect naturel du substrat en bois, s'adaptant ainsi aux exigences esthétiques de ce matériau. L'analyse morphologique quant à elle montre la fabrication d'une couche homogène et dense avec une structuration nodulaire en surface typique des dépôts obtenus sur bois. Les analyses chimiques montrent des couches faiblement organiques et hydrophobes. Enfin, un autre paramètre important qui a été mis en évidence lors du traitement des échantillons est l'influence des fibres ligneuses lors du dépôt de la matrice et des nanoparticules. En effet, ces structures semblent perturber la diffusion des radicaux responsables de la fabrication de la matrice et du dépôt des nanoparticules. Les effets observés peuvent être attribués à une modification de l'écoulement et/ou à une distribution particulière des charges électriques à la surface des fibres.

En somme, l'analyse globale présentée dans ce travail illustre le potentiel immense de l'utilisation combinée d'aérosols et de plasmas froids à la pression atmosphérique pour la réalisation de couches minces nanostructurées multifonctionnelles. Puisque l'un des avantages majeurs d'avoir recours à cette stratégie consiste en sa grande flexibilité, les perspectives de recherche future sont nombreuses tant au niveau de la physique de ces décharges dans des chimies hautement réactives, que du transport des nanoparticules ou bien encore des mécanismes physico-chimiques gouvernant la dynamique de croissance et les propriétés macroscopiques des revêtements. Nous présentons ici quelques pistes de réflexion sur le sujet.

Influence de l'atomisation sur la distribution en charge et en taille des agglomérats

Dans le chapitre 3, nous avons mis en évidence l'influence de l'atomisation de la solution colloïdale sur la distribution en taille des agglomérats collectés à la surface du substrat. Nous avons aussi présenté les résultats de nos premières études sur la taille des gouttes produites pour plusieurs solvants. À l'évidence, des études similaires avec injection de nanoparticules pendant le processus d'atomisation seraient pertinentes afin de mieux comprendre les dynamiques de nébulisation et d'évaporation des suspensions et ce pour plusieurs types de nanoparticules dispersées dans divers solvants. À cet effet, une analyse détaillée des diamètres des gouttelettes formées dans le domaine < 1µm est susceptible d'améliorer considérablement la précision des résultats. De manière complémentaire, une simulation numérique complète du processus d'atomisation (avec

et sans nanoparticules dans la solution) pourrait fortement renforcer la compréhension des divers processus physiques et chimiques mis en jeu, notamment les facteurs conduisant à la formation d'agglomérats ainsi que les mécanismes donnant lieu à la présence de charges positives et négatives à la surface des nanoparticules après leur atomisation. Dans ce contexte, des mesures détaillées de la distribution en charge des nanoparticules émanant soit directement du procédé d'atomisation ou encore après leur interaction avec le plasma constituent des atouts considérables. Pour étudier ces divers phénomènes, il pourrait s'avérer judicieux d'avoir recours à des analyseurs différentiels de mobilité électrique, des compteurs de particules à condensation, des spectromètres de mobilité électrique ou encore des systèmes de dilution d'aérosols. Par ailleurs, l'utilisation d'un système d'atomisation par electro-spray pourrait permettre, d'une part, de mieux contrôler la charge des gouttelettes formées et, d'autre part, de réduire leur taille.

Influence du type de décharge sur le transport et la charge des nanoparticules

Dans le chapitre 3, nous avons souligné l'importance de la distribution en charge des nanoparticules atomisées sur leur dynamique de transport en présence d'un champ électrique oscillant mais non ionisant. Dans le chapitre 4, suite à l'allumage de la décharge, nous avons noté une augmentation significative de l'efficacité de collection due aux interactions plasma-nanoparticule. En plus des mesures détaillées de la distribution en charge des nanoparticules (avec et sans plasma) évoquées plus haut, il pourrait être intéressant de comparer les effets de charge et de transport des nanoparticules dans divers régimes de décharge. En particulier, la distribution du champ électrique dans une décharge de Townsend dans l'azote comme celle étudiée dans cette thèse diffère grandement de celle dans une décharge luminescente dans l'hélium ou l'argon. De plus, la décharge de Townsend dans l'azote est caractérisée par une densité d'ions positifs nettement supérieure à celle des électrons dont la température est de quelques eVs alors que les décharges luminescentes sont macroscopiquement neutres avec des électrons dont l'énergie moyenne passe de quelques eV en début de décharge à des dixièmes d'eV au maximum du pic de courant [379]. À l'évidence, ces aspects sont susceptibles de modifier considérablement la dynamique de transport des nanoparticules et par conséquent les rendements de dépôt.

Détection et analyse in situ des nanoparticules

Dans l'ensemble des chapitres, nous avons insisté sur la difficulté d'analyser les distributions en taille et en charge des nanoparticules atomisées. Dans ce travail, pour la détermination de la dis-

tribution en taille, nous avons mis au point une approche assez fastidieuse basée sur le comptage des nanoparticules sur le substrat à partir d'images obtenues par microscopie électronique à balayage. Pour faciliter les études, il pourrait être judicieux de développer des techniques d'analyse *in situ* (pendant le processus de dépôt) des nanoparticules soit après atomisation, soit après leur formation via des collisions entres fragments dans le plasma. Ceci pourrait être réalisé par des mesures d'absorption ou de diffusion de la lumière. La présence des nanoparticules pourrait aussi se manifester sur des changements notables au niveau des propriétés de la décharge. Dans l'azote, ceci pourrait par exemple se manifester sur la température rotationnelle ou vibrationnelle déterminée par spectroscopie optique d'émission résolue dans le temps et dans l'espace. Dans les décharges luminescentes, la présence des nanoparticules risque de modifier la température des électrons pouvant être obtenue d'analyse détaillée du spectre d'émission au moyen de modèles collisionnels-radiatifs [379]. Finalement, inspiré de travaux dans les plasmas à pression réduite [72], [380], les nanoparticules sont susceptibles de modifier la signature électrique du courant de décharge de la DBD. En particulier, les travaux de ces auteurs révèlent que la présence de nanoparticules dans le plasma se traduit par une forte modification de la troisième harmonique du courant de décharge. Nous avons brièvement exploré cet aspect comme le montre la **Figure 8.3**. On note en effet une modification de certaines harmoniques du courant de décharge après ajout des nanoparticules dans la décharge d'azote. Cependant, ces résultats demeurent exploratoires ; des analyses supplémentaires sont évidemment requises.

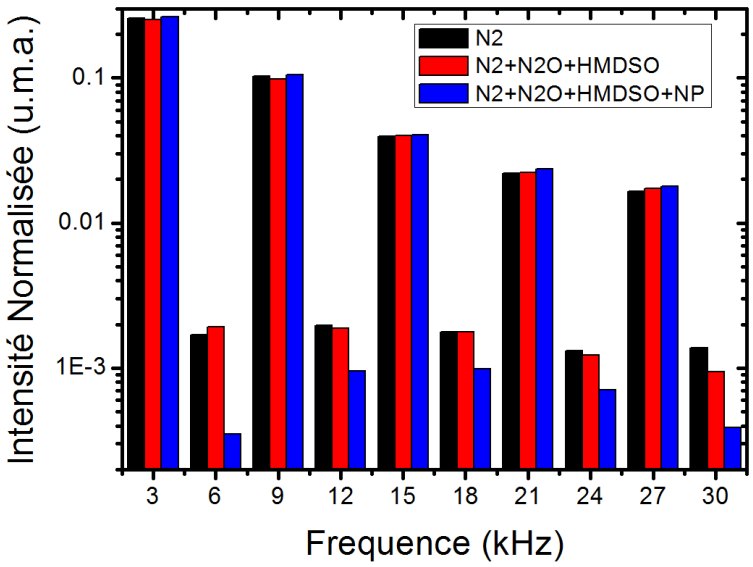

Figure 8.3 : Analyse par transformée de Fourier du signal électrique du courant de décharge pour différentes conditions gazeuses (Décharge de Townsend à pression atmosphérique, f = 3 kHz, V_a = 13 $kV_{pk\text{-}pk}$).

Caractérisation des propriétés des dépôts nanocomposites

La caractérisation physique et chimique des couches minces nanocomposites obtenues sur divers substrats au cours de cette thèse de doctorat a constitué un défi de taille. En effet, la plupart des mesures réalisées (XPS, TOF-SIMS, mapping Auger, mapping EDX, microsonde de Castaing) ne se sont pas avérées adaptées au type de couches minces que nous avons produites. En effet, la morphologie micrométrique de surface et le faible degré d'incorporation des particules dans la matrice (souvent < 1% en masse) ne nous ont pas permis d'établir un protocole d'analyse quantitatif satisfaisant. Des études plus approfondies en collaboration avec des laboratoires plus spécialisés devraient fournir des pistes de solution.

Vieillissement des couches déposées sur bois et analyses mécaniques

La durabilité d'une couche mince après sa fabrication constitue un paramètre très important d'un point de vue des applications. Plus particulièrement, il est bien connu que plusieurs effets de vieillissement naturels ou suite à des conditions plus extrêmes sont susceptibles de modifier les propriétés physiques et chimiques des revêtements par rapport à ceux obtenus immédiatement après le dépôt. Dans ce contexte, pour les applications bois que nous avons brièvement explorées au chapitre 5, l'obtention d'une couche protectrice durable, même en conditions de vieillissement accéléré, demeure un défi de taille. En effet, ce polymère naturel est fortement sensible à plusieurs facteurs environnementaux dont l'eau et l'humidité qui sont susceptibles de le déformer au cours du temps. En plus des protections recherchées par le revêtement (par exemple, couche hydrophobe, couche barrière à l'eau, au feu et/ou au rayonnement ultraviolet, couche prévenant les attaques biologiques, etc.), les divers traitements de surface doivent aussi être capables de s'adapter à ces contraintes. À titre d'illustration, la **Figure 8.4** montre l'évolution d'une couche nanocomposite sur bois lors de l'exposition à un faisceau électronique. La fracture visible sur l'image de gauche évolue après quelques minutes et déforme fortement le dépôt. Ce phénomène n'est pas systématique mais décrit bien la fragilité de certaines zones traitées et par conséquent la nécessité de caractériser l'adhésion et les propriétés mécaniques des couches obtenues.

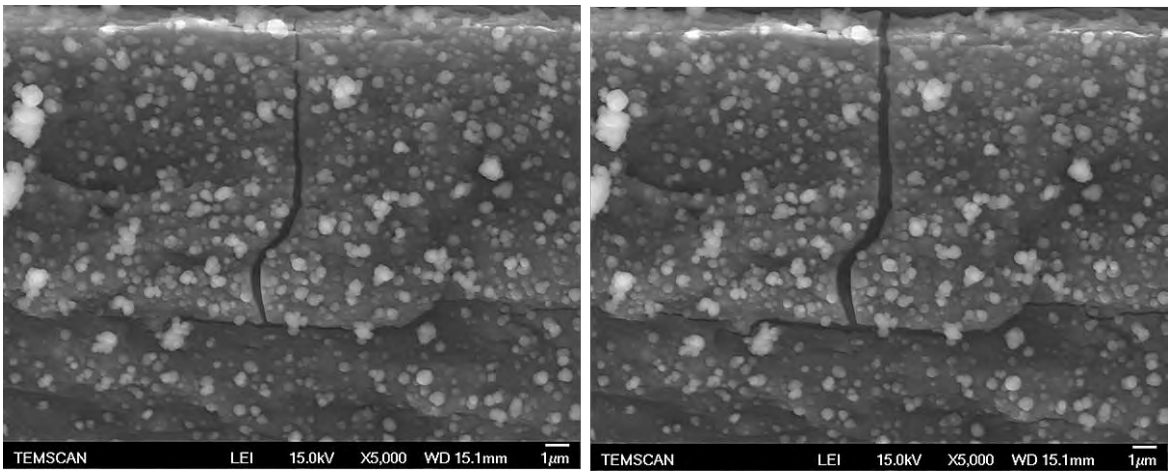

Figure 8.4 : Evolution d'une fracture produite sur une couche nanocomposite sur bois lors de l'exposition du substrat à un faisceau électronique.

BIBLIOGRAPHIE

Bibliographie

[1] A. Bouchara, G. J. D. a a Soler-Illia, J.-Y. Chane-Ching, and C. Sanchez, "Nanotectonic approach of the texturation of CeO2 based nanomaterials.," *Chem. Commun. (Camb).*, no. 11, pp. 1234–5, Jun. 2002.

[2] L. Wang, S. Kitamura, K. Obata, S. Tanase, and T. Sakai, "Multilayered Sn–Zn–Cu alloy thin-film as negative electrodes for advanced lithium-ion batteries," *J. Power Sources*, vol. 141, no. 2, pp. 286–292, Mar. 2005.

[3] F. Fracassi, R. d'Agostino, F. Palumbo, F. Bellucci, and T. Monetta, "Deposition of gold-containing siloxane thin films," *Thin Solid Films*, vol. 272, no. 1, pp. 60–63, Jan. 1996.

[4] W. J. Jeong and G. C. Park, "Electrical and optical properties of ZnO thin film as a function of deposition parameters," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 65, pp. 37–45, 2001.

[5] S. Lerouge, M. R. Wertheimer, and L. Yahia, "Plasma sterilization: A review of parameters, mechanisms, and limitations," *Plasmas Polym.*, vol. 6, no. 3, pp. 175–188, 2001.

[6] A. R. Horrocks, S. Nazaré, R. Masood, B. Kandola, and D. Price, "Surface modification of fabrics for improved flash-fire resistance using atmospheric pressure plasma in the presence of a functionalized clay and polysiloxane," *Polym. Adv. Technol.*, vol. 22, no. 1, pp. 22–29, 2011.

[7] R. Mcpherson, "Plasma Sprayed Ceramic Coatings," vol. 40, pp. 173–181, 1989.

[8] E. M. Liston, L. Martinu, and M. R. Wertheimer, "Plasma surface modification of polymers for improved adhesion: a critical review," *J. Adhes. Sci. Technol.*, vol. 7, no. 10, pp. 1091–1127, 1993.

[9] F. Massines, C. Sarra-Bournet, F. Fanelli, N. Naudé, and N. Gherardi, "Atmospheric Pressure Low Temperature Direct Plasma Technology: Status and Challenges for Thin Film Deposition," *Plasma Process. Polym.*, vol. 9, no. 11–12, pp. 1041–1073, Dec. 2012.

[10] R. Morrell, G. Jeronimidis, S. V. Prasad, D. E. W. Stone, B. Clarke, and R. E. Newnham, "Nanocomposites," *Concise Encycl. Compos. Mater.*, pp. 201–220, 1994.

[11] A. H. Barber, D. Lu, N. M. Pugno, and A. H. Barber, "Extreme strength observed in limpet teeth," *J. R. Soc. Interface*, vol. 12, no. 20141326, pp. 0–5, 2015.

[12] E. D. Sone, S. Weiner, and L. Addadi, "Morphology of goethite crystals in developing limpet teeth: Assessing biological control over mineral formation," *Cryst. Growth Des.*, vol. 5, no. 6, pp. 2131–2138, 2005.

[13] Z. Rigbi, "reinforcement of rubber by carbon black," *Adv. Polym. Sci.*, vol. 36, pp. 21–68, 1980.

[14] E. Isakov, *Cutting Data for Turning of Steel*. New York: Industrial Press, 2009.

[15] E. Fitzer and M. Manocha, *Carbon Reinforcements and Carbon/Carbon Composites*. Berlin, 1998.

[16] S. Iijima, "Helical microtubules of graphitic carbon," *Nature*, vol. 354, no. 6348, pp. 56–58, 1991.

[17] A. Usuki, Y. Kojima, M. Kawasumi, A. Okada, Y. Fukushima, T. Kurauchi, O. Kamigaito,

A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, Y. Fukushima, T. Kurauchi, and O. Kamigaito, "Synthesis of Nylon 6-clay hybrid," *J. Mater. Res.*, vol. 8, no. 5, pp. 1185–1189, 1993.

[18] T. Kuilla, S. Bhadra, D. H. Yao, N. H. Kim, S. Bose, and J. H. Lee, "Recent advances in graphene based polymer composites," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 35, no. 11, pp. 1350–1375, 2010.

[19] A. K. Gaharwar, N. a. Peppas, and A. Khademhosseini, "Nanocomposite hydrogels for biomedical applications," *Biotechnol. Bioeng.*, vol. 111, no. 3, pp. 441–453, 2014.

[20] M. G. Danikas and T. Tanaka, "Nanocomposites - A review of electrical treeing and breakdown," *IEEE Electr. Insul. Mag.*, vol. 25, no. 4, pp. 19–25, 2009.

[21] H. Azeredo, L. Mattoso, and T. McHugh, "Nanocomposites in Food Packaging – A Review," *Adv. Divers. Ind. Appl. Nanocomposites*, pp. 57–78, 2011.

[22] H. Chang and H. Wu, "Graphene-based nanocomposites: preparation, functionalization, and energy and environmental applications," *Energy Environ. Sci.*, vol. 6, no. 12, p. 3483, 2013.

[23] K. Niihara, "New Design Concept of Structural Ceramics," *J. Ceram. Soc. Japan*, vol. 99, no. 1154, pp. 974–982, 1991.

[24] H. Dimigen and H. Hubsch, "Carbon-containing sliding layer," 1985.

[25] W. M. C. Yang, T. Tsakalakos, and J. E. Hilliard, "Enhanced elastic modulus in composition-modulated gold-nickel and copper-palladium foils," *J. Appl. Phys.*, vol. 48, no. Compendex, pp. 876–879, 1977.

[26] J. S. Koehler, "Attempt to design a strong solid," *Phys. Rev. B*, vol. 2, no. 1950, pp. 547–551, 1970.

[27] P. M. Ajayan, L. S. Schadler, and P. V Braun, *Nanocomposites Science and Nanotechnology*. Weinheim, 2003.

[28] M. Yu, Y. Liu, A. Moser, D. Weller, and D. J. Sellmyer, "Nanocomposite CoPt:C films for extremely high-density recording," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 75, no. 25, pp. 3992–3994, 1999.

[29] B. Abeles, P. Sheng, M. D. Coutts, and Y. Arie, "Structural and electrical properties of granular metal films," *Adv. Phys.*, vol. 24, no. 3, pp. 407–461, 1975.

[30] L. Zimmermann, M. Weibel, W. Caseri, U. W. Suter, and P. Walther, "Polymer Nanocomposites with 'Ultralow' Refractive Index," *Polym. Adv. Technol.*, vol. 4, no. August 1992, pp. 1–7, 1993.

[31] T. Kyprianidou-leodidou, W. Caseri, and U. W. Suter, "Size Variation of PbS particles in high-refractive-index nanocomposites," *J. Phys. Chem.*, vol. 98, no. 36, pp. 8992–8997, 1994.

[32] P. Innocenzi and L. Malfatti, "Mesoporous thin films: properties and applications," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 42, no. 9, p. 4198, 2013.

[33] P. Fauchais, V. Rat, J.-F. Coudert, R. Etchart-Salas, and G. Montavon, "Operating parameters for suspension and solution plasma-spray coatings," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 202, no. 18, pp. 4309–4317, Jun. 2008.

[34] E. Gyorgy, G. Sauthier, A. Figueras, A. Giannoudakos, M. Kompitsas, and I. N. Mihailescu, "Growth of Au–TiO[sub 2] nanocomposite thin films by a dual-laser, dual-target system," *J. Appl. Phys.*, vol. 100, no. 11, p. 114302, 2006.

[35] Z. Konstantinović, M. G. Del Muro, M. Varela, X. Batlle, and A. Labarta, "Particle growth mechanisms in Ag-ZrO(2) and Au-ZrO(2) granular films obtained by pulsed laser deposition.," *Nanotechnology*, vol. 17, no. 16, pp. 4106–11, 2006.

[36] N. Higashi, T. Takagi, and T. Koga, "Layer-by-layer fabrication of well-packed gold nanoparticle assemblies guided by a β-sheet peptide network," *Polym. J.*, vol. 42, no. 1, pp. 95–99, 2010.

[37] X. Deng, A. Nikiforov, D. Vujosevic, V. Vuksanovic, B. Mugoša, U. Cvelbar, N. De Geyter, R. Morent, and C. Leys, "Antibacterial activity of nano-silver non-woven fabric prepared by atmospheric pressure plasma deposition," *Mater. Lett.*, vol. 149, pp. 95–99, Jun. 2015.

[38] M. W. Möller, D. A. Kunz, T. Lunkenbein, and S. Sommer, "UV-Cured , Flexible , and Transparent Nanocomposite Coating with Remarkable Oxygen Barrier," pp. 2142–2147, 2012.

[39] S. Ikeda, K. Akamatsu, H. Nawafune, and T. Nishino, "Formation and Growth of Copper Nanoparticles from Ion-Doped Precursor Polyimide Layers," pp. 15599–15607, 2004.

[40] X. Chen, "Synthesis and characterization of ATO / SiO 2 nanocomposite coating obtained by sol – gel method," vol. 59, pp. 1239–1242, 2005.

[41] M. H. Lee, I. T. H. Chang, P. J. Dobson, and B. Cantor, "Microstructural characterization of nanocomposite thin films of Ag-SiO2 , Ag-ZnO and Ag-Si," vol. 180, pp. 545–551, 1994.

[42] X. Deng, C. Leys, D. Vujosevic, V. Vuksanovic, U. Cvelbar, N. De Geyter, R. Morent, and A. Nikiforov, "Engineering of Composite Organosilicon Thin Films with Embedded Silver Nanoparticles via Atmospheric Pressure Plasma Process for Antibacterial Activity," *Plasma Process. Polym.*, vol. 11, no. 10, pp. 921–930, Oct. 2014.

[43] A. M. Torres-Huerta, J. R. Vargas-García, and M. A. Domínguez-Crespo, "Preparation and characterization of IrO2-YSZ nanocomposite electrodes by MOCVD," *Solid State Ionics*, vol. 178, no. 29–30, pp. 1608–1616, 2007.

[44] C. Sanchez, B. Julián, P. Belleville, and M. Popall, "Applications of hybrid organic–inorganic nanocomposites," *J. Mater. Chem.*, vol. 15, no. 35–36, p. 3559, 2005.

[45] A. Bock, T. Pieper, R. Houbertz, and G. Sextl, "Impact of technological processing conditions on optical properties of inorganic-organic hybrid polymers," *Proc. SPIE*, vol. 7221, no. January 2016, p. 72210K–72210K–9, 2009.

[46] D. A. Loy and K. J. Shea, "Bridged polysilsequioxanes : highly porous hybrid organic-inorganic materials," *Chem. Rev.*, vol. 95, pp. 1431–1442, 1995.

[47] J. E. Moreau, L. Vellutini, M. Wong, and C. Man, "New Hybrid Organic - Inorganic Solids with Helical Morphology via H-Bond Mediated Sol-Gel Hydrolysis of Silyl Derivatives of Chiral (R , R)- or (S , S)-Diureidocyclohexane," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 123, no. 7, pp. 1509–1510, 2001.

[48] O. M. Yaghi, M. O'Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi, and J. Kim, "Reticular synthesis and the design of new materials.," *Nature*, vol. 423, no. 6941, pp. 705–14, Jun. 2003.

[49] C. Sanchez, F. Ribot, T. Lalot, and C. R. Mayer, "Designed hybrid organic-inorganic nanocomposite from Functional Nanobuilding Blocks," pp. 3061–3083, 2001.

[50] E. Bourgeat-Lami, "Organic–Inorganic Nanostructured Colloids," *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 2, no. 1, pp. 1–24, Feb. 2002.

[51] M. E. Simonsen and E. G. Søgaard, "Sol–gel reactions of titanium alkoxides and water: influence of pH and alkoxy group on cluster formation and properties of the resulting products," *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 53, no. 3, pp. 485–497, Dec. 2009.

[52] G. J. D. a. . Soler-Illia, E. Scolan, A. Louis, P.-A. Albouy, and C. Sanchez, "Design of meso-structured titanium oxo based hybrid organic–inorganic networks," *New J. Chem.*, vol. 25, no. 1, pp. 156–165, 2001.

[53] B. Moraru, N. Husing, G. Kickelbick, U. Schubert, P. Fratzl, and H. Peterlik, "Inorganic-organic hybrid polymers by polymerization of methacrylate- or acrylate-substituted oxotitanium clusters with methyl methacrylate or methacrylic acid," *Chem. Mater.*, vol. 14, no. 6, pp. 2732–2740, 2002.

[54] T. D. Mcgee, W. P. Holbrook, L. S. Lakemacher, P. Richard, A. Roberts, and D. J. Green, *Ceramics Engineering & Science of Proceedings*, no. December. Westerville: The American Ceramic Society, 1993.

[55] S. Chimiche and C. De Julia, "Characterization of FeCo-SiO2 Nanocomposite Films Prepared by Sol-Gel Dip Coating," *Chem. Mater.*, vol. 15, pp. 2201–2207, 2003.

[56] A. A. Farghaly and M. M. Collinson, "Mesoporous Hybrid Polypyrrole-Silica Nanocomposite Films with a Strata-Like Structure," *Langmuir*, p. acs.langmuir.6b00872, 2016.

[57] S. Veprek and M. J. G. Veprek-Heijman, "Industrial applications of superhard nanocomposite coatings," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 202, no. 21, pp. 5063–5073, 2008.

[58] O. Kluth, G. Schöpe, J. Hüpkes, C. Agashe, J. Müller, and B. Rech, "Modified Thornton model for magnetron sputtered zinc oxide: film structure and etching behaviour," *Thin Solid Films*, vol. 442, no. 1–2, pp. 80–85, Oct. 2003.

[59] H.Y.Yasuda, *Plasma polymerisation*. Orlando: Academic press inc., 1985.

[60] U. Schürmann, W. Hartung, H. Takele, V. Zaporojtchenko, and F. Faupel, "Controlled syntheses of Ag–polytetrafluoroethylene nanocomposite thin films by co-sputtering from two magnetron sources," *Nanotechnology*, vol. 16, no. 8, pp. 1078–1082, Aug. 2005.

[61] M. Drabik, J. Hanus, J. Kousal, A. Choukourov, H. Biederman, D. Slavinska, A. Mackova, and J. Pesicka, "Composite TiOx/Hydrocarbon Plasma Polymer Films Prepared by Magnetron Sputtering of TiO2 and Poly(propylene)," *Plasma Process. Polym.*, vol. 4, no. 6, pp. 654–663, Aug. 2007.

[62] A.Choukourov, "Rf sputtering of composite SiOx/plasma polymer films and their basic properties," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 152, pp. 214–217, 2002.

[63] V. Singh, J. C. Jiang, and E. I. Meletis, "Cr-diamondlike carbon nanocomposite films: Synthesis, characterization and properties," *Thin Solid Films*, vol. 489, no. 1–2, pp. 150–158, Oct. 2005.

[64] S. Kukiełka, W. Gulbiński, Y. Pauleau, S. N. Dub, and J. J. Grob, "Composition, mechanical properties and friction behavior of nickel/hydrogenated amorphous carbon composite films," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 200, no. 22–23, pp. 6258–6262, Jun. 2006.

[65] E. Dilonardo, A. Milella, F. Palumbo, G. Capitani, R. d'Agostino, and F. Fracassi, "One-Step Plasma Deposition of Platinum Containing Nanocomposite Coatings," *Plasma Process. Polym.*, vol. 7, no. 1, pp. 51–58, Jan. 2010.

[66] T. Zehnder, "Nanocomposite TiCra . C : H hard coatings deposited by reactive PVD," *Surf. Coatings Technol.*, pp. 138–144, 2000.

[67] E. Cabril, "Films composites or-carbone obtenus par decharge luminescente radio-frequence," Thèse à l'université Paul Sabatier, Toulouse III, 1992.

[68] B. Despax and P. Raynaud, "Deposition of 'Polysiloxane' Thin Films Containing Silver Particles by an RF Asymmetrical Discharge," *Plasma Process. Polym.*, vol. 4, no. 2, pp. 127–134, Feb. 2007.

[69] D. Biederman, Y., Kudrna, P., Slavinska, *Plasma Polymer Films*. London: Imperial College Press, 2004.

[70] J. Perrin, B. Despax, and E. Kay, "Optical properties and microstructure of gold-fluorocarbon-polymer composite films.," *Phys. Rev. B. Condens. Matter*, vol. 32, no. 2, pp. 719–732, Jul. 1985.

[71] K. G. Spears, T. J. Robinson, and R. M. Roth, "Particle Distributions and Laser-Particle Interactions in an RF Discharge of Silane," *Plasma Science, IEEE Transactions on*, vol. 14, no. 2. pp. 179–187, 1986.

[72] Y. Watanabe, "Formation and behaviour of nano/micro-particles in low pressure plasmas," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 39, no. 19, pp. R329–R361, Oct. 2006.

[73] A. Bouchoule, *Dusty plasma: physics, chemistry, and technological impacts in plasma processing*, Wiley. Chichester, 1999.

[74] P. Roca i Cabarrocas, A. Fontcuberta i Morral, and Y. Poissant, "Growth and optoelectronic properties of polymorphous silicon thin films," *Thin Solid Films*, vol. 403–404, pp. 39–46, Feb. 2002.

[75] G. Viera, M. Mikikian, E. Bertran, P. R. I. Cabarrocas, and L. Boufendi, "Atomic structure of the nanocrystalline Si particles appearing in nanostructured Si thin films produced in low-temperature radiofrequency plasmas," *J. Appl. Phys.*, vol. 92, no. 8, p. 4684, 2002.

[76] D. Zhou, T. G. McCauley, L. C. Qin, a. R. Krauss, and D. M. Gruen, "Synthesis of nanocrystalline diamond thin films from an Ar–CH[sub 4] microwave plasma," *J. Appl. Phys.*, vol. 83, no. 1, p. 540, 1998.

[77] M. Calafat, D. Escaich, R. Clergereaux, P. Raynaud, and Y. Segui, "Particle formation in acetylene very low-pressure high density magnetized plasmas," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 91, no. 18, p. 181502, 2007.

[78] Y. Tachibana, K. and Hayashi, "Analysis of Coulomb-crystal formation process for application to tailored particle synthesis in," vol. 68, no. 5, pp. 1107–1112, 1996.

[79] S. Kitamura, K., Akutsu, "Physics and Application of Dusty Low Pressure Plasmas," in *Proc. 3rd Int. Conf. on reactive plasmas*, 1997.

[80] M. Rahman, R. Amsarani, D. a. Mooney, J. M. D. MacElroy, and D. P. Dowling, "Effect of Process Parameters on Chemistry, Growth Rate and Nano-Sized Particulate Formation of Atmospheric Plasma Deposited, nm Thick Siloxane Coatings," *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 9, no. 6, pp. 3506–3513, 2009.

[81] U. K. C. Nessim, M. Boulos, "In flight coating of nanoparticles in amospheric pressure DBD torch plasmas," *J. Appl.Phys.*, vol. 47, p. 22819, 2009.

[82] D. Del Frari, J. Bour, J. Bardon, O. Buchheit, C. Arnoult, and D. Ruch, "Hybrid Layers Deposited by an Atmospheric Pressure Plasma Process for Corrosion Protection of Galvanized Steel," *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 10, no. 4, pp. 2611–2619, 2010.

[83] J. Bardon, J. Bour, D. Del Frari, C. Arnoult, and D. Ruch, "Dispersion of Cerium-Based Nanoparticles in an Organosilicon Plasma Polymerized Coating: Effect on Corrosion Protection," *Plasma Process. Polym.*, vol. 6, no. S1, pp. S655–S659, Jun. 2009.

[84] F. Fanelli, A. M. Mastrangelo, and F. Fracassi, "Aerosol-assisted atmospheric cold plasma deposition and characterization of superhydrophobic organic-inorganic nanocomposite thin films.," *Langmuir*, vol. 30, no. 3, pp. 857–65, 2014.

[85] U. Kogelschatz, "Dielectric-barrier Discharges : Their History , Discharge Physics , and Industrial Applications," *Plasma Chem. Plasma Process.*, vol. 23, no. 1, pp. 1–46, 2003.

[86] D. Pappas, "Status and potential of atmospheric plasma processing of materials," *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 29, no. 2, pp. 020801–1, 2011.

[87] W. Siemens, "Ueber die elektrostatische Induction und die Verzögerung des Stroms in Flaschendrähten," *Poggendorfs Ann. Phys. Chem.*, vol. 178, no. 9, p. 66, 1857.

[88] U. Kogelschatz, "Dielectric-barrier Discharges: Their History, Discharge Physics, and Industrial Applications," *Plasma Chem. Plasma Process.*, vol. 23, no. 1, 2002.

[89] K. Buss, "Die elektodenlose Entladung nach Messung mit dem Kathodenoszillographen," *Arch. für Elektrotechnik*, vol. 26, no. 261, pp. 261–272, 1932.

[90] M. A. Bagirov, N. É. Nuraliev, and M. A. Kurbanov, "Discharge in an Air Gap between Dielectrics, and Number of Partial Discharges," *Sov. Phys. Tech. Phys.*, vol. 17, no. 495, 1972.

[91] K. Honda and Y. Naito, "On the nature of Silent Electric Discharge," *J. Phys. Soc. Japan*, vol. 10, no. 11, pp. 1007–1011, 1955.

[92] N. Gherardi, G. Gouda, E. Gat, A. Ricard, and F. Massine, "Transition from glow silent discharge to micro-discharges in nitrogen gas," *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 9, no. 3, pp. 340–346, 2000.

[93] A. v. Engel, R. Seeliger, and M. Steenbeck, "Über die Glimmentladung bei hohen Drucken," *Zeitschrift für Phys.*, vol. 85, no. 3–4, pp. 144–160, 1933.

[94] R. Bartnikas, "Note on a Discharges between Metallic-Dielectric Electrodes in Helium," *J. Appl. Phys.*, vol. 40, no. 1969, p. 1974, 1968.

[95] S. Kanazawa, M. Kogoma, T. Moriwaki, and S. Okazaki, "Stable glow plasma at atmospheric pressure," *J. Phys D Appl. Phys.*, vol. 21, no. 5, pp. 838–840, 1988.

[96] S. Kanazawa, M. Kogoma, S. Okazaki, and T. Moriwaki, "Glow plasma treatment at atmospheric pressure for surface modification and film deposition," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res.*, vol. 38, pp. 842–845, 1989.

[97] T. Yokoyama, M. Kogoma, T. Moriwaki, and S. Okazaki, "The mechanism of the stabilisation of glow plasma at atmospheric pressure," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 23, no. 8, pp. 1125–1128, 2000.

[98] J. R. Roth and M. Laroussi, "Experimental Generation Of A Steady-state Glow Discharge At Atmospheric Pressure," in *IEEE Conference Record - Abstracts 1992 IEEE International Conference on Plasma*, 1992, pp. 170–171.

[99] C. Liu and J. R. Roth, "plasma-related characteristics of a steady-state glow discharge at atmospheric pressure," in *IEEE Conference Record - Abstracts 1993 IEEE International Conference on Plasma*, 1993.

[100] F. Massines and G. Gouda, "A comparison of polypropylene-surface treatment by filamentary, homogeneous and glow discharges in helium at atmospheric pressure," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 31, no. 24, pp. 3411–3420, 1998.

[101] F. Massines, A. Rabehi, P. Decomps, R. Ben Gadri, P. Segur, and C. Mayoux, "Experimental and theoretical study of a glow discharge at atmospheric pressure controlled by dielectric barrier," *J. Appl. Phys.*, vol. 83, no. 6, pp. 2950–2957, 1998.

[102] F. Massines, C. Mayoux, R. Messaoudi, A. Rabehi, and P. Ségur, "Experimental study of an atmospheric pressure glow discharge. Application to polymers surface treatment," in *Proceedings of the X International Conference on Gas Discharges and their Applications*, 1992, pp. 730–733.

[103] S. Okazaki, M. Kogoma, M. Uehara, and Y. Kimura, "Appearance of stable glow discharge in air, argon, oxygen and nitrogen at atmospheric pressure using a 50 Hz source," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 26, no. 5, pp. 889–892, 1999.

[104] D. Trunec, A. Brablec, and F. Stastny, "Experimental Study of Atmospheric Pressure Glow Discharge," *Contrib. to Plasma Phys.*, vol. 38, no. 3, pp. 435–445, 1998.

[105] Y. Akishev, O. Goossens, T. Callebaut, C. Leys, a Napartovich, and N. Trushkin, "The influence of electrode geometry and gas flow on corona-to-glow and glow-to-spark threshold currents in air," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 34, no. 18, pp. 2875–2882, 2001.

[106] N. Gherardi, E. Gat, G. Gouda, and F. Massines, "About mechanism leading to a glow discharge in nitrogen at atmospheric pressure," in *6th International Symposium on High Pressure, Low Temperature Plasma Chemistry (HAKONE VI)*, 1998, pp. 118–122.

[107] S. F. Miralai, E. Monette, R. Bartnikas, G. Czeremuszkin, M. Latreche, and M. R. Wertheimer, "Electrical and Optical Diagnostics of Dielectric Barrier Discharges (DBD) in He and N2 for Polymer Treatment," *Plasmas Polym.*, vol. 5, no. 2, pp. 63–77, 2000.

[108] G. Gouda, "Etude des décharges électriques à la pression atmosphérique dans leur

transition d'un régime filamentaire à un régime luminescent – Interaction avec les isolants organiques," Université Paul Sabatier, 1998.

[109] F. Massines, P. Segur, N. Gherardi, C. Khamphan, and A. Ricard, "Physics and chemistry in a glow dielectric barrier discharge at atmospheric pressure: diagnostics and modelling," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 174–175, pp. 8–14, 2003.

[110] N. Gherardi, E. Gat, G. Gouda, A. Ricard, and F. Massines, "Principle for obtaining an atmospheric pressure glow discharge in nitrogen," in *12th Symposium on Applications of Plasma Processes*, 1999, p. 74.

[111] Y. B. Golubovskii, V. A. Maiorov, J. F. Behnke, and J. F. Behnke, "Influence of interaction between charged particles and dielectric surface over a homogeneous barrier discharge in nitrogen," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 35, no. 8, pp. 751–761, 2002.

[112] F. Massines, N. Gherardi, N. Naudé, and P. Ségur, "Recent advances in the understanding of homogeneous dielectric barrier discharges," *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, vol. 47, no. 2, p. 22805, 2009.

[113] N. Gherardi, "Physicochemistry and regimes of dielectric barrier discharges in mixtures of N2/SiH4/N2O : application to the treatment of polymers and to the coatings," Université Paul Sabatier, 2000.

[114] C. Khamphan, "Modélisation numérique de décharges contrôlées par barrières diélectriques à la pression atmosphérique," Université Paul Sabatier, 2004.

[115] F. Massines, N. Gherardi, N. Naudé, and P. Ségur, "Glow and Townsend dielectric barrier discharge in various atmosphere," *Plasma Phys. Control. Fusion*, vol. 47, no. 12B, pp. B577–B588, 2005.

[116] S. Martin, "Atmospheric pressure PE-CVD of silicon based coatings using a glow dielectric barrier discharge," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 177–178, pp. 693–698, Jan. 2004.

[117] C. Jimenez, "Formation de particules a partir de silane et protoxyde d'azote dans des decharges controlees par barrieres dielectriques filamentaire et de Townsend a la pression atmospherique d'azote," Thèse à l'université Paul Sabatier, Toulouse III, 2004.

[118] P. R. A.Sonnenfeld, "Surface Modification of Powders and Nanostructure Deposition in the Afterglow of a low power barrier dicharge at atmospheric pressure," *NSTI-Nanotech*, 2011.

[119] J. P. Borra, "Charging of aerosol and nucleation in atmospheric pressure electrical discharges," *Plasma Phys. Control. Fusion*, vol. 50, no. 12, pp. 124036–124046, Dec. 2008.

[120] L. Talbot, R. K. Cheng, R. W. Schefer, and D. R. Willis, "Thermophoresis of particles in a heated boundary layer," *J. Fluid Mech.*, vol. 101, no. 4, pp. 737–758, 1980.

[121] A. Renoux and D. Boulaud, *Les aérosols : physique et métrologie*. Tec & DocLavoisier, 1998.

[122] T. Graham, "Liquid Diffusion Applied to Analysis," *Philos. Trans. R. Soc. London*, vol. 151, no. 0, pp. 183–224, 1861.

[123] F. Anthonii, *Francisci Antonii ... Panacea aurea: sive tractatus duo de ipsius auro potabili*. ex bibliopolio Frobeniano, 1618.

[124] C. C. Koch, "Synthesis of nanostructured materials by mechanical milling: problems and opportunities," *Nanostructured Mater.*, vol. 9, no. 1–8, pp. 13–22, 1997.

[125] L. Wiking and J. A. Dickow, "Effect of Homogenization Temperature and Pressure on Lipoprotein Lipase Activity and Free Fatty Acids Accumulation in Milk," vol. 2013, no. August, pp. 101–108, 2013.

[126] P. Paquin, "Technological properties of high pressure homogenizers : the effect of fat globules , milk proteins, and polysaccharides," *Int. Dairy J.*, vol. 9, pp. 329–335, 1999.

[127] M. Thiebaud, E. Dumay, L. Picart, J. P. Guiraud, and J. C. Cheftel, "High-pressure homogenisation of raw bovine milk. Effects on fat globule size distribution and microbial inactivation," *Int. Dairy J.*, vol. 13, no. 6, pp. 427–439, 2003.

[128] S. M. Olhero and J. M. F. Ferreira, "Influence of particle size distribution on rheology and particle packing of silica-based suspensions," *Powder Technol.*, vol. 139, no. 1, pp. 69–75, 2004.

[129] V. M. Chakka, B. Altuncevahir, Z. Q. Jin, Y. Li, and J. P. Liu, "Magnetic nanoparticles produced by surfactant-assisted ball milling," *J. Appl. Phys.*, vol. 99, no. 8, pp. 97–100, 2006.

[130] R. Arbain, M. Othman, and S. Palaniandy, "Preparation of iron oxide nanoparticles by mechanical milling," *Miner. Eng.*, vol. 24, no. 1, pp. 1–9, 2011.

[131] N. Mandzy, E. Grulke, and T. Druffel, "Breakage of TiO2 agglomerates in electrostatically stabilized aqueous dispersions," *Powder Technol.*, vol. 160, no. 2, pp. 121–126, 2005.

[132] K. Sato, J.-G. Li, H. Kamiya, and T. Ishigaki, "Ultrasonic dispersion of TiO 2 nanoparticles in aqueous suspension," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 91, no. 8, pp. 2481–2487, 2008.

[133] J. N. Israelachvili, *Intermolecular and surface forces*, 3rd ed., vol. 53, no. 9. 2011.

[134] R. J. Hunter, *Foundations of Colloid Science*, 2nd ed. Oxford University Press Inc., 2001.

[135] M. Hansen, "The universality of the solubility," *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev*, pp. 2–11, 1969.

[136] C. M. Hansen, "Surface characterisation using hansen solubility parameters," in *Proceedings of the 28th Risø International Symposium on Materials Science*, pp. 191–197.

[137] Y. Liang, N. Hilal, P. Langston, and V. Starov, "Interaction forces between colloidal particles in liquid: Theory and experiment," *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 134–135, pp. 151–166, 2007.

[138] S. H. Behrens, D. I. Christl, R. Emmerzael, P. Schurtenberger, and M. Borkovec, "Charging and Aggregation Properties of Carboxyl Latex Particles: Experiments versus DLVO Theory," *Langmuir*, vol. 16, no. 6, pp. 2566–2575, 2000.

[139] M. Bostrom, V. Deniz, G. V. Franks, and B. W. Ninham, "Extended DLVO theory: Electrostatic and non-electrostatic forces in oxide suspensions," *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 123–126, no. SPEC. ISS., pp. 5–15, 2006.

[140] H. Yotsumoto and R.-H. Yoon, "Application of Extended DLVO Theory: I. Stability of

Rutile Suspensions," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 157, no. 2, pp. 426–433, 1993.

[141] R. B. Grubbs, "Roles of Polymer Ligands in Nanoparticle Stabilization," *Polym. Rev.*, vol. 47, no. 2, pp. 197–215, 2007.

[142] T. Cosgrove, *Colloid Science: Principles, Methods and Applications*, 2nd ed. Chichester: Wiley-Blackwell, 2010.

[143] S. Horikoshi and S. Nick, *Microwaves in Nanoparticle Synthesis: Fundamentals and Applications*. 2013.

[144] Y. Zhang, Y. Chen, P. Westerhoff, K. Hristovski, and J. C. Crittenden, "Stability of commercial metal oxide nanoparticles in water," *Water Res.*, vol. 42, no. 8–9, pp. 2204–2212, 2008.

[145] H. Yasuda and T. Hsu, "Some aspects of plasma polymerization investigated by pulsed R.F. discharge," *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, vol. 15, pp. 81–97, 1977.

[146] L. F. Thompson and K. G. Mayhan, "The Plasma Polymerization of Vinyl Monomers. I. The Design, Construction, and Operation of an Inductively Coupled Plasma Generator and Preliminary Studies with Nine Monomers," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 16, pp. 2291–2315, 1972.

[147] C. M. Hansen, *HANSEN SOLUBILITY PARAMETERS A User's Handbook Second Edition*, vol. 53, no. 9. 2007.

[148] H. Yamamoto, "HSP Application note #21, Hansen Solubility Parameter (HSP) of TiO2," *http://www.pirika.com/NewHP/PirikaE/TiO2.html*, 2010. .

[149] J. U. Wieneke, B. Kommob, O. Gaer, I. Prykhodko, and M. Ulbricht, "Systematic investigation of dispersions of unmodified inorganic nanoparticles in organic solvents with focus on the hansen solubility parameters," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 51, no. 1, pp. 327–334, 2012.

[150] T. Suhara, H. Fukui, and M. Yamaguchi, "Characterization of titanium dioxide modified with alcoholic hydroxyl groups," *J. Jpn. Soc. Colour Mater.*, vol. 67, pp. 489–495, 1994.

[151] A. Amiri, G. Øye, and J. Sjöblom, "Influence of pH, high salinity and particle concentration on stability and rheological properties of aqueous suspensions of fumed silica," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 349, no. 1–3, pp. 43–54, 2009.

[152] M. C. M. Daniel and D. Astruc, "Gold Nanoparticles: Assembly, Supramolecular Chemistry, Quantum-Size Related Properties and Applications toward Biology, Catalysis and Nanotechnology," *Chem. Rev.*, vol. 104, no. 1, pp. 293–346, 2004.

[153] D. W. J. Osmond, B. Vincent, and F. a. Waite, "Steric stabilisation: A reappraisal of current theory," *Colloid Polym. Sci.*, vol. 253, no. 8, pp. 676–682, Aug. 1975.

[154] Y. Rao, B. Antalek, J. Minter, T. Mourey, T. Blanton, G. Slater, L. Slater, and J. Fornalik, "Organic solvent-dispersed TiO2 nanoparticle characterization," *Langmuir*, vol. 25, no. 21, pp. 12713–12720, 2009.

[155] H. J. Chen, L. Wang, and W. Y. Chiu, "Chelation and solvent effect on the preparation of titania colloids," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 101, no. 1, pp. 12–19, 2007.

[156] N. S. Bell, A. L. Frischknecht, and M. Piech, "Grafted Low Molecular Weight Polymers as

Steric Stabilizers of Commercial Titania Nanoparticles in Polydimethylsiloxane Fluids," *J. Dispers. Sci. Technol.*, vol. 32, no. 1, pp. 128–140, 2010.

[157] M. Raza, A. Bachinger, N. Zahn, and G. Kickelbick, "Interaction and UV-stability of various organic capping agents on the surface of anatase nanoparticles," *Materials (Basel).*, vol. 7, no. 4, pp. 2890–2912, 2014.

[158] P. H. Mutin, G. Guerrero, and A. Vioux, "Hybrid materials from organophosphorus coupling molecules," *J. Mater. Chem.*, vol. 15, no. 35–36, pp. 3761–3768, 2005.

[159] M.-A. Neouze and U. Schubert, "Surface Modification and Functionalization of Metal and Metal Oxide Nanoparticles by Organic Ligands," *Monatshefte für Chemie - Chem. Mon.*, vol. 139, no. 3, pp. 183–195, 2008.

[160] G. Guerrero, P. H. Mutin, and A. Vioux, "Anchoring of phosphonate and phosphinate coupling molecules on titania particles," *Chem. Mater.*, vol. 13, no. 11, pp. 4367–4373, 2001.

[161] K. Dobson and A. McQuillan, "In situ infrared spectroscopic analysis of the adsorption of aliphatic carboxylic acids to TiO2, ZrO2 ,Al2 O3 , and Ta2 O5 from aqueous solutions," *Spectrochim. Acta Part A*, vol. 55, pp. 1395–1405, 1999.

[162] G. RAMIS, G. BUSCA, V. LORENZELLI, and P. FORZATTI, "Fourier Transform-Infrared Study of the Adsorption and Coadsorption of Nitric Oxide , Nitrogen Dioxide and Ammonia on and Mechanism of Selective Catalytic Reduction," *Appl. Catal.*, vol. 64, no. 2, pp. 243–257, 1990.

[163] M. Primet, P. Pichat, and M. Mathieu, "Infrared Study of the Surface of Titanium Dioxides. 11.," *J. Phys. Chem.*, vol. 75, no. 9, pp. 1216–1220, 1971.

[164] M. Primet, P. Pichat, and M. Mathieu, "Infrared Study of the Surface of Titanium Dioxides. 11.," *J. Phys. Chem.*, vol. 75, no. 9, pp. 1221–1226, 1971.

[165] B. Bhushan, D. R. Tokachichu, M. T. Keener, and S. C. Lee, "Nanoscale adhesion, friction and wear studies of biomolecules on silicon based surfaces," *Acta Biomater.*, vol. 2, no. 1, pp. 39–49, 2006.

[166] G. B. Deacon and R. J. PHILLIPS, "Relationships between the carbon-oxygen stretching frequencies of carboxylato complexes and the type of carboxylate coordination," *Coord. Chem. Rev.*, vol. 33, no. 3, pp. 227–250, 1980.

[167] M. Nara, H. Torii, and M. Tasumi, "Correlation between the vibrational frequencies of the carboxylate group and the types of its coordination to a metal ion: An ab initio molecular orbital study," *J. Phys. Chem.*, vol. 100, no. 51, pp. 19812–19817, 1996.

[168] K. Nakamoto, Y. Morimoto, and A. E. Martell, "Infrared Spectra of Aqueous Solutions. I. Metal Chelate Compounds of Amino Acids," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 83, no. 11, pp. 4528–4532, 1961.

[169] Q. Qu, H. Geng, R. Peng, Q. Cui, X. Gu, F. Li, and M. Wang, "Chemically binding carboxylic acids onto TiO 2 nanoparticles with adjustable coverage by solvothermal strategy," *Langmuir*, vol. 26, no. 12, pp. 9539–9546, 2010.

[170] S. Pawsey, M. McCormick, S. De Paul, R. Graf, Y. S. Lee, L. Reven, and H. W. Spiess, "1H Fast MAS NMR studies of hydrogen-bonding interactions in self-assembled

monolayers," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 125, no. 14, pp. 4174–4184, 2003.

[171] F. Brodard-Severac, G. Guerrero, J. Maquet, P. Florian, C. Gervais, and P. H. Mutin, "High-Field 17 O MAS NMR Investigation of Phosphonic Acid Monolayers on Titania," *Chem. Mater.*, vol. 20, no. 16, pp. 5191–5196, 2008.

[172] G. Socrates, *Infrared and Raman characteristic group frequencies*. 2004.

[173] I. Lukd, M. Borbaruah, and L. D. Quin, "Direct Reaction of Phosphorus Acids with Hydroxy of," *J Am Chem Soc*, vol. 116, no. 1, pp. 1737–1741, 1994.

[174] B. Kraeutler and A. J. Bard, "Heterogeneous Photocatalytic Decomposition of Saturated Carboxylic Acids on Ti02 Powder. Decarboxylative Route to Alkanes," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 100, no. 19, pp. 5985–92, 1978.

[175] M. I. Franch, J. A. Ayllón, J. Peral, and X. Domènech, "Enhanced photocatalytic degradation of maleic acid by Fe(III) adsorption onto the TiO2 surface," *Catal. Today*, vol. 101, no. 3–4 SPEC. ISS., pp. 245–252, 2005.

[176] S. Rondinini, "pH measurements in non-aqueous and aqueous-organic solvents - Definition of standard procedures," *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 374, no. 5, pp. 813–816, 2002.

[177] D. Himmel, S. K. Goll, I. Leito, and I. Krossing, "Anchor points for the unified Brønsted acidity scale: The rCCC model for the calculation of standard Gibbs energies of proton solvation in eleven representative liquid media," *Chem. - A Eur. J.*, vol. 17, no. 21, pp. 5808–5826, 2011.

[178] R. G. Bates, M. Paabo, and R. a Robinson, "Interpretation of pH measurements in alcohol-water solvents," *J. Phys. Chem.*, vol. 67, pp. 1833–1838, 1963.

[179] A. Dembele, M. Rahman, I. Reid, B. Twomey, J. M. Don MacElroy, and D. P. Dowling, "Deposition of Hybrid Organic-Inorganic Composite Coatings using an Atmospheric Plasma Jet System," *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 11, no. 10, pp. 8730–8737, 2011.

[180] P. D. Dowling, B. Twomey, and G. Byrne, "Effect of Titanium Oxide Nanoparticle Incorporation into nm Thick Coatings deposited Using an Atmospheric Pressure Plasma," *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 10, no. 4, pp. 2746–2752, 2010.

[181] F. Fanelli and F. Fracassi, "Aerosol-Assisted Atmospheric Pressure Cold Plasma Deposition of Organic–Inorganic Nanocomposite Coatings," *Plasma Chem. Plasma Process.*, vol. 34, no. 3, pp. 473–487, Dec. 2014.

[182] A. Uygun, L. Oksuz, A. G. Yavuz, A. Guleç, and S. Sen, "Characteristics of nanocomposite films deposited by atmospheric pressure uniform RF glow plasma," *Curr. Appl. Phys.*, vol. 11, no. 2, pp. 250–254, Mar. 2011.

[183] M. Rahman, R. Amsari, D. A. Mooney, J. M. D. MacElroy, and D. P. Dowling, "Effect of process parameters on chemistry, growth rate and nano-size particulate formation of atmospheric plasma deposited, nm thick siloxane coatings," *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 9, no. 6, pp. 3506–3513, 2009.

[184] A. A. Voevodin, "Load-adaptive crystalline – amorphous nanocomposites," *J. Mater. Sci.*, vol. 33, no. 2, pp. 319 –327, 1998.

[185] A. Barranco and P. Groening, "Fluorescent plasma nanocomposite thin films containing nonaggregated rhodamine 6G laser dye molecules," *Langmuir*, vol. 22, no. 16, pp. 2004–2007, 2006.

[186] X. Chen, K. Rajeshwar, and R. Timmons, "Pulsed plasma polymerization of tetramethyltin: nanoscale compositional control of film chemistry," *Chem. Mater.*, vol. 8, no. 5, pp. 1067–1077, 1996.

[187] C. Täschner, J. Klosowski, a. Leonhardt, and U. Dümichen, "Plasma enhanced deposition of titanium aluminium composite films using organometallic aluminium precursors," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 98, no. 1–3, pp. 925–933, Jan. 1998.

[188] L. Duque and R. Förch, "Plasma Polymerization of Zinc Acetyl Acetonate for the Development of a Polymer-based Zinc Release System," *Plasma Process. Polym.*, vol. 8, no. 5, pp. 444–451, May 2011.

[189] H. Biederman, O. Kylian, M. Drabik, A. Choukourov, O. Polonskyi, and P. Solar, "Nanocomposite and nanostructured films with plasma polymer matrix," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 211, pp. 127–137, Oct. 2012.

[190] E. Kay and A. Dilks, "Metal containing plasma polymerized fluorocarbon films—their synthesis, structure, and polymerization mechanism," *J. Vac. Sci. Technol.*, vol. 16, no. 2, pp. 428–430, 1979.

[191] G. Abrasonis, M. Krause, a. Mücklich, K. Sedlacˇková, G. Radnóczi, U. Kreissig, a. Kolitsch, and W. Möller, "Growth regimes and metal enhanced 6-fold ring clustering of carbon in carbon–nickel composite thin films," *Carbon N. Y.*, vol. 45, no. 15, pp. 2995–3006, Dec. 2007.

[192] K. Guan, "Relationship between photocatalytic activity, hydrophilicity and self-cleaning effect of TiO2/SiO2 films," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 191, no. 2–3, pp. 155–160, 2005.

[193] M. Machida, K. Norimoto, and T. Watanabe, "The effect of SiO 2 addition in super-hydrophilic property of TiO 2 photocatalyst," *J. Mater. Sci.*, vol. 4, pp. 2569–2574, 1999.

[194] F. Dufour, S. Cassaignon, O. Durupthy, C. Colbeau-Justin, and C. Chanéac, "Do TiO2 Nanoparticles Really Taste Better When Cooked in a Microwave Oven?," *Eur. J. Inorg. Chem.*, vol. 2012, no. 16, pp. 2707–2715, Jun. 2012.

[195] F. Massines, N. Gherardi, A. Fornelli, and S. Martin, "Atmospheric pressure plasma deposition of thin films by Townsend dielectric barrier discharge," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 200, no. 5–6, pp. 1855–1861, Nov. 2005.

[196] P. C. Hiemenz and R. Rajagopalan, *Principles of Colloid and Surface Chemistry*, Third Edit. CRC Press, 1997.

[197] L. G. Dodge, D. J. Rhodes, and R. D. Reitz, "Drop-size measurement techniques for sprays: comparison of Malvern laser-diffraction and Aerometrics phase/Doppler," *Appl Opt.*, vol. 26, no. 11, pp. 2144–2154, 1987.

[198] J.-P. Borra, "Nucleation and aerosol processing in atmospheric pressure electrical discharges: powders production, coatings and filtration," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 39, no. 2, pp. R19–R54, Jan. 2006.

[199] J. Petersen, J. Bardon, A. Dinia, D. Ruch, and N. Gherardi, "Organosilicon Coatings

Deposited in Atmospheric Pressure Townsend Discharge for Gas Barrier Purpose : Effect of Substrate Temperature on Structure and Properties," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 4, no. 11, pp. 5872–5882, 2012.

[200] R. Brandenburg, Z. Navrátil, J. Janský, P. St'ahel, D. Trunec, and H.-E. Wagner, "The transition between different modes of barrier discharges at atmospheric pressure," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 42, no. 8, p. 085208, Apr. 2009.

[201] P. Molinié, "A review of mechanisms and models accounting for surface potential decay," *IEEE Trans. Plasma Sci.*, vol. 40, no. 2 PART 1, pp. 167–176, 2012.

[202] N. Naudé, J.-P. Cambronne, N. Gherardi, and F. Massines, "Electrical model and analysis of the transition from an atmospheric pressure Townsend discharge to a filamentary discharge," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 38, no. 4, pp. 530–538, 2005.

[203] A. Frohn and N. Roth, *Dynamics of Droplets*, 1st ed. Springer, 2000.

[204] A. Nandiyanto, A. Suhendi, and O. Arutanti, "Influences of surface charge, size, and concentration of colloidal nanoparticles on fabrication of self-organized porous silica in film and particle forms," *Langmuir*, vol. 29, no. 21, pp. 6262–6270, 2013.

[205] A. B. D. Nandiyanto and Okuyama, "Progress in developing spray-drying methods for the production of controlled morphology particles: From the nanometer to submicrometer size ranges," *Adv. Powder Technol.*, vol. 22, no. 1, pp. 1–19, Jan. 2011.

[206] D. Sen, S. Mazumder, J. S. Melo, A. Khan, S. Bhattyacharya, and S. F. D'Souza, "Evaporation driven self-assembly of a colloidal dispersion during spray drying: volume fraction dependent morphological transition.," *Langmuir*, vol. 25, no. 12, pp. 6690–5, Jun. 2009.

[207] A. Suhendi, A. B. D. Nandiyanto, M. M. Munir, T. Ogi, L. Gradon, and K. Okuyama, "Self-assembly of colloidal nanoparticles inside charged droplets during spray-drying in the fabrication of nanostructured particles.," *Langmuir*, vol. 29, no. 43, pp. 13152–61, Oct. 2013.

[208] N. D. Boscher, P. Choquet, D. Duday, N. Kerbellec, J.-C. Lambrechts, and R. Maurau, "Luminescent lanthanide-based hybrid coatings deposited by atmospheric pressure plasma assisted chemical vapour deposition," *J. Mater. Chem.*, vol. 21, no. 47, p. 18959, 2011.

[209] J. Petersen, M. Michel, V. Toniazzo, D. Ruch, G. Schmerber, D. Ihiawakrim, D. Muller, A. Dinia, and V. Ball, "Atmospheric plasma polymer films as templates for inorganic synthesis to yield functional hybrid coatings," *RSC Adv.*, vol. 2, no. 26, pp. 9860–9866, 2012.

[210] J. Hubert, J. Mertens, T. Dufour, N. Vandencasteele, F. Reniers, P. Viville, R. Lazzaroni, M. Raes, and H. Terryn, "Synthesis and texturization processes of (super)-hydrophobic fluorinated surfaces by atmospheric plasma," *J. Mater. Res.*, vol. 30, no. 21, pp. 3177–3191, 2015.

[211] L. Maechler, C. Sarra-Bournet, P. Chevallier, N. Gherardi, and G. Laroche, "Anti-Fog Layer Deposition onto Polymer Materials: A Multi-Step Approach," *Plasma Chem. Plasma Process.*, vol. 31, no. 1, pp. 175–187, Dec. 2010.

[212] F. Ojeda, I. Montero, F. Abel, and J. Albella, "Influence of hydrogen incorporation on the structure and stoichiometry of chemically vapor deposited silica films," *Chem. Mater.*, vol.

13, no. 11, pp. 3986–3992, 2001.

[213] R. Gonzalez, R. Zallen, and H. Berger, "Infrared reflectivity and lattice fundamentals in anatase TiO 2 s," *Phys. Rev. B*, vol. 55, no. 11, pp. 7014–7017, 1997.

[214] I. Savin de Larclause, T. Paulmier, I. Enache, H. Caquineau, P. Raynaud, F. Massines, and N. Gherardi, "Conformity of Silica-like Thin Films Deposited by Atmospheric Pressure Townsend Discharge and Transport Mechanisms," *IEEE Trans. Plasma Sci.*, vol. 37, no. 6, pp. 970–978, Jun. 2009.

[215] A. Barnard and L. Curtiss, "Prediction of TiO2 nanoparticle phase and shape transitions controlled by surface chemistry," *Nano Lett.*, vol. 5, no. 7, pp. 1261–1266, 2005.

[216] M. Lazzeri, A. Vittadini, and A. Selloni, "Structure and energetics of stoichiometric TiO2 anatase surfaces," *Phys. Rev. B*, vol. 63, no. 15, p. 155409, Mar. 2001.

[217] K. Gotoh and J. L. Finney, "Statistical geometrical approach to random packing density of equal spheres," *Nature*, vol. 252, no. 5480, pp. 202–205, 1974.

[218] F. Faupel, V. Zaporojtchenko, H. Greve, U. Schürmann, V. S. K. Chakravadhanula, C. Hanisch, a. Kulkarni, a. Gerber, E. Quandt, and R. Podschun, "Deposition of Nanocomposites by Plasmas," *Contrib. to Plasma Phys.*, vol. 47, no. 7, pp. 537–544, Nov. 2007.

[219] a. a. Voevodin, T. a. Fitz, J. J. Hu, and J. S. Zabinski, "Nanocomposite tribological coatings with 'chameleon' surface adaptation," *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 20, no. 4, p. 1434, 2002.

[220] C. Sanchez, L. Rozes, F. Ribot, C. Laberty-Robert, D. Grosso, C. Sassoye, C. Boissiere, and L. Nicole, "'Chimie douce': A land of opportunities for the designed construction of functional inorganic and hybrid organic-inorganic nanomaterials," *Comptes Rendus Chim.*, vol. 13, no. 1–2, pp. 3–39, Jan. 2010.

[221] J. H. Byeon, J. Hwang, J. Hong Park, K. Young Yoon, B. Ju Ko, S. Hoon Kang, and J. Ho Ji, "Collection of submicron particles by an electrostatic precipitator using a dielectric barrier discharge," *J. Aerosol Sci.*, vol. 37, no. 11, pp. 1618–1628, Nov. 2006.

[222] J.-P. Borra, N. Jidenko, J. Hou, and a. Weber, "Vaporization of bulk metals into single-digit nanoparticles by non-thermal plasma filaments in atmospheric pressure dielectric barrier discharges," *J. Aerosol Sci.*, vol. 79, pp. 109–125, Jan. 2015.

[223] S. Matsusaka, H. Maruyama, T. Matsuyama, and M. Ghadiri, "Triboelectric charging of powders: A review," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 65, no. 22, pp. 5781–5807, Nov. 2010.

[224] A. Bailey, "The science and technology of electrostatic powder spraying, transport and coating," *J. Electrostat.*, vol. 45, pp. 85–120, 1998.

[225] R. P. Camata, H. a. Atwater, K. J. Vahala, and R. C. Flagan, "Size classification of silicon nanocrystals," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 68, no. 22, p. 3162, 1996.

[226] J.-H. Ji, J. Hwang, G.-N. Bae, and Y.-G. Kim, "Particle charging and agglomeration in DC and AC electric fields," *J. Electrostat.*, vol. 61, no. 1, pp. 57–68, May 2004.

[227] T. Watanabe, F. Tochikubo, and Y. Koizurni, "Submicron particle agglomeration by an electrostatic agglomerator," *J. Electrost.*, vol. 34, 1995.

[228] J. Borra, D. Camelot, and K. Chou, "Bipolar coagulation for powder production: micro-mixing inside droplets," *J. Aerosol Sci.*, vol. 30, no. 7, 1999.

[229] J. Profili, L. Levasseur, A. Koronai, L. Stafford, and N. Gherardi, "Deposition of nanocomposite coating on wood using atmospheric pressure cold discharge," *Surf. Coatings Technol.*, vol. In Press, 2016.

[230] A. M. Johnston, J. H. Vincent, and A. D. Jones, "Electrical Charge Characteristics of Dry Aerosols Produced by a Number of Laboratory Mechanical Dispensers," *Aerosol Sci. Technol.*, vol. 6, no. 2, pp. 115–127, Jan. 1987.

[231] J. Profili, O. Levasseur, J. Blaisot, A. Koronai, L. Stafford, and N. Gherardi, "Nebulization of Nanocolloidal Suspensions for the Growth of Nanocomposite Coatings in Dielectric Barrier Discharges," *Plasma Process. Polym. DOI 10.1002/ppap.201500223*, 2016.

[232] J. Profili, O. Levasseur, N. Naudé, C. Chaneac, L. Stafford, and N. Gherardi, "Influence of the voltage waveform during nanocomposite layer deposition by aerosol-assisted atmospheric pressure Townsend discharge," *J. Appl. Phys.*, vol. 120, no. 5, 2016.

[233] J. Profili, O. Levasseur, N. Naudé, L. Stafford, and N. Gherardi, "Deposition of nano-composite thin films in homogeneous dielectric barrier discharge," in *Hakone XIV*, 2015.

[234] N. Jidenko, C. Jimenez, F. Massines, and J. P. Borra, "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.*, vol. 40, no. 14, p. 4155, 2007.

[235] R. L. Buckley and S. K. Loyalka, "Cunningham correction factor and accommodation coefficient: interpretation of millikan's data," *J. Aerosol Sci.*, vol. 20, no. 3, pp. 347–349, 1989.

[236] N. Jidenko and J. P. Borra, "Kinematics of charged nanometric particles in silent discharges," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 38, no. 4, pp. 617–620, Feb. 2005.

[237] M. Matteson, "The separation of charge at the gas-liquid interface by dispersion of various electrolyte solutions," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 37, no. 4, 1971.

[238] B. Forsyth, B. Y. H. Liu, and F. J. Romay, "Particle Charge Distribution Measurement for Commonly Generated Laboratory Aerosols," *Aerosol Sci. Technol.*, vol. 28, no. 6, pp. 489–501, Jan. 1998.

[239] E. R. Lee, "Electric charge of microdrop," in *microdrop generation*, Boca Raton: CRC Press, 2002.

[240] A. Gomez and K. Tang, "Charge and fission of droplets in electrostatic sprays," *Phys. Fluids*, vol. 6, no. 1, pp. 404–414, 1994.

[241] J. H. Vincent, "Industrial hygiene implications of the static electrification of workplace aerosols," *J. Electrost.*, vol. 18, pp. 113–145, 1986.

[242] T. C. Anestos, J. E. Sickles, and R. M. Tepper, "charge to mass distribution in electrostatic sprays," *IEE Trans. Ind. Appl.*, vol. 1A-13, no. March-April, 1977.

[243] T. S. Chadha, S. Chattopadhyay, C. Venkataraman, and P. Biswas, "Study of the charge distribution on liposome particles aerosolized by air-jet atomization.," *J. Aerosol Med. Pulm. Drug Deliv.*, vol. 25, no. 6, pp. 355–64, Dec. 2012.

[244] S. Y. Lee, W. Widiyastuti, F. Iskandar, K. Okuyama, and L. Gradoń, "Morphology and Particle Size Distribution Controls of Droplet-to-Macroporous/Hollow Particles Formation in Spray Drying Process of Colloidal Mixtures Precursor," *Aerosol Sci. Technol.*, vol. 43, no. 12, pp. 1184–1191, Nov. 2009.

[245] M. Murtomaa, M. Savolainen, L. Christiansen, J. Rantanen, E. Laine, and J. Yliruusi, "Static electrification of powders during spray drying," *J. Electrostat.*, vol. 62, no. 1, pp. 63–72, Sep. 2004.

[246] A. Giffin and P. Mehrani, "Comparison of influence of fluidization time on electrostatic charge build-up in the bubbling vs. slugging flow regimes in gas–solid fluidized beds," *J. Electrostat.*, vol. 68, no. 6, pp. 492–502, Dec. 2010.

[247] G. Artana, G. Touchard, and M. F. Morin, "Contribution to the analysis of the flow eletrification process of powders in pneumatic conveyers," *J. Electrost.*, vol. 40&41, pp. 277–282, 1997.

[248] F. Iskandar, L. Gradon, and K. Okuyama, "Control of the morphology of nanostructured particles prepared by the spray drying of a nanoparticle sol," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 265, no. 2, pp. 296–303, Sep. 2003.

[249] N. Gherardi, J. Profili, A. Koronai, N. Naudé, S. Dap, Ol. Levasseur, and L. Stafford, "Synthesis of silica-like coatings containing metal-oxide nanoparticles by nitrogen-based dielectric barrier discharge," in *ISPC 22*, 2015, pp. 1–3.

[250] F. Massines, G. Gouda, N. Gherardi, M. Duran, and E. Croquesel, "The Role of Dielectric Barrier Discharge Atmosphere and Physics on Polypropylene," *Plasmas Polym.*, vol. 6, no. 1, pp. 35–49, 2001.

[251] F. Massines, R. Messaoudi, and C. Mayoux, "Comparison between air filamentary and helium glow dielectric barrier discharges for the polypropylene surface treatment," *Plasmas Polym.*, vol. 3, no. 1, pp. 43–59, 1998.

[252] R. Morent, N. De Geyter, M. Trentesaux, L. Gengembre, P. Dubruel, C. Leys, and E. Payen, "Influence of Discharge Atmosphere on the Ageing Behaviour of Plasma-Treated Polylactic Acid," *Plasma Chem. Plasma Process.*, vol. 30, no. 4, pp. 525–536, May 2010.

[253] A. Van Deynse, P. Cools, C. Leys, N. De Geyter, and R. Morent, "Surface activation of polyethylene with an argon atmospheric pressure plasma jet: Influence of applied power and flow rate," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 328, pp. 269–278, Feb. 2015.

[254] C. Sarra-Bournet, S. Turgeon, D. Mantovani, and G. Laroche, "Comparison of atmospheric-pressure plasma versus low-pressure RF plasma for surface functionalization of PTFE for biomedical applications," *Plasma Process. Polym.*, vol. 3, no. 6–7, pp. 506–515, 2006.

[255] C. Sarra-Bournet, S. Turgeon, D. Mantovani, and G. Laroche, "A study of atmospheric pressure plasma discharges for surface functionalization of PTFE used in biomedical applications," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 39, no. 16, pp. 3461–3469, 2006.

[256] J. Prégent, L. Vandsburger, V. Blanchard, P. Blanchet, B. Riedl, A. Sarkissian, and L. Stafford, "Determination of active species in the modification of hardwood samples in the flowing afterglow of N2 dielectric barrier discharges open to ambient air," *Cellulose*, vol. 22, pp. 811–827, 2015.

[257] J. Pregent, L. Vandsburger, V. Blanchard, P. Blanchet, B. Riedl, A. Sarkissian, and L. Stafford, "Modification of hardwood samples in the flowing afterglow of N2-O2 dielectric barrier discharges open to ambient air," *Cellulose*, vol. 22, no. 5, pp. 3397–3408, 2015.

[258] F. Truica-Marasescu, P.-L. Girard-Lauriault, A. Lippitz, W. E. S. Unger, and M. R. Wertheimer, "Nitrogen-rich plasma polymers: Comparison of films deposited in atmospheric- and low-pressure plasmas," *Thin Solid Films*, vol. 516, no. 21, pp. 7406–7417, Sep. 2008.

[259] P.-L. Girard-Lauriault, P. Desjardins, W. E. S. Unger, A. Lippitz, and M. R. Wertheimer, "Chemical Characterisation of Nitrogen-Rich Plasma-Polymer Films Deposited in Dielectric Barrier Discharges at Atmospheric Pressure," *Plasma Process. Polym.*, vol. 5, no. 7, pp. 631–644, Sep. 2008.

[260] J. Petersen and T. Fouquet, "Enhanced adhesion over aluminum solid substrates by controlled atmospheric plasma deposition of amine-rich primers," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 4, no. 2, pp. 1072–1079, 2012.

[261] F. Fanelli, F. Fracassi, and R. d'Agostino, "Deposition of Hydrocarbon Films by Means of Helium-Ethylene Fed Glow Dielectric Barrier Discharges," *Plasma Process. Polym.*, vol. 2, no. 9, pp. 688–694, Nov. 2005.

[262] J. Albaugh, C. O'Sullivan, and L. O'Neill, "Controlling deposition rates in an atmospheric pressure plasma system," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 203, no. 5–7, pp. 844–847, Dec. 2008.

[263] D. Vangeneugden, S. Paulussen, O. Goossens, R. Rego, and K. Rose, "Aerosol-Assisted Plasma Deposition of Barrier Coatings using Organic-Inorganic Sol-Gel Precursor Systems," *Chem. Vap. Depos.*, vol. 11, no. 11–12, pp. 491–496, Dec. 2005.

[264] L. Maechler, C. Sarra-Bournet, P. Chevallier, N. Gherardi, and G. Laroche, "Anti-Fog Layer Deposition onto Polymer Materials: A Multi-Step Approach," *Plasma Chem. Plasma Process.*, vol. 31, no. 1, pp. 175–187, Dec. 2011.

[265] S. a. Starostin, M. Creatore, J. B. Bouwstra, M. C. M. van de Sanden, and H. W. de Vries, "Towards Roll-to-Roll Deposition of High Quality Moisture Barrier Films on Polymers by Atmospheric Pressure Plasma Assisted Process," *Plasma Process. Polym.*, vol. 12, no. 6, pp. 545–554, Jun. 2015.

[266] J. Vallade, S. Pouliquen, P. Lecouvreur, R. Bazinette, E. Hernandez, S. Quoizola, and F. Massines, "a-SiNx:H Antireflective And Passivation Layer Deposited By Atmospheric Pressure Plasma," in *Energy Procedia*, 2012, vol. 27, pp. 365–371.

[267] O. Levasseur, L. Stafford, N. Gherardi, N. Naudé, V. Blanchard, P. Blanchet, B. Riedl, and A. Sarkissian, "Deposition of Hydrophobic Functional Groups on Wood Surfaces Using Atmospheric-Pressure Dielectric Barrier Discharge in Helium-Hexamethyldisiloxane Gas Mixtures," *Plasma Process. Polym.*, vol. 9, no. 11–12, pp. 1168–1175, Dec. 2012.

[268] O. Levasseur, L. Stafford, N. Gherardi, N. Naudé, E. Beche, J. Esvan, P. Blanchet, B. Riedl, and A. Sarkissian, "Role of substrate outgassing on the formation dynamics of either hydrophilic or hydrophobic wood surfaces in atmospheric-pressure, organosilicon plasmas," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 234, no. November 2015, pp. 42–47, Nov. 2013.

[269] R. Morent, N. De Geyter, J. Verschuren, K. De Clerck, P. Kiekens, and C. Leys, "Non-

thermal plasma treatment of textiles," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 202, no. 14, pp. 3427–3449, Apr. 2008.

[270] P. Favia, D. Pignatelli, G. Dilecce, B. R. Pistillo, M. Nardulli, and R. Gristina, "Stimulating living cells with air DBD plasma," in *MRS Proceedings*, 2012, no. 1469.

[271] J. L. Hodgkinson, D. Massey, and D. W. Sheel, "The deposition of copper-based thin films via atmospheric pressure plasma-enhanced CVD," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 230, pp. 260–265, Sep. 2013.

[272] J. L. Hodgkinson, H. M. Yates, and D. W. Sheel, "Low Temperature Growth of Photoactive Titania by Atmospheric Pressure Plasma," *Plasma Process. Polym.*, vol. 6, no. 9, pp. 575–582, Sep. 2009.

[273] J. L. Hodgkinson and D. W. Sheel, "Advances in atmospheric pressure PECVD: The influence of plasma parameters on film morphology," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 230, pp. 73–76, Sep. 2013.

[274] D. W. Sheel and J. L. Hodgkinson, "Atmospheric-Pressure Glow Discharge CVD of Composite Metallic Aluminium Thin Films," *Plasma Process. Polym.*, vol. 4, no. 5, pp. 537–547, Jul. 2007.

[275] a.-M. Zhu, L.-H. Nie, Q.-H. Wu, X.-L. Zhang, X.-F. Yang, Y. Xu, and C. Shi, "Crystalline, Uniform-Sized TiO2 Nanosphere Films by a Novel Plasma CVD Process at Atmospheric Pressure and Room Temperature," *Chem. Vap. Depos.*, vol. 13, no. 4, pp. 141–144, Apr. 2007.

[276] J. L. Hodgkinson, D. W. Sheel, H. M. Yates, and M. E. Pemble, "Atmospheric Pressure Glow Discharge CVD of Al2O3 Thin Films," *Plasma Process. Polym.*, vol. 3, no. 8, pp. 597–605, Oct. 2006.

[277] Y. Ito, O. Sakai, and K. Tachibana, "Study of plasma enhanced chemical vapor deposition of ZnO films by non-thermal plasma jet at atmospheric pressure," *Thin Solid Films*, vol. 518, no. 13, pp. 3513–3516, Apr. 2010.

[278] Y. Suzaki, S. Ejima, T. Shikama, S. Azuma, O. Tanaka, T. Kajitani, and H. Koinuma, "Deposition of ZnO film using an open-air cold plasma generator," *Thin Solid Films*, vol. 506–507, pp. 155–158, May 2006.

[279] X. W. Zhang and G. R. Han, "Microporous textured titanium dioxide films deposited at atmospheric pressure using dielectric barrier discharge assisted chemical vapor deposition," *Thin Solid Films*, vol. 516, no. 18, pp. 6140–6144, Jul. 2008.

[280] J. Bardon, K. Apaydin, A. Laachachi, M. Jimenez, T. Fouquet, F. Hilt, S. Bourbigot, and D. Ruch, "Characterization of a plasma polymer coating from an organophosphorus silane deposited at atmospheric pressure for fire-retardant purposes," *Prog. Org. Coatings*, vol. 88, pp. 39–47, 2015.

[281] G. Mertz, T. Fouquet, C. Becker, F. Ziarelli, and D. Ruch, "A Methacrylic Anhydride Difunctional Precursor to Produce a Hydrolysis-Sensitive Coating by Aerosol-Assisted Atmospheric Plasma Process," *Plasma Process. Polym.*, vol. 11, no. 8, pp. 728–733, Aug. 2014.

[282] J. Tynan, P. Ward, G. Byrne, and D. P. Dowling, "Deposition of Biodegradable Polycaprolactone Coatings Using an In-line Atmospheric Pressure Plasma System," *Plasma*

Process. Polym., vol. 6, no. S1, pp. S51–S56, Jun. 2009.

[283] C. Amorosi, T. Fouquet, V. Toniazzo, D. Ruch, L. Averous, V. Ball, and M. Michel, "Growth rate, morphology, chemical composition and oligomerization state of plasma polymer films made from acrylic and methacrylic acid under dielectric barrier discharge," *React. Funct. Polym.*, vol. 72, no. 5, pp. 341–348, May 2012.

[284] G. Da Ponte, E. Sardella, F. Fanelli, R. d'Agostino, and P. Favia, "Trends in surface engineering of biomaterials: atmospheric pressure plasma deposition of coatings for biomedical applications," *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, vol. 56, p. 24023, 2011.

[285] C. Sarra-Bournet, K. Vallieres, N. Gherardi, S. Turgeon, F. Massines, and G. Laroche, "Deposition of Functional Polymer Thin Films Using Atmospheric Pressure Plasma for Biomedical Applications - Endothelialization of Vascular Prostheses," *Adv. Mater. Res.*, vol. 89–91, pp. 479–484, 2010.

[286] G. Da Ponte, E. Sardella, F. Fanelli, A. Van Hoeck, R. D'Agostino, S. Paulussen, and P. Favia, "Atmospheric pressure plasma deposition of organic films of biomedical interest," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 205, pp. S525–S528, 2011.

[287] P. Favia, "Plasma deposited coatings for biomedical materials and devices: Fluorocarbon and PEO-like coatings," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 211, pp. 50–56, 2012.

[288] J. P. Borra, A. Valt, F. Arefi-Khonsari, and M. Tatoulian, "Atmospheric pressure deposition of thin functional coatings: Polymer surface patterning by DBD and post-discharge polymerization of liquid vinyl monomer from surface radicals," *Plasma Process. Polym.*, vol. 9, no. 11–12, pp. 1104–1115, 2012.

[289] P. L. Girard-Lauriault, F. Mwale, M. Iordanova, C. Demers, P. Desjardins, and M. R. Wertheimer, "Atmospheric pressure deposition of micropatterned nitrogen-rich plasma-polymer films for tissue engineering," *Plasma Process. Polym.*, vol. 2, no. 3, pp. 263–270, 2005.

[290] A. Gigout, S. Levasseur, P. L. Girard-Lauriault, M. D. Buschmann, M. R. Wertheimer, and M. Jolicoeur, "CHO cells adhering to nitrogen-rich plasma-polymerised ethylene exhibit high production of a specific recombinant protein," *Macromol. Biosci.*, vol. 9, no. 10, pp. 979–988, 2009.

[291] P. Heyse, M. B. J. Roeffaers, S. Paulussen, J. Hofkens, P. a. Jacobs, and B. F. Sels, "Protein Immobilization Using Atmospheric-Pressure Dielectric-Barrier Discharges: A Route to a Straightforward Manufacture of Bioactive Films," *Plasma Process. Polym.*, vol. 5, no. 2, pp. 186–191, Feb. 2008.

[292] P. Heyse, A. Van Hoeck, M. B. J. Roeffaers, J.-P. Raffin, A. Steinbüchel, T. Stöveken, J. Lammertyn, P. Verboven, P. a. Jacobs, J. Hofkens, S. Paulussen, and B. F. Sels, "Exploration of Atmospheric Pressure Plasma Nanofilm Technology for Straightforward Bio-Active Coating Deposition: Enzymes, Plasmas and Polymers, an Elegant Synergy," *Plasma Process. Polym.*, vol. 8, no. 10, pp. 965–974, Oct. 2011.

[293] G. Da Ponte, E. Sardella, F. Fanelli, S. Paulussen, and P. Favia, "Atmospheric Pressure Plasma Deposition of Poly Lactic Acid-Like Coatings with Embedded Elastin," *Plasma Process. Polym.*, vol. 11, no. 4, pp. 345–352, Apr. 2014.

[294] F. Palumbo, G. Camporeale, Y.-W. Yang, J.-S. Wu, E. Sardella, G. Dilecce, C. D. Calvano,

L. Quintieri, L. Caputo, F. Baruzzi, and P. Favia, "Direct Plasma Deposition of Lysozyme-Embedded Bio-Composite Thin Films," *Plasma Process. Polym.*, vol. 12, no. 11, pp. 1302–1310, 2015.

[295] E. Marino, T. Huijser, Y. Creyghton, and a. van der Heijden, "Synthesis and coating of copper oxide nanoparticles using atmospheric pressure plasmas," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 201, no. 22–23, pp. 9205–9208, Sep. 2007.

[296] N. O Connor, R. P. Gandhiraman, C. Doyle, B. James, D. E. Williams, and S. Daniels, "Room temperature deposition of tunable plasmonic nanostructures by atmospheric pressure jet plasma," *J. Mater. Chem.*, vol. 22, no. 19, p. 9485, 2012.

[297] M. Michel, J. Bour, J. Petersen, C. Arnoult, F. Ettingshausen, C. Roth, and D. Ruch, "Atmospheric Plasma Deposition: A New Pathway in the Design of Conducting Polymer-Based Anodes for Hydrogen Fuel Cells," *Fuel Cells*, vol. 10, no. 6, pp. 932–937, Dec. 2010.

[298] D. Merche, T. Dufour, J. Hubert, C. Poleunis, S. Yunus, A. Delcorte, P. Bertrand, and F. Reniers, "Synthesis of Membrane-Electrode Assembly for Fuel Cells by Means of (Sub)-Atmospheric Plasma Processes," *Plasma Process. Polym.*, vol. 9, no. 11–12, pp. 1144–1153, Dec. 2012.

[299] X. Deng, A. Y. Nikiforov, T. Coenye, P. Cools, G. Aziz, R. Morent, N. De Geyter, and C. Leys, "Antimicrobial nano-silver non-woven polyethylene terephthalate fabric via an atmospheric pressure plasma deposition process.," *Sci. Rep.*, vol. 5, pp. 1–10, Jan. 2015.

[300] P. J. Heaney, E. . Vicenzi, L. A. Giannuzzi, and K. J. T. Livi, "Focused ion beam milling: A method of site-specific sample extraction for microanalysis of Earth and planetary materials," *Am. Mineral.*, vol. 86, no. 9, pp. 1094–1099, 2001.

[301] E. T. Es-Sebbar, C. Sarra-Bournet, N. Naude, F. Massines, and N. Gherardi, "Absolute nitrogen atom density measurements by two-photon laser-induced fluorescence spectroscopy in atmospheric pressure dielectric barrier discharges of pure nitrogen," *J. Appl. Phys.*, vol. 106, no. 7, p. 073302, 2009.

[302] K. V Kozlov, R. Brandenburg, H.-E. Wagner, a M. Morozov, and P. Michel, "Investigation of the filamentary and diffuse mode of barrier discharges in N 2 /O 2 mixtures at atmospheric pressure by cross-correlation spectroscopy," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 38, no. 4, pp. 518–529, Feb. 2005.

[303] N. Naudé, A. Belinger, S. Dap, and N. Gherardi, "Memory effects in Atmospheric Pressure Townsend Discharges in N2 and air," in *32nd ICPIG*, 2015, pp. 1–4.

[304] N. Gherardi and F. Massines, "Mechanisms controlling the transition from glow silent discharge to streamer discharge in nitrogen," *Plasma Sci. IEEE Trans. …*, vol. 29, no. 3, pp. 536–544, 2001.

[305] R. Brandenburg, V. a Maiorov, Y. B. Golubovskii, H.-E. Wagner, J. Behnke, and J. F. Behnke, "Diffuse barrier discharges in nitrogen with small admixtures of oxygen: discharge mechanism and transition to the filamentary regime," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 38, no. 13, pp. 2187–2197, Jul. 2005.

[306] S. Suzuki, Y. Kashiwagi, and H. Itoh, "Measurement of secondary ionization coefficient of CaO film electrode," *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, vol. 61, no. 2, p. 24313, 2013.

[307] J. Marbach, F. X. Bronolda, and H. Fehske, "Resonant charge transfer at dielectric

surfaces: Electron capture and release due to impacting metastable nitrogen molecules," *Eur. Phys. J. D*, vol. 66, no. 4, 2012.

[308] R. L. Heinisch, F. X. Bronold, and H. Fehske, "Physisorption of an electron in deep surface potentials off a dielectric surface," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 83, no. 19, pp. 1–11, 2011.

[309] N. Naudé and F. Massines, "Influence of the Surface Conductivity on the Stability of a Glow Dielectric-Barrier Discharge," *IEEE Trans. Plasma Sci.*, vol. 36, no. 4, pp. 1322–1323, 2008.

[310] L. Agres and Y. Segui, "Oxygen barrier efficiency of hexamethyldisiloxane/oxygen plasma-deposited coating," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 61, no. 1996, pp. 2015–2022, 1996.

[311] F. Fanelli, S. Lovascio, R. D'Agostino, F. Arefi-Khonsari, and F. Fracassi, "Ar/HMDSO/O2 fed atmospheric pressure DBDs: Thin film deposition and GC-MS investigation of by-products," *Plasma Process. Polym.*, vol. 7, no. 7, pp. 535–543, 2010.

[312] F. Fanelli, R. D'Agostino, and F. Fracassi, "GC-MS investigation of hexamethyldisiloxane-oxygen fed cold plasmas: Low pressure versus atmospheric pressure operation," *Plasma Process. Polym.*, vol. 8, no. 10, pp. 932–941, 2011.

[313] F. Fracassi, R. d'Agostino, and P. Favia, "Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition of Organosilicon Thin Films from Tetraethoxysilane-Oxygen Feeds," *J.Electrochem.Soc.*, vol. 139, no. 9, pp. 2636–2644, 1992.

[314] M. C. Bouzidi, P. Hotmar, S. Dap, H. Caquineau, N. Naudé, and N. Gherardi, "Production of seed electrons in atmospheric pressure Townsend discharges in nitrogen/oxygen mixtures," in *Hakone XIV*, 2014, pp. 1–5.

[315] F. Massines, N. Gherardi, A. Fornelli, and S. Martin, "Atmospheric pressure plasma deposition of thin films by Townsend dielectric barrier discharge," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 200, no. 5–6, pp. 1855–1861, 2005.

[316] I. Enache, H. Caquineau, N. Gherardi, T. Paulmier, L. Maechler, and F. Massines, "Transport Phenomena in an Atmospheric-Pressure Townsend Discharge Fed by N2/N2O/HMDSO Mixtures," *Plasma Process. Polym.*, vol. 4, no. 9, pp. 806–814, Nov. 2007.

[317] L.-A. O'Hare, A. Hynes, and M. R. Alexander, "A methodology for curve-fitting of the XPS Si 2p core level from thin siloxane coatings," *Surf. Interface Anal.*, vol. 39, no. 12–13, pp. 926–936, 2007.

[318] C. Kirk, "Quantitative analysis of the effect of disorder-induced mode coupling on infrared absorption in silica," *Phys. Rev. B*, vol. 38, no. 2, pp. 1255–1273, 1988.

[319] T. Ohsaka, F. Izumi, and Y. Fujiki, "Raman spectrum of anatase, TiO2," *J. Raman Spectrosc.*, vol. 7, no. 6, pp. 321–324, 1978.

[320] W. Zhang, Y. He, and M. Zhang, "Raman scattering study on anatase TiO2 nanocrystals," *J. Phys. D …*, vol. 33, no. 8, pp. 912–916, 2000.

[321] S. Musić, M. Gotić, M. Ivanda, S. Popovic, A. Turkovic, R. Trojko, A. Sekulic, and K. Furic, "Chemical and micro structural properties of TiO 2 synthesized by sol-gel procedure," *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 47, no. 1, pp. 33–40, 1997.

[322] W. Ma, Z. Lu, and M. Zhang, "Investigation of structural transformations in nanophase titanium dioxide by Raman spectroscopy," *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 66, no. 6, pp. 621–627, 1998.

[323] P. Spizzirri, J. Fang, S. Rubanov, E. Gauja, and S. Prawer, "Nano-Raman spectroscopy of silicon surfaces," *arXiv:1002.2692 [cond-mat.mtrl-sci]*, pp. 1–5, 2010.

[324] M. R. Wertheimer, M. Ahlawat, B. Saoudi, and R. Kashyap, "Accurate in-situ gas temperature measurements in dielectric barrier discharges at atmospheric pressure," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 100, no. 20, pp. 1–5, 2012.

[325] P. J. Bruggeman, N. Sadeghi, D. C. Schram, and V. Linss, "Gas temperature determination from rotational lines in non-equilibrium plasmas: a review," *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 23, no. 2, p. 023001, 2014.

[326] T. Schultz, "A brief review of the past, present and future of wood preservation," *Pest Manag. Sci.*, vol. 63, no. May, pp. 784–788, 2007.

[327] F. Busnel, V. Blanchard, J. Prégent, L. Stafford, B. Riedl, P. Blanchet, and A. Sarkissian, "Modification of Sugar Maple (Acer saccharum) and Black Spruce (Picea mariana) Wood Surfaces in a Dielectric Barrier Discharge (DBD) at Atmospheric Pressure," *J. Adhes. Sci. Technol.*, vol. 24, no. 8–10, pp. 1401–1413, 2010.

[328] M. N. Acda, E. E. Devera, R. J. Cabangon, and H. J. Ramos, "Effects of plasma modification on adhesion properties of wood," *Int. J. Adhes. Adhes.*, vol. 32, pp. 70–75, Oct. 2011.

[329] H. Y. Chen and E. Zavarin, "Interactions of Cold Radiofrequency Plasma with Solid Wood I. Nitrogen Permeability along the Grain," *J. Wood Chem. Technol.*, vol. 10, no. 3, pp. 387–400, 1990.

[330] M. Asandulesa, I. Topala, and N. Dumitrascu, "Effect of helium DBD plasma treatment on the surface of wood samples," *Holzforsch. Int. J. Biol. Chem. Physics, Technol. Wood*, vol. 64, no. 2, pp. 223–227, 2010.

[331] P. Rehn, A. Wolkenhauer, M. Bente, S. Forster, and W. Viol, "Wood surface modification in dielectric barrier discharges at atmospheric pressure," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 174–175, pp. 515–518, 2003.

[332] A. Wolkenhauer, G. Avramidis, Y. Cai, H. Militz, and W. Viöl, "Investigation of wood and timber surface modification by dielectric barrier discharge at atmospheric pressure," *Plasma Process. Polym.*, vol. 4, no. SUPPL.1, pp. 470–474, 2007.

[333] M. Petrič, "Surface Modification of Wood: A Critical Review," *Rev. Adhes. Adhes.*, vol. 1, no. 2, pp. 216–247, 2013.

[334] R. Rowell, *Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites*, 2° edition. Boca Raton, 2013.

[335] B. Riedl, C. Angel, J. Prégent, P. Blanchet, and L. Stafford, "Wood Surface Modification by Atmospheric-Pressure Plasma and Effect on Waterborne Coating Adhesion," *Lignocellulose*, vol. 2, no. 1, pp. 292–306, 2013.

[336] F. Busnel, V. Blanchard, J. Prégent, L. Stafford, B. Riedl, P. Blanchet, and A. Sarkissian, "Modification of Sugar Maple (Acer saccharum) and Black Spruce (Picea mariana) Wood Surfaces in a Dielectric Barrier Discharge (DBD) at Atmospheric Pressure," *J. Adhes. Sci.*

Technol., vol. 24, no. March 2015, pp. 1401–1413, 2010.

[337] C. M. G. Carlsson and G. Stroem, "Reduction and Oxidation of Cellulose Surfaces by Means of Cold-Plasma," *Langmuir*, vol. 7, no. 11, pp. 2492–2497, 1991.

[338] A. Jamali and P. D. Evans, "Etching of wood surfaces by glow discharge plasma," *Wood Sci. Technol.*, vol. 45, no. 1, pp. 169–182, 2011.

[339] I. Sakata, M. Morita, N. Tsuruta, and K. Morita, "Activation of wood surface by corona treatment to improve adhesive bonding," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 49, pp. 1251–1258, 1993.

[340] J.-M. Hardy, M. Vlad, L. Vandsburger, L. Stafford, and B. Riedl, "Effect of extractives in plasma modification of wood surfaces," *Surf. Innov.*, vol. 3, no. 4, pp. 196–205, 2015.

[341] A. Wolkenhauer, G. Avramidis, E. Hauswald, H. Militz, and W. Viöl, "Sanding vs. plasma treatment of aged wood: A comparison with respect to surface energy," *Int. J. Adhes. Adhes.*, vol. 29, no. 1, pp. 18–22, Jan. 2009.

[342] D. Mihailović, Z. Šaponjić, M. Radoičić, S. Lazović, C. J. Baily, P. Jovančić, J. Nedeljković, and M. Radetić, "Functionalization of cotton fabrics with corona/air RF plasma and colloidal TiO2 nanoparticles," *Cellulose*, vol. 18, pp. 811–825, 2011.

[343] M. Gorjanc, K. Jazbec, M. Šala, R. Zaplotnik, A. Vesel, and M. Mozetič, "Creating cellulose fibres with excellent UV protective properties using moist CF4 plasma and ZnO nanoparticles," *Cellulose*, vol. 21, pp. 3007–3021, 2014.

[344] V. Prysiazhnyi, A. Kramar, B. Dojcinovic, A. Zekic, B. M. Obradovic, M. M. Kuraica, and M. Kostic, "Silver incorporation on viscose and cotton fibers after air, nitrogen and oxygen DBD plasma pretreatment," *Cellulose*, vol. 20, pp. 315–325, 2013.

[345] D. Lukowsky and G. Hora, "Pretreatments of wood to enhance the performance of outdoor coatings," *macromol. symp.*, no. 187, pp. 77–85, 2002.

[346] T. Schultz and D. Nicholas, "A brief overview of non-arsenical wood preservative systems.," in *Wood deterioration and preservation: advances in our changing world*, A. C. Society, Ed. Washington, DC, 2003, pp. 420–432.

[347] L. Podgorski, B. Chevet, L. Onic, and A. Merlin, "Modification of wood wettability by plasma and corona treatments," *Int. J. Adhes. Adhes.*, vol. 20, no. 2, pp. 103–111, 2000.

[348] M. Bente, G. Avramidis, S. Förster, E. G. Rohwer, and W. Viöl, "Wood surface modification in dielectric barrier discharges at atmospheric pressure for creating water repellent characteristics," *Holz als Roh - und Werkst.*, vol. 62, pp. 157–163, 2004.

[349] P. Rehn and W. Viöl, "Dielectric barrier discharge treatments at atmospheric pressure for wood surface modification," *Holz als Roh - und Werkst.*, vol. 61, no. 2, pp. 145–150, 2003.

[350] S. Manolache, H. Jiang, R. M. Rowell, and F. S. Denes, "Hydrophobic Wood Surfaces Generated by Non-Equilibrium, Atmospheric Pressure (NEAPP) Plasma-Enhanced Coating," *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, vol. 483, no. 1, pp. 348–351, 2008.

[351] E. W. L. Magalhães and M. Ferreira De Souza, "Solid softwood coated with plasma-polymer for water repellence," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 155, no. 1, pp. 11–15, 2002.

[352] B. Poaty, B. Riedl, P. Blanchet, V. Blanchard, and L. Stafford, "Improved water repellency of black spruce wood surfaces after treatment in carbon tetrafluoride plasmas," *Wood Sci.*

Technol., vol. 47, no. 2, pp. 411–422, Sep. 2012.

[353] L. Podgorski, C. Bousta, F. Schambourg, J. Maguin, and B. Chevet, "Surface modification of wood by plasma polymerisation," *Pigment Resin Technol.*, vol. 31, no. 1, pp. 33–40, 2002.

[354] K. Setoyama, "Surface modification of wood by plasma treatment and plasma polymerization," *J. Photopolym. Sci. Technol.*, vol. 9, no. 2, pp. 243–250, 1996.

[355] G. Toriz, M. G. Gutiérrez, V. González-Alvarez, A. Wendel, P. Gatenholm, and A. de J. Martínez-Gómez, "Highly Hydrophobic Wood Surfaces Prepared by Treatment With Atmospheric Pressure Dielectric Barrier Discharges," *J. Adhes. Sci. Technol.*, vol. 22, no. 16, pp. 2059–2078, 2008.

[356] S. Zanini, C. Riccardi, M. Orlandi, V. Fornara, M. P. Colombini, D. I. Donato, S. Legnaioli, and V. Palleschi, "Wood coated with plasma-polymer for water repellence," *Wood Sci. Technol.*, vol. 42, no. 2, pp. 149–160, 2008.

[357] A. R. Denes and R. A. Young, "Reduction of weathering degradation of wood through plasma-polymer coating," *Holzforschung*, vol. 53, no. 6, pp. 632–640, 1999.

[358] G. Avramidis, E. Hauswald, A. Lyapin, H. Militz, W. Viöl, and A. Wolkenhauer, "Plasma treatment of wood and wood-based materials to generate hydrophilic or hydrophobic surface characteristics," *Wood Mater. Sci. Eng.*, vol. 4, no. 1–2, pp. 52–60, 2009.

[359] Agnes, a. R. Denes, M. a. Tshabalala, R. Rowell, F. Denes, and R. a. Young, "Hexamethyldisiloxane-Plasma Coating of Wood Surfaces for Creating Water Repellent Characteristics," *Holzforschung*, vol. 53, no. 3, pp. 318–326, 1999.

[360] R. Mahlberg, H. E.-M. Niemi, F. Denes, and R. M. Rowell, "Effect of oxygen and hexamethyldisiloxane plasma on morphology, wettability and adhesion properties of polypropylene and lignocellulosics," *Int. J. Adhes. Adhes.*, vol. 18, no. 4, pp. 283–297, 1998.

[361] M. Odrášková, Z. Szalay, J. Ráhel', A. Zahoranová, and M. Černák, "Wood surface modification in diffuse coplanar surface barrier discharge for creating water repellent films from N2/HMDSO and N2/HMDS mixtures," *AIP Conf. Proc.*, vol. 993, pp. 391–394, 2008.

[362] K. G. Pabeliña, C. O. Lumban, and H. J. Ramos, "Plasma impregnation of wood with fire retardants," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 272, pp. 365–369, 2012.

[363] S. Zanini, C. Riccardi, C. Canevali, M. Orlandi, L. Zoia, and E. Tolppa, "Modifications of lignocellulosic fibers by Ar plasma treatments in comparison with biological treatments," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 200, pp. 556–560, 2005.

[364] A. Baltazar-y-Jimenez, M. Bistritz, E. Schulz, and A. Bismarck, "Atmospheric air pressure plasma treatment of lignocellulosic fibres : Impact on mechanical properties and adhesion to cellulose acetate butyrate," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 68, pp. 215–227, 2008.

[365] J. Amorim, C. Oliveira, J. A. Souza-corre, and M. A. Ridenti, "Treatment of Sugarcane Bagasse Lignin Employing Atmospheric Pressure Microplasma Jet in Argon," *Plasma Process. Polym.*, vol. 10, pp. 670–678, 2013.

[366] R. Mahlberg, H. E. Niemi, F. Denes, and R. M. Rowell, "Effect of oxygen and hexamethyldisiloxane plasma on morphology , wettability and adhesion properties of

polypropylene and lignocellulosics," *Adhes. Adhes.*, vol. 18, pp. 283–297, 1998.

[367] N. Naude, J.-P. Cambronne, N. Gherardi, and F. Massines, "Electrical model of an atmospheric pressure Townsend-like discharge (APTD)," *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, vol. 29, no. 2, pp. 173–180, 2005.

[368] N. Naudé, N. Gherardi, E. Es-Sebbar, J. P. Cambronne, and F. Massines, "Electrical model of an Atmospheric Pressure Townsend-like Discharge (APTD) : application to the determination of the gas temperature," in *9th International Symposium on High Pressure Low Temperature Plasma Chemistry (Hakone IX)*, 2004.

[369] N. M. Kovalchuk and V. M. Starov, "Aggregation in colloidal suspensions: Effect of colloidal forces and hydrodynamic interactions," *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 179–182, pp. 99–106, 2012.

[370] U. Kogelschatz, B. Eliasson, and W. Egli, "Dielectric-Barrier Discharges . Principle and Applications," in *J. PHYS IV FRANCE 7*, 1997, pp. C4–47,46.

[371] N. Moreau, S. Pasquiers, N. Blin-Simiand, L. Magne, F. Jorand, C. Postel, and J.-R. Vacher, "Propane dissociation in a non-thermal high-pressure nitrogen plasma," *J. Phy*, vol. 43, p. 285201, 2010.

[372] A. B. Callear and P. M. Wood, "Rates of Energy Transfer from N2A3 to Various Molecules," *Trans. Faraday Soc.*, vol. 67, pp. 272–288, 1971.

[373] O. Levasseur, L. Stafford, N. Gherardi, N. Naudé, E. Beche, J. Esvan, P. Blanchet, B. Riedl, and A. Sarkissian, "Role of substrate outgassing on the formation dynamics of either hydrophilic or hydrophobic wood surfaces in atmospheric-pressure, organosilicon plasmas," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 234, pp. 42–47, 2013.

[374] T. Ye, Z. Suo, and A. G. Evans, "Thin film cracking and the roles of substrate and interface," *Int. J. Solids Struct.*, vol. 29, no. 21, pp. 2639–2648, 1992.

[375] S. Zhang, D. Sun, Y. Fu, and H. Du, "Toughening of hard nanostructural thin films: A critical review," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 198, no. 1–3 SPEC. ISS., pp. 2–8, 2005.

[376] R. Clergereaux, M. Calafat, F. Benitez, D. Escaich, I. Savin de Larclause, P. Raynaud, and J. Esteve, "Comparison between continuous and microwave oxygen plasma post-treatment on organosilicon plasma deposited layers: Effects on structure and properties," *Thin Solid Films*, vol. 515, no. 7–8, pp. 3452–3460, 2007.

[377] P. Supiot, C. Vivien, A. Granier, A. Bousquet, A. Mackova, D. Escaich, R. Clergereaux, P. Raynaud, Z. Stryhal, and J. Pavlik, "Growth and modification of organosilicon films in PECVD and remote afterglow reactors," *Plasma Process. Polym.*, vol. 3, no. 2, pp. 100–109, 2006.

[378] A. E. Raevskaya, Y. V. Panasiuk, O. L. Stroyuk, S. Y. Kuchmiy, V. M. Dzhagan, A. G. Milekhin, N. A. Yeryukov, L. A. Sveshnikova, E. E. Rodyakina, V. F. Plyusnin, and D. R. T. Zahn, "Spectral and luminescent properties of ZnO–SiO 2 core–shell nanoparticles with size-selected ZnO cores," *RSC Adv.*, vol. 4, no. 108, pp. 63393–63401, 2014.

[379] R. K. Gangwar, O. Levasseur, N. Naudé, N. Gherardi, F. Massines, J. Margot, and L. Stafford, "Determination of the electron temperature in plane-to-plane He dielectric barrier discharges at atmospheric pressure," *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 25, p. 015011, 2016.

[380] L. Boufendi, J. Gaudin, S. Huet, G. Viera, and M. Dudemaine, "Detection of particles of less than 5 nm in diameter formed in an argon-silane capacitively coupled radio-frequency discharge," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 79, no. 26, pp. 4301–4303, 2001.

Annexe

ANNEXE I: CONTRIBUTION DE L'AUTEUR AUX ARTICLES SCIENTIFIQUES PRESENTES

«**Nebulization of Nanocolloidal Suspensions for the Growth of Nanocomposite Coatings in Dielectric Barrier Discharges**» par Jacopo Profili, Olivier Levasseur, Jean-Bernard Blaisot, Anja Koronai, Luc Stafford, Nicolas Gherardi publié dans Plasma Processes and Polymers, (2016) DOI: 10.1002/ppap.201500223.

« Interaction of atomized colloid with an A.C. electric field in a dielectric barrier discharge reactor used for deposition of nanocomposite coatings » par Jacopo Profili, Simon Dap, Olivier Levasseur, Nicolas Naudé, Antoine Belinger, Luc Stafford, Nicolas Gherardi soumis dans Journal of Physics D : Applied Physics.

«**Influence of the voltage waveform during nanocomposite layer deposition by aerosol-assisted atmospheric pressure Townsend discharge**» par Jacopo Profili, Olivier Levasseur, Nicolas Naudé, Corinne Chaneac, Luc Stafford et Nicolas Gherardi, soumis dans Journal of Applied Physics.

«**Development of nanocomposite coating on wood surface using cold atmospheric pressure discharge**» par Jacopo Profili, Olivier Levasseur, Anja Koronai, Luc Stafford et Nicolas Gherardi, soumis dans Surface Coatings and Technology.

Dans le cas de tous les articles présentés, l'auteur a effectué la prise de toutes les données au laboratoire, à l'analyse de celles-ci ainsi qu'à la rédaction du premier jet. Le modèle analytique sous Matlab ® et présenté dans le deuxième article a été développé par S. Dap.